САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСТИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА

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

III Всероссийская научно-практическая конференция
с участием молодых ученых

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ, ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

(7 – 8 апреля 2022 г.)

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



Санкт-Петербург
2022

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики

МАТЕРИАЛЫ

III Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых

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

Научное издание
2022

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

Санкт-Петербург
2022

УДК 001.891
ББК 72
С 568

Редакционная коллегия:
кандидат химических наук, доцент *Ю. Л. Морева* (Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна);

доктор технических наук, доцент *В. А. Липин* (Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна);

доктор геолого-минералогических наук *А. А. Тронин* (Санкт-Петербургский федеральный исследовательский центр Российской академии наук Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук)

С 568 Материалы III Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» / Минобрнауки РФ; ФГБОУ ВО СПбГУПТД; под общ. ред. Ю. Л. Моревой. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. – 336 с.

ISBN 978-5-91646-296-8

Сборник включает материалы III Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности», состоявшейся 7–8 апреля 2022 г. в Высшей школе технологии и энергетики СПбГУПТД.

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

УДК 001.891
ББК 72

ISBN 978-5-91646-296-8

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1. ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

Авад И. Ш., Сабирова Т. М., Альсалхи К. Ф., Третьякова Н. А. Экспериментальная оценка ультрафильтрационных плосколистовых мембран на основе ПВХ для очистки сточных вод автомоек 9

Алябышева Е. А. Влияние выбросов асфальтобетонного завода АО «Марий Эл Дорстрой» на состояние воздушного бассейна 12

Буделовский Д. И., Рыбин Д. С., Липин В. А. Перспективы использования отходов твердосплавного производства как сырья для получения вольфрама 14

Замараев Я. Ю., Струкова М. Н. Модернизация системы очистки аспирационных газов медеплавильного цеха на примере ПАО «СУМЗ» (г. Ревда) 17

Захарова Д. С., Миронова В. В. Определение эффективности фотокатализатора оксида церия (IV) в отношении окисления нитрофурала 21

Каплёв Е. В., Юртаева Л. В., Алашкевич Ю. Д., Таразеев Д. С. Исследование механических прочностных свойств целлюлозы, полученной из биоповрежденной древесины 23

Ким Д. А., Яковлев В. А. Разработка математической модели кинетики абсорбции SO_2 в прямоточном распылительном скруббере 26

Коваль К. А., Иванцова Н. А. Соли марганца в фотофентоноподобных системах окисления фенола 29

Лапин И. И., Пономарева Е. А. Исследование эффективности извлечения соединений марганца и ванадия ионообменными материалами 32

Лобанов Д. А., Шешуков О. Ю., Егиазарьян Д. К. Полная переработка ковшевого и электропечного шлака 34

Мороз Ю. С., Никулин А. В., Третьякова Н. А. Исследование влияния различных флокулянтов и коагулянтов на очистку молочных стоков 38

Никитина Д. А., Фомина Е. Е. Комплексный расчет фугитивных выбросов с учетом неорганизованных источников выбросов 41

Николаева Л. А., Аджигитова А. А. Очистка сточных вод промышленных предприятий от ионов меди золой отходов потребления 44

Никулин А. В., Мороз Ю. С., Третьякова Н. А. Технология очистки сточных вод гальванического цеха с замкнутой системой водоснабжения 47

Нистратов А. В., Мирзалиева Е. М. Ко-пиролиз как метод производства улучшенных адсорбентов из древесины и полимерных отходов 50

Подкопаева О. А., Колмыкова Д. А., Лысенко А. В. О возможности применения техногенных отходов для удаления ионов меди (II) из водных растворов 53

Свитачев А. А., Степанова Н. Е. Экологическая безопасность в решении проблемы обращения с отходами в Волгоградской области 55

Сидорова А. А. Порубочные остатки как энергетическое топливо 58

С***лизикова Е. А., Шуркина В. И., Марченко Р. А.*** Исследование влияния циклов обработки на фракционный состав макулатурной массы 60

Снегирев В. А., Сабирова Т. М., Юрк В. М. Влияние дожигания золошлаковых отходов на полноту биовыщелачивания редкоземельных металлов 62

Сучков Д. В., Литвинова Т. Е. Фосфогипс как техногенное сырье для получения товарных продуктов с заданными свойствами 65

Чурина А. А. Поиск оптимальных условий очистки сточных вод от фенол-формальдегидной смолы методом фотохимической деструкции 68

Юнусов М. А., Иванова А. С., Завьялова А. А. Очистка сточных вод методом гальванокоагуляции 70

СЕКЦИЯ 2. ТЕХНОСФЕРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Беспалько Н. Е., Родин А. С. Выявление категорий основных групп риска личного состава пожарной охраны Тамбовской области, подверженных происшествиям при тушении пожаров и проведении аварийно-спасательных работ 73

Беспалько Н. Е., Сорокин Д. В. Охрана труда как система сохранения жизни и здоровья в процессе трудовой деятельности в подразделениях пожарной охраны 77

Колесников И. С., Лысак И. А. Разработка модели торцевой фрезы с улучшенными виброхарактеристиками для защиты организма человека 80

Контрош Л. В., Храмов А. В. Создание базы данных «элементные портреты» работников энергетической отрасли 83

Мозгушин М. А., Ефремов С. В. Разработка технологии оценки условий труда сварщика 86

Муратова А. М., Плотников В. В. Некоторые вопросы применения отечественных автоматических установок пожаротушения 89

Пронина Д. Э., Волохина А. Т., Глебова Е. В. Обеспечение безопасности труда работников в дочернем обществе ПАО «Газпром» на основе оценки межличностных отношений в коллективе 91

Семчук Н. Н., Гладких С. Н., Виноградова О. Н. , Терещенко О. В., Фомина В. В., Соловьева Д. Д. Устройство для безопасной буксировки автомобиля 94

Юдина Д. Р., Цыбина А. В., Белик Е. С. Климатическое регулирование в Российской Федерации и направления развития нормативно-правовой базы 97

СЕКЦИЯ 3. ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Абурова В. А., Афанасова А. В., Александрова Т. Н. Исследование влияния депрессоров на флотоактивные породообразующие минералы при флотации сульфидных руд 100

Арышева М. Д., Дянкова Т. Ю. Сокращенный метод прогнозирования цветности при колористическом оформлении текстильных материалов 103

Афлотонова И. А., Каллаев И. Т., Николаева Н. В. Исследование прочностных параметров при разрушении минерального сырья 105

Бабыкин Р. Р., Зубкова О. С. Влияние кислотных примесей на реакционную способность фосфогипса 108

Баранова А. Е., Осовская И. И. Гелеобразующая и пленкообразующая способность агар-агара из морских водорослей 112

Баринова Е. И., Диева А. Д., Петрова К. А., Смит Р. А., Демьянцева Е. Ю. Количественное определение танинов в экстракте древесной коры сосны титриметрическим и спектрофотометрическим методами 115

Бобкова Е. А., Таразанов А. А. Получение микрокристаллической целлюлозы из бисульфитного целлюлозного волокна борщевика 117

Богданова А. Н., Рыкова К. С. Восстановление N,O-макроциклических оснований Шиффа с последующим ацилированием образующихся аминогрупп 119

Брянкин Д. В., Смороков А. А. Разработка способа жидкофазного обескремнивания лейкоксенового концентрата 121

Брянкин Д. В., Смороков А. А. Разработка способа обескремнивания обработанного в ВЧИ-плазме цирконового концентрата 124

Бузырева Е. Д., Смышляева К. И. Исследование влияния действия депрессорных присадок в зависимости от углеводородного состава топлива 127

Бутусов В. Д., Смирнова Е. Г. Исследование свойств подпергамента из вторичного волокна органо-сольвентной целлюлозы 128

Васильева М. И., Ковальчукова О. В. Получение и свойства новых азокрасителей, содержащих редкоземельные металлы 130

Густякова С. И., Сапунов В. Н., Воронов М. С., Подсухина А. Р., Козеева И. С. Окислительные превращения растительных масел и их производных путем использования принципов Waker Type процесса 133

Дмитриев В. М., Сергеева Е. А. Составной инертный носитель для конвективной сушки мелкодисперсных растительных материалов 135

Долинская Е. А., Лебедев А. Б. Спекания агломерата с содержанием твердого топлива 138

Магадова Л. А., Потешкина К. А., Котехова В. Д., Ермакова А. А. Электрохимические исследования скорости коррозии в среде углекислого газа и сероводорода в статических и динамических условиях с использованием ингибиторов 140

Жданов Н. А., Осовская И. И. Применение водорастворимого полимера амбергум в качестве компонента акварельных красок 143

Кабанова Т. А., Парфёнова В. Д., Абрашов А. А., Григорян Н. С. Супергидрофобные защитные покрытия алюминиевого сплава при модификации поверхности растворами стеариновой кислоты 145

Кавердова И. С. Сравнительный анализ теплового эффекта комбинированных и хвойных пеллет 147

Казанкапова К. С., Малютина Д. И. Влияние степени помола на удержание карбоната кальция, модифицированного бактериальной целлюлозой в композиции бумаги 149

Каратаева П. Р., Иванцова Н. А. Фотоокислительный метод очистки воды от гидрохинона 152

Кирилова М. А., Лебедев А. Б. Извлечение оксида алюминия из красного шлама с помошью сульфата аммония 154

Кокина Е. С., Бойкова Т. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов от стронция техническим лигнином 157

Копылова О. И., Лаврищева С. А. Использование отработанных сорбентов при синтезе ванадиевых катализаторов 159

Корнев П. П., Максимов А. А., Осовская И. И. Отходы кукурузы – нетрадиционный источник получения целлюлозы 162

Корнев П. П., Осовская И. И. Выделение биопрепаратов и целлюлозных волокон из надземной биомассы крапивы двудомной 164

Кретова М. К., Макурин К. С., Смирнова А. И., Дягилева А. Б., Деркачева О. Ю. Изменение состава древесины под действием трутовых грибов 167

Кретова М. К., Макурин К. С., Смирнова А. И., Дягилева А. Б. Особенности изменения обменной емкости древесины под действием трутовых грибов 168

Кудрявцева Е. В., Буринская А. А. Модификация волокнистых материалов биметаллическими наночастицами медь-серебро 170

Кузин Е. Н., Носова Т. И., Любушкин Т. Г. Исследование процесса сернокислотного извлечения титана из продуктов пирометаллургической переработки кварц-лейкоксена.....173

Кузьмин К. А., Смышляева К. И. Исследование молекулярной массы асфальтенов 176

Лудов А. С., Симонова М. А., Непомнящая М. И., Зеленцов М. Д., Филиппов А. П., Каморин Д. М., Симагин А. С. Полиметакрилатные молекулярные щетки с блок-сополимерными олиго- (этиленгликольными) и олиго- (пропиленгликольными) боковыми цепями. Характеристики в растворах 178

Макурин К. С., Кретова М. К., Смирнова А. И., Дягилева А. Б. Исследование полифенольного комплекса трутовых грибов 180

Мацухов А. А., Кейзер П. М., Цыпкина И. М. Лигнин – экологически чистая альтернатива технического углерода в резиновой промышленности 182

Мелехов Д. Л., Годымчук А. Ю. Адсорбция аргинина на наночастицах: разработка методики 185

Молчановский М. В., Демьянцева Е. Ю., Смит Р. А. Получение и поверхностные свойства димерных ПАВ на основе жирных кислот и моноэтаноламина 188

Мохначев С. С., Кейзер П. М., Быстрова А. А. Влияние термической обработки на бумагообразующие свойства целлюлозных волокон при их многократном использовании 191

Мошков А. И., Осовская И. И. Ксантановая камедь – материал для стабилизации грунта при технической мелиорации 194

Мусинова П. В., Лебедев А. Б. Влияние добавки красного шлама на прочность железорудного окатыша 197

Непомнящая М. И., Симонова М. А., Зеленцов М. Д., Лудов А. С., Филиппов А. П. Амфифильные полифлуореновые щетки с боковыми цепями полиметакриловой кислоты. Конформация и самоорганизация в растворах 200

Никишин Д. В., Пешнев Б. В., Николаев А. И., Воробьев С. И., Соловьёв Н. А. Влияние гидродинамической кавитационной обработки на изменение реологических свойств мазута 202

Николаева А. Д., Мешков Д. Д., Логинов С. В. Разработка технических решений для рециклинга вскрышных пород лужских песчаных карьеров.....204

Осипов А. С., Черемисина О. В., Пономарева М. А., Болотов В. А., Сваволя А. С. Термодинамические характеристики процесса сорбции H_2S на железомарганцевых материалах.....207

Панкратьева К. А., Зубкова О. С. Способ производства сапонитового сорбента.....210

Пасичник Д. Н., Пошвина Т. А., Петрова Ю. А., Липин В. А. Термодинамические свойства водных двухфазных систем 1-аллил-3-метилимидазол бромида и сахаридов 213

Петрова Е. А., Демьянцева Е. Ю., Смит Р. А., Якубова О. С. Перспектива переработки хвои с целью получения арабиногалактана.....215

Пономарева Н. А., Александрова Е. А., Рудаков А. С. Определение стереоизомерного состава бис-α-гидроксифосфинокисидов, полученных взаимодействием 1,10-бис (2-формилфенил) -1,4,7,10- тетраоксодекана со вторичными фосфиноксидами 218

Ромашева М. М., Семакина Н. А., Смит Р. А., Демьянцева Е. Ю. Влияние поверхностно-активных веществ на переработку вегетативной части топинамбура 221

Свахина Я. А., Титова М. Е., Пягай И. Н. Синтез низкомодульных цеолитов с применением отходов производства фторида алюминия 224

Серхачева Н. С., Мустафаев Э. Т., Прокопов Н. И. Синтез суспензий композиционных частиц миниэмульсионной полимеризацией стирола в присутствии наночастиц диоксида титана 227

Сигунова А. А., Мищенко Е. С. Оценка возможности применения модифицирующих добавок при производстве СКИ-3 230

Скалкин А. В., Лебедев А. Б. Влияние температуры, pH и времени выщелачивания на извлечение железа из красного шлама 233

Смит Р. А., Ганева Д. С., Демьянцева Е. Ю., Якубова О. С. Исследование ферментного препарата липазы как перспективного компонента производственных моющих композиций 236

Смороков А. А., Брянкин Д. В. Разработка способа обескремнивания полиметаллического шлака 238

Соколов М. В., Лебедев А. Б. Влияния глинозема на стабильность ферритно-кальциевого спека 241

Старков М., Самигуллин А. Р., Габдулхаков Р. Р. Термолиз и термоокисление фенольной смолы с получением углеродных материалов 243

Стовпец Д. Е. Электродуговой синтез карбида кремния 246

Столярова П. С., Буранбаева М. М. Пути химической модификации СКИ-3 для улучшения когезионных свойств 248

Стрельникова А. К., Васильева М. И., Ковальчукова О. В., Полянская Н. А., Ву Тхи Нгок Ань Комплексообразование в растворах для производных азопиразолонов, содержащих сульфоновые и сульфамидные группы 251

Тверитина А. В., Клюшкин И. В., Александрова Т. Н. Моделирование обезвоживания в регистровой части БДМ для производства офсетной бумаги 253

Терентьев Д. А., Вахрушева Е. Д., Дягилева А. Б. Синтез 30-триоктилфосфоний бромида 3,28-бистрифторацетата бетулина 256

Терехова Е. А., Буслаев Д. Л., Зубров И. В., Сапрыкина Н. Н., Иванькова Е. М., Бочек А. М. Получение наночастиц хитина из панцирей североморской креветки 260

Уваров П. Э., Демьянцева Е. Ю., Кузнецов А. Г. Модификация волокон сульфатной целлюлозы при воздействии катионного ПАВ 263

Фуфаева В. А., Никифорова Т. Е. Перспективы применения биоадсорбентов на основе хитозана для очистки сточных вод от тяжелых металлов 265

Хан Зуи Линь, Лозовская Ю. Д., Авраменко О. В., Кузнецов Д. Н. Синтез и комплексообразование арилгидразонов 4-оксопиразолов, содержащих фрагмент 4-хинолинкарбоновой кислоты 268

Черемисина О. В., Пономарева М. А., Машукова Ю. А., Матвеева С. А. Термодинамические параметры твердофазной экстракции редкоземельных металлов на полимерных материалах, импрегнированных и иммобилизированных Д2ЭГФК 271

Чечерина А. Ю., Бочарова А. И., Кошелева А. В., Стоянова А. Д. Исследование адсорбционной способности гранулированных углей по отношению к ионам трехвалентного железа 274

Шарапова К. И., Малютина Д. И., Смирнова Е. Г. Исследование впитывающей способности бумаги электроизоляционным составом «Sofexil» 276

Шевелькова Л. А., Малютина Д. И. Влияние использования целлюлозы из мискантуса в композиции бумаги на ее прочность 279

Шевченко И.Н., Чэнь Сюань Разработка «зеленого» ингибитора коррозии на основе суспензий наночастиц оксида цинка....281

Шитова Е. И., Тараченкова М. Н., Федоскин И. А., Демьянцева Е. Ю., Деркачева О. Ю., Липин В. А. Воздействие фермента липаза на лигнин и гемицеллюлозы....284

Шумова Н. В., Волкова Е. Д. Интенсификация массообмена в объеме гелей при создании сети микроканалов....287

Щербакова А. А., Синчук А. В. Исследование влияния качественных характеристик оборотной воды на физико-механические показатели тарного картона з макулатуры....290

Юдникова А. А., Годымчук А. Ю. Повышенная коллоидная стабильность наночастиц....292

Якубова О. С., Демьянцева Е. Ю., Смит Р. А. Термодинамика мицеллообразования компонентов сульфатного мыла 295

Янбарисова Я. Ф., Ковальчукова О. В., Полянская Н. А. Металлокомплексные красители на основе азопроизводных тиазолидин-4-она....297

СЕКЦИЯ 4. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАМКНУТЫХ ЦИКЛОВ

Бардина В. И. Применение биотестирования в оценке безопасности почвогрунтов несанкционированных свалок с содержанием осадка сточных вод....301

Гордеева М. Э., Калайда М. Л., Хамитова М. Ф. Использование показателей антиоксидантной активности и органического загрязнения в оценке качества вод 303

Джабаров Г. В., Сапунов В. Н., Козловский Р. А., Шадрина В. В., Воронов М. С., Орел П. А., Измайлова Т. Д. Изучение кинетических закономерностей глицеролиза отходов ПЭТ в присутствие щелочных агентов....306

Жердева Е. В., Шанова О. А. Технологии очистки и контроля качества воздушной среды «чистых помещений»……...309

Клочков А. В., Соломко О. Б., Бондарев В. М., Трофимук Д. Ю. Снижение электропроводности воды при омагничивании....313

Курнешова Т. А., Джабаров Г. В., Сапунов В. Н., Козловский Р. А., Воронов М. С., Кузнецова М. А., Инюткина А. С. Химическая переработка отходов поликарбонатов в продукты с высокой добавленной стоимостью....316

Лаврова Ю. А., Антонов И. В. Водоохранные мероприятия при достижении НДС для МУП «Водоканал» г. Гатчина....319

Лебединская В. С., Королёва Е. В., Антонов И. В. Оценка токсичности водной вытяжки из бумаги с термослоем....323

Левина К. А., Лысенко А. В. Анализ зависимости кинетики внешней диффузии и процесса сорбции прямого бирюзового СВ модифицированными древесными опилками....327

Матвеева Ю. Г. Оценка последствий разлива объектов накопления экологического вреда и возможные пути решения....330

Пузырева Д. И., Строганова М. С. Сравнительная оценка качества водоемов по гидробиологическим интегральным показателям....333

СЕКЦИЯ 1. ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

УДК 628.3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПЛОСКОЛИСТОВЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПВХ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД АВТОМОЕК

Авад И. Ш.[1,2], Сабирова Т. М. [1], Альсалхи К. Ф.[2], Третьякова Н. А.[1]
[1]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
[2]Иракский технологический университет
e-mail: sabirovatm@gmail.com

EXPERIMENTAL EVALUATION OF ULTRAFILTRATION PVC-BASED FLAT-LEAF MEMBRANES FOR CAR WASH WASTEWATER TREATMENT

Awad E. Sh.[1,2], Sabirova T. M.[1], Tretyakova N. A.[1], Alsalhy Q. F.[2]
[1]Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,
[2]University of Technology, Iraq

Исследовано влияние дозы поливинилхлорида (ПВХ) в составе плосколистовых мембран на эффективность очистки сточных вод автомоечного комплекса, расположенного в окрестностях г. Эрбиль (Ирак). Установлено, что увеличение дозы ПВХ с 13 до 16% при изготовлении мембран способствует повышению степени очистки сточных вод от растворенных примесей, обусловливающих солесодержание, с ~ 15 до ~ 58%.

Ключевые слова: ультрафильтрация, очистка сточных вод, синтез, плосколистовые мембраны, поливинилхлорид, автомойки

В настоящее время транспорт – это один из наиболее социально значимых секторов экономики любой страны мира. От стабильности и эффективности функционирования транспортной системы также зависит национальная безопасность страны и уровень жизни населения.

Ирак располагает практически всеми современными видами транспорта (1,62 млн единиц в 2013 г.), хотя из-за периодических военных действий они не получают должного развития. В целом по стране около 75% от общей численности автопарка приходится на легковой транспорт, на грузовые автомобили – около 20%, остальные 5% приходятся на другие виды транспорта. Общая численность автопарка Ирака постоянно растет, его прирост в год составляет 5–8% [1]. В связи с этим увеличивается и число предприятий по обслуживанию автомобилей (автомоек), что приводит к ухудшению экологической обстановки в стране. Это обусловлено тем, что качество отработанных сточных вод, сбрасываемых в канализацию, часто не удовлетворяет установленным требованиям.

Как известно, основными загрязнителями сточных вод автомоек являются синтетические моющие средства и взвешенные вещества, представленные твердыми частицами (частицы земли, песка, угля и др.), а также эмульгированными загрязнителями в виде нефтепродуктов. Отстаивание и фильтрование сточных вод в фильтрах с загрузкой (например, кварцевых) от взвешенных примесей применяется практически на всех автомойках. Однако это не обеспечивает регламентированную для повторного использования и обратноосмотического обессоливания степень очистки сточных вод, что приводит к необходимости применения дополнительных более сложных технологий, материалов и реагентов.

Одним из наиболее эффективных современных высокотехнологичных способов очистки сточных и других жидких сред от тонкодисперсных взвешенных веществ является ультрафильтрация (УФ). Это процесс, осуществляемый на мембранах, относящихся к пористому типу. В основе УФ лежит ситовой механизм разделения, так как задержка частиц и высокомолекулярных соединений лимитируется размером (от 0,01 до 0,1 мкм) и формой пор мембран, а отделение жидкости – величиной прилагаемого давления (в пределах от 2 до 10 бар) [2]. При использовании этих мембран допускается высокое содержание взвешенных частиц (от 50 до 40000 мг/л в зависимости от типа мембран), неприемлемое для нанофильтрационных и обратноосмотических мембран [3]. Постоянное расширение технологического спектра применения УФ-мембран (пищевая и химическая отрасли, очистка вод и др.) привело к поиску и использованию различных материалов для их изготовления (керамика, металлы, графит), полимерные материалы (полисульфон, полиакрилонитрил, поливинилхлорид, производные целлюлозы, полиимид, алифатические полиамиды и др.). На основе проведенного анализа литературных источников установлено, что большая часть исследований направлена на повышение срока эксплуатации и производительности мембран с учетом состава фильтруемых сред. Это позволяет решить вопрос дифференцированного подхода к выбору мембран потребителем.

Целью настоящей работы было изготовление (синтез) плосколистовых УФ-мембран посредством диспергирования различных доз поливинилхлорида (ПВХ) в полярном растворителе диметилацетамиде (ДМА) и исследование эффективности их использования для очистки сточных вод автомоек. Дозы ПВХ, диспергированного в ДМА, находились в пределах 13-16%.

Методика изготовления (синтеза) плосколистовой мембраны включала ряд следующих операций: сушку ПВХ; диспергирование заданной дозы ПВХ в ДМА, выдержку массы на ультразвуковой водяной бане; отливку пластины мембраны с использованием пленочного аппликатора; отмывку пластины от растворителя; сушку и защиту мембраны от растрескивания. Для исследования были отлиты 3 одинаковые мембраны каждого состава, что позволило обеспечить усредненное значение потока очищаемых вод для фильтрования и отбраковки. На их основе с помощью станка с числовым программным управлением и программы CAD-CAM был разработан и изготовлен плосколистовой мембранный модуль с ячейкой из тефлона. Внешняя площадь модуля составила около 18 см^2, а эффективная площадь – около 13,75 см^2. Эксперименты проводились на стендовой УФ-установке с использованием перекрестного (тангенциального) режима фильтрования, обеспечивающего течение воды параллельно поверхности мембраны.

УФ-установка была оснащена: резервуарами для исходной сточной воды и приема пермеата, насосом для дозирования и рециркуляции очищаемой воды, манометрами на входе и выходе воды, ротаметром для измерения и контроля расхода сточной воды, мембранным модулем. Для очистки в УФ-установке использовали реальную сточную воду полуавтоматической автомойки, расположенной в окрестности г. Эрбиль (Ирак), работающей с использованием ручных распылителей воды. Среднесуточное количество обслуженных автомобилей на данной автомойке составляет около 50 штук при среднесуточном расходе воды около 15 м^3, то есть в среднем 300 л на 1 машину. Отбор пробы сточной воды был проведен из сборника сточных вод после четырехсекционного отстойника, предназначенного для осаждения твердых взвешенных веществ. Результаты анализа отобранной пробы сточной воды приведены в табл. 1.

Результаты исследований степени очистки сточных вод автомойки с помощью плосколистовых УФ-мембран, приготовленных на основе заданных доз ПВХ в диапазоне от 13 до 16%, представлены на графиках рис. 1. Из них видно, что все синтезированные мембраны показали высокую эффективность очистки сточной воды от взвешенных веществ (93,06-99,31%) и ПАВ (78,23-93,60). Наибольшее снижение ХПК (до ~ 35%) и солесодержания (до ~ 58%) наблюдалось при использовании мембран, изготовленных с дозами ПВХ 15 и 16%.

Таблица 1. Характеристика состава сточной воды автомойки после отстойника

Показатели	Размерность	Значение
pH	-	7,84
Электропроводность	мкСм/см	813
Взвешенные вещества	мг/дм^3	144
Солесодержание (сухой остаток)	мг/дм^3	984
ХПК	мгO_2/дм^3	161
ПАВ анионный	мг/дм^3	0,387

Объяснить это можно следующими причинами:

1) образованием в процессе синтеза мембран пор, соответствующих размеру нанофильтрационных и обратноосмотических мембран (менее 0,01 мкм);

2) забиванием пор взвешенными веществами и, в связи с этим, улучшением задержки растворенных примесей.

3)

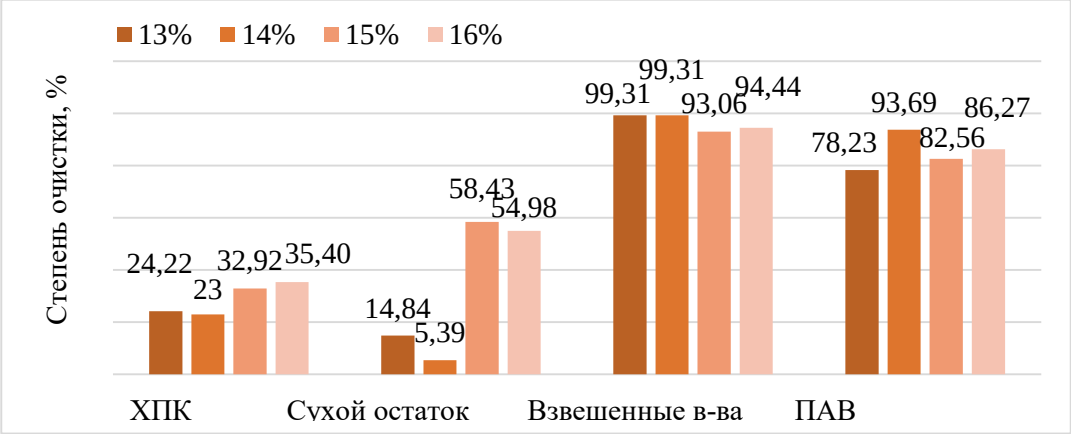


Рис. 1. Экспериментальная оценка степени очистки сточных вод автомойки в зависимости от содержания ПВХ в УФ-мембранах

Выводы:

1. Осуществлен синтез плосколистовых мембран с дозой ПВХ от 13 до 16%.

2. В процессе экспериментальной оценки эффективности изготовленных мембран для очистки сточных вод автомойки установлено, что увеличение в составе мембран дозы ПВХ с 13 до 15–16%, способствует повышению степени очистки сточных вод от растворенных примесей с ~ 15 до ~ 58%.

Список литературы

1. Алкхудхир, Х. С. Автомобильный транспорт как макрофактор развития Ирака / Х. С. Алкхудхир // Молодой ученый. – 2015. – № 4 (84). – С. 121-124.

2. Eman Sh. A. Mini-Review of Enhancing Ultrafiltration Membranes (UF) for Wastewater Treatment: Performance and Stability / E. Sh. Awad, T. M. Sabirova, N. A. Tretyakova, Q. F. Alsalhy, A. Figoli, I. K. Salih // ChemEngineering. – 2021. – Vol. 5. – № 3. – 34.

3. Баландина, А. Г. Развитие мембранных технологий и возможность их применения для очистки сточных вод предприятий химии и нефтехимии [Текст] / А. Г. Баландина, Р. И. Хангильдин, И. Г. Ибрагимов, В. А. Мартяшева // Нефтегазовое дело. – 2015. – № 5. С. 346.

УДК 504.3.054

ВЛИЯНИЕ ВЫБРОСОВ АСФАЛЬТОБЕТОННОГО ЗАВОДА АО «МАРИЙ ЭЛ ДОРСТРОЙ» НА СОСТОЯНИЕ ВОЗДУШНОГО БАССЕЙНА

Алябышева Е. А.
Марийский государственный университет
e-mail: e_alab@mail.ru

INFLUENCE OF EMISSIONS FROM THE «MARI EL DORSTROY» ASPHALT PLANT ON THE CONDITION OF THE AIR BASIN

Alyabysheva E.A.
Mari state university

В ходе работы было установлено, что в выбросах асфальтобетонного завода содержалось 30 загрязняющих веществ, в том числе 9 твердых и 21 жидких или газообразных, 1-4 классов опасности. На расстоянии 1300 м от промплощадки в атмосферном воздухе концентрации диоксида азота, оксида азота, оксида углерода, бензина, диоксида серы, углеводородов, сажи, пыли, бензола, толуола, этилбензола и сероводорода не превышали $ПДК_{м.р.}$ *В зоне влияния асфальтобетонного завода не было отмечено негативного воздействия на воздушный бассейн.*

Ключевые слова: асфальтобетонный завод, воздушный бассейн, загрязняющие вещества, оценка уровня загрязнения атмосферы.

Асфальтобетонные заводы (АБЗ) представляют собой комплекс технологического оборудования и складов материалов, предназначенных для приготовления асфальтобетонных смесей [1]. В результате деятельности этих производств воздействие на окружающую среду происходит вследствие поступления загрязняющих веществ от различных источников [2]. При работе любого асфальтобетонного завода в атмосферу выделяются следующие загрязняющие вещества: неорганическая пыль, оксиды углерода и азота, сернистый ангидрид, предельные углеводороды, мазутная зола, бенз(а)пирен, сажа, свинец и др. [3].

Целью работы является оценка влияния выбросов асфальтобетонного завода (АБЗ) АО «Марий Эл Дорстрой» на состояние воздушного бассейна.

Исследования проводили в мае-августе 2020-2021 гг. Объект исследования – промышленная площадка предприятия № 11 – АБЗ, расположенная по адресу: Республика Марий Эл, Медведевский район, п. Куяр, 16 км автодороги Йошкар-Ола – Зеленодольск.

В ходе работы была проведена инвентаризация источников выбросов. На территории промышленной площадки расположено 87 источников загрязнения атмосферы: организованные – люкоты наземной горизонтальной емкости с битумом, дымовые трубы горелок котла и горелок бескомпрессорной установки, дымовые асфальтосмесительной установки, дыхательные клапаны и др. (ИЗА 1-6, 10-18, 22-28, 36-40, 46-57, 60, 80-82, 87); неорганизованные – открытые площадки с песком и щебнем, бункеры с песком и щебнем, открытые стоянки дорожной техники и др. (ИЗА 7-9, 19-21, 29-35, 41-45, 58-59, 61-79, 83-86). Таким образом, на долю организованных источников выбросов АБЗ приходится 50,6%, а на долю неорганизованных – 49,4%.

В выбросах АБЗ АО «Марий Эл Дорстрой» содержалось 30 загрязняющих веществ, в том числе 9 твердых и 21 жидких/газообразных. Из них 1 кл. опасности – 1 вещество, 2 кл. опасности – 6 веществ, 3 кл. опасности – 11 веществ, 4 кл. опасности – 4 и 8 веществ, для которых класс опасности не установлен (ОБУВ).

Величина валового выброса (ВВВ) загрязняющих веществ составила 25,17 т/год, из них ВВВ пыли неорганической, содержащей двуокись кремния выше 70% (3 кл. опасности) – 10,60 т/год; ВВВ оксида углерода (4 кл. опасности) – 7,99 т/год; ВВВ алканов С12-С19

(углеводороды предельные С12-С19), растворитель РПК-265П и др.) (в пересчете на суммарный органический углерод) (4 кл. опасности) – 2,65 т/год.

Результаты проведенных исследований показали, что объемы выбросов загрязняющих веществ от технологического оборудования АБЗ различных видов изменяются в широких пределах в зависимости от режимов работы и производительности завода.

Таблица 1. Значения приземных концентраций вредных веществ в жилой зоне и на границе СЗЗ

Контрольная точка			Выбрасываемое вещество		Концентрация в атмосферном воздухе, мг/м^3	Метеоусловия	
№	Координаты, м		Код	Наименование		Направление ветра, град.	Скорость, м/с
	X	Y					
1	-335	410	301	Азота диоксид (Азот (IV) оксид)	0,2	136	9
1	-335	410	304	Азот (II) оксид (Азота оксид)	0,4	136	9
1	-335	410	2732	Керосин	1,2	136	9
1	-335	410	2735	Масло минеральное нефтяное (веретенное, машинное, цилиндровое и др.)	0,05	136	9
1	-335	410	143	Марганец и его соединения (в пересчете на марганца (IV) оксид)	0,01	136	9
1	-335	410	337	Углерод оксид	5	136	9
1	-335	410	328	Углерод (Сажа)	0,15	136	9
1	-335	410	330	Сера диоксид (Ангидрид сернистый)	0,5	136	9
1	-335	410	123	диЖелезо триоксид (Железа оксид) (в пересчете на железо)	0,04	136	9
1	-335	410	2907, 2908	Пыль (взвешенные вещества)	0,04	136	9
1	-335	410	415	Смесь углеводородов предельных С1-С5 (по метану)	50	136	9
1	-335	410	416	Смесь углеводородов предельных С6-С10 (по гексану)	60	136	9
1	-335	410	501	Пентилены (Амилены - смесь изомеров)	1,5	136	9
1	-335	410	602	Бензол	0,3	136	9
1	-335	410	621	Метилбензол (Толуол)	0,6	136	9
1	-335	410	627	Этилбензол	0,02	136	9
1	-335	410	2754	Алканы С12-С19 (Углеводороды предельные С12-С19), растворитель РПК-265П и др.) (в пересчете на суммарный органический углерод)	1	136	9

Общеизвестно, что на качество атмосферного воздуха в реальных производственных условиях существенное влияние оказывают не только параметры выбросов (общая концентрация, дисперсный состав и т. д.), но эффективность выбранной системы пыле- и газоочистки [4].

Для очистки отходящих выбросов от неорганической пыли на предприятии предусмотрены двухступенчатая очистка, состоящая из 4 циклонов марки «ДС-24» и мокрого пылеуловителя (массовый выброс неорганический пыли после очистки был меньше ПДВ=1,12 г/с, эффективность очистки газового потока от неорганической пыли составила 87,0%.) и системы фильтрации с рукавными фильтрами (массовый выброс неорганический пыли после очистки был меньше ПДВ=0,21 г/с, эффективность очистки составила 97,3%).

В соответствии с СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 размер санитарно-защитной зоны (СЗЗ) АБЗ составляет 500 м, ближайшие же жилые дома в п. Куяр расположены на расстоянии 1300 м в северо-западном направлении от границ промплощадки.

В ходе работы осуществлен расчет уровней загрязнения приземного слоя воздуха промышленными выбросами на ПЭВМ с использованием программы УПРЗА «Эколог – ПРО»

– версия 3.00 с учетом застройки. Шаг расчетного прямоугольника выбирался в зависимости от размеров СЗЗ, близости жилой зоны и величины расчетного прямоугольника (табл. 1).

На основании проведенного расчета рассеивания для предприятия выявлено, что превышений максимальных концентраций, создаваемых вредными веществами, на границе СЗЗ, как и на границе жилья, не выявлено. Наибольшую концентрацию вредных веществ в атмосферном воздухе в жилой зоне и на границе СЗЗ имеют смесь углеводородов предельных С1-С5 (по метану) – 50 мг/м^3 и смесь углеводородов предельных С6-С10 (по гексану) – 60 мг/м^3, а также углерод оксид – 5 мг/м^3.

Таким образом, в зоне влияния асфальтобетонного завода АО «Марий Эл Дорстрой» не было отмечено негативного воздействия на воздушный бассейн. Содержание всех анализируемых загрязняющих веществ на расстоянии 1300 м от границы промплощадки не превышало ПДК$_{м.р.}$, что, по-видимому, связано с высокой эффективностью очистки отходящих пылей и газов ПГУ.

В тоже время для снижения отрицательного воздействия выбросов асфальтобетонного завода на компоненты природной среду необходимо соблюдать регламент технологических процессов производства и использовать экологически безопасные конструкции оборудования.

Список литературы

1. Гладышев Н. В., Лупанов А. П., Силкин В. В., Рудакова В. В. Влияние технологических факторов на выбросы загрязняющих веществ при производстве асфальтобетонных смесей // Автомобиль. Дорога. Инфраструктура, 2015. № 2(4). - С. 9.

2. Чех Р. И. Пути снижения пылевых выбросов на асфальтобетонных заводах // Успехи современного естествознания, 2011. - № 7. - С. 234-234.

3. Шалабаева Г. С. Оценка воздействия на окружающую среду асфальтобетонного производства // Наука вчера, сегодня, завтра: сб. ст. по матер. XXIII междунар. науч.-практ. конф. № 4(20). - Новосибирск: СибАК, 2015. - С. 10-15.

4. Николенко М. А., Неумержицкая Н. В., Сергина Н. М., Белоножко М. В. О результатах оценки воздействия на качество атмосферного воздуха и об определении необходимой степени очистки пылевых выбросов асфальтобетонных заводов // Инженерный вестник Дона, 2015. - № 3. - С. 99.

УДК 669.2

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ТВЕРДОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

Буделовский Д. И.[1], Рыбин Д. С.[1], Липин В. А.[2]
[1]*ООО «Вириал»*
[2]*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики*
budelovskiydi@virial.ru

PROSPECTS FOR USING CARBIDE PRODUCTION WASTE AS A RAW MATERIAL FOR PRODUCING TUNGSTEN

Budelovsky D. I.[1], Rybin D. S.[1], Lipin V. A.[2]
[1]*Virial LLC*
[2]*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering*

В работе рассматривается проблема сбора и переработки отходов твердосплавного производства. Произведен качественный и количественный анализ отходов цеха по

производству твердосплавных порошков. Установлено, что рассматриваемые вещества характеризуются высоким содержанием вольфрама и могут быть переработаны гидрометаллургическими методами.

Ключевые слова: твердый сплав, отходы производства, вольфрамсодержащее сырье, экология производства, сточные воды, гидрометаллургия

Спеченные твердые сплавы являются композитами из тугоплавких карбидов вольфрама, титана, тантала, связанных пластичной металлической фазой (например, кобальтом или никелем). Эти материалы изготавливают методами порошковой металлургии и используют для производства режущего инструмента и трибологических изделий. Известные технологические процессы порошковой металлургии сопровождаются образованием отходов в виде вредных газов и пыли, шламов, сточных вод, содержащих различные химические компоненты исходного сырья и продуктов производства [1].

В производстве твердых сплавов такими компонентами могут быть тяжелые металлы различных классов опасности: высоко опасные – Zn, умеренно опасные – Co, Ni, Cr, малоопасные – V, W [2]. В связи с этим, развитие технологий безотходного производства и утилизации отходов в твердосплавной промышленности является важной экологической задачей.

Вовлечение в переработку вольфрамсодержащих отходов производства связано также с тем, что в различных их видах содержится от 15 до 99% W, тогда как в вольфрамовых рудах содержится $\leq 1\%$ WO_3 [3].

Целью работы является анализ отходов производства цеха по изготовлению твердосплавных порошков как вольфрамсодержащего сырья на предмет их дальнейшей переработки.

Отходы цеха можно условно разделить на 3 категории:

1. Отложения в вентиляционной системе. Вероятно, содержат дисперсные твердосплавные порошки, пыль.
2. Вода после уборки производственных помещений и помывки оборудования. Предположительно содержит частицы используемого в работе сырья со всех технологических циклов цеха, бытовые загрязнения, следы СОЖ и моющих средств.
3. Вода, используемая для отмывки определенного к переработке твердосплавного лома. Предположительно содержит частицы твердого сплава и обрабатываемых твердосплавными изделиями материалов (горных пород, сталей), следы СОЖ.

В рамках настоящего исследования были отобраны усредненных пробы, произведена фильтрация и сушка осадка из сточных вод.

В качестве основного аналитического метода использовали рентгенофлуоресцентный анализ. Произведена качественная оценка элементного состава на волновом спектрометре «Спектроскан МАКС GVM» (охват элементов периодической системы от Na до U).

Также проведены работы по определению количественного содержания вольфрама. Для этого был применен метод множественной регрессии в рентгено-флуоресцентном анализе. Для создания градуировочной кривой и расчетов использовали имеющиеся на производстве образцы твердосплавных шламов различного состава и поставляемый с анализатором программный пакет. В результате была построена математическая модель, учитывающая сигнал аналитической линии как искомого элемента (W), так и характерных для твердого сплава компонентов (Co, Ni, Ti, Ta, Zn, Cu, Cr), основных загрязняющих примесей (Al, Si, Fe, Ca); линии некогерентного рассеяния для учета матричных эффектов и загрязнения неподдающимися детектированию легкими примесями (C, O).

На основании полученного многофакторного уравнения произведен анализ количественного содержания вольфрама в изучаемых отходах (табл. 1).

Таблица 1. Результаты анализа вольфрамсодержащих отходов

Определяемый параметр	Результат анализа		
	Отложения в вентиляционной системе	Осадок после помывки полов и оборудования	Осадок после промывки лома
W, мас.%	46,0±0,6	48,0±0,5	62,0±0,7
Качественный элементный состав	Основа – W, Co. Примесь Si. Следы Fe, Cr, Ti, Ta, Zn, Ca, S	Основа – W, Co, Si. Примесь Zn. Следы Fe, Cr, Ti, Ta, Ca	Основа – W, Co. Примесь Si, Ca. Следы Fe, Cr, Ti, Ta, Zn, Al

Материал представляет собой твердосплавной шлам с иными примесями и производственными загрязнениями. Наличие посторонних примесей и загрязнений в изучаемом материале делает нецелесообразной характерную для утилизации спеченных твердосплавных изделий прямую переработку цинковым методом, виброразмолом [4]. Для переработки сырья рекомендуется применение методов гидрометаллургии. Гидрометаллургические методы позволяют преобразовывать содержащийся в скрапе вольфрам в паравольфрамат аммония, служащий исходным сырьем для получения любых продуктов на основе вольфрама. Такие компоненты как никель, тантал, кобальт и др. в процессе обработки образуют нерастворимые оксиды, являющиеся ценным сырьем для дальнейшего получения содержащихся в них металлов.

Таким образом, рассмотренные промышленные отходы представляют собой материал с высоким содержанием вольфрама; что позволяет их рассматривать как выгодное сырье для переработки предпочтительно гидрометаллургическим методом.

Список литературы

1. Инженерная защита окружающей среды. Учебное пособие [Текст] / под ред. Воробьева О. Г. – СПб.: изд. Лань, 2002. – 288 с.

2. ГОСТ 17.4.1.02 – 83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения – Москва: Изд-во стандартов, 2008. – 4 с.

3. Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys and chemical compounds. – New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. – 422 p.

4. Троценко И. Г., Герасименко Т. Е., Мешков Е. И. Совершенствование технологии переработки отходов твердых сплавов. Часть 1. Анализ современного состояния технологий // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. – 2019. – Т.17. – №4. – С. 25-33.

УДК 66.074.378.2

МОДЕРНИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ АСПИРАЦИОННЫХ ГАЗОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ЦЕХА НА ПРИМЕРЕ ПАО «СУМЗ» (г. РЕВДА)

Замараев Я. Ю., Струкова М. Н.
ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
yaroslav.zamaraev.98@mail.ru

MODERNIZATION OF THE PURIFICATION SYSTEM ASPIRATION GASES OF THE COPPER SMELTER ON THE EXAMPLE OF «SUMZ» PJSC (REVDA)

Zamaraev Y. Y., Strukova M. N.
Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin

Объектом исследования является крупнейшее на Урале предприятие цветной металлургии по выплавке меди из первичного сырья, производству из отходящих металлургических газов серной кислоты – Публичное акционерное общество «Среднеуральский медеплавильный завод» (далее – ПАО «СУМЗ»), расположенное в г. Ревда (Свердловская область), входящее в состав Уральской Горно-Металлургической Компании (УГМК) с 2000 года. В работе обозначены предпосылки к модернизации существующей линии очистки аспирационных газов медеплавильного цеха ПАО «СУМЗ», дана их краткая характеристика, а также предложен способ доочистки аспирационных газов от диоксида серы и пыли на основе проведенного литературного анализа. При дальнейшей проработке планируется более подробно раскрыть экономический анализ и техническую составляющую модернизации.

Ключевые слова: выбросы в атмосферу, модернизация системы газоочистки, аспирационные газы, медеплавильный цех, диоксид серы, пыль, двойной щелчной метод

Актуальность работы заключается в том, что с каждым годом изменяются и ужесточаются требования в области охраны окружающей среды, предъявляемые к предприятиям-природопользователям. В частности, на предприятиях первой категории обязательным требованием является оснащение стационарных источников выбросов дорогостоящими автоматическими средствами измерения и учета показателей выбросов загрязняющих веществ при соблюдении следующих условий:

- выбросы от стационарного источника образуются при эксплуатации технических устройств, указанных в Распоряжении Правительства РФ от 13.03.2019 № 428-р [1];
- величина массового выброса превышает значения, указанные в п.8 Постановления Правительства РФ от 13.03.2019 года № 262 [2].

Если величина выброса вещества не превышает значений, приведенных в [2], то автоматический контроль выбросов на данном источнике не требуется [3].

В связи с этими нововведениями в российском экологическом законодательстве на предприятии прорабатывается вопрос по снижению выбросов вредных веществ в атмосферу до показателей, указанных в [2], что может быть реализовано за счет внедрения на производстве дополнительной очистки газов.

Кроме того, ПАО «СУМЗ» к 2027 году обязано получить комплексное экологическое разрешение (КЭР). Обязательным требованием для его получения является разработка программы повышения экологической эффективности. Таким образом, мероприятие по модернизации линии очистки аспирационных газов может стать частью этой программы и в дальнейшем позволит снизить негативное воздействие предприятия на окружающую среду.

Целью работы является модернизация существующей системы очистки аспирационных газов медеплавильного цеха ПАО «СУМЗ». На основе поставленной цели были определены следующие задачи:

1) дать общую характеристику предприятия, в том числе с точки зрения загрязнения атмосферного воздуха;

2) провести анализ параметров выбросов аспирационных газов медеплавильного цеха и определить загрязняющие вещества, подлежащие автоматическому контролю;

3) рассмотреть существующие способы очистки аспирационных газов от таких веществ и выбрать среди них оптимальный вариант;

4) разработать технологию очистки аспирационных газов от загрязняющих веществ;

По результатам анализа природоохранной документации ПАО «СУМЗ» было определено, что оснащению системой автоматического контроля выбросов подлежит дымовая труба высотой 120 м. Через нее осуществляется выброс аспирационных газов, отходящих от мест выпуска штейна и шлака из печей, и мест их слива в ковши и шлаковозные чаши. Объемный расход газов составляет 207360 $нм^3$/ч.

Среди загрязняющих веществ, выбрасываемых вместе с аспирационными газами медеплавильного цеха в атмосферу, наибольшая доля приходится на диоксид серы. Стоит отметить, что на ПАО «СУМЗ» практически все сернистые газы, образующиеся в процессе производства меди, утилизируются для получения серной кислоты контактным методом. Однако вышеупомянутые аспирационные газы имеют концентрацию SO_2, недостаточную для их преобразования в серную кислоту, поэтому их утилизация подобным способом не представляется возможной. Производство серной кислоты возможно при содержании SO_2 в газе 40-50% (об.), в то время как в аспирационных газах этот показатель составляет менее 1% (об.).

Кроме диоксида серы в выбросах присутствует пыль (взвешенные вещества), выделяющаяся в виде возгонов. В настоящее время на предприятии уже проводится очистка аспирационных газов от пыли в высокоэффективных рукавных фильтрах ФРИК-1800, обладающих степенью пылеулавливания выше 96%. Тем не менее, существует необходимость доочистки газов от этого загрязняющего вещества, так как показатели выбросов на данный момент выше значений, установленных в [2]. По другим веществам превышений не было обнаружено.

Данные по показателям выбросов некоторых загрязняющих веществ, содержащихся в аспирационных газах, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Показатели выбросов некоторых веществ, содержащихся в аспирационных газах медеплавильного цеха ПАО «СУМЗ»

Наименование ЗВ	Величина выброса из дымовой трубы (Н = 120 м)	Величина выброса (значение в ПП №262)
Взвешенные вещества (пыль)	6,8 г/с	3 кг/ч (0,83 г/с)
Сера диоксид	102,0 г/с	30 кг/ч (8,3 г/с)

Предприятие может уйти от обязательной установки дорогостоящей системы автоматического контроля выбросов загрязняющих веществ, а также снизить свое воздействие на окружающую среду от рассматриваемых в данной работе источников выделения и выбросов. Для этого необходимо выполнить мероприятие по модернизации существующей системы очистки аспирационных газов.

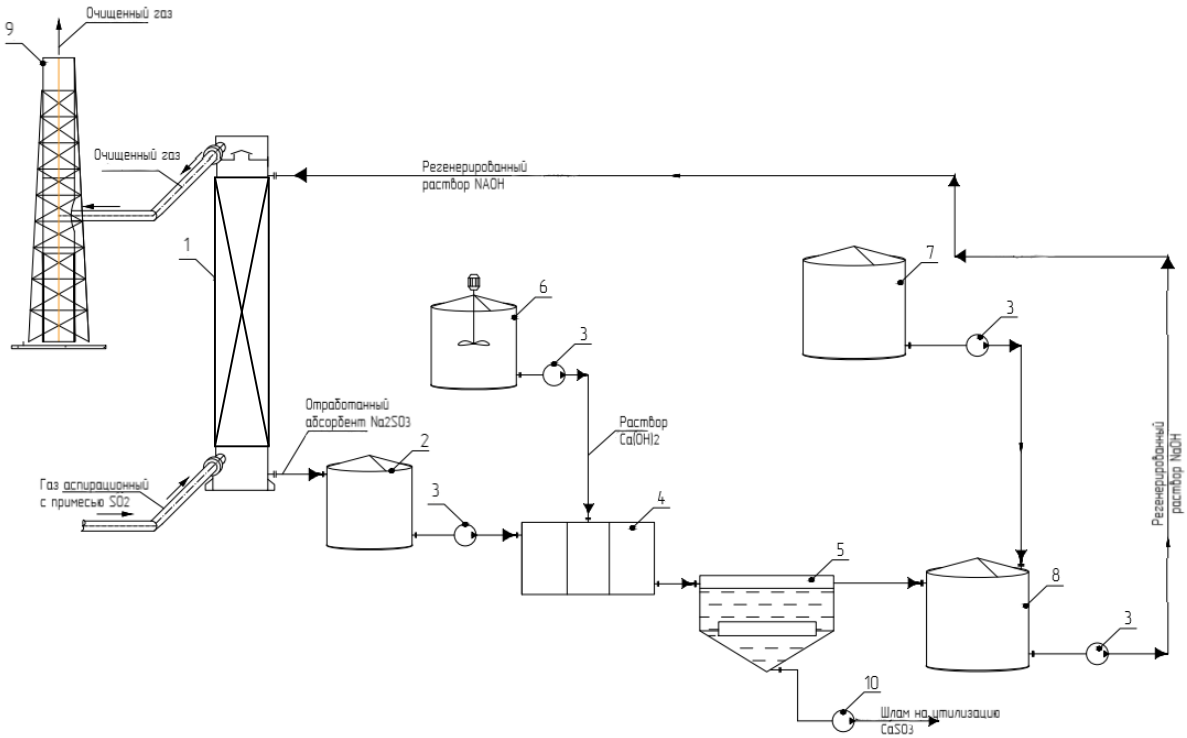


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема установки абсорбционной очистки аспирационных газов от диоксида серы (двойной щелочной метод):
1 – абсорбер; *2* – сборник отработанного абсорбента; *3* – насос; *4* – смеситель;
5 – нейтрализатор-отстойник; *6* – сборник раствора $Ca(OH)_2$; *7* – сборник свежего раствора NaOH; *8* – сборник очищенного раствора NaOH; *9* – дымовая труба; *10* – шламовый насос

На основе проведенного анализа литературных источников для совместной очистки аспирационных газов от диоксида серы и пыли оптимальным вариантом с точки зрения затрат на его реализацию, эффективность очистки от указанных примесей, параметров газовоздушной смеси и т. д., является установка после рукавного фильтра полого скруббера для кислых газов (абсорбционный способ очистки). При этом абсорбцию необходимо проводить двойным щелочным методом, который относится к группе рекуперационных методов очистки [4]. Технологическая схема процесса очистки приведена на рис. 1.

Суть метода: поток газа попадает в нижнюю часть абсорбера (поз. 1), где происходит его орошение 10%-ным водным раствором гидроксида натрия, подаваемого в верхнюю часть аппарата. При взаимодействии очищаемого газа с поглотителем образуется водный раствор сульфита натрия. Очищенный от сернистого ангидрида и пыли газ отводится из колонны и выбрасывается в атмосферу через дымовую трубу (поз. 9), а отработанный абсорбент выводится из абсорбера. Далее раствор через сборник насыщенного абсорбента (поз. 2) с помощью насоса (поз. 3) попадает в смесительное устройство (поз. 4), куда регулярно подается из сборника (поз. 6) 5%-ная водная суспензия измельченного гидроксида кальция. Затем полученная смесь направляется в нейтрализатор-отстойник (поз. 5), где происходит дальнейшая регенерация отработанного абсорбента с образованием раствора гидроксида натрия и выпадающего в осадок $CaSO_3$ (гипс), который шламовым насосом (поз. 10) направляется на утилизацию. Получаемый продукт можно использовать в качестве добавки для производства строительных смесей. Регенерированный раствор гидроксида натрия попадает в промежуточный сборник (поз. 8), в который с помощью дозирующего устройства регулярно подается насосом свежий раствор NaOH из сборника (поз. 7) для поддержания в системе его постоянного количества. Таким образом, раствор гидроксида натрия возвращается по технологической цепочке в абсорбер и цикл завершается.

Основным преимуществом этого метода по сравнению с широко распространенными нерекуперационными известняковыми способами очистки от SO_2 и пыли является отсутствие твердой фазы компонентов в абсорбере, что полностью исключает возможность забивки

аппаратуры. Кроме того, в литературе отмечается, что капитальные и эксплуатационные затраты на внедрение данного метода на 15-55% ниже, по сравнению с известняковыми и известковыми способами очистки газов [4]. Температура, диаметр частиц пыли, концентрация SO_2 и другие параметры газовоздушной смеси не накладывают дополнительных ограничений для применения двойного щелочного метода.

Если рассматривать другие рекуперационные способы очистки от диоксида серы и пыли, помимо двойного щелочного, то магнезитовый метод представляется очень сложным по аппаратурному оформлению и не столь эффективным. Недостатком цинкового метода является тот факт, что используемый абсорбент оксид цинка очень дорого регенерировать. Метод абсорбции нелетучими хемосорбентами на основе натрия (например, широко распространенный за рубежом метод «Wellman-Lord») имеет некоторые преимущества, такие как малоотходность и компактность оборудования, однако также является финансово затратным [4]. Аммиачный процесс IFP представляется достаточно перспективным вариантом. Он характеризуется высокой степенью улавливания диоксида серы и пыли, доступностью используемого сорбента – аммиачной воды, практически полной безотходностью технологии, однако имеет очень высокую энергоемкость, что ставит его использование под сомнение. Необходимо отметить, что использование «сухих» методов улавливания для указанных примесей невозможно из-за слишком большого расхода газов, а каталитическая очистка непригодна в связи с низким содержанием сернистого ангидрида в аспирационных газах.

Таким образом, исходя из данных литературных источников [4], двойной щелочной метод является предпочтительным вариантом для совместной очистки аспирационных газов от SO_2 и пыли. Он лишен главного недостатка многих других «мокрых» рекуперационных методов, а именно – больших капитальных и эксплуатационных затрат, и при этом обладает достаточно высокой эффективностью. В сравнении с нерекуперационными способами очистки не вызывает забивки аппаратуры твердой фазой, что значительно упрощает эксплуатацию установок.

Список литературы

1. Распоряжение Правительства РФ от 13.03.2019 № 428-р «Об утверждении видов технических устройств, оборудования или их совокупности (установок) на объектах I категории» [Электронный ресурс] / Правовой Сервер КонсультантПлюс: Электрон. дан. – М.: Электрон. период. издание, 1992-2020. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_320298/ (дата обращения: 18.07.2021).

2. Постановление Правительства РФ от 13.03.2019 года № 262 «Об утверждении правил создания и эксплуатации системы автоматического контроля выбросов загрязняющих веществ и (или) сбросов загрязняющих веществ» [Электронный ресурс] / Правовой Сервер КонсультантПлюс: Электрон. дан. – М.: Электрон. период. издание, 1992-2020. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_320297/ (дата обращения: 18.07.2021).

3 Письмо Минприроды России от 22.07.2019 №12-47/17128 «О требованиях к системам автоматического контроля» [Электронный ресурс] / Правовой Сервер КонсультантПлюс : Электрон. дан. – М. : Электрон. период. издание, 1992-2020. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_336164/ (дата обращения: 18.09.2021).

4 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 3-2019 «Производство меди» [Электронный ресурс]. – 2019. – URL: https://www.gost.ru/portal/gost/home/activity/NDT/actualizationdirectory2019 (дата обращения: 12.07.2021).

УДК 542.973

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА ОКСИДА ЦЕРИЯ (IV) В ОТНОШЕНИИ ОКИСЛЕНИЯ НИТРОФУРАЛА

Захарова Д. С., Миронова В. В.
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
e-mail: darya.zakharov.zakharova@mail.ru

DETERMINATION OF THE EFFECTIVENESS OF THE CERIUM (IV) OXIDE PHOTOCATALYST WITH RESPECT TO NITROFURAL OXIDATION

Zakharova D. S., Mironova V. V.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

В данной работе исследована эффективность окисления фотокаталитической деструкции модельных водных растворов нитрофурала при воздействии УФ-окисления и порошкообразного фотокатализатора оксида церия (IV). Было определено, что при определенных заданных условиях эксперимента исследуемый фотокатализатор не проявил фотокаталитических свойств в отношении нитрофурала.

Ключевые слова: фотодеструкция, сточные воды, нитрофурал, окисление, оксид церия (IV)

Быстрый темп развития многопрофильных промышленных предприятий приводит к образованию и развитию опасных экологических проблем, которые впоследствии влекут существенное повышение общего уровня концентрации загрязняющих веществ как в слоях атмосферы, так и в водных объектах [1]. Современные очистные сооружения нуждаются в модернизации и внедрении инновационных методов очистки. Сточные воды являются основными источниками загрязнения всей водной системы [2].

На смену традиционным способам очистки идут усовершенствованные окислительные процессы (AOPs – Advanced Oxidation Processes). Основным из таких методов является фотоокисление в присутствии катализаторов, способствующих высокой степени и скорости реакций окисления поллютантов [3]. Диоксид церия прозрачен для видимого света и сильно поглощает УФ-излучение, поэтому может являться перспективной заменой оксиду цинка и диоксиду титана.

Таким образом, целью работы являлась оценка эффективности фотокаталитического окисления модельного раствора нитрофурала. Задачей исследования было определение степени фотодеструкции нитрофурала в присутствии образца гетерогенного катализатора на основе оксида церия CeO_2 (IV).

Фотоокислительные исследования модельных водных растворов нитрофурала проводили на УФ-установке, принципиальная схема, которой представлена на рис. 1. За счет работы перистальтического насоса исследуемый раствор поступает в установку, далее направляется на кварцевый спиралевидный змеевик вокруг лампы ДРБ-8 и попадает в приёмник. Минимальная интенсивность излучения УФ-лампы на длине волны 254 нм составляет Emin = 0.02535 Вт/см^2 [4].

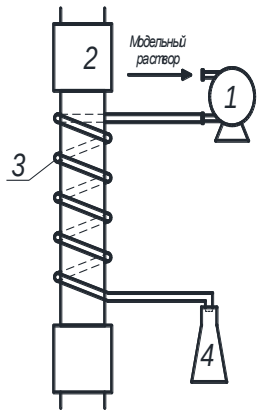


Рис. 1. Схема стационарной установки: *1* – перистальтический насос; *2* – УФ-лампа ДРБ-8; *3* – кварцевый змеевиковый фотореактор; *4* – приёмник.

В процессе деструкции нитрофурала использовали порошкообразный катализатор оксид церия (CeO_2), полученный в рамках лаборатории кафедры технологии неорганических веществ РХТУ им. Д. И. Менделеева. Методика получения исследуемого фотокатализатора заключалась в термическом разложении смеси нитрата церия, глицина и воды в соотношении 1:1:1 при температуре 500°С, время выдержки составляло 4 часа. Исходная концентрация исследуемого рабочего раствора нитрофурала составляла 0,02 г/л. Начальную и конечную концентрации определяли спектрофотометрическим методом, основанным на образовании желтого цвета продукта реакции при взаимодействии нитрофурала с 10% гидроксидом натрия.

Полученные в ходе работы результаты по оценке.

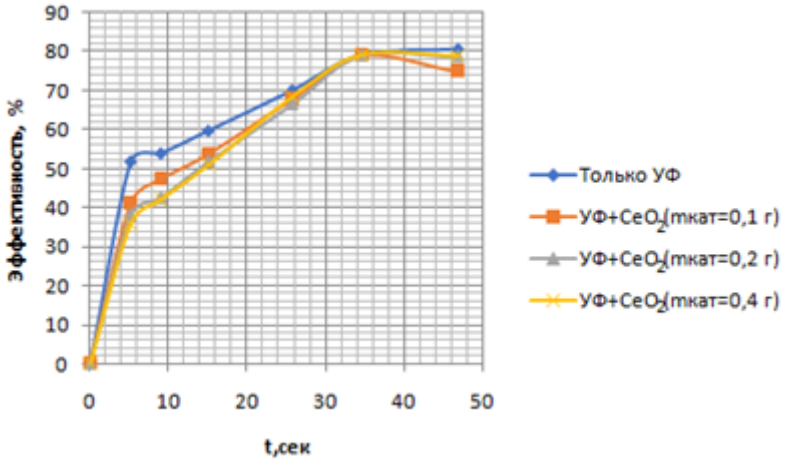


Рис. 2. Зависимость степени фотодеструкции нитрофурала в присутствии оксида церия (IV)

В результате экспериментов (рис. 2) по оценке фотодеструкции нитрофурала в присутствии катализатора определено, что изменение количества оксида церия (IV) не влияет на эффективность очистки. С увеличением времени обработки эффективность фотодеструкции независимо от дозы катализатора увеличивается.

Вывод: гетерогенный фотокатализатор оксид церия (IV) в заданных условиях проведения эксперимента в пределах погрешности определения (не более 10%) не проявил высоких фотокаталитических свойств в отношении нитрофурала.

Список литературы

1. Современные экологические проблемы [Электронный ресурс] // Интернет-журнал об утилизации и транспортировке мусора GidPoMusoru.ru. URL:

https://gidpomusoru.ru/ekologiya/sovremennye-ekologicheskie-problemy.html (дата обращения: 04.03.2022).

2. Мартыненко О. В. Влияние компонентов медицинского отхода на окружающую среду [Текст] / О. В. Мартыненко // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – С. 384.

3. Advanced oxidation chemistry of paracetamol UV/H_2O_2-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.

4. Иванцова Н. А. Окислительная деструкция водных растворов фенола под действием ультрафиолетового излучения / Н. А. Иванцова // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – №10 (139). – С.79-81.

УДК 676.168

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ БИОПОВРЕЖДЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Каплёв Е. В. [1], Юртаева Л. В.[2], Алашкевич Ю. Д.[3], Таразеев Д. С.[4]
[1, 2, 3, 4]*Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, г. Красноярск*
e-mail:2052727@mail.ru

INVESTIGATION OF MECHANICAL STRENGTH PROPERTIES OF CELLULOSE OBTAINED FROM BIO-DAMAGED WOOD

Kaplyov E.V.[1], Yurtayeva L.V.[2], Alashkevich Yu.D.[3], Tarazeev D.S.[4]
[1, 2, 3, 4]*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk*

В статье рассмотрена возможность получения целлюлозы из биоповрежденной древесины. Приведены значения физико-механических характеристик бумажных отливок, полученных из данной целлюлозы после размола на безножевой размалывающей установке типа «струя-преграда».

Ключевые слова: целлюлоза, размол, уссурийский полиграф, волокнистый материал, бумага

Бумагообразующие свойства волокнистой суспензии и физико-механические характеристики готовых видов бумаг во многом зависят от вида исходного растительного сырья. В зависимости от того, какого назначения необходимо получить бумагу, составляют композицию из волокнистых полуфабрикатов растительного происхождения в различных соотношениях. В основном бумагу вырабатывают из двух, трех и более волокнистых полуфабрикатов, образующих композицию бумаги по виду волокон, а иногда из одного волокнистого полуфабриката, соответствующим образом для этого приготовленного. Свойства исходных волокнистых полуфабрикатов в значительной степени оказывают влияние не только на свойства готовой бумаги, но и определяют технологический режим их переработки [1]. В настоящее время целлюлозу производят из различных видов древесных пород. Производство целлюлозы из древесины требует большого объема древесного сырья. Для получения 1 тонны целлюлозы необходимо в среднем 5-6 кубометров древесины.

Лесные ресурсы возобновляются, но должно пройти около столетия, прежде чем лес сможет вновь вырасти естественным путем на месте лесосеки. По данным Минприроды, в России ежегодно вырубается 120 тысяч гектаров леса. Обезлесение не только влияет на климат, увеличивая уровень двуокиси углерода в атмосфере, но также оказывает огромное влияние на

окружающую среду, препятствуя рециркуляции воды, провоцируя сильные наводнения, истощение водоносных горизонтов, деградацию почвы и исчезновение видов растений и животных [2].

В связи с этим в СибГУ им. М. Ф. Решетнева, в лаборатории кафедры МАПТ ведутся исследования способов размола целлюлозы, полученной из биоповрежденной древесины. Это связано с тем, что в Красноярском крае основными причинами ослабления и гибели лесов являются их повреждения насекомыми и лесные пожары (58,6% и 35,4% соответственно). Наиболее распространенными вредителями лесов в Красноярском крае являются шелкопряд сибирский, полиграф уссурийский и усач еловый черный большой.

Климатические особенности первого полугодия 2020 сложились таким образом, что произошло досрочное наступление вегетационного периода, что способствовало раннему вылету жуков различных видов стволовых вредителей, распространенных на территории края, в том числе опаснейших из них: полиграфа уссурийского и шестизубчатого короеда. Уссурийский полиграф повреждает именно пихтовые насаждения. Масштабы распространения данного вредителя способны привести к полной гибели пихтовых насаждений на огромных площадях Красноярского края и других регионов РФ [3]. На сегодняшний день общая площадь установленных карантинных фитосанитарных зон по уссурийскому полиграфу составляет 606,71 тыс. га (это 44 зоны на территории 14 районов края), площадь очагов составляет 164,08 тыс. га. Единственным способом борьбы с распространением полиграфа является вырубка свежезаселенных, погибших и поврежденных деревьев.

В целях снижения негативных последствий от воздействия вредителей, а также улучшения санитарного и лесопатологического состояния лесов Минлесхозом Красноярского края на пораженных лесных участках проводятся санитарные рубки погибшей и поврежденной древесины. В результате остро встает проблема утилизации поврежденной древесины. Эти обстоятельства послужили основанием проведения исследования в области получения целлюлозы из поврежденной целлюлозы.

Целью данной работы являлось исследование механических прочностных свойств целлюлозы, полученной из биоповрежденной древесины. Объектом исследования являлась небеленая сульфатная целлюлоза, сваренная из образцов пихты, поврежденной уссурийским полиграфом. Размол волокнистой массы проводился на безножевой размольной установке типа «струя-преграда» (рис. 1) при концентрации 1%, степени помола от 15 ºШР до 75 ºШР. Техническая характеристика установки представлена в табл. 1.

Таблица 1. Техническая характеристика безножевой размольной установке типа «струя-преграда»

Габаритные размеры установки (длина × ширина × высота), м	4,3×1,6×2,0
Гидроцилиндр приводной, тип – поршневой	
внутренний диаметр, м	0,1
ход штока, м	1,2
Гидроцилиндр рабочий, тип – поршневой	
внутренний диаметр, м	0,091
ход штока, м	1,2
Насосная станция гидронасос шестеренчатый НШ-2	
производительность, $м^3/с$	$0,77\times10^{-3}$
рабочее давление, МПа	0 - 13
рабочая среда	масло дизельное ДП-11
электродвигатель	АО - 51 - 4 - 02 2 шт
частота вращения ротора, $с^{-1}$	24,3
Узел комбинированного размола (диаметр × высота), м	0,45 × 0,65
Турбина типа – Пельтона	
диаметр, м	0,35
количество лопастей, шт	24

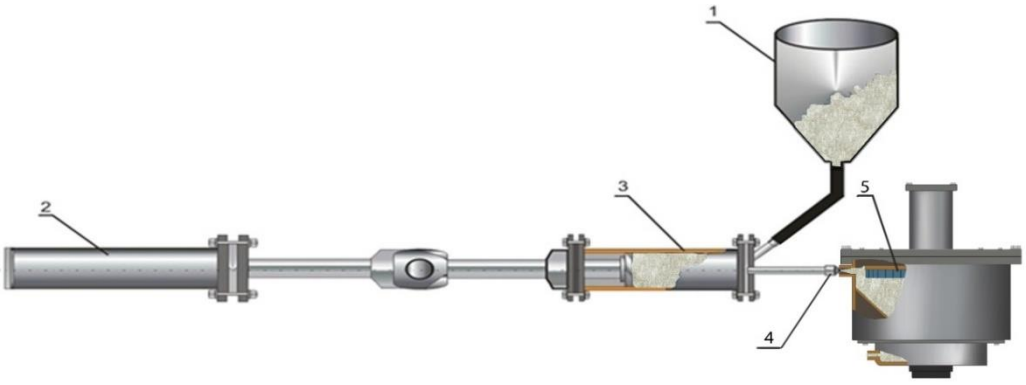


Рис. 1. Безножевая размольная установка типа «струя-преграда»:
1 – емкость, *2* – приводной цилиндр, 3 – рабочий цилиндр, *4* – насадка,
5 – подвижная преграда

При анализе полученных данных механические прочностные свойства готовых отливок при степени помола 60 ^{0}ШР, после размола на безножевой размольной установке типа «струя-преграда», в сравнении с приведенными показателями в ГОСТ 11208-82 для целлюлозы сульфатной небеленой древесной (хвойной) различных марок, имеют более высокие показатели [4]. Так, например, значения сопротивления продавливанию и разрывной длины после размола на установке 517 кПа и 10138 м соответственно. Тогда как значения этих же показателей в ГОСТ 11208-82 для марки НС-1 470 кПа и 9100 м соответственно, для марки НС-2 (высший сорт) 470 кПа и 8700 м. На наш взгляд, это объясняется тем, что размол волокнистой массы в безножевой установке типа «струя-преграда», происходит не только за счет удара, но и за счет эффекта кавитации, который заключается в образовании разрывов сплошности в некоторых участках потока движущейся капельной жидкости. В результате волокна подвергаются преимущественному расщеплению (фибрилляции) вдоль их оси. Поэтому бумага, полученная из волокнистых материалов биоповрежденной древесины, предварительно обработанных безножевым способом, оказывается значительно прочнее, чем бумага из волокон после ножевого способа размола. Но при положительных особенностях такого рода аппаратов они имеют существенный недостаток, не позволяющий им найти широкое использование в промышленности. Этим недостатком является большой расход электроэнергии, который на порядок и более превосходит традиционные ножевые способы размола. Основная причина такого положения – недостаточная изученность механизма разработки волокон в этих аппаратах и невозможность в связи с этим оптимизации процесса.

Таким образом, в результате проведенного исследования:

- было выявлено, что механические прочностные свойства целлюлозы, полученной из биоповрежденной древесины, соответствуют показателям, приведенным в ГОСТ 11208-82;

- показана возможность использования биоповрежденной древесины при производстве высокопрочных технических и специальных упаковочных видов бумаг, оберточных, водонепроницаемых видов бумаг, основы для парафинирования, основы для клеевой ленты и различных видов картона.

Список литературы

1. Kaplyov E. V., Yurtayeva L. V., Alashkevich Yu. D., Vasilyeva D. Yu., Marchenko R. A. Investigation of the possibility of obtaining powdered cellulose using a non-knife method of grinding fibrous semi-finished products. APITECH III 2021. Journal of Physics: Conference Series. 2094 (2021) 042069 doi:10.1088/1742-6596/2094/4/042069.

2. Момзякова К. С. Совершенствование технологии получения целлюлозы из травянистых растений. Дис. … канд. техн. наук: 05.17.06 / Момзякова Ксения Сергеевна. - Казань, 2021. - 150 с.

3. Баранчиков Ю. Н., Петько В. М. Уссурийский полиграф – новый агрессивный вредитель пихты в Сибири // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. 2020. №4.

4. ГОСТ 11208-82. Целлюлоза древесная (хвойная) сульфатная небеленая: межгосударственный стандарт: дата введения 1983-01-01 / Разработан и внесен Министерством лесной, целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности СССР. – [Текст]: электронный // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов: сайт. – URL: https://docs.cntd.ru/document/1200017905 (дата обращения: 20.02.2022).

УДК 66.081.4

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ АБСОРБЦИИ SO_2 В ПРЯМОТОЧНОМ РАСПЫЛИТЕЛЬНОМ СКРУББЕРЕ

Ким Д. А., Яковлев В. А.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: dayanakim358@gmail.com

DEVELOPMENT OF A MATHEMATICAL MODEL OF THE KINETICS OF SO_2 ABSORPTION IN A ONCE-THROUGH SPRAY SCRUBBER

Kim D. A., Yakovlev V. A.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design Higher School of technology and engineering

Разработана математическая модель кинетики щелочной абсорбции загрязняющего реагента в прямоточном распылительном аппарате. В основе модели лежит представление о скорости абсорбции, лимитированной газовой фазой, а также о движении газа в абсорбере, подчиняющемся модели идеального вытеснения. Удалось получить сравнительно простое экспоненциальное уравнение, описывающее распределение концентрации улавливаемого реагента по длине скруббера. Уравнение позволяет рассчитывать размеры скруббера и плотность орошения, необходимые для достижения заданной степени очистки.

Ключевые слова: кинетика абсорбции, математическая модель, скруббер, идеальное вытеснение, расчет аппарата

Одной из задач работы является создание математического описания кинетики абсорбции SO_2 содовым раствором в прямоточном распылительном скруббере. В литературе, посвященной абсорбции, не удалось обнаружить уравнений, описывающих кинетику абсорбции в распылительном аппарате, которые основывались бы на основных фундаментальных уравнениях массопередачи. По-видимому, это объясняется большой сложностью процессов, происходящих при абсорбции в таких аппаратах.

При этом имеется аппарат – прямоточный распылительный скруббер конструкции С. В. Анискина, некоторые особенности работы которого позволяют, по нашему мнению, создать сравнительно простое математическое описание его работы. Важной особенностью этого аппарата является то, что движение газовой фазы в нем близко к модели идеального вытеснения [1]. Исходя из этого, мы делаем первое допущение для разрабатываемого нами математического описания кинетики абсорбции: движение газовой фазы в абсорбере следует модели идеального вытеснения. На рис. 1 схематично изображен прямоточный распылительный скруббер.

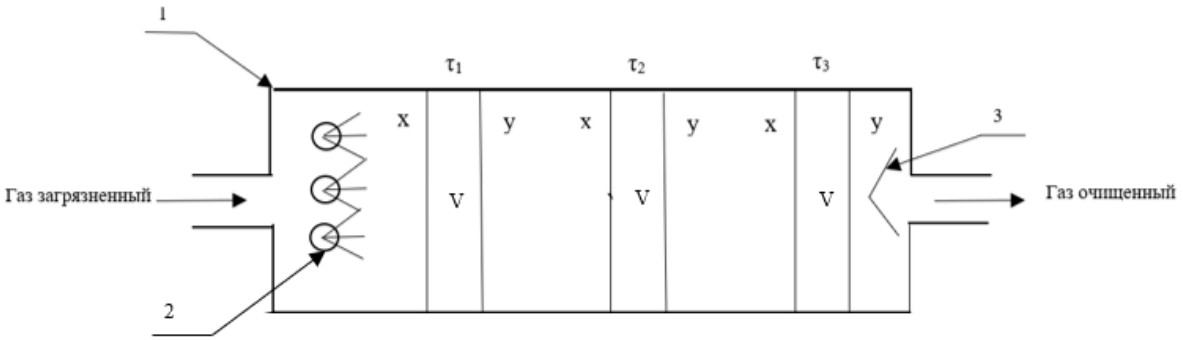


Рис. 1. Схематичное изображение прямоточного распылительного скруббера: *1* – корпус скруббера; *2* – форсунки для распыливания абсорбента; *3* – каплеуловитель; *x, y* – плоскости, перпендикулярные оси скруббера; V – объем газа; τ_1, τ_2, τ_3 – моменты времени.

Выделим элемент объема газа (V), заключенный между двумя плоскостями, перпендикулярными оси аппарата (x, y) и совершающий движение вдоль скруббера к выходу из него. По ходу движения элемент объема (V) пронизывается каплями, образующимися за счет дробления абсорбента, вылетающего из форсунок. Согласно модели идеального вытеснения принимаем, что выделенный элемент объема движется в автономном режиме, т. е. не осуществляет обмен газом как с предыдущими, так и с последующими элементами объема.

Как известно, абсорбция SO_2 в полом скруббере при использовании щелочного абсорбента лимитируется переносом в газовой фазе. Поэтому уравнение скорости абсорбции SO_2 записывается в следующем виде:

$$W_{\text{г}} = \beta_{\text{г}} \cdot S \cdot (C - C_{\text{г}}^{\text{г}}), \quad (1)$$

где $W_{\text{г}}$ – количество вещества, переносимого к границе раздела фаз в единицу времени;
$\beta_{\text{г}}$ – коэффициент массоотдачи в газовой фазе;
S – поверхность раздела фаз;
$C, C_{\text{г}}^{\text{г}}$ – концентрация SO_2 в массе газа и у границы раздела фаз.

На основании данных, приведенных в работе [2], где показано, что равновесная концентрация SO_2 над каплей абсорбента $C_{\text{г}}^{\text{г}}$ в 10 и более раз ниже, чем концентрация SO_2 в ядре газового потока в любой части скруббера, в том числе и на выходе из него. Поэтому величиной $C_{\text{г}}^{\text{г}}$ можно пренебречь по всей длине скруббера, и тогда уравнение скорости абсорбции SO_2 примет вид:

$$W_{\text{г}} = \beta_{\text{г}} \cdot S \cdot C, \quad (2)$$

где C – концентрация SO_2 в массе газа, которая уменьшается по длине скруббера.

Рассмотрим выделенный нами элемент объема газа (V). Для него уравнение скорости абсорбции запишется в следующем виде:

$$W_{\text{г}} = \beta_{\text{г}} \cdot S_V \cdot C, \quad (3)$$

где $W_{\text{г}}$ – поток SO_2 на все капли внутри выделенного объема (V);
S_V – поверхность всех капель в элементе объема газа (V).

Капли движутся быстрее газа и элемент объема по мере его движения постоянно пронизывается потоком капель, однако число капель в объеме (V) остается постоянным. Для небольшого времени движения ($\Delta\tau$) элемента объема можем записать уравнение массообмена, разделив обе его части на объем выделенного элемента (V) и умножив на ($\Delta\tau$):

$$\frac{W_{\text{г}} \cdot \Delta\tau}{V} = \frac{\beta_{\text{г}} \cdot S_V \cdot C \cdot \Delta\tau}{V}, \quad (4)$$

В левой части уравнения $\frac{W_{\text{г}} \cdot \Delta\tau}{V}$ фактически является изменением концентрации C в элементе объема V и его можно обозначить ΔC. В правой части $\frac{S_V}{V}$ является удельной поверхностью капель ($S_{\text{уд}}$). Примем допущение, что удельная поверхность капель постоянна

по всему объему скруббера. Тогда уравнение для изменения концентрации C по мере движения элемента объема в скруббере запишется в следующем виде:

$$\Delta C = \beta_г \cdot S_{уд} \cdot C \cdot \Delta\tau, \quad (5)$$

Сделаем допущение, что величина $\beta_г$ постоянна по всему объему скруббера. В левую часть уравнения переносим C, а также объединяем $\beta_г$ и $S_{уд}$ в константу K, т. к. мы считаем, что они являются постоянными величинами:

$$K = \beta_г \cdot S_{уд}, \quad (6)$$

$$\frac{\Delta C}{C} = K \cdot d\tau, \quad (7)$$

$$\text{При } \Delta\tau \to 0 \quad \frac{dC}{C} = K \cdot d\tau, \quad (8)$$

Интегрируем левую часть уравнения в пределах от C_0 (концентрация SO_2 на входе газа в зону очистки) до C_τ (концентрация SO_2 в момент времени τ движения элемента объема), правую часть – от 0 (момент начала движения элемента газа) до τ_1 (текущее время движения элемента газа):

$$\int_{C_0}^{C_\tau} \frac{dC}{C} = K \int_0^\tau d\tau, \quad (9)$$

$$lnC_\tau - lnC_0 = -K \cdot \tau, \quad (10)$$

$$ln\frac{C_\tau}{C_0} = -K \cdot \tau, \quad (11)$$

$$\frac{C_\tau}{C_0} = e^{-K\cdot\tau}, \quad (12)$$

$$C_\tau = C_0 \cdot e^{-K\cdot\tau}, \quad (13)$$

Данное уравнение является уравнением кинетики для прямоточного распылительного скруббера. Этим уравнением можно пользоваться в том случае, если известно значение K, т. е. нужно знать величины коэффициента массоотдачи в газовой фазе $\beta_г$ и удельной поверхности капель в скруббере $S_{уд}$.

По величине $\beta_г$ в литературе имеется достаточно много экспериментальных и теоретических материалов, что позволяет вычислить эту величину для разных видов скруббера. Значение удельной поверхности можно рассчитать по уравнению, приведенному в монографии В. М. Рамма [3]:

$$S_{уд} = \frac{6U}{d\cdot\vartheta_к}, \quad (14)$$

где U – плотность орошения;

d – диаметр капли;

$\vartheta_к$ – скорость капли.

Уравнение (13) позволяет рассчитать распределение улавливаемого реагента по длине аппарата. С его помощью можно рассчитать размеры аппарата (длина и сечение) и плотность орошения, необходимые для достижения заданной степени очистки.

Список литературы

1. Анискин С. В. Теоретические основы моделирования и разработка струйных газопромывателей целлюлозного производства: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. докт. тех. наук. – СПб, 2017. – 31 с.

2. Яковлев В. А., Бикитеева Г. Р. Исследование особенностей математической модели установки очистки дымовых газов от диоксида серы. Сборник трудов XI Международной научно-практической конференции «Повышение эффективности энергетических хозяйств предприятий». – СПб, 2017. – с. 66–68.

3. Рамм В. М. Абсорбция газов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Химия, 1976. – 655 с.: ил.; 22 см.

УДК 628.316.12

СОЛИ МАРГАНЦА В ФОТОФЕНТОНОПОДОБНЫХ СИСТЕМАХ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА

Коваль К. А., Иванцова Н. А.
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
e-mail: kovokir@mail.ru

MANGANESE SALTS IN PHOTO-FENTON-LIKE SYSTEMS FOR PHENOL OXIDATION SYSTEMS

Koval K. A., Ivantsova N. A.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

В работе рассмотрены процессы фотохимической деструкции водных растворов фенола фентоноподномной системой с использованием сульфата марганца (II) как активатора разложения пероксида водорода. Результаты экспериментов показали, что прямое взаимодействие марганца с пероксидом водорода слабо выражено, однако под действием УФ-излучения данная система обладает повышенной эффективностью.

Ключевые слова: фенол, очистка, фотокатализ, марганец, реактив Фентона

С ростом антропогенной нагрузки на окружающую среду возникает необходимость в более строгом контроле качества сбрасываемых сточных вод, а также в более совершенных методах их очистки, особенно в случае загрязнения токсичными веществами, устойчивыми к традиционным методам очистки. Среди органических примесей наиболее часто рассматривают фенол и его производные, в первую очередь, из-за больших объёмов его производства [1] и обнаруживаемых в сточных водах концентраций [2]. Фенол также рассматривают как промежуточное звено окисления высокомолекулярных ароматических углеводородов, ввиду чего данное соединение часто выступает в качестве модельного объекта для исследований в области охраны окружающей среды [3].

Наибольший интерес среди методов деструкции (окисления) органических веществ в последние годы вызывают усовершенствованные процессы окисления (Advanced Oxidation Processes – AOPs). К данному направлению относят использование высокоактивных окислительных радикалов (гидроксид-радикалов), в реакциях, деструкции загрязняющего вещества [4]. Одним из примеров подобных методов является использование реактива Фентона, особенностью которого является повышенный окислительно-восстановительный потенциал системы, содержащий пероксид водорода и ионы двухвалентного железа при пониженном значении pH [4].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH\cdot + OH^-, \quad (1)$$

$$OH\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2\cdot + H_2O, \quad (2)$$

$$Fe^{2+} + OH\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^-, \quad (3)$$

$$Fe^{3+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2, \quad (4)$$

$$OH\cdot + OH\cdot \rightarrow H_2O_2 \quad (5)$$

Подобные механизмы каталитического разложения пероксида водорода обнаружены для многих переходных металлов, обладающих несколькими степенями окисления. Системы, в которых вместо солей железа используются соединения других металлов, называют фентоноподобными. Фентоноподобные системы могут проявлять активность, в несколько раз превышающую активность железосодержащих систем, что делает их более привлекательными для очистки сточных вод от трудноокисляемых органических соединений, однако, несмотря на схожесть процесса, для каждого металла механизм специфичен и требует отдельного изучения [4].

Главным недостатком использования подобных реактивов является одностороннее превращение металл-ионов, из-за чего требуется постоянное добавление свежего реагента в низкой степени окисления, что крайне плохо с технологической и экономической точки зрения. Данный недостаток устраняют различными физико-химическими модификациями данного процесса, которые ускоряют восстановление металлов до более низкой степени окисления, из-за чего разрушение органических веществ становится практически непрерывным. Среди подобных модификаций наиболее широко распространено катодное восстановление (электро-Фентон), а также использование энергии электромагнитного излучения (фото-Фентон). В случае фото-Фентона восстановление металл-иона описывают следующими превращениями [5]:

$$Fe^{3+} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH\cdot + H^+, \quad (6)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 + hv \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+ \quad (7)$$

Таким образом, фото-Фентон является наиболее эффективным методом деструкции трудноокисляемых органических соединений, однако использование как электрического тока требует значительных энергетических затрат, а значит существует необходимость в изучении фентоноподобных систем как катализатора УФ-деструкции.

Широким диапазоном степеней окисления обладает марганец. В кислой среде (pH < 4) и в восстановительных условиях он стабилен в степени окисления Mn^{2+}. В обычных условиях он окисляется воздухом до диоксида марганца через стадию образования коллоидного оксигидроксида [4]. При этом диоксид марганца обладает окислительными свойствами, восстанавливаясь до Mn^{2+}, исходя из чего можно предположить сходные механизмы с механизмом Фентона для солей марганца в процессах активации пероксида водорода. Целью данной работы является оценка эффективности добавления солей марганца как гомогенного фотокатализатора деструкции органических веществ (в частности фенола) в виде фентоноподобной системы.

Исследование эффективности добавления солей марганца на процесс деструкции фенола под действием УФ-излучения совместно с пероксидом водорода проводилось в лабораторной установке, включающей в себя ртутно-кварцевую лампу низкого давления ДРБ-8 мощностью 8 Вт, кварцевый змеевиковый фотореактор, помещённый в корпус из нержавеющей стали, ёмкости для исследуемого раствора и сборника жидкости, расположенные вне корпуса. Подробное описание установки изложено в [6, 7]. Подкисленный серной кислотой для понижения pH раствор фенола с концентрацией 10 мг/л подвергался УФ-облучению в заданным экспериментом временном интервале. Эффективность процесса деструкции определялась по остаточной концентрации фенола, определяемого фотоколориметрическим методом с использованием 4-аминоантипирина [8]. Сульфат марганца (II) добавлялся в раствор в количестве 16 мг/л в пересчёте на безводную соль, пероксид водорода – 50,7 мг/л.

Полученные в ходе экспериментов данные по УФ-деструкции фенола представлены на рис. 1.

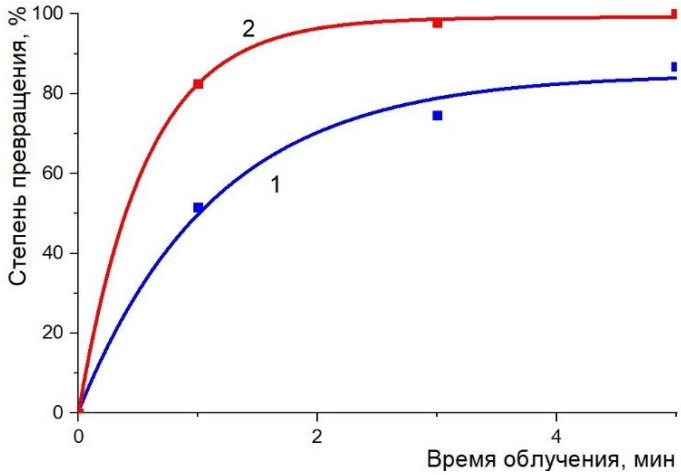


Рис. 1. Степень деструкции фенола в присутствии пероксида водорода под действием УФ-излучения: *1* – без катализатора; *2* – при дополнительном введении сульфата марганца (II)

Согласно полученным результатам, можно сделать выводы, что прямая реакция между пероксидом водорода и солями марганца (II) идёт крайне медленно, поскольку начальное изменение концентрации фенола пренебрежимо, что может свидетельствовать о неприменимости марганца в реагентном окислении. Однако в сочетании с УФ-излучением была достигнута более высокая степень деструкции фенола, предположительно, за счёт окисления марганца и дальнейшей активации пероксида водорода окисленной формой с образованием широкого спектра цепных реакций деструкции. Таким образом, соли марганца можно рассматривать как эффективную добавку, повышающую степень деструкции устойчивых органических соединений, при пероксидном окислении в сочетании с УФ-излучением.

Список литературы

1. Волкова А. В. Рынок базовых продуктов нефтехимии: олефины и ароматические углеводороды // М.: НИУ ВШЭ. – 2019. – 70 с.
2. Часова Е. В., Ивчук В. В. Эколого-химическая характеристика и методы защиты окружающей среды от фенола // Вестник Криворожского национального университета. – 2013. – №. 34. – С. 209-213.
3. Zazo J. A., Casas J. A., Mohedano A. F., Gilarranz M. A., Rodriguez J. J. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent //Environmental science & technology. – 2005. – V. 39. – №. 23. – pp. 9295-9302.
4. Bokare A. D., Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes // Journal of hazardous materials. – 2014. – №. 275. – pp. 121-135.
5. Han C. H., Park H. D., Kim S. B., Yargeau V., Choi J. W., Lee S. H., Park J. A.. Oxidation of tetracycline and oxytetracycline for the photo-Fenton process: Their transformation products and toxicity assessment // Water research. – 2020. – №. 172. – pp. 115514.
6. Иванцова Н. А., Паничева Д. А., Кузнецов О. Ю. Окислительная деструкция фенола в водной среде при совместном воздействии ультрафиолетового излучения и пероксида водорода // Химия высоких энергий. – 2020. – Т. 54. – №. 1. – С. 13-18.
7. Emzhina V. V., Kuzin E. N., Babusenko E. S., Krutchinina N. E. Photodegradation of tetracycline in presence of H_2O_2 and metal oxide based catalysts // Journal of Water Process Engineering 2021. V. 39 101696,
8. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод // М.: Химия. – 1984. – 448 с.

УДК 620.92

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА И ВАНАДИЯ ИОНООБМЕННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Лапин И. И.[1], Пономарева Е. А.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*
e-mail: lpipowered@gmail.com

STUDY OF THE EXTRACTION EFFICIENCY OF MANGANESE AND VANADIUM COMPOUNDS BY ION-EXCHANGE MATERIALS

Lapin I. I.[1], Ponomareva E. A.[1]
[1] *D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia*

Показана возможность использования сильнокислотных и сильноосновных синтетических ионитов в процессах извлечения ионов марганца и ванадия из модельных систем (растворов). Изучено взаимное влияние марганца и ванадия на емкость ионитов. Установлено, что максимальная емкость по ванадию присуща аниониту АВ-17 при pH=7, максимальная емкость по марганцу присуща катиониту КУ-2-8 при pH=7. Для смеси ванадия и марганца максимальная емкость присуща аниониту АВ-17 при pH=2 и катиониту КУ-2-8 при pH=7.

Ключевые слова: ванадий, марганец, иониты, извлечение, цветная металлургия

Процессы цветной металлургии и, в частности, производства соединений ванадия приводят к образованию значительного количества загрязненных сточных вод [1]. Экологическая целесообразность реализации процесса очистки сточных вод основывается на снижении концентрации загрязняющих веществ в сбросах и минимизации антропогенной нагрузки на гидросферу. Не менее важным аспектом является экономическая составляющая, основанная на необходимости доизвлечения ценных компонентов с последующим получением товарных продуктов.

Основной целью работы являлась оценка возможности применения ионообменных смол для извлечения ценных компонентов из сточных вод процесса переработки ванадиевых руд.

В качестве наиболее ценных компонентов в составе сточных вод авторами были выбраны ванадий и марганец. Для исследования процессов ионообменного извлечения ванадия и марганца из растворов были использованы сильнокислотный катионит КУ-2-8 и сильноосновный анионит АВ-17 (ООО «Смолы»).

Определение остаточного содержания ванадия и марганца в растворах производилось при помощи метода атомно-эмиссионной спектроскопии на базе центра коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева, а также фотометрически по ГОСТ 4974-2014 и ГОСТ 14657.13-96 (фосфорновольфраматный метод).

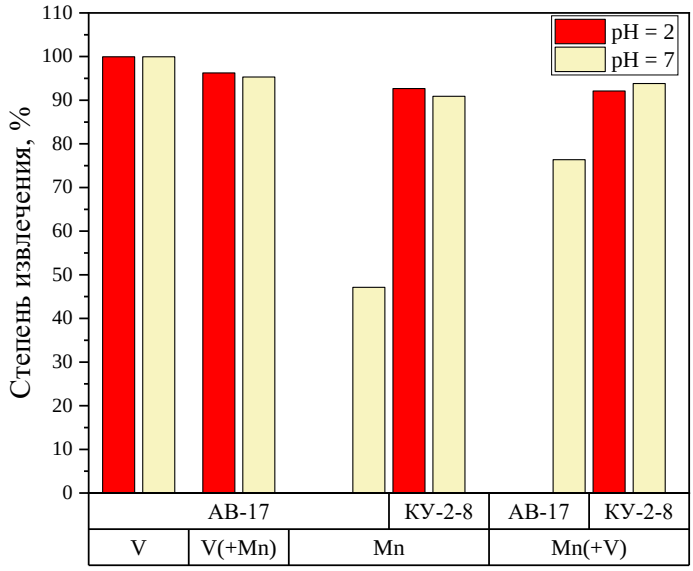
Определение статической емкости (табл. 1) проводили при начальной концентрации ванадия и/или марганца в растворе, равной 400 мг/л (растворы получены растворением в дистиллированной воде необходимых навесок $MnSO_4*5H_2O$ (ХЧ) и NH_4VO_3 (ХЧ)); коррекцию pH растворов проводили с использованием 0,1 Н растворов H_2SO_4 или NaOH. Катионит предварительно переводили в Na^+-форму, анионит – в OH^--форму хлоридом и гидроксидом натрия соответственно. Перевод ионообменных смол в указанные формы обусловлен необходимостью максимального увеличения обменной емкости ионитов [2].

Таблица 1. Результаты статичных экспериментов

Ионит	pH	Содержание ванадия, мг/дм^3(СОЕ, г[V]/г)	Содержание марганца, мг/дм^3 (СОЕ, г[Mn]/г)
Катионит Mn	2		20,88 (СОЕ = 0,189)
Катионит V		Не извлекается	
Катионит Mn+V		Не извлекается	9,47 (СОЕ = 0,195)
Анионит Mn			Не извлекается
Анионит V		0,443 (СОЕ = 0,199)	
Анионит Mn+V		1,154 (СОЕ = 0,199)	Не извлекается
Катионит Mn	7		9,62 (СОЕ = 0,195)
Катионит V		Не извлекается	
Катионит Mn+V		Не извлекается	7,51 (СОЕ = 0,196)
Анионит Mn			29,15 (СОЕ = 0,185)
Анионит V		0,338 (СОЕ =0,2)	
Анионит Mn+V		5,327 (СОЕ = 0,197)	0,299 (СОЕ =0,199)

Из данных таблицы 1 видно, что катионит эффективно извлекает катионы марганца как в кислой, так и в нейтральной среде. Связывание ванадия анионитом происходит эффективно как в кислой, так и в нейтральной средах. Установлено, что анионит способен эффективно улавливать марганец в нейтральной среде. По-видимому, происходит обмен SO_4^{2-}-ионов на OH^--ионы, сопровождающийся образованием гидроксидов и оксидов марганца, что согласуется с изложенным в работе Бондаревой и её коллег [3]. Присутствие марганца негативно сказывается на извлечении анионитом ванадия.

Статическая обменная емкость (СОЕ) ионитов в широком диапазоне pH практически неизменна. СОЕ катионита КУ-2-8 по марганцу и анионита АВ-17 по ванадию находятся в диапазоне 0,189-0,199 г[Mn]/г и 0,195-0,2 г[V]/г соответственно.



*** Ванадий катионитом КУ-2-8 не извлекается**

Рис. 1. Результаты фильтрации растворов

Далее, был произведен ряд экспериментов с целью установления эффективности улавливания марганца и ванадия в динамических условиях (режим фильтрации) из Mn- и V-содержащих растворов. Подача растворов осуществлялась перистальтическим насосом в

полипропиленовую колонку. Свободная площадь сечения колонки 1,54 см^2, длина слоя ионита – 420 мм. Объемный расход – 1000 мл/час. Исходная концентрация марганца и/или ванадия – 20 мг/л. Данные по эффективности извлечения металлов в динамическом режиме представлены на рис. 1.

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что степень извлечения марганца при фильтрации раствора через катионит практически неизменна в диапазоне pH=2–7 и составляет 90.9–93.8%, присутствие ванадия в растворе не оказывает значимого влияния на процесс улавливания марганца катионитом, при этом ванадий практически не извлекается. Однако, как и в статичных экспериментах, анионит показывает сродство к ионам двухвалентного марганца, более выраженное в нейтральной среде. По аналогии с результатами определения статической емкости, присутствие марганца негативно сказывается на извлечении ванадия анионитом, снижая степень извлечения до 95,32 –96,25%. В отсутствие ионов марганца в растворе достигается практически полное (≥99.96%) удаление из него ванадия.

Таким образом, показано, что синтетические иониты КУ-2-8 и АВ-17 являются материалами, пригодными для использования в процессах ионообменного извлечения марганца и ванадия из водных растворов. Определено, что данные иониты обладают высокой обменной емкостью, а их применение позволяет добиться высоких степеней извлечения. При этом для более эффективного извлечения анионитом ванадия из раствора требуется предварительное поглощение на катионите ионов двухвалентного марганца.

Список литературы

1. Гончаров К. В. Одностадийный процесс прямого получения железа и титанованадиевого шлака из титаномагнетитовых концентратов и гидрометаллургическое извлечение ванадия из шлака: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.16.02 – Москва, 2015. – 127 с.

2. Паршина И. Н., Стряпков А. В. Сорбция ионов металлов органическими катионитами из карьерных растворов //Вестник Оренбургского государственного университета. – 2003. – №. 5. – С. 107-109.

3. Бондарева Л. П., Кунахова Е. Н., Никулина А. В. Ионообменное концентрирование неорганических анионов из водных растворов //Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2016. – №. 4 (70). – С. 222-227.

УДК 669.054.82

ПОЛНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОВШЕВОГО И ЭЛЕКТРОПЕЧНОГО ШЛАКА

Лобанов Д. А.[1], Шешуков О. Ю.[1,2], Егиазарьян Д. К.[1,2]
[1]Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория Проблем техногенных образований
[2]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
e-mail: summerdanny@yandex.ru

COMPLETE PROCESSING OF EAF AND LF SLAG

Lobanov D. A.[1], Sheshukov O. Yu.[1,2], Egyazar'yan D. K[1,2]
[1]Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
[2]Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Работа описывает исследование по совместной утилизации ковшевого и электропечного шлака. Представленные результаты подтверждают возможность полной

совместной переработки шлаков, продуктами которой являются товарный чугун и портландцементный клинкер. Разработана, показана, и экономически обоснована технологическая цепочка для применения утилизации на предприятии, предусматривающая использование роторно-наклонных печей.

Ключевые слова: ковшевой шлак, электропечной шлак, клинкер, чугун, техногенные образования

Основным крупнотоннажным техногенным отходом в сталеплавильном производстве в настоящее время являются конвертерные или электропечные (ДСП) и ковшевые (АКП) шлаки. И те, и другие содержат в себе такие элементы, которые не могут быть извлечены имеющимися в металлургии способами, однако эти элементы представляют собой ценный компонент для получения товарных продуктов [1-3]. Утилизация представленных шлаков на данный момент является актуальной задачей черной металлургии, ввиду того, что позволяет решить вопрос повторного использования имеющихся отходов в решении глобальной проблемы комплексного применения имеющегося сырья [3-5].

В связи с этим, в представленной работе была поставлена следующая *цель* – разработать безотходную технологию совместной переработки электропечного и ковшевого шлаков, продуктами которой будут являться продукты, годные для товарооборота. В соответствии с целью, *объектами* исследования являются электропечные и ковшевые шлаки.

В первую очередь, в данном исследовании было решено смоделировать составы шлаков из чистых компонентов и получить из них высокотемпературным путем портландцеметный клинкер. Для этого с помощью симплекс-решетчатого планирования и применения тройных фазовых диаграмм была определена первая область, подходящая для экспериментов, в которой находились составы портландцементного клинкера. С помощью предварительных расчётов и моделирования в программе HSC Chemistry были смоделированы шихтовки составов смесей для экспериментов, и было выявлено, что они обладают высокой жидкоподвижностью при высокотемпературном нагреве. Выбор критерия жидкоподвижности был продиктован тем, что для разделения металлической фазы, представленной чугуном и силикатной, представленной клинкером, требуется высокая жидкоподвижность шлаков, обеспечивающая качественное разделение данных фаз. Помимо этого, расчёты показали минимальные или отсутствующие значения по количеству свободной извести в смоделированных образцах [6]. Выбор этого критерия также важен для получения раздельных фаз, ввиду того, что частицы свободной извести мешают полноценному разделению.

Таким образом, было решено начать эксперименты. Нагрев проводился в печи высокотемпературного сопротивления. Образцы нагревали до полного расплавления шлака при 1500-1600 °С. Далее образцы ступенчато охлаждались при замере вязкости. После проведения измерений образцы вынимали из печи и помещались в теплоизоляционный блок для медленного охлаждения. У охлажденных шлаков методами качественного рентгенофазового анализа определяли тип фаз, содержащихся в шлаке, методами количественного РФА – количество данных фаз в шлаке.

Последовательно проводя опыты и обнаруживая всё новые данные, соответствующие составам портландцементного клинкера, жидкодвижности и низкому содержанию свободной извести в образцах, была получена финальная область для проведения экспериментов (рис. 1) [7-8].

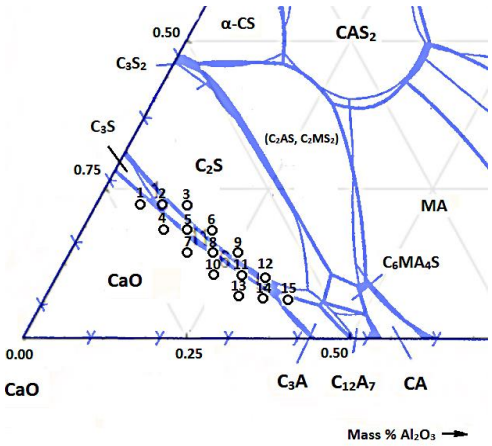


Рис. 1. Финальная область проведения эксперимента

В ходе эксперимента были выявлены составы смесей, из которых получается портландцеметный клинкер и одновременно чугун (табл. 1, рис. 2), соответствующие требованиям ГОСТ. Данные составы были смоделированы также из реальных ДСП и АКП шлаков, с незначительной добавкой отходов производства боратного стекла, утилизация которых также оказалась эффективной в данном исследовании.

Таблица 1. Составы шлаков для получения клинкера и чугуна

№ смеси	Состав смеси, масс.%				
	CaO	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**MgO**	**Боратное стекло**
1	66,50	9,50	19,00	5,00	0,00
2	62,19	14,78	17,00	5,00	1,11
3	58,68	18,51	17,27	5,00	0,59
4	60,54	20,36	13,72	5,00	0,41
5	56,99	31,35	6,64	5,00	0,02

Полученные составы и проведенные эксперименты подтвердили возможность полноценной совместной утилизации ковшевого и электропечного шлака при незначительных добавках боратного стекла.

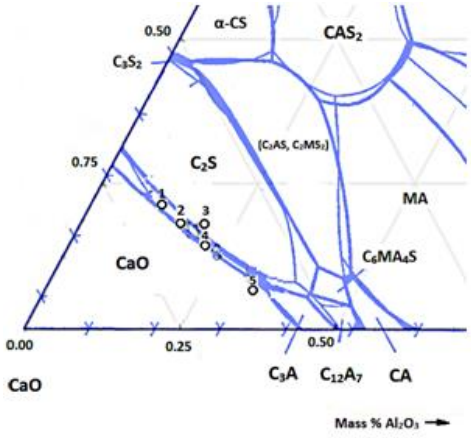


Рис. 2. Составы шлаков для получения клинкера и чугуна

Также были проведены промышленные испытания на опытном производстве ПАО «Ключевский завод ферросплавов», которые подтвердили возможность реализации разработанного способа в производственных условиях. По проведенным испытаниям была разработана и экономически обоснована схема проведения процесса (рис. 3).

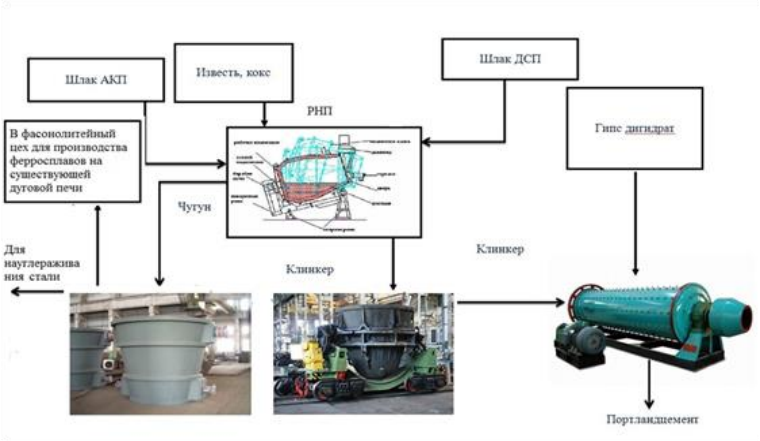


Рис. 3. Возможная схема переработки шлаков АКП и ДСП

Реализация способа переработки с получением чугуна и клинкера наилучшим образом реализуема на роторно-наклонных печах, ввиду благоприятных технологических условий. При реализации продаж исключительно клинкера при его стоимости в 4100 руб./т на РНП, годовой объем выручки на такой печи составит 102 млн. руб., а маржинальный доход – 68 млн. руб., условна годовая экономия составит 29 млн. руб., а срок окупаемости по расчётам – всего 2 месяца.

В исследовании подтверждается возможность одновременного получения чугуна и шлакового клинкера. Была достигнута цель, заключающаяся в разработке безотходной совместной утилизации представленных двух видов отходов. Представлены химические составы, из которых получаются товарные продукты, соответствующие требованиям ГОСТ. Разработана, предоставлена и экономически обоснована технология совместной переработки шлаков. Предложенная технология позволяет реализовать полную переработку представленных АКП и ДСП шлака, решая тем самым вопрос повторного их использования в решении глобальной проблемы комплексного применения имеющегося сырья.

Источники финансирования исследования: г/б № 0396-2015-0083.

Список литературы

1. Шакуров, А. Г. Результаты разработки технологии и оборудования для переработки и стабилизации шлакового расплава в товарный продукт /А. Г. Шакуров, Я. Ш. Школьник, В. В. Журавлев, В. М. Паршин, А. Д. Чертов, В. Н. Ковалев, О. В. Федотов, Д. В. Морозов. //Бюллетень научно-технической и экономической информации. Черная металлургия. – 2014. – № 2. – С.82–86.

2. Дильдин, А. Н. Особенности технологии утилизации отходов сталеплавильного производства/ А.Н. Дильдин, Р.Р. Гарифулин // Наука ЮУрГУ. Секции технических наук: материалы 66-й науч. конф./отв. за вып. С.Д. Ваулин; Юж.-Урал. гос. ун-т.-Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. – 2014. –1764 с.

3. Демин, Б.Л. Техногенные образования из металлургических шлаков как объект комплексной переработки / Б. Л. Демин, Ю. В. Сорокин, А. И. Зимин // Сталь. – 2000. – № 11. – С. 99 –102.

4. Гудим, Ю. А. Эффективные способы утилизации отходов металлургического производства Урала / Ю. А. Гудим // Экология и промышленность России. – 2008. – С. 4-8.

5. Панишев, Н. В. Утилизация отходов металлургического производства черных металлов/ Н. В. Панишев, В. А. Бигеев, М. В. Потапова, И. В. Макарова, Т. О. Гаврилова. – Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова (Магнитогорск): 2018. – 69 с.

6. Новиков, В. К. Полимерная природа расплавленных шлаков: монография/ В. К. Новиков, В. Н. Невидимов - Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. – 62 с.

7. Михеенков, М. А. Шлаковые техногенные образования как материал для получения силикатных товарных продуктов и чугуна / М. А. Михеенков, О. Ю. Шешуков, Д. А. Лобанов // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2018. – Т.6. – №. 1. – С. 46–51.

8. Шешуков, О. Ю. Технологические особенности комплексной переработки шлаков сталеплавильной отрасли в товарные продукты/ О. Ю. Шешуков, М. А. Михеенков, И. В. Некрасов, Д. К. Егиазарьян,Д. А. Лобанов, Л. А. Овчинникова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. –2017. –Т. 1. – С. 87–90.

УДК 628.34

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ И КОАГУЛЯНТОВ НА ОЧИСТКУ МОЛОЧНЫХ СТОКОВ

Мороз Ю. С., Никулин А. В., Третьякова Н. А.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
e-mail: moroz_yulia99@mail.ru

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF VARIOUS FLOCCULANTS AND COAGULANTS ON THE PURIFICATION OF DAIRY EFFLUENTS

Moroz Y. S., Nikulin A. V., Tretyakova N. A.
Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin

В работе рассматривается очистка сточных вод молочного производства. Исследована очистка сточных вод методами коагуляции и флокуляции с использованием различных реагентов. Рекомендуется использование коагулянта БОПАК-А в сочетании с флокулянтом А-110 HMW.

Ключевые слова: молочное производство, методы очистки сточных вод, сточные воды, коагулянт, флокулянт

В настоящее время проблема загрязнения водных объектов является наиболее актуальной. Молочные производства характеризуются значительными объемами образующихся сточных вод, которые требуют очистки. Сбросы стоков таких производств без очистки опасны тем, что в них содержатся органические вещества, на окисление которых расходуется большое количество растворенного в воде водоема кислорода.

Целью данной работы является определение оптимальных условий очистки сточных вод молочного производства методами коагуляции и флокуляции.

В работе были использованы коагулянты: БОПАК-А, БОПАК-Е-3, БОПАК-Драйд-50, ALG, Ferrix-3, ПОХА-18%, CAP-1, CAP-2, CAP-3 и флокулянты: Superfloc A-100, Superfloc A-150 HMW, Superfloc C-498, Superfloc C-494, Superfloc C-498 HMW, Superfloc A-130, Superfloc A-110 HMW, Superfloc A-120, Superfloc A-150. Для проведения экспериментальных исследований использовались 5% растворы коагулянтов и 0,1% растворы флокулянтов.

Для исследования влияния коагулянтов и флокулянтов на эффективность очистки использовался модельный раствор сточной воды молочного предприятия, который готовился разбавлением 0,25 мл молока до объема 5 л.

Измерение мутности проводилось в соответствии с ГОСТ Р 57164-2016 методом турбидиметрии [1]. Для определения мутности был использован ГСО 7271-96 – стандартный образец мутности, который представляет собой водную суспензию порошкообразного формазина (мутность 4000 ЕМФ). Мутность модельного раствора сточной воды составила 11 340 ЕМФ.

Оптимальная доза коагулянта выбиралась исходя из соотношения минимальная доза коагулянта/наименьшее значение мутности. Оптимальной дозой называется наименьшая концентрация коагулянта, дающая наибольшее снижение мутности [2].

Результаты проведенных исследований представлены в таблицах 1 и 2, из которых видно, что применение коагулянтов БОПАК-Е-3 и БОПАК-А является эффективным, как с катионными флокулянтами, так и с анионными.

Таблица 1. Коагулянт БОПАК-А при работе с флокулянтами

Оптимальная доза коагулянта, мл/л	D	Мутность, ЕМФ	Степень очистки α,%
А-150 HMW			
1,0	0,186	40,4	99,64
С-498			
1,1	0,046	12,4	99,89
С-494			
1,3	0,047	12,6	99,89
С-498 HMW			
1,4	0,052	13,6	99,88
А-110 HMW			
1,0	0,147	32,6	99,71
А-120			
1,0	0,083	19,8	99,83
С-495			
0,9	0,013	5,8	99,95

Использование флокулянтов А-150 HMW, А-110 HMW, А-120 сокращает дозировку для коагулянта БОПАК-А до 1,0 мл/л, а флокулянт С-495 снижает дозировку до 0,9 мл/л. Данные флокулянты наиболее эффективно повышают качество очистки воды коагулянтом при работе с ними, по сравнению с другими флокулянтами.

Анализ таблицы 1 показывает, что коагулянт БОПАК-А обладает большей эффективностью при работе с флокулянтом С-495, чем с остальными флокулянтами (степень очистки составляет 99,9%).

Таблица 2. Коагулянт БОПАК-Е-3 при работе с флокулянтами

Оптимальная доза коагулянта, мл/л	D	Мутность, ЕМФ	Степень очистки α,%
А-150 HMW			
1,4	0,074	18	99,84
С-498			
1,3	0,087	20,6	99,82
С-494			
1,3	0,175	38,2	99,66
С-498 HMW			
1,5	0,136	30,4	99,73
А-110 HMW			
1,2	0,036	10,4	99,91
А-120			
1,2	0,207	144,6	98,72
С-495			
0,9	0,104	24	99,78

Сочетание коагулянта БОПАК-Е-3 с флокулянтами А-110 HMW, А-120 позволяет снизить дозировку коагулянта до 1,2 мл/л, а с флокулянтом С-495 – до 0,9 мл/л. Аналогичные результаты были получены и для сочетания коагулянта БОПАК-А. Анализ таблицы 2

показывает наилучшие результаты в сочетании с флокулянтом А-110 HMW, степень очистки составила 99,91%.

Важным фактором, обусловливающим выбор реагентов для очистки сточных вод, является их стоимость. Предприятия молочной промышленности характеризуются значительными объемами образующихся сточных вод, следовательно, и расход применяемых реагентов будет высоким. В таблице 3 приведены данные по стоимости реагентов, показавших наибольшую эффективность.

Таблица 3. Стоимость реагентов

№	Наименование реактивов	Единица измерения	Цена, руб./ед.
1	Коагулянт БОПАК-А	кг	30
2	Коагулянт БОПАК- Е- 3	кг	32
3	Флокулянт С-495	кг	400
4	Флокулянт А-150 HMW	кг	320
5	Флокулянт А-110 HMW	кг	320

Анализируя данные таблиц 1 и 2, учитывая расходы и стоимость реагентов, можно сделать вывод, что наиболее целесообразным представляется использование флокулянта А-110 HMW с коагулянтом БОПАК-А. Выбор данного флокулянта объясняется тем, что он, по сравнению с флокулянтом С-495, имеет более низкую стоимость при сопоставимых значениях эффективности очистки. Степень очистки при использовании флокулянта А-110 HMW с коагулянтом БОПАК-А составляет 99,71%. Незначительное снижение степени очистки не является существенным, т.к. традиционные схемы очистки молочных стоков предполагают, что после реагентной обработки сточная вода поступает на стадию биологической очистки.

В работе были проведены экспериментальные исследования условий очистки сточных вод молочной промышленности методами коагуляции и флокуляции с использованием ряда реагентов. В ходе лабораторных испытаний подобраны оптимальные дозы коагулянтов и флокулянтов. По результатам проведенных исследований, учитывая степень очистки и стоимость применяемых реагентов, рекомендуется использовать коагулянт БОПАК-А с дозировкой 1,0 мл/л с флокулянтом А-110 HMW, т.к. такое сочетание коагулянта с флокулянтом показывает степень очистки 99,71% и является наиболее экономичным.

Список литературы

1. Очистка стоков производств мороженого: проблемы и опыт решения. – «Молочная река». – 2009 г.– №1.– С. 22-23.

2. ГОСТ Р 57164-2016 Вода питьевая. Методы определения запаха, вкуса и мутности. – М.: Стандартинформ, 2016. – 13 с.

УДК 504.05

КОМПЛЕКСНЫЙ РАСЧЕТ ФУГИТИВНЫХ ВЫБРОСОВ С УЧЕТОМ НЕОРГАНИЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ВЫБРОСОВ

Никитина Д. А.[1], Фомина Е. Е[2].
[1,2] РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, г. Москва
e-mail: daria.nikitina@bp.com

INTEGRATED FUGITIVE EMISSIONS CALCULATION METHODOLGY CONSIDERING NON-STATIONARY SOURCES OF EMISSIONS

Nikitina D. A.[1], Fomina E. E [2]
[1,2] National University of Oil and Gas «Gubkin University», Moscow

Изучены существующие подходы к расчету фугитивных выбросов на объектах нефтегазового комплекса. Проведен обзор статистических данных по выбросам метана, обзор потенциальных источников фугитивных выбросов и сравнительный анализ зарубежной и российской методик расчета фугитивных выбросов. Проведен расчет фугитивных выбросов для объекта добычи газа на суше, показывающий разницу в количестве фугитивных выбросов через организованные и неорганизованные источники.

Ключевые слова: фугитивные выбросы, метан, парниковые газы, прямые выбросы, утечки, отказы, мониторинг

В начале XXI века стала очевидной угроза глобального изменения климата, вызванного антропогенной эмиссией парниковых газов (ПГ) [1]. Одной из составляющих прямых выбросов ПГ от операционной деятельности компаний являются фугитивные выбросы, которые представляют собой сброс и утечки газа в атмосферу без сжигания из-за колебаний технологического процесса и при возникновении аварийных ситуаций [2].

Точность и правильность ведения отчетности в области выбросов ПГ определяет прозрачность и эффективность принимаемых мер по декарбонизации. Однако на сегодняшний день тема расчета фугитивных выбросов малоизучена и неоднозначна в вопросе применимости к разным видам источников выбросов, тем самым представляя высокий научный интерес.

Метан считается вторым по значимости антропогенным парниковым газом после углекислого: его вклад в мировые выбросы парниковых газов оценивается в 15-20%. [3]. По данным Росгидромета и ФГБУ «ИГКЭ», динамику выбросов метана в России определяет нефтегазовая отрасль как основной его эмитент. С 2000 года выбросы метана от операций с нефтью и газом стабильно составляют около 40% от общего объема эмиссии метана в стране. Оценки выбросов метана могут сильно отличаться из-за различий в методологиях расчета коэффициентов эмиссии. Так, выбросы метана от нефтегазовой отрасли в России в 2018 году составили 6,9 млн т (при общих выбросах метана 17 млн т). 61% выбросов метана в российской нефтегазовой отрасли приходится на транспортировку и хранение газа, а 17% – на добычу нефти и газового конденсата (рис. 1) [4].

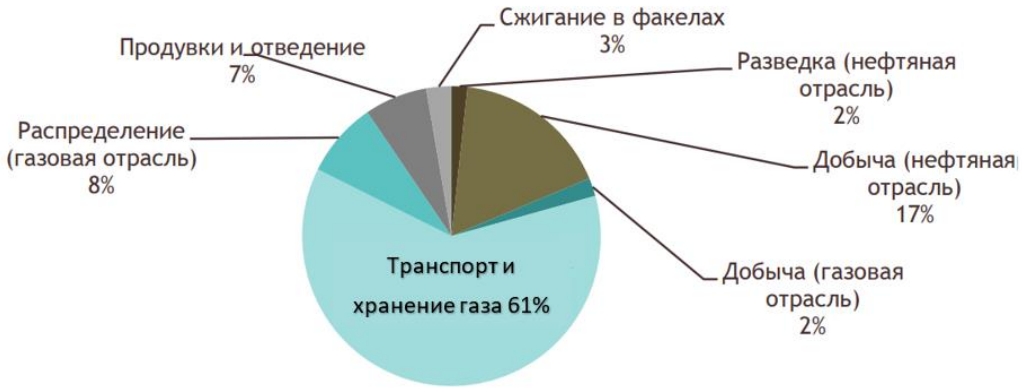


Рис. 1. Структура выбросов метана в нефтегазовой отрасли России, 2018 год,%

Выбросы объектов, являющихся источниками загрязнения окружающей среды, подразделяются на организованные и неорганизованные. К первой группе относятся фугитивные выбросы, осуществляемые через построенные газоотходы и трубы:

- продувка скважин, технологических трубопроводов, участков газопроводов, технологического оборудования;
- стравливание из технологического оборудования, из коммуникаций, участков газопроводов; вытеснение воздуха газом;
- выветривание (дегазация); пуски, остановки, изменение режимов работы газоперекачивающих агрегатов [5].

Неорганизованными выбросами считаются промышленные отходы, попадающие в атмосферу в виде направленных газовых потоков по причине поломки или разгерметизации оборудования (утечки через сварные швы, фланцевые соединения, клапаны и т. д.) [6].

Расчет фугитивных выбросов согласно приказу Минприроды России от 30.06.2015 № 300 выполняется на основании расхода газа (технологические потери) с учетом физико-химических свойств среды и, таким образом, учитывает только организованные выбросы [5].

Зарубежная методика расчета основывается на количестве установленной арматуры/оборудования (соединения, клапаны, открытые окончания трубопроводов, насосы), таким образом, учитывая только неорганизационные выбросы [7]. Проведем расчет фугитивных выбросов для типового объекта добычи газа на суше по обеим методикам и сравним результаты (табл. 1).

Таблица 1. Исходные данные

№	Параметр	Обозначение	Значение	Единицы измерения
1	Расход углеводородной смеси на технологические операции (объем отведения без сжигания) за год	$FC_{j,y}$	78.8	тыс.м^3
2	Содержание CH_4 углеводородной смеси	$W_{i,j,y}$	98.61	% об
3	Плотность CH_4	ρ_i	0.7170	кг/м^3
4	Количество соединений	N_{c1}	2000	-
5	Количество клапанов	N_{c2}	1000	-
6	Количество открытых окончаний трубопроводов	N_{c3}	50	-
7	Количество насосов	N_{c4}	4	-
8	Фактор поправки коэффициентов фугитивных выбросов на основании срока эксплуатации объекта	Ad_{age}	1.0	-

Проведя расчет фугитивных выбросов для типового объекта добычи газа на суше, имеющего 5 агрегатов с расходом газа (технологические потери) 78.8 тыс. $м^3$ каждый, организационные выбросы согласно [5] составили 280 тонн, а неорганизационные – 39 тонн. Таким образом, выполняя расчет выбросов по российской методологии, учитывающей только организационные выбросы, упускается порядка 14% выбросов, приходящихся на утечки из оборудования/арматуры при колебаниях технологического процесса.

Для достижения поставленных целей в области декарбонизации нефтегазовой отрасли необходимо для начала определить текущий масштаб проблемы. Для этого необходимо иметь инструменты для расчета и измерения (где применимо) выбросов парниковых газов.

Фугитивные выбросы являются наиболее сложными для расчета, т. к. весьма сложно оценить количество операций по выбросу несожженного газа в атмосферу, а также количество и объемы утечек. Несмотря на небольшую долю относительно всех прямых выбросов (по сравнению с сжиганием на факелах) [8], фугитивные выбросы являются источником выброса метана, который оказывает пагубное влияние на окружающую среду. Для отслеживания динамики и определения эффективности применяемых мер по снижению выбросов, при подсчете фугитивных выбросов необходимо учитывать как организованные, так и неорганизованные источники. Применение обоих подходов (по расходу газа и количеству установленных единиц оборудования) поможет достичь более точного расчета фугитивных выбросов, а значит и повысить качество и прозрачность отчетности в этой области.

Список литературы

1. Митрова Т., Хохлов А., Мельников Ю. и др. Глобальная климатическая угроза и экономика России: в поисках особого пути. – М.: Московская школа управления Сколково, 2020.

2. Декарбонизация нефтегазовой отрасли: международный опыт и приоритеты России. – М.: Московская школа управления Сколково, март 2021.

3. International Environmental Agency [Электронный ресурс] // https://eia-international.org/ (дата обращения 25.01.2022).

4. Национальный доклад о кадастре антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов, не регулируемых Монреальским протоколом»

5. Приказ Минприроды РФ от 30.06.2015 г. №300 «Об утверждении методологических указаний и руководства по количественному определению объема выбросов парниковых газов организациями, осуществляющими хозяйственную и иную деятельность в Российской Федерации».

6. https://ecolusspb.ru/articles/istochniki/ (дата обращения 25.01.2022).

7. EEMS-Atmospheric Emissions Calculations (Issue 1.810a) https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/136461/atmos-calcs.pdf (дата обращения 10.01.2022).

8. API GHG Compendium https://www.api.org/~/media/files/ehs/climate-change/2009_ghg_compendium.pdf (дата обращения 10.01.2022).

УДК 628.3:66.081

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ИОНОВ МЕДИ ЗОЛОЙ ОТХОДОВ ПОТРЕБЛЕНИЯ

Николаева Л. А., Аджигитова А. А.
ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»
e-mail: aigul-83@mail.ru

WASTEWATER TREATMENT OF INDUSTRIAL ENTERPRISES FROM COPPER IONS WITH CONSUMPTION WASTE ASH

Nikolaeva L. A., Adzhigitova A. A.
Kazan State Power Engineering University

Показана целесообразность использования отходов потребления растительного происхождения в качестве вторичного энергетического ресурса для котла-утилизатора марки ДКВр-10-13 с последующим применением золы для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (на примере меди). Определен химический состав золы. Построена изотерма адсорбции в статических и выходная кривая адсорбции в динамических условиях катионов меди из модельных растворов золой органических отходов. Предложен адсорбер для доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, произведен его расчет.

Ключевые слова: тяжелые металлы; органические отходы; отходы потребления; адсорбция

Некоторые виды хозяйственной деятельности человека привели к серьезному загрязнению окружающей среды. Например, пищевые отходы, в большом количестве размещаемые на несанкционированных свалках и полигонах, приводят к биологическому разложению, которое сопровождается выделением в окружающую среду токсичных веществ, в том числе парниковых газов [1].

Также одной из серьезных проблем является загрязнение сточных вод ионами тяжелых металлов. Эффективным способом очистки сточных вод от таких загрязнений является адсорбция. Высокая эффективность адсорбции связана с низкими расходами на эксплуатацию.

Некоторые исследования демонстрируют, что вещества, содержащиеся в растительных продуктах (фруктах, овощах, злаках, древесных опилках и др.) способны с достаточной эффективностью адсорбировать ионы тяжелых металлов [2-6]. Отходы растительного происхождения имеют пористую, рыхлую структуру и являются возобновляемым ресурсом для производства адсорбентов.

Целью исследования является применение пищевых отходов растительного происхождения в качестве вторичного энергетического ресурса для котла-утилизатора с последующим использованием золы для доочистки сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжелых металлов. Таким образом, можно решить сразу две проблемы: вторичное использование растительных отходов и очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Для исследования были взяты отходы компании ООО «ИнтерФрут», которая занимается доставкой продуктов питания на предприятия общепита. В процессе деятельности компании ежемесячно образуется около 25 тонн отходов органического происхождения – продукты, потерявшие товарный вид и потребительские качества (поврежденные микроорганизмами). Анализ состава отходов ООО «ИнтерФрут» показал, что основную массу отходов (92,5%) составляют зелень, овощи и фрукты. Такой материал называют органической биомассой.

Растительные отходы измельчались и высушивались на воздухе при температуре +25° С в течение двух недель, далее при температуре 105–110 °С до постоянной массы. Из 2 кг биомассы было получено 1,06 кг сухого материала. Эксперимент проводился с материалом, измельченным до фракции 0,01–0,9 мм.

Полученный материал использовали в качестве вторичного энергетического ресурса для котла-утилизатора ДКВр-10-13 Елабужской ТЭЦ, работающего на твердом топливе. Чтобы оценить способность к адсорбции полученной золы к катионам меди, проведены исследования на модельных растворах $CuSO_4 \times 5H_2O$ концентрацией 100 мг/дм^3 в статическом режиме. Построена изотерма адсорбции (рис. 1), которая относится к I типу по классификации Брунауэра, Демина и Теллера, соответствует изотерме Ленгмюра L-типа.

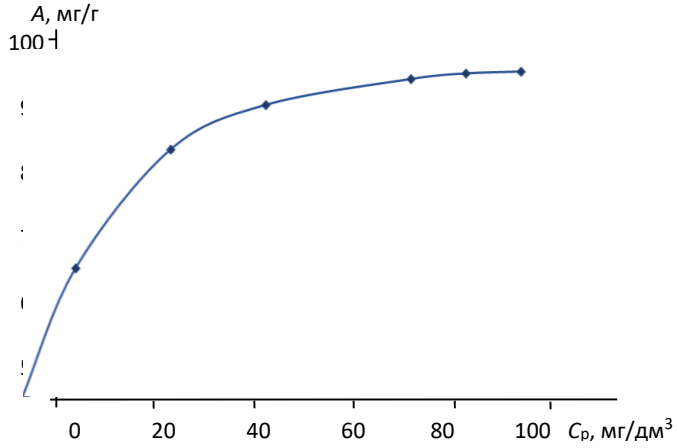


Рис. 1. Изотерма адсорбции ионов Cu^{2+} золой органических отходов
(А – кол-во адсорбированного вещества, мг/г; Ср – концентрация ионов меди в растворе после адсорбции, мг/дм^3)

Процесс адсорбции ионов меди в динамических условиях исследован на фракции золы размером 0,5–2,5 мм. Исследование осуществлялось на фильтровальной стеклянной колонке диаметром 25 мм. В модельном растворе концентрация ионов меди равна 50 мг/дм^3. Высота слоя загрузки – 20 см, масса – 58 г, скорость фильтрации – 3,3 м/ч. Проскок ионов меди фиксируется при концентрации 1 мг/дм^3. Такая концентрация соответствует ПДК меди в сбросе сточных вод в водные объекты рыбохозяйственного значения. На рис. 2 показана кривая адсорбции катионов меди золой органических отходов в динамических условиях.

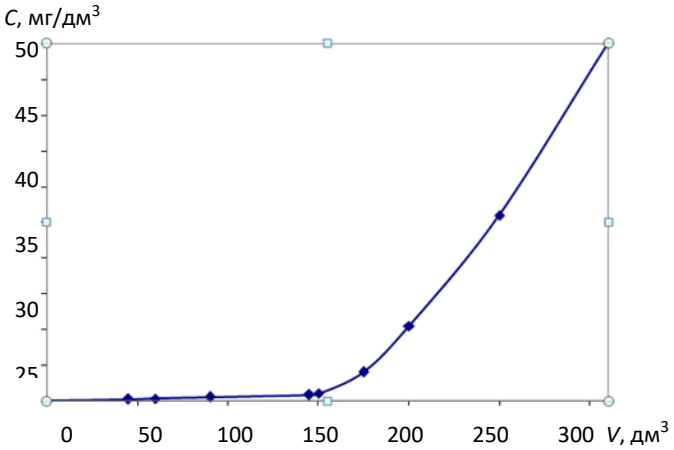


Рис. 2. Кривая адсорбции катионов меди золой органических отходов в динамических условиях (С – концентрация катионов меди в растворе после адсорбции, мг/дм^3, V – объем раствора, пропущенного через адсорбер, дм^3)

Золу, образованную после сжигания органических отходов, предлагается использовать в качестве сорбента для очистки сточных вод, образованных на гальваническом производстве. Для очистки сточных вод гальванического производства используют реагентные, биологические, электрохимические методы, которые не всегда позволяют снизить концентрацию тяжелых металлов до норм ПДС. Поэтому применение адсорбционных

технологий, основанных на использовании отходов производства в качестве сорбционных материалов на ступенях доочистки, является актуальным и перспективным направлением. Легкость и простота в использовании, невысокая стоимость, высокая степень очистки являются преимуществами при выборе адсорбции для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов в промышленных масштабах. В табл. 1 показана характеристика предлагаемого фильтра.

Таблица 1. Характеристики адсорбционного фильтра ФСУ 3,0–0,6 с загрузкой золы органических отходов в качестве сорбента

Параметры	Значение	Параметры	Значение
Насыпная плотность золы, кг/м^3	329	Перепад давления насыпного слоя, кПа Масса ЗОО для загрузки 1 фильтра, кг	2,99 5839,8
Удельная поверхность золы, м^2/м^3	44 475	Коэффициент диффузии, м^2/с Коэффициент массоотдачи, м/с Объемный коэффициент массоотдачи, с$^{-1}$	$6{,}25 \times 10^{-13}$ $2{,}2 \times 10^{-7}$ 0,01

Отходы, образующиеся после 4 месяцев работы компании ООО «ИнтерФрут», могут быть использованы для доочистки сточных вод гальванического производства в течение 2,5 лет.

В работе показана необходимость исследований органических отходов в качестве вторичного энергетического ресурса для котла-утилизатора с дальнейшим использованием полученной золы в качестве сорбционного материала при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов. Определены химический состав и технологические характеристики органической биомассы. Определен химический состав золы. Построены изотерма адсорбции в статических и выходная кривая адсорбции в динамических условиях катионов меди золой органических отходов. Изотерма адсорбции относится к I типу по классификации Брунауэра, Демина и Теллера, соответствует изотерме Ленгмюра L-типа. Доочистка сточных вод гальванического производства золой органических отходов приводит к снижению концентрации катионов меди до ПДК. Поэтому применение адсорбции, основанной на использовании золы органических отходов в качестве сорбционного материала, является актуальным и перспективным направлением. Применение адсорбционного метода очистки позволяет обеспечить высокую степень очистки сточной воды и возможность ее повторного использования для технологических нужд предприятия.

Список литературы

1. Фомина Е. В. Использование сельскохозяйственных отходов в качестве сорбента для удаления загрязнений // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнологи: Сборн. докл. Международн. науч.-техн. конфер. Алушта-Белгород, 01–05 июня 2020 г. – Алушта-Белгород: БГТУ им. В. Г. Шухова, 2020. – С. 220-224.

2. Изучение сорбции ионов тяжёлых металлов с использованием сорбента на основе дефеката свеклосахарного производства/ Л. П. Лосева, С. Н. Анучин, Т. К. Крупская [и др.]//Университет – территория опережающего развития: Сборн. научн. стат. Междунар. науч.-практич. конфер., посв. 80-летию ГрГУ им. Я. Купалы, Гродно, 19–20 февр. 2020 г. – Гродно: ГрГУ им. Я. Купалы, 2020. – С. 130-136.

3. Нумонов М. А. Изучение свойств адсорбента, полученного из местных фруктовых косточек и деревьев / М.А. Нумонов, Ж.Х. Курбанов// Universum: технические науки. – 2019. – № 12-3(69). – С. 15-17.

4. Свергузова С. В. Растительные материалы как сырье для производства сорбентов / С. В. Свергузова, В. А. Белый// Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды:

фундаментальные и прикладные исследования: Всерос. науч. конфер., Белгород, 14–18 окт. 2019 г. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2019. – С. 119-125.

5. Теоретические и экспериментальные исследования тепло- и массообмена при термохимической переработке органических отходов в активированный уголь / Н. Ф. Тимербаев, Р. Г. Сафин, Д. Ф. Зиатдинова, А. Р. Хабибуллина// Вестник Казанского государственного энергетического университета. – 2019. – Т. 11. – № 4(44). – С. 76-86.

6. Сорбционные свойства углеродного адсорбента на основе стеблей кукурузы / И. С. Еремин, Е. А. Зайцева, А. С. Россолова, К. Е. Воронина // Проблемы и перспективы устойчивого развития агропромышленного комплекса: Материалы II Всерос. науч.-практ. конфер. с междун. участ., п. Молодежный, 05–06 нояб. 2020 г. – п. Молодежный: Иркутский гос. аграрный унив. им. А.А. Ежевского, 2020. – С. 254-261.

УДК 628.3

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЦЕХА С ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМОЙ ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Никулин А. В., Мороз Ю. С., Третьякова Н. А.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
e-mail: dr.vel145676@mail.ru

TECHNOLOGIES OF WASTEWATER TREATMENT OF ELECTROPLATING SHOP WITH CLOSED WATER SUPPLY SYSTEM

Nikulin A. V., Moroz Y. S., Tretyakova N. A.
Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin

В работе представлены результаты расчетов состава сточных вод гальванического цеха, состоящего из нескольких линий, предложена технологическая схема очистки сточных вод рассматриваемого цеха с последующим возвратом очищенной воды в производство, приведено технико-экономическое обоснование выбранной схемы.

Ключевые слова: гальваническое производство, сточные воды, очистка сточных вод, электрофлотация, обратный осмос, вакуум-выпарная установка

Целью данной работы является разработка схемы очистки сточных вод гальванического цеха с замкнутой системой водоснабжения для минимизации нагрузки на окружающую среду. В качестве объекта исследования рассмотрен цех, включающий несколько гальванических линий с суммарной годовой программой 235 000 м^2 покрытия/год.

Наиболее дешевым и распространенным методом очистки гальванических стоков является реагентный метод, однако его основными недостатками являются недостаточная степень очистки и образование большого количества гальванического шлама, требующего специализированной утилизации.

Метод электрокоагуляции хоть и является достаточно неплохим выбором, однако серьезно уступает методу электрофлотации по стоимости и эффективности.

В работе рассмотрен гальванический цех, включающий линии декоративного цинкования, линии фосфатирования стальных деталей, линии никелирования, линии меднения и химического оксидирования медного покрытия, линии нанесения покрытия олово-висмут и линии электрохимического полирования нержавеющей стали. Предлагается схема очистки, изображенная на рис. 1, в которой производится разделение потока сточных вод на кисло-щелочной и хромсодержащий сток.

Кисло-щелочные стоки в общем потоке попадают в сборник, далее с помощью электрокорректора 2 из емкости 4 происходит корректировка pH поступающих сточных вод. Затем сточные воды очищаются от ионов цинка, никеля, меди, олова, жиров, масел и ПАВ на двухступенчатой электрофлотационной установке 3 с использованием безреагентного электрохимического модуля (1-я ступень) и модуля глубокой доочистки (2-я ступень). Остаточная концентрация ионов тяжелых металлов составляет менее 0,01 мг/л.

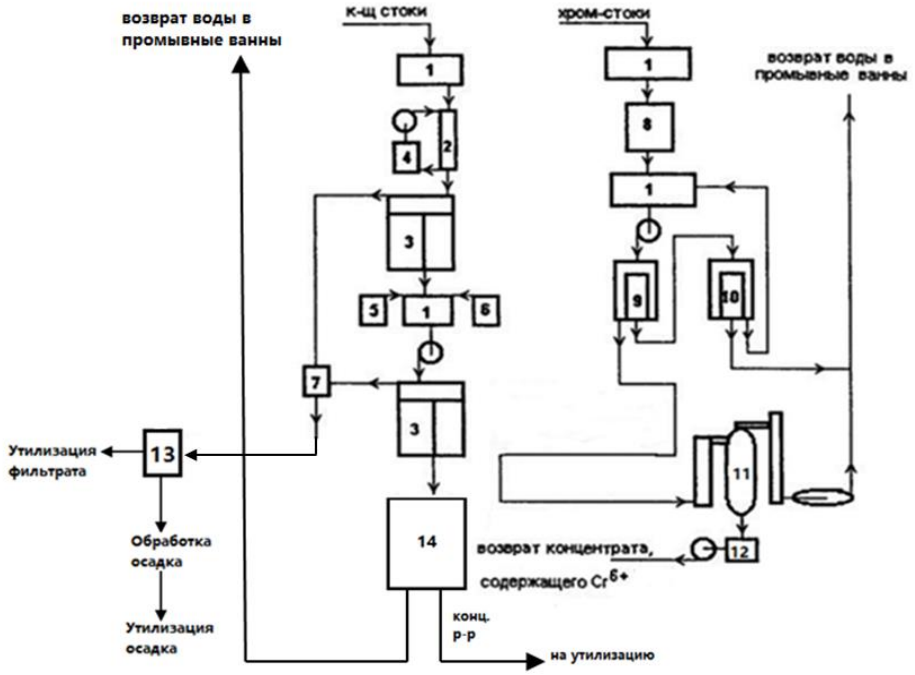


Рис. 1. Технологическая схема очистки сточных вод гальванического цеха:
1 – сборник, *2* – электрокорректор pH, *3* – электрофлотатор, *4* – накопитель кислого раствора, *5* – емкость с фосфатом, *6* – емкость с полиакриламидом, *7* – накопитель фотошлама, *8* – механический фильтр, 9 – 1-я ступень обратноосмотической установки, *10* – 2-я ступень обратноосмотической установки, *11* – вакуум-выпарная установка, *12* – сборник концентрата; *13* – фильтр-пресс; *14* –обратноосмотическая установка

На первой ступени происходит осаждение ионов металлов в виде соответствующих гидроксидов, на второй ступени – в виде соответствующих нерастворимых фосфатов. После очистки на 1 ступени в сточную воду из емкости 5 с помощью дозатора дозируются фосфаты, из емкости 6 – флокулянт полиакриламид. После этого вода поступает в обратноосмотическую установку 14, где происходит снижение солесодержания до 95–98%. Очищенная таким образом вода затем возвращается на операции промывки и может быть использована повторно.

Флотошлам направляется на обезвоживание на фильтр-прессе 13, затем происходит обработка – осадка, например, сульфатом железа, и дальнейшая утилизация отходов. Фильтрат также направляется на утилизацию.

Образующийся в результате работы обратноосмотической установки концентрированный раствор солей предлагается отправлять на утилизацию, поскольку особой ценности он не представляет.

Хромсодержащие сточные воды сначала проходят предварительную очистку на механическом фильтре 8, далее концентрируются на двухступенчатой обратноосмотической установке 9 и 10. Затем 96% сточной воды возвращается на промывочные операции, а концентрат поступает в вакуум-выпарную установку 11, где упаривается.

После чего конденсат возвращается в промывные ванны, а концентрат накапливается в сборнике 12 и затем возвращается в гальванические ванны для корректировки электролита в ванне хроматирования и электрохимического полирования деталей из нержавеющей стали.

Оценка степени эффективности предлагаемой схемы очистки произведена в соответствии с методикой [1], результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Конечная концентрация ЗВ в сточных водах после очистки

Наименование компонента	C_0, мг/л	$C_к$, мг/л	α,%	Критерии качества воды, содержание ЗВ до мг/л	
Кисло-щелочные стоки Q = 2500 л/ч					
Сульфаты SO_4^{2-}	371,97	5,95	98,0	50	0,5
Нитраты NO_3^-	67,57	1,08	98,0	35	0,02
Хлориды Cl^-	615,40	14,76	97,0	15	0,2
Фосфаты PO_4^{3-} (по фосфору)	60,91	0,06	99,9	3,5	1,0
Na^+	516,23	10,32	98,0	не норм.	не норм.
Bi^{3+}	0,42	0,0004	99,9	не норм.	не норм.
H_3BO_3	54,08	1,08	98,0	не норм.	не норм.
Синтамид - 5	26,04	0,03	99,9	не норм.	не норм.
$1,4-$ бутандиол	0,20	0,02	99,0	не норм.	не норм.
$K_2S_2O_8$	16,79	0,33	98,0	не норм.	не норм.
Препарат $ОС-20$	1,45	0,01	99,9	1,0	-
Zn^{2+}	73,57	менее 0,001	99,9	1,5	0,2
Ni^{2+}	99,86	менее 0,001	99,9	1,0	-
Cu^{2+}	61,89	менее 0,001	99,9	0,3	0,02
Sn^{2+}	23,94	менее 0,001	99,9	не норм.	не норм.
Хромсодержащие стоки Q = 400 л/ч					
Сульфаты SO_4^{2-}	3613,23	менее 0,001	99,9	50	0,5
Фосфаты PO_4^{3-}	20788,9	менее 0,001	99,9	3,5	1,0
Cr^{+6}	1915,01	менее 0,001	99,9	0,5	-

Проведенные расчеты показывают, что очищенная таким образом вода имеет 2-ю категорию качества, что представляет собой довольно высокую категорию качества и может быть использована для приготовления раствора электролитов и в промывочных операциях. Результаты расчета основных технико-экономических показателей проекта представлены в таблице 2.

Таблица 2. Технико-экономические показатели проекта

Наименование показателей	Ед. изм.	Проектный вариант
1 Объем производства за год	тыс. $м^2$	235
2 Дополнительные капитальные вложения	млн.руб.	3,779
3 Условно-годовая экономия	млн.руб.	3,00
4 Прирост чистой прибыли	млн.руб.	2,400
5 Рентабельность инвестиций	руб./руб.	0,64
6 Срок окупаемости дополнительных капитальных вложений	лет	1,40

Как видно из таблицы 2, срок окупаемости инвестиций проекта составит 1,4 года, что является приемлемым для предприятия. При этом будет значительно снижена нагрузка на окружающую среду. Окупаемость обеспечивается за счет возврата дорогого хромового электролита.

Таким образом, предлагаемая технологическая схема позволяет не только очистить сточные воды рассматриваемого гальванического цеха до санитарно-гигиенических нормативов, но и полностью исключить сброс сточных вод в водоем. Благодаря многоступенчатой глубокой очистке возвращаемая вода может быть использована для приготовления электролитов и промывки.

Список литературы

1. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство /Под редакцией проф. В. Н. Кудрявцева. – М.: Производственно-издательское предприятие «Глобус», 1998. – 302 с.

УДК 661.183.2

КО-ПИРОЛИЗ КАК МЕТОД ПРОИЗВОДСТВА УЛУЧШЕННЫХ АДСОРБЕНТОВ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Нистратов А. В.[1], Мирзалиева Е. М.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*

e-mail: nistratov.a.v@muctr.ru

CO-PYROLYSIS AS METHOD FOR PRODUCTION OF ADVANCED ADSORBENTS FROM WOOD AND POLYMER WASTES

Nistratov A. V.[1], Mirzalieva E. M.[1]
[1]*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia*

В работе рассмотрены закономерности формирования пористой структуры адсорбентов, получаемых низкотемпературным ко-пиролизом берёзовых опилок и полипропиленовых отходов и показано их преимущество относительно древесных карбонизатов.

Ключевые слова: древесные отходы, полимерные отходы, ко-пиролиз, адсорбенты

Адсорбенты активно используются в природоохранных технологиях, в частности, на конечной стадии очищения воды для удаления растворенных веществ, при этом активные угли наиболее востребованы [1] благодаря своей эффективности и широкому спектру действия. Однако марки, такие как БАУ, АГ-3, ОУ-А, ДАК, изготовленные из первичного сырья, сравнительно дороги и дефицитны [2], а импортные – тем более. В этой связи особую значимость приобретают разработки недорогих углеродных адсорбентов на базе вторичного сырья, а именно различных по происхождению органических отходов и их смесей [3, 4]. Ключевой стадией их переработки является пиролиз, а интересной особенностью является «синергетический» эффект при совместном пиролизе – улучшение выходов или свойств твёрдого или парогазовых продуктов.

Касательно производства адсорбентов основными показателями их качества являются параметры пористой структуры и активность по тестовым веществам. Выявление их зависимостей от температуры пиролиза как ключевой стадии переработки, позволяющее обосновать его температурный режим, составляет цель данной работы.

Источниками сырья для лабораторного изготовления изучаемых адсорбентов служили распространённые виды древесины: высушенные берёзовые (БО) и сосновые (СО) опилки размером 3–5 мм и пластиковые отходы – фрагменты посуды из полипропилена до 1 см (маркировка «PP» или «ПП»), выбранные на основании данных [4]. Ко-пиролиз этих материалов проводили в закрытых тиглях в муфельной печи со скоростью нагрева 5 °С/мин

до конечной температуре 370–500 °С с её фиксацией в течение получаса (вид и характеристика продукта представлены на рис. 1 и в табл. 1).



Рис. 1. Изображение карбонизатов, полученных из отходов при 500 ^{0}C

Таблица 1. Технические характеристики карбонизата из берёзовых опилок и полипропилена

Адсорбент	Размер частиц, мм	Насыпная плотность, г/см^3	Прочность при истирании,%	Зольность,%	Выход от сырья,%
Карбонизат БО	3–5	0,05	72	0,48	38
Карбонизат БО + ПП	3–5	0,16	69	0,24	64

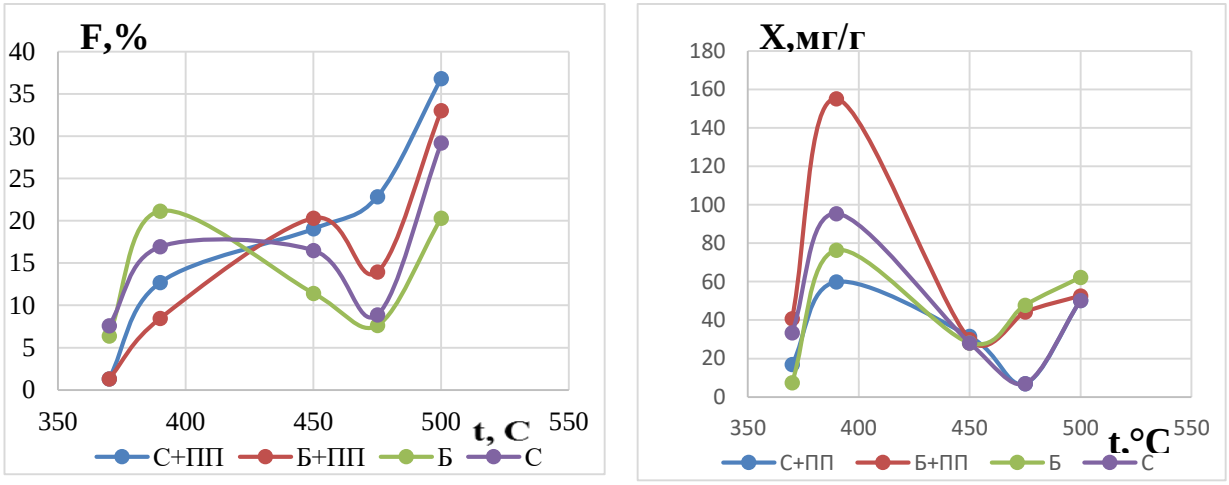
Для определения объёмов сорбирующих пор V_S по воде, бензолу, тетрахлорметану образцов использован эксикаторный метод. Навеску образца помещали в заранее взвешенный бюкс, который ставили в эксикатор с притёртой крышкой, наполненный насыщенным паром бензола, на 7 суток. Затем бюкс с образцом извлекали из эксикатора и взвешивали. Объем сорбирующих пор по бензолу V_{SC6H6} (см^3/г) определяли по формуле: $V_{C6H6} = (G – G_0) / (G_0 \cdot \rho_{C6H6})$, где: G_0 – масса адсорбента, г; G – масса адсорбента после контакта с бензолом, г; ρ_{C6H6} – плотность бензола при 20 °С (аналогичный расчёт проводят для H_2O и CCl_4). Активность адсорбентов по йоду (%) определяли по ГОСТ 6217-74, по метиленовому голубому (мг/г) – по ГОСТ 4453-74.

Таблица 2. Экспериментальные значения объемов сорбирующих пор карбонизатов (см^3/г) смеси отходов при разных температурах пиролиза

	Температура, ^{0}C					
Адсорбтив	Карбонизат	370	390	450	475	500
Вода	СО / БО					0,10 / 0,23
	СО + ПП	0,02	0,03	0,09	0,05	0,05
	БО + ПП	0,02	0,04	0,08	0,07	0,06
Бензол	СО / БО					0,13 / 0,14
	СО + ПП	0,36	0,54	0,11	0,18	0,84
	БО + ПП	-	0,68	0,11	0,26	0,81
Тетрахлор-метан	СО / БО					0,11 / 0,13
	СО + ПП	0,69	1,26	0,06	0,40	1,82
	БО + ПП	0,45	1,30	0,05	0,54	1,18

Основные результаты исследований свойств карбонизатов представлены в табл. 2 и на рис. 2. Сложный характер изменения объёмов пор разных размеров с температурой обусловлен, вероятно, конкурирующими процессами их формирования и закупоривания при разложении компонентов сырья.

Следует обратить внимание на сверхвысокие показатели объёмов пор карбонизатов по C_6H_6 и CCl_4 при 390 и 500 °С на фоне низких значений по воде. Они свидетельствуют о высокой поглотительной способности и селективности к данным веществам, однако структура адсорбентов нестабильна, на что указывает выделение жидкости после контакта с парами растворителей в эксикаторах (рис. 1).



а *б*

Рис. 2. Температурные зависимости активности по йоду (*а*) и метиленовому голубому (*б*) карбонизатов, полученных из отходов при разных температурах пиролиза

Поглотительная способность образцов на основе СО/БО по йоду, обусловленная микропорами, максимальна (37/33%) при 500 °С, по МГ, отражающая мезопоры (60/155 мг/г) – при 390 °С. По последнему показателю данные адсорбенты превосходят описанные в [3]: 3,6–22,2 мг/г, хотя и уступают уровню осветляющих активных углей 200-225 мг/г.

Сравнительный анализ этих зависимостей позволяет сделать следующие выводы. Совместный пиролиз древесины и полимера приводит к образованию карбонизатов, как правило, с повышенной активностью по парам органических веществ по сравнению только с древесиной. Адсорбент, полученный ко-пиролизом при 390 °С, обладает развитой мезопористой, а при 500 °С – микропористой структурой, причём оба – преимущественно гидрофобные материалы.

Таким образом, рассматриваемый метод даёт возможность одностадийного производства из органических отходов адсорбентов с регулируемой пористой структурой, улучшенной относительно таковых из древесины и ориентированных на очистку газовых выбросов и сточных вод от органических веществ.

Список литературы

1. Самонин В. В., Подвязников М. Л., Спиридонова Е. А. Сорбционные технологии защиты человека, техники и окружающей среды. – СПб: Наука, 2021 – 531 с.

2. Анализ рынка активированного угля в России в 2016–2020 гг, оценка влияния коронавируса и прогноз на 2021–2025 гг. (раздел «Новости рынка») Режим доступа: https://businesstat.ru/catalog/id8414/?yclid=16377172207121465343 (дата обращения: 10.03.2022).

3. Bernardo M., Lapa N., Gonçalves M. et al. Physico-chemical properties of chars obtained in the co-pyrolysis of waste mixtures. Journal of Hazardous Materials. V. 219–220. 2012. P. 196-202.

4. Нистратов А. В., Клушин В. Н. Разработка основ технологии активных углей на основе отходов полимеров и растительного сырья. Proceedings of XVI International Scientific Conference «Machines. Technologies. Materials 2019». Borovets, Bulgaria. 13-16.03.2019. V.1, P. 115-119.

УДК 504.054 + 544.7

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Подкопаева О. А., Колмыкова Д. А., Лысенко А. В.
ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (г. Курск)
e-mail: ginger313@mail.ru

ON THE POSSIBILITY OF USING MAN-MADE WASTE TO REMOVE COPPER (II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Podkopaeva O.A., Kolmykova D.A., Lysenko A.V.
The Southwest State University (Kursk)

Данный материал посвящен сорбционной очистке вод гальванических производств от ионов меди (II). В качестве метода очистки предложено осаждение такими техногенными отходами: дефекат, отвальные хвосты и древесные опилки. Также в качестве сравнения сорбционной способности используются традиционные сорбенты: активированный уголь АГ-3 и цеолит СаА.

Ключевые слова: гальваническое производство, сорбент, ионы меди (II), дефекат, древесные опилки, отвальные хвосты

Из числа многих видов загрязнения окружающей среды химическое загрязнение природных вод имеет существенную значимость. Опасными источниками загрязнения окружающей среды являются гальванические производства. Экологическая проблема данной отрасли привлекает к себе широкое внимание из-за сброса сточных вод, в которых аккумулируются самые вредные вещества – ионы тяжелых металлов. В связи с этим поднимается вопрос создания и реализации экологически безопасных, безотходных технологических процессов. Одним из действенных методов извлечения ионов тяжелых металлов из сточной воды гальванического производства считается сорбционный метод [1-2].

Целью данной работы является оценка эффективности различных адсорбентов при очистке вод от ионов меди (II).

Медь используется в различных процессах меднения, также сточные воды, содержащие данный металл, образуются в процессах электрополирования меди.

В качестве сорбционного материала для удаления из воды ионов меди (II) использовали: дефекат (АО «Сахарный комбинат «Льговский»); отвальные хвосты (АО «Михайловский ГОК им. А. В. Варичева»); древесные опилки; активированный уголь АГ-3 и цеолит СаА.

В процессе свеклосахарного производства образуются различные побочные продукты. Одним из таких является дефекационная грязь, образующаяся на стадии очистки диффузионного сока. В основном дефекат состоит из извести и органических веществ. [3].

Отходы горно-обогатительного комплекса – отвальные хвосты, образуются в процессе обогащения и являются более «бедными» рудами из-за незначительного количества ценных компонентов, извлечение которых затруднено и невыгодно. Михайловский ГОК в Курской области ведет разработку железорудного месторождения, в процессе добычи и переработки железных руд образуется большое количество твердых отходов, большая часть которых не используется и складируется [4].

Использование такого дешевого материала как древесные опилки (отходы деревоперерабатывающей промышленности) в качестве сорбента выгодно не только экономически, но и экологически.

Активированный уголь и синтетические цеолиты обладают высокой сорбционной способностью и уже давно зарекомендовали себя как эффективные сорбенты. Цеолит СаА адсорбирует углеводороды и спирты только нормального строения, в связи с чем широко используется в процессах разделения многокомпонентных органических веществ на молекулярно-

ситовой основе. Среди цеолитов общего назначения тип CaA отличается повышенной стойкостью в слабокислой среде и поэтому его используют в процессах сероочистки и декарбонизации газов.

Для очистки растворов использовали одноступенчатый статический метод. Определение оптимальных условий извлечения исследуется влиянием массы сорбентов на эффективность очистки модельных растворов от ионов меди (II). Масса навесок меняется от 0,2 до 1,5 г, объём модельного раствора составляет 0,02 дм^3, исходная концентрации ионов меди (II) C_0=100 мг/дм^3, время перемешивания – 30 минут. Пробы отфильтровывались, в фильтрате определялась остаточная концентрация ионов меди (II) фотометрическим методом в виде аммиаката при длине волны λ=630 нм и ε=1,0·10^2.

Эффективность извлечения (S,%) ионов меди (II) определяли по формуле [5]:

$$S = \left(\frac{C_0 - C_{ост}}{C_0}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C_0 и $C_{ост}$ – исходная и остаточная концентрации ионов меди (II) соответственно, мг/дм^3.

Полученные экспериментальные данные при изучении влияния массы сорбентов на эффективность очистки сточных от ионов меди (II) представлены в таблице 1.

Согласно полученным данным, установлено, что 100%-ная эффективность извлечения ионов меди (II) из водных растворов наступает при сорбции дефекатом с массой навески 0,2 г. При этом очистка сточных вод от ионов меди (II) с помощью дефеката (с содержанием CaO до 90%) является сложным процессом и сочетает сорбцию и осаждение. Осаждение ионов меди (II) осуществляется по следующей схеме:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2\downarrow \quad (2)$$

$$CuSO_4 + CaO + H_2O \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + CaSO_4 \quad (3)$$

В результате осаждения, гидроокиси связываются в коллоидные взвеси, которые считаются хорошо фильтрующимся осадком.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что ни одна масса навески отвальных хвостов и древесных опилок не достигла 100% эффективности очистки сточных вод, они обладают наименьшими сорбционными свойствами по отношению к ионам меди (II).

Полная очистка сточных вод от ионов меди (II) активированным углем достигается при увеличении массы сорбента до 0,5 г, а цеолитом – до 1,5 г.

Таблица 1. Влияние массы сорбентов на эффективность извлечения ионов меди (II) из сточных вод гальванических производств различными сорбентами

Сорбент	m, г	A	Сост, мг/л	S,%
Дефекат	0,2	0,003	3,75	96,25
	0,5	0	0	100
	1,0	0	0	100
	1,5	0	0	100
Отвальные хвосты	0,2	0,012	17,14	82,86
	0,5	0,011	15,71	84,29
	1,0	0,010	14,28	85,72
	1,5	0,009	12,85	87,15
Древесные опилки	0,2	0,021	30	70
	0,5	0,020	28,57	71,43
	1,0	0,019	27,14	72,86
	1,5	0,013	18,57	81,43
Активированный уголь	0,2	0,003	3,75	96,25
	0,5	0	0	100
	1,0	0	0	100
	1,5	0	0	100
Цеолит CaA	0,2	0,009	11,25	88,75
	0,5	0,006	7,5	92,5
	1,0	0,002	2,5	97,5
	1,5	0	0	100

Проведенные исследования показали, что наиболее эффективными адсорбентами для очистки вод от ионов меди (II) являются дефекат, активированный уголь и цеолит.

Таким образом, применение техногенных отходов в качестве сорбентов для очистки сточных вод приемлемо с экономической и экологической точки зрения.

Список литературы

1. Будыкина Т. А., Мальцева В. С., Сазонова А. В. Использование природного сорбента «Аквамаг» для очистки сточных вод // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования: международная научно-практическая конференция. Курск, 2009. – С. 90-92.

2. Фролова Н. В., Пыхова О. О., Сазонова А. В., Мальцева В. С., Бурыкина О. В. Исследование сорбционной способности карбонатных минералов Курской области на примере сорбции ионов меди // Молодежь и XXI век – 2012: IV Международная молодежная научная конференция. Курск, 2012. – С. 231–233.

3. Солуковцева Т. В., Лысенко А. В. Разработка способа очистки сточных вод от ионов меди (II) отходами свеклосахарного производства // Юность и знания - гарантия успеха – 2017: 4-я Международная молодежная научная конференция. Курск, 2017. – С. 68–71.

4. Сазонова А. В., Лямцев С. Е. Перспективы использования природных сорбентов для очистки сточных вод от техногенных загрязнений // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2015. – № 3 (16).– С. 80–85.

5. Лысенко А. В., Колмыкова Д. А., Подковаева О. А. Перспективы сорбционной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов отходами производств // Актуальные проблемы экологии и охраны труда: XIII Международная научно-практическая конференция. Курск, 2021. – С. 148-152.

УДК 502

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ С ОТХОДАМИ В ВОЛГОГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

Свитачев А. А., Степанова Н. Е.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный аграрный университет»
nat_stepanowa@mail.ru

ENVIRONMENTAL SAFETY IN SOLVING THE PROBLEM OF WASTE MANAGEMENT IN THE VOLGOGRAD REGION

Svitachev A. A., Stepanova N. E.
Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Volgograd State Agricultural University»

В работе предлагается научный подход в решении проблемы с расположением полигонов для размещения коммунальных отходов в крупных города России. Рассмотрены действующие полигоны на территории Волгоградского региона, их шесть. Представлен математический метод теории графов для расчета рационального размещения полигонов отходов в Волгоградской области.

Ключевые слова: полигон, отходы, теория графов, регион, размещение, экология

Для Волгоградской области, как и для большинства регионов нашей большой страны, актуальной проблемой является обращение с отходами. Эксперты установили, что в регионе накоплено огромное количество отходов, количество которых исчисляется миллионами тонн. До конца невозможно определить, какие площади занимают полигоны для размещения отходов и несанкционированные свалки.

В последние годы в нашем регионе постоянно совершенствуется система обращения с отходами. В период с 2017 по 2021 год у регионального оператора возникали проблемы с перемещением отходов с муниципальных районов области на действующие полигоны, с общей производительностью 966 тысяч тонн в год.

Основной целью выполнения работы является анализ существующего положения обращения с отходами производства и потребления в Волгоградском регионе и предложение по улучшению данной ситуации.

При проведении анализа и обработки количества образовавшихся отходов на территории Волгоградской области выявлено, что места складирования (полигоны) в большинстве своем исчерпали свой ресурс. Региональная система обращения с отходами не обеспечивает эффективного проведения мероприятий по снижению антропогенной нагрузки на окружающую среду. В регионе нет на сегодняшний день технологической схемы вовлечения отходов в хозяйственный оборот. Совершенствование системы обращения с отходами на территории области является актуальной проблемой, решение которой необходимо в целях защиты окружающей среды и здоровья населения. Руководящим органам необходимо задуматься над выделением средств для переработки отходов, чтобы снизить нагрузку на занимаемые отходами территории [1, 2].

Проблемой большинства крупных городов является большое количество стихийных свалок, и как следствие, наличие мусора на жилых территориях. На рис. 1 показана карта распределения ТКО на территории Волгоградской области. Здесь эксплуатируется 6 объектов, обрабатывающих ТКО, и 30 объектов, обрабатывающих отходы, не относящиеся к ТКО [3, 4, 5].

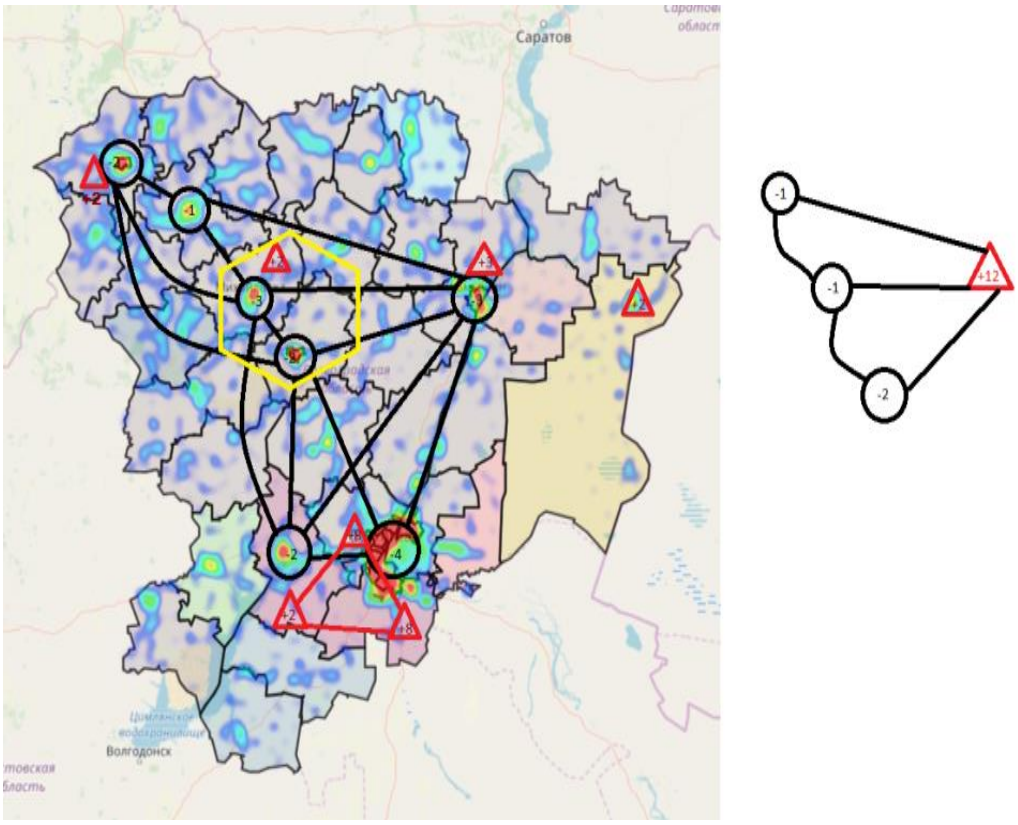


Рис. 1. Карта распределения ТКО на территории Волгоградской области

Теория графов нашла широкое применение в различных сферах человеческой деятельности, будь то поисковая сеть или дорожная карта, везде используются алгоритмы и методы данного раздела математики. Применение теории графов в экологии, возможно, для кого-то покажется странной идей, но мы лишь хотим показать несколько вариаций использования данного инструмента.

Рассмотрим сеть из полигонов ТКО, на рисунке граф полигонов имеет 6 вершин, ребер в нем Cn/2, где n – количество вершин, но учитывая тот факт, что вы не повезёте отходы из Урюпинска в Волжский, ввиду фактора расстояния, количество ребер сократится. Это первое правило работы алгоритма анализа сети [6]. Второе правило – на карте также строим граф наибольших участков накопления отходов ТКО. Как правило, это крупные города, где активно идёт строительство. На ТКО ограничения по территориальному признаку не накладываются, поскольку любой человек или компания может арендовать участок под строительство или другие нужды, что приведёт к образованию отходов, граф движения отходов ТКО будет полным. Вес ребра графа переработки ТКО определяется относительно наименьшего показателя переработки среди полигонов, и для Волгоградской области это 50 тысяч тонн в год. Примем этот показатель за +1 к весу ребра, соответственно, если предприятие перерабатывает 100 тысяч тонн в год, то +2. Теперь подсчитаем степень каждого предприятия. За каждое ребро с другим предприятием к весу прибавим 0,5 балла. Чем больше количество связей между полигонами, тем проще будет распределить отходы в случае внештатной ситуации на одном из полигонов, например, в случае пожара. Для расчёта веса вершины графа мусора необходимо выделить минимальное значение его концентрации. На рис. 1 минимальная концентрация отходов достигается в Новоаннинском районе и составляет 95202 тонны. Данное значение примем за -1 к ребру графа отходов. После нахождения веса ребер графа отходов видно, что некоторые вершины графа полигонов уравновешивают вершины графа отходов и обращаются в ноль, такие вершины учитывать не нужно, ведь они образуют замкнутый цикл. Далее строим граф из оставшихся вершин, вершины графа полигонов, которые находятся рядом, объединяем в клики, суммируя их вес. Теперь осталось проверить, можно ли, стартуя из вершины (полигона), обойти все вершины графа отходов, приведя совместный вес вершин к нулю. В нашем случае это сделать нельзя, что говорит о слабой эффективности системы обработки ТКО в Волгоградской области.

В работе мы провели анализ системы обращения с отходами на территории Волгоградского региона и выявили неэффективную систему размещения полигонов ТКО по отношению к населенным пунктам. Нами предлагается система размещения полигонов, рассчитанная с использованием теории графов.

Список литературы

1. Ильиных Г. В., Коротаев В. Н., Слюсарь Н. Н. Современные методические подходы к анализу морфологического состава твердых бытовых отходов с целью оценки их ресурсного потенциала // Экология и промышленность России. – 2012. – № 7. – С. 40–45.

2. Липатова Т. Н. Организация и совершенствование системы переработки твердых бытовых отходов населением крупного города как направление политики энергоресурсосбережения // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17. – Вып. 8. – С. 201–206.

3. Шубов Л. Я., Ставронский М. Е., Шехирев Д. В. Технологии отходов (Технологические процессы в сервисе): учебник / Моск. гос. ун-т сервиса. М. – 2006.- 411 с.

4. Аудит эффективности реализации муниципальных целевых программ // Контрольно-счетная палата Волгограда. – Электрон. текстовые дан. – Режим доступа: http://www.kspvolg.ru/Services/ analitaspx?artmod (дата обращения: 16.03.2018).

5. Волгоградская область в цифрах: Стат. сб. – Волгоград: Волгоградстат, 2017. – С. 128.

6. Волынкина А. П. Анализ состояния и проблем переработки техногенных отходов в России // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – №2 (20). – 2017. – С. 43-49.

УДК 502/504

ПОРУБОЧНЫЕ ОСТАТКИ КАК ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО

Сидорова А. А.
Сыктывкарский лесной институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова»
Российская федерация, Республика Коми, г. Сыктывкар
E-mail: sidnas2908@gmail.com

WOOD SCRAP AS ENERGY FUEL

Sidorova A. A.
Syktyvkar Forestry Institute (branch) of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "St. Petersburg State Forest Engineering University named after S. M. Kirov

В статье рассматривается одна из проблем лесной отрасли – утилизация отходов лесозаготовки, так называемых порубочных остатков, которые наряду с отходами деревообработки могут стать ценным сырьем для производства разнообразных продуктов, например, пеллет или брикетов. Поэтому в статье оценивается потенциальная возможность их использования в качестве энергетического топлива. Для этого заготовленные в Архангельской области порубочные остатки были высушены до атмосферно-сухого состояния, измельчены до d_m=0,25 мм и запрессованы с усилием 10 кН, методом элементного анализа изучен элементный состав, на основании которого определено теоретическое значение низшей теплоты сгорания Q_H=16,80 МДж/кг. Сравнительный анализ порубочных остатков и других лигноцеллюлозных материалов по этому критерию показал наличие потенциальной возможности их использования в качестве энергетического топлива.

Ключевые слова: порубочные остатки, сжигание, элементный анализ, энергетическое топливо

В настоящее время лесная и деревообрабатывающая промышленность активно развивается с целью обеспечения комплексного и аргументированного решения экономических вопросов по лесовыращиванию и переработке порубочных остатков от древесины. Одной из актуальных экологических проблем являются древесные отходы, которые возникают чуть ли не на каждом этапе деревоперерабатывающих и лесозаготовительных работ. Так, использование порубочных остатков как энергетический источник топлива позволит существенно снизить пожароопасность на вырубленных лесных площадках. Данная древесная биомасса является возобновляемым источником, что обеспечивает значительные преимущества перед другими вида топлива. Подобное направление энергетики в настоящее время стремительно развивается и во многих странах активно используется такой вид биотоплива.

Как источник энергии древесное топливо было отодвинуто на задний план из-за популярности использования других видов топлива, а также их дешевизны. Но в будущем биотопливо имеет возможность конкурировать с иными видами топлива, в особенности, где могут использоваться промышленные и другие отходы. Чаще всего древесные отходы не используются и не утилизируются, и из-за этого на лесосеке накапливается большое количество отходов. Поэтому намного эффективнее организовать вывозку леса полноценными деревьями и их очистку с разделкой провести непосредственно на складе. Это поможет сконцентрировать все отходы в одном месте с последующим их сжиганием.

Масса древесных отходов может применяться для переработки в щепу, брикеты, топливные пеллеты, гранулы и другую ценную продукцию для их сжигания в жилых домах в печах и в каминах, в котельных установках и в водогрейных котлах малой мощности (<20 МВт), использующихся для отопления промышленных помещений и для энергообеспечения. Преимуществом использования порубочных остатков является относительно меньший выброс диоксида углерода при сжигании, значительно меньшее содержание вредных веществ в золе по сравнению с минеральными видами топлива, возможность выращивания и заготовки вблизи мест потребления и другое [1]. Источниками биомассы для производства древесного биотоплива считаются: ветви, сучья, вершины, обломки стволов, откомлевка.

Процесс измельчения древесных остатков может выполняться на погрузке лесозаготовительной площадки или на промышленном объекте, где будет производиться переработка сырья в топливный продукт. Одним из важных факторов является качество древесного топлива, который зависит от вида источника биомассы и метода измельчения, хранения, а также от показателей: влажности, зольности, теплотворной способности, энергетической плотности, содержания хвои, удельных выбросов CO_2, размеров частиц [2].

Для исследования были взяты образцы типичных порубочных остатков, полученных с лесосек, расположенных в Архангельской области и в Вологодском районе, сформированные в типичных условиях средней тайги.

Методом элементного анализа был определен их элементный состав, на основании которого определена низшая теплота сгорания, ключевой показатель для энергетического топлива Q_H.

$$Q_H = 339{,}4W_C + 1257W_H - 108{,}9[W_O + W_N - W_S] - 25{,}1[9W_H + W_W][3],$$

$$W_O = 100\% - (W_C + W_H + W_N + W_S),$$

где $W_C, \%$ – содержание углерода в рабочей массе твердого;

$W_H, \%$ – содержание водорода в рабочей массе твердого топлива;

$W_O, \%$ – содержание кислорода в рабочей массе твердого топлива;

$W_S, \%$ – содержание серы в рабочей массе твердого топлива;

$W_N, \%$ – содержание азота в рабочей массе твердого топлива;

$W_W, \%$ – содержание общей влаги в рабочей массе твердого топлива.

$$W_O = 100\% - (47{,}21 + 5{,}859 + 0{,}16 + 0{,}009) = 46{,}762\%,$$

$$Q_H = 339{,}4 \times 47{,}21 + 1257 \times 5{,}859 - 108{,}9[46{,}762 + 0{,}16 - 0{,}009] - 25{,}1[9 \times 5{,}859 + 6{,}0] = 16804{,}8632\text{кДж/кг} = 16{,}80\text{МДж/кг}.$$

Полученное значение является типичным для всех видов лигноцеллюлозного сырья, в частности для большинства древесных материалов составляет 15-20 МДж/кг [3].

Таким образом, учитывая современные тенденции повышения стоимости углеводородов и тенденцию CO_2 нейтральности, вопрос возможности использования порубочных остатков в качестве биотоплива является очень актуальным и величина низшей теплоты сгорания подтверждает эту возможность.

Список литературы

1. Шатравко, В. Г. Экологические и экономические аспекты использования порубочных остатков / В. Г. Шатравко // Труды БГТУ. – 2012. – №1. – С. 130–132.

2. Быкова, Е. В. Перспективы производства топливной щепы из древесной биомассы / Е. В. Быкова, А. В. Лебедев, А. В. Гемонов // Вестник ФГОУ ВПО МГАУ. – 2014. – №2. – С. 55–57.

3. Полина, И. Н. Термогравиметрическое и кинетическое исследование топливных гранул из биомассы *HeracleumSosnowskyi* Manden/ И. Н. Полина, М. В. Миронов, В. А. Белый //Известия высших учебных заведений. – 2021. – С. 15–20.

УДК 676.024.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦИКЛОВ ОБРАБОТКИ НА ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ МАКУЛАТУРНОЙ МАССЫ

Слизикова Е. А.[1], Шуркина В. И.[2], Марченко Р. А.[3]
[1,2,3]*Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, г. Красноярск*
e-mail: 905426521lena@mail.ru

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF PROCESSING CYCLES ON THE FRACTIONAL COMPOSITION OF THE WASTE PAPER MASS

Slizikova E. A.[1], Shurkina V. I.[2], Marchenko R. A.[3]
[1,2,3]*Reshetnev Siberian State University of Science and Technolog, Krasnoyarsk*

В статье рассмотрено влияние циклов обработки на фракционный состав макулатурной массы из газеты с использованием установки безножевого размола типа «струя-преграда».

Ключевые слова: макулатура, фракционный состав, размол, переработка, рециклинг, газета

Несмотря на современное развитие общества, создание интернета, электронных носителей, человек все так же потребляет большое количество бумаги. Это оказывает значительное влияние на окружающую среду, вызывая изменение климата, сокращая биологическое разнообразие. Однако при применении рециклинга макулатуры в бумажно-картонной промышленности можно уменьшить данную проблему, где рециклинг – разновидность переработки отходов, связанная с повторным использованием сырья по прямому назначению. Он подразумевает возврат сырья, прошедшего обработку, в производственный цикл [1].

Цель – увеличить количество циклов обработки макулатурной массы, используя установку безножевого размола. Объект исследования – макулатурная масса из газеты.

В настоящее время используются различные установки для размола макулатуры: дисковые мельницы, гидроразбиватели и др. Процессы размола и роспуска влекут за собой разрушение волокнистой структуры. Из-за ороговения во время этих процессов волокна макулатурной массы, которые подверглись сушке, оказываются слабо фибриллированными и в значительной степени измельченными по сравнению с первичными полуфабрикатами, а получаемая бумага – мягкой, менее прочной и более рыхлой.

Более сильное влияние на волокна оказывают сушка и размол, приводящие к необратимым изменениям свойств волокон: снижению способности к набуханию, ороговению поверхности, потере гибкости и увеличению вследствие этого их хрупкости [2].

Как известно, макулатурная масса при обработке ножевым способом способна выдержать около 4–5 циклов, прежде чем она станет непригодной к дальнейшему использованию [3].

Для увеличения количества циклов обработки мы предлагаем использовать безножевую установку типа «струя-преграда» (рис. 1), разработанную в Сибирском государственном университете науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева на кафедре «Машины и аппараты промышленных технологий» [4]. Так как в работах Алашкевича Ю. Д., Марченко Р. А. [5] было выявлено, что безножевой размол оказывает более щадящее воздействие на вторичное волокно, можно предположить, что бумагообразующие свойства волокнистой массы будут ухудшаться менее интенсивно при рециклинге с использованием данной установки.

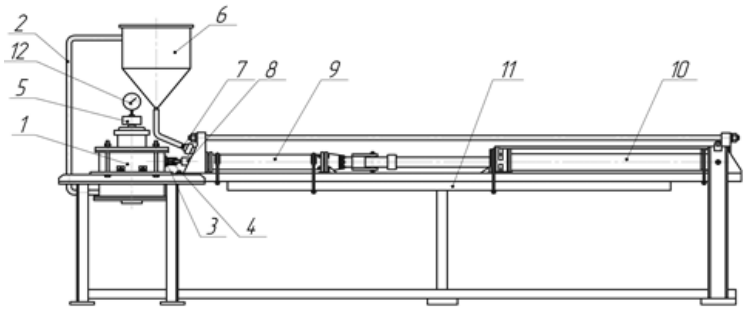


Рис. 1. Схема экспериментальной установки «струя-преграда»: *1* – узел безножевого размола; *2* – трубопровод возврата; *3* – раструб; *4* – насадка; *5* – тормозное устройство; *6* – емкость; *7* – всасывающий клапан; *8* – выпускной клапан; *9* – рабочий цилиндр; *10* – приводной цилиндр; *11* – рама; *12* – тахометр

На данный момент все еще ведутся исследования по рециклингу макулатурной массы на этой установке. В данной статье мы представляем промежуточные данные по фракционному составу, полученные при исследовании макулатурной массы из газеты (табл. 1).

Фракционный состав является одним из важных качественных показателей волокнистой массы. В настоящее время фракционирование используют в качестве метода контроля качества массы. С его помощью мы можем увидеть полную картину свойств волокнистой массы, оценить влияние мелкой фракции на прочностные характеристики готовой продукции.

Таблица 1. Фракционный состав макулатурной массы из газеты

Фракция,%	Номер цикла				
	1	2	3	4	5
Грубая	71,6	58,2	51,8	48,2	48,2
Средняя	11,2	9	11,2	9,4	8,8
Мелкая	4,4	4,4	4	3,8	4,4
Унос,%	12,8	28,4	33	38,6	38,6

Из таблицы 1 видно, что с увеличением количества циклов при фракционировании макулатурной массы увеличивается унос волокна в сток. Также видим, что процентное содержание крупных волокон в массе сокращается.

С ростом числа циклов переработки макулатуры волокно становится более хрупким, а в результате многочисленных размолов и поврежденным. Однако, даже при проведении пяти циклов обработки на безножевой установке типа «струя-преграда», бумагообразующие свойства массы находятся все еще на уровне достаточном, чтобы продолжить исследования с последующим увеличением циклов.

После проведенных пяти циклов обработки содержание мелкой фракции в массе не достигает критического уровня и не несет значительного отрицательного влияния на межволоконные силы связи.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что установка безножевого размола типа «струя-преграда» является эффективной и перспективной для дальнейших исследований, связанных с рециклингом макулатурного сырья.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Глубокой переработки растительного сырья» проекта «Технология и оборудование химической переработки биомассы растительного сырья» (номер темы FEFE-2020-0016).

Список литературы

1. Слизикова Е. А. Будущее целлюлозно-бумажной промышленности: рециклинг // Научное сообщество студентов XXI столетия. ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ: сб. ст. по мат. CVI междунар. студ. науч.-практ. конф. № 10(105). Новосибирск, 2021. – 161 с.
2. Муллина Э. Р., Мишурина О. А., Нигматуллина Л. И., Ишкуватова А. Р. Влияние процесса вторичной переработки макулатуры на бумагообразующие свойства целлюлозного сырья // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4-1. – С. 32-34.
3. Пузырев С. С. Ресурсосберегающая технология переработки макулатуры // Журнал профессионалов ЛПК. – ЛесПромИнформ. – 2006. – №3 (34).
4. Марченко Р. А. Безножевая обработка волокнистых растительных полуфабрикатов // Решетневские чтения: материалы XXIII Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева (Красноярск, 11–15 нояб. 2019 г.): в 2 ч. / под общ. ред. Ю. Ю. Логинова; СибГУ им. М. Ф. Решетнева. – Красноярск, 2019. – Ч. 2 – С. 100 – 102.
5. Марченко Р. А. Интенсификация безножевого размола волокнистых полуфабрикатов в целлюлозно-бумажном производстве: дис…канд. техн. наук. – Красноярск, 2016. – 161 с.

УДК 628.477.7

ВЛИЯНИЕ ДОЖИГАНИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ НА ПОЛНОТУ БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Снегирев В. А., Сабирова Т. М., Юрк В. М.[1]
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
e-mail: vyacheslavsnegirev@mail.ru

EFFECT OF ADDITIONAL COMBUSTION OF ASH AND SLAG WASTE ON THE DEGREE OF BIOLOGICAL EXTRACTION OF RARE EARTH METALS

Snegirev V. A., Sabirova T. M., Yurk V. M.
Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin

Исследовано биовыщелачивание редкоземельных металлов (РЗМ) из золошлаковых отходов (ЗШО) азейских бурых углей с использованием дожигания ЗШО и без него. Установлено, что дожигание ЗШО способствует значительному повышению эффективности извлечения из них РЗЭ и, прежде всего, скандия.

Ключевые слова: золошлаковые отходы (ЗШО), бурые угли, бактерии, биовыщелачивание, редкоземельные металлы, дожигание

В современных условиях, несмотря на разработку и промышленное апробирование многих способов квалифицированного использования золошлаковых отходов (в строительстве зданий и сооружений, дорог, в качестве наполнителей полимерных композиционных материалов и др.), доля их переработки в РФ остается низкой (не более 15%) [1], а проблема утилизации – одной из актуальных.

Наряду с указанными сравнительно простыми способами подготовки и переработки, в мировой практике уделяется значительное внимание золошлаковым отходам (ЗШО) как сырьевому источнику ценных редких и цветных металлов. Процесс сжигания твердых энергоносителей способствует многократному увеличению (в ~ 5 раз) концентрации металлов

в ЗШО, по сравнению с исходным сырьем, что представляет большой интерес для технологических разработок по их извлечению [2]. Одним из таких направлений является биологическое (бактериальное) выщелачивание ценных дорогостоящих металлов из ЗШО, что позволяет, прежде всего, окупить затраты на их переработку.

В РФ основным источником ЗШО являются тепловые электростанции – более 170 теплоэлектростанций (ТЭС) работают на угольном топливе. В связи с этим предметом исследования в настоящей работе были ЗШО одного из аналогичных источников, а именно, ЗШО котельной Тулунского административно-бытового комбината. В качестве энерготоплива данная котельная использует бурые угли Азейского месторождения, отличающиеся достаточно высоким содержанием редкоземельных элементов – 638 г/т, в том числе скандия – 75 г/т. Также установлено, что минеральная часть этих углей в основном состоит из оксидов кремния и алюминия, что характеризует ее как кислую, благоприятную для выщелачивания металлов хемолитоавтотрофными бактериями [3]. Это позволяет сделать предварительный вывод о перспективах промышленной значимости переработки ЗШО для извлечения редкоземельных элементов (РЗМ).

Таким образом, целью настоящей работы было биоизвлечение РЗМ из ЗШО азейских углей. В процессе исследований решались следующие основные задачи:

- изоляция и подбор видов бактериальных культур для биовыщелачивания;
- отработка методики и оптимальных условий для извлечения РЗЭ из ЗШО;
- исследование влияния дожигания ЗШО на полноту извлечение РЗЭ.

Первый вид бактерий *At. ferrooxidans* для исследования биовыщелачивания был выделен из вод шламового водоема Карабашского месторождения с использованием элективной среды Сильвермана-Лундгрена (9К). Второй вид бактерий *Acidithiobacillus thiooxidans* был выделен из шламовых вод Дегтярского рудника с использованием серосодержащей среды (около 1%).

Плотность и жизнеспособность микроорганизмов, участвующих в бактериальном выщелачивании, оценивали путем определения биомассы по белку модифицированным методом Лоури.

Учитывая известные сведения о влиянии дожигания ЗШО на полноту и скорость биовыщелачивания металлов из них, представлялось необходимым проведение такой предварительной обработки ЗШО. В связи с этим в экспериментальную часть были включены исследования по биовыщелачиванию РЗМ с дожиганием ЗШО и без него.

Для оценки результатов и выбора оптимального варианта исследований был проведен двухфакторный дисперсионный анализ с пятью повторениями. Бактериальное выщелачивание проводилось серо- и железоокисляющими бактериями в пульпе ЗШО-при температуре 30 °С с использованием шейкера-инкубатора с числом оборотов 250 в мин. Пульпу анализировали на следующие показатели: pH; биомасса (метод Лоури); содержание скандия (фотометрическая методика с сульфоназо); содержание РЗМ (фотометрическая методика с арсеназо III [4], [5].

Полученные результаты анализа биомассы по белку показали, что культура *At. ferrooxidans* дает в 1,5–2 раза больший удельный прирост по сравнению с *At. thiooxidans* как на обожженной, так и на необожженной золе. Лучшие результаты по выходу и количеству выщелоченных РЗМ были получены для скандия, эффективность извлечения из ЗШО других РЗМ была невысокой. В связи с этим в последующих экспериментах наибольшее внимание было уделено именно скандию.

Как видно из результатов анализов, представленных в таблице 1, дожигание, снижающее массу ЗШО на ~5%, способствует увеличению в ~5,4 раза выхода скандия при использовании для выщелачивания бактерий *At. ferrooxidans* и в 16 раз – при использовании бактерий *At. thiooxidans*.

Из данных таблицы 1 также видно, что извлечение скандия из обожженной золы при использовании бактерий *At, ferrooxidans* достигает почти 98%, тогда как при использовании бактерий *At. thiooxidans* – только около 32%. Это можно объяснить отличительной особенностью жизнедеятельности каждой из культур.

Таблица 1. Результаты биовыщелачивания скандия

Вид бактерий	Обожженная	Необожженная
	содержание скандия, мкг/л (извлечение,%)	
At. ferrooxidans	456,37±46,90 (97,9%)	83,87±12,33 (12,3%)
At. thiooxidans	156,94±5,02 (31,7%)	9,57±0,94 (2,5%)

Результаты дисперсионного анализа						
Источник вариации	SS	df	MS	F	P-Значение	F крит.
Выборка	104751,85	1	104751,85	6427,38	6,53338E-13	11,26
Столбцы	202703,81	1	202703,81	12437,53	4,66957E-14	11,26
Взаимодействие	38010,39	1	38010,39	2332,25	3,73909E-11	11,26

В свою очередь, низкие результаты выщелачивания из необожженной золы по сравнению с обожженной золой можно объяснить следующими причинами:

- более устойчивой к разрушению структурой золы, обусловленной присутствием органических веществ, обычно смолистой природы;

- перекрытием веществами смолистой природы доступа бактерий к порам золы.

Таким образом, экспериментально установлено, что ЗШО сжигания бурых углей Азейского месторождения пригодны для бактериального извлечения одного из наиболее ценных и дорогостоящих РЗМ – скандия. Степень извлечения скандия, как и других РЗМ, зависит как от вида бактерий, так и от остаточного содержания органических веществ в ЗШО.

Список литературы

1. Шамрай Е. И. Исследование возможностей комплексной переработки отходов энергетики Приморского края / Е. И. Шамрай, А. В. Таскин, С. И. Иванников, А. А. Юдаков // Современные наукоемкие технологии. – 2017. – № 3 – С. 68-75.

2. Снегирев В. А. Состояние и проблемы биовыщелачивания металлов из золошлаковых отходов / В. А. Снегирев, Т. М. Сабирова // Металлург. – 2021. – № 7 – С. 90-99.

3. Артемьева Н. В., Богомолов В. В., Алехнович А. Н., Новицкий Н. В., Тимофеева Н. А. Энергетические угли восточной части России и Казахстана. Справочник. –Челябинск: УралВТИ, Издательство ЦИЦЕРО, 2004. – 304 с.

4. Каравайко Г. И., Грудев С., Авакян З. А. Биогеотехнология металлов. – Пущино: Пущин. науч. центр. АН СССР, 1989. – 375 с.

5. Бусев А. И., Типцова В. Т., Иванов В. М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. – М.: Химия, 1966. – 412 с.

УДК 504.062.2: 658.567.1

ФОСФОГИПС КАК ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Сучков Д. В.[1], Литвинова Т. Е.[1]
[1]*Санкт-Петербургский горный университет*
e-mail: s205055@stud.spmi.ru

PHOSPHOGYPSUM AS A TECHNOGENIC RAW MATERIAL FOR OBTAINING MARKETABLE PRODUCTS WITH DESIRED PROPERTIES

Suchkov D. V.[1], Litvinova T. E.[1]
[1]*Saint-Petersburg Mining University*

Исследование посвящено актуальной проблеме утилизации отходов минерально-сырьевого комплекса на примере фосфогипса – отхода переработки фосфатного сырья, основной состав которого представлен $CaSO_4*2H_2O$. Комплекс используемых методов включает патентно-информационный анализ проблемы, лабораторные методы изучения состава и свойств отхода, а также экспериментальные исследования процессов его переработки. В качестве эффективного направления утилизации выбрана карбонатная конверсия, которая позволит снизить объемы складируемого отхода и обеспечить его комплексную переработку с получением товарной продукции – фосфомела ($CaCO_3$).

Ключевые слова: карбонат кальция, карбонизация, редкоземельные элементы, тяжелые металлы, утилизация отходов, фосфогипс, фосфомел

Утилизация крупнотоннажных промышленных отходов — одна из наиболее актуальных экологических проблем в России и в мире, поскольку эксплуатация объектов размещения сопряжена с выводом земель из хозяйственного оборота и сопутствующим загрязнением компонентов природной среды.

Примером может служить производство фосфорной кислоты и различных фосфоросодержащих удобрений. При экстракции фосфора из минерального сырья образуется многотоннажный отход фосфогипса (ФГ), который содержит около 80% $CaSO_4*nH_2O$, где n может принимать значения 0,5 (полугидрат) или 2 (дигидрат) в зависимости от особенностей процесса производства экстракционной фосфорной кислоты. Мировой годовой выход ФГ в год составляет более 150 млн т, в том числе 14 млн т – в России, где в отвалах накопилось уже более 300 млн т отхода. По данным ООН, в мире перерабатывается до 4% ФГ, в России этот показатель не превышает 2%.

Исследование нацелено на решение актуальной проблемы полезной утилизации многотоннажных техногенных отходов минерально-сырьевого комплекса. Цель исследования – разработка технического решения для эффективного использования фосфогипса в качестве вторичного материального ресурса. Объектом является низкосортное сырье техногенного происхождения – фосфогипс. Предмет исследования – потенциал использования отхода для производства товарной продукции, а также физико-химические закономерности, лежащие в основе процессов извлечения ценных компонентов из отхода.

Основные этапы (задачи):

1. Анализ существующей системы обращения с отходами минерально-сырьевого комплекса в России и за рубежом;
2. Поиск эффективных направлений утилизации ФГ (патентно-литературный анализ);
3. Исследование физико-химических закономерностей, лежащих в основе процессов извлечения ценных компонентов из отхода.

Научная новизна исследования заключается в установлении физико-химических

закономерностей, лежащих в основе процессов извлечения ценных компонентов из ФГ при использовании его в качестве вторичного ресурса; а также в использовании процесса промышленной карбонизации ФГ для снижения углеродного следа предприятия.

Практическая значимость работы заключается в разработке товарной продукции на основе ФГ, перспективной для применения в различных отраслях промышленности и хозяйства, а также в совместной утилизации ФГ и CO_2.

Проблема образования и утилизации техногенных отходов фосфогипса. На территории Северо-Западного федерального округа (СЗФО) действуют несколько крупных промышленных предприятий, являющихся источниками образования ФГ, и находятся 3 крупных гипсонакопителя с массой уже размещенного отхода до 150 млн т. В условиях избыточно влажной климатической зоны полная изоляция отвалов невозможна. Вопрос утилизации данных отходов в совокупности с необходимостью экологического мониторинга существующих объектов размещения является одной из важнейших экологических проблем СЗФО, требующих срочного решения.

Анализ информации по возможным направлениям утилизации ФГ демонстрирует следующие области его применения: в промышленности строительных материалов, в сельском хозяйстве и как источник ценных компонентов, например, редкоземельных элементов (РЗЭ). Однако ФГ, в отличие от гипсосодержащего сырья природного происхождения, содержит ряд примесей, таких как оксиды тяжелых металлов. С одной стороны, это ограничивает его применение в качестве мелиоранта и в строительных материалах. С другой стороны, его использование без извлечения ценных химических веществ ведет к утрате последних [1]. Большинство существующих направлений не предлагают комплексного подхода к переработке ФГ как потенциального техногенного сырья, а имеющиеся технологии либо не пригодны для масштабирования, либо представляются экономически нерентабельными [2, 3].

Описание предлагаемого технического решения. В качестве решения проблемы комплексной утилизации ФГ предлагается производство карбоната кальция $CaCO_3$ (фосфомела) из ФГ газожидкостным методом (насыщение суспензии ФГ углекислотой), причем источником CO_2 могут являться отходящие промышленные газы, образующиеся в процессе производства минеральных удобрений.

Были рассмотрены основные способы комплексной переработки ФГ на $CaCO_3$ с получением различной добавочной полезной продукции [4]. В общем виде они могут быть сведены к двум основным группам реакций: жидкостная и газожидкостная конверсии. В первом случае предполагается проведение конверсии ФГ с использованием растворов M_2CO_3, где M^+ – ионы NH_4^+, Na^+ или K^+ (здесь и далее). Газожидкостная конверсия – с использованием CO_2 – может быть осуществлена посредством предварительной карбонизации раствора MOH для получения M_2CO_3 или непосредственно для карбонизации суспензии ФГ по реакции общего вида (1):

$$CaSO_4 \bullet 2H_2O + 2MOH + CO_2 = CaCO_3 + M_2SO_4 + 3H_2O \quad (1)$$

Также возможно использование CO_2 для дополнительной карбонизации по реакции общего вида (2):

$$CaSO_4 \bullet 2H_2O + M_2CO_3 + обработка\ \ пульпы\ \ CO_2 = CaCO_3 + M_2SO_4 + 2H_2O \quad (2)$$

Пример осуществления технологической схемы переработки ФГ по процессу (1) представлен на рис. 1. Пример иллюстрирует возможность получения фосфомела в ходе конверсии ФГ с использованием раствора KOH с последующей карбонизацией гидроксида кальция $Ca(OH)_2$ углекислым газом. При реализации данной технологии в качестве второго полезного продукта возможно получение товарного сульфата калия K_2SO_4. Указанный способ в условиях производственного цикла также может сопровождаться утилизацией отходящих газов, содержащих CO_2. В зависимости от дополнительной обработки раствор после отделения осадка $CaCO_3$ может содержать РЗЭ, перспективные для выделения на дополнительной стадии процесса.

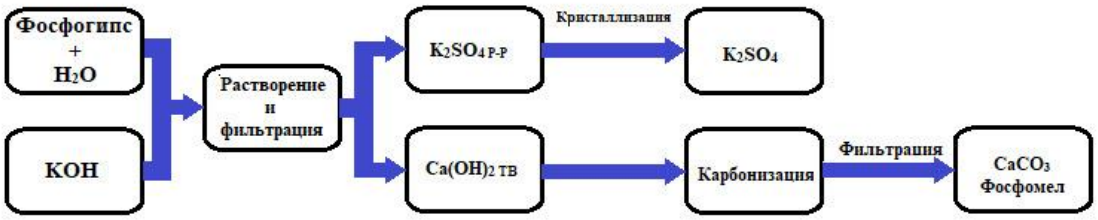


Рис. 1. Технологическая схема переработки ФГ для получения $CaCO_3$ с использованием раствора KOH и процесса карбонизации, предлагаемая авторами

На основании проведенного литературно-патентного анализа выбрана следующая структура процесса переработки:

1. Приготовление суспензии ФГ в растворе MOH.
2. Карбонизация MOH-фосфогипсовой суспензии производственными газовыми выбросами, содержащими углекислоту.
3. Фильтрация карбонатной суспензии и выделение мелкодисперсного фосфомела, его промывка и сушка.
4. Упаривание фильтрата, содержащего M_2SO_4 с последующей кристаллизацией, сушкой и получением товарного продукта.

Большим достоинством данной технологии является то, что фосфомел, являясь продуктом гидрохимического синтеза, обладает повышенной химической активностью. Напрямую он может эффективно использоваться вместо известняка в технологических процессах получения глинозема, химпродуктов и портландцемента. $CaCO_3$ очень востребован в металлургии в качестве флюса. В рамках анализа потенциального рынка сбыта в условиях СЗФО установлено, что фосфомел может быть востребован Череповецким металлургическим комбинатом. При организации переработки ФГ на АО «Апатит» (также в г. Череповец) логистические издержки сводятся к минимуму, что повышает конкурентоспособность продукции.

Главным недостатком существующих технологических решений по переработке ФГ на фосфомел является мелкодисперсность получаемых кристаллов $CaCO_3$. С ухудшением фильтрующих свойств пульпы затрудняется отделение продукта от раствора, повышается износ оборудования, требующего более частого обслуживания. Поэтому в рамках исследования отдельное внимание уделяется задаче получения продукции с заданными свойствами, а именно – регулирование крупности частиц пульпы мелкодисперсного фосфомела.

Дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования направлены на поиск и выбор параметров реакции, которые позволят регулировать крупность частиц фосфомела в сторону увеличения без потерь эффективности утилизации фосфогипса.

Заключение. На основании выполненного литературно-патентного анализа в качестве наиболее перспективного направления, позволяющего достичь комплексной переработки отхода, выбран способ гидрохимической переработки ФГ на фосфомел. Таким образом, разработка предложенной темы научного исследования может считаться перспективной и актуальной для минерально-сырьевого комплекса. Внедрение данных технических решений приведут к более рациональному использованию минерально-сырьевой базы страны и повышению эффективности ее воспроизводства, а также снижению уровня загрязнения окружающей среды.

Список литературы

1. Башлыкова Т. В. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса и отходов золотодобычи / Т. В. Башлыкова, А. В. Вальков, В. И. Петров // Цветные металлы. – 2012. – Т. 3. – С. 40-42.

2. Калиниченко В. П. Эффективное использование фосфогипса в земледелии / В. П. Калиниченко // Питание растений. – 2017. – Т. 1.

3. Gorakh S. B. Review of Effective Utilization of Waste Phosphogypsum as a Building Material / S. B. Gorakh, B. K. Madhav, B. L. Amarsinh // International Journal of Engineering Research. – 2016. – Vol. 5(1). – P. 277-280.

4. Conversion of phosphogypsum to potassium sulfate and calcium carbonate in aqueous solution / Ennaciri Y., Mouahid F.E., Bendriss A. [et al.] // MATEC Web of Conferences. – 2013. – No. 5. – P. 3.

УДК 544.478

ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ МЕТОДОМ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Чурина А. А.[1]

[1] *Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,*
e–mail: linachurina@yandex.ru

SEARCH FOR OPTIMAL CONDITIONS FOR WASTEWATER PURIFICATION FROM PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN BY PHOTOCHEMICAL DESTRUCTION

Churina A. A.[1]

[1] *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia*

В статье рассмотрены методы фотохимической деструкции водных растворов фенола и формальдегида. Изучено влияние микродобавок серной кислоты и пероксида водорода на фотоокисление фенол-формальдегидной смеси. Результаты показали, что данная система обладает высокой эффективностью, что позволяет использовать её для очистки воды от трудноокисляемых органических соединений.

Ключевые слова: сточные воды, очистка, окисление, формальдегид, фенол, фотокатализ, пероксид водорода

На сегодняшний день очистка сточных вод является крайне актуальным вопросом. Традиционные методы очистки сточных вод для очистки воды от органических соединений неэффективны, так как большая их часть обладает высокой устойчивостью к окислению. В то же время органические вещества играют особую роль в антропогенных воздействиях на окружающую среду, что делает их деструкцию достаточно актуальной проблемой [1]. Активно изучается метод окислительной деструкции трудноокисляемых органических веществ под действием ультрафиолетового излучения, а также использование катализаторов [3].

Исходное сырьё для производства фенолформальдегидной смолы (фенол и формальдегид соответственно) относится к числу физиологически активных органических соединений.

Целью данной работы являлось исследование фотокаталитической деструкции раствора фенол-формальдегидной смолы при индивидуальном воздействии УФ-излучения индивидуально и при его комбинировании с пероксидом водорода и серной кислотой.

В качестве объекта исследования был выбран модельный водный раствор фенол-формальдегидной смеси (ФФС), с концентрацией 3,5 мг/л по фенолу и 1,3 мг/л по формальдегиду. Фотоокисление проводили без добавок, при введении микродобавок H_2SO_4 и при введении микродобавок H_2O_2.

Модельные растворы помещались в установку (рис. 1), включающую в свой состав: перистальтический насос (1), ртутно-кварцевую лампу низкого давления ДРБ-8 мощностью 8 Вт (2), кварцевый змеевиковый фотореактор (3) и приемник для сбора обработанной жидкости (4). Световая мощность лампы ДРБ-8, соответствующая резонансной линии 254 нм, составляет 2.5 Вт. Доза облучения (D, Дж/см^2), в экспериментах прямо пропорциональная времени контакта жидкости с зоной облучения (τк), изменялась в диапазоне от 0.05 до 0.52 Дж/см^2. Насос (1), обеспечивающий движение облучаемого раствора внутри кварцевой трубки змеевика с расходом жидкости от 1 до 10 мл/с (что соответствует времени контакта τк жидкости с зоной облучения от 20 до 2 с), и приемник для сбора обработанной жидкости (4), размещены вне корпуса. Они соединены с кварцевым змеевиком (3) гибкими полиэтиленовыми шлангами.

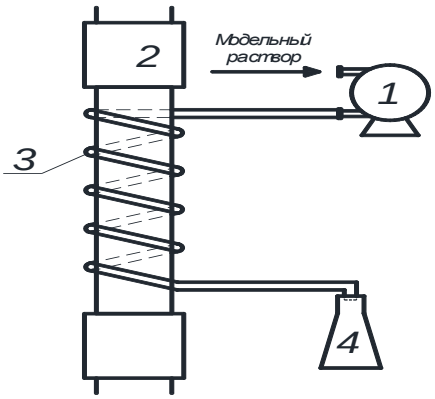
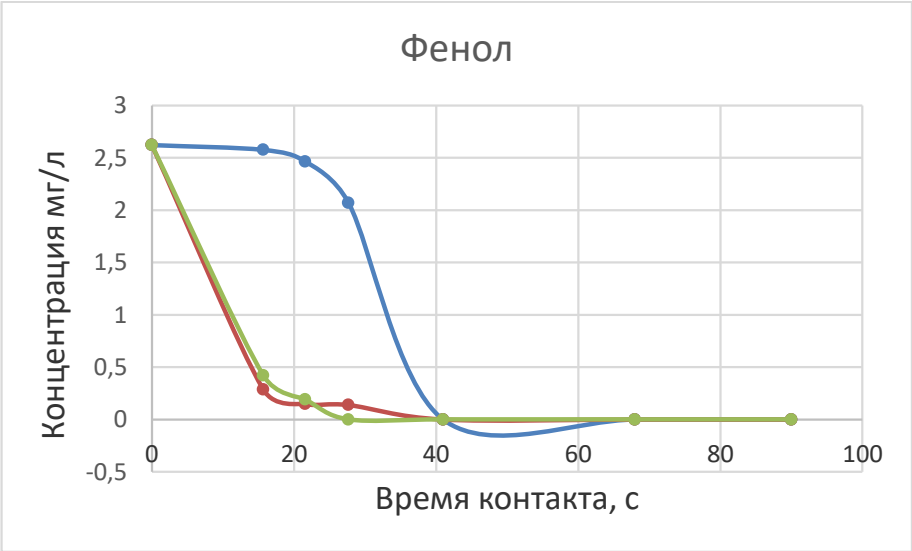


Рис. 1. Схема лабораторной установки: *1* – перистальтический насос; *2* – УФ лампа ДРБ-8; *3* – кварцевый змеевиковый фотореактор; *4* – приемник

По результатам лабораторных исследований (рис. 2) можно сделать вывод, что фотоокисление можно применять в качестве доочистки (при низких концентрациях фенола и формальдегида в смеси) химически загрязненных сточных вод с последующей биоочисткой. Эффективнее всего окисление идёт при введении микродобавок пероксида водорода. Очищенную воду от фенола можно получить уже через 50 секундного нахождения её в змеевике.



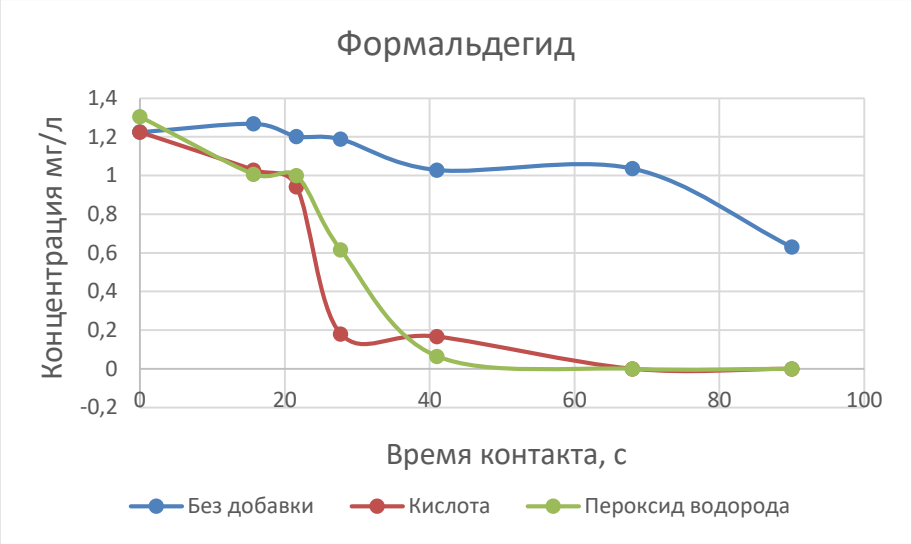


Рис. 2. Графики изменения концентраций исследуемых веществ

Список литературы

1. International Agency for Research on Cancer (IARC) Formaldehyde, 2- butaoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol, // IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum., 88 2006, pp. 39-325.

2. Коваль К. А., Иванцова Н. А., Кузин Е. Н. Фотокаталитическая деструкция фенола в присутствии растворимых соединений титана // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24. – №. 4. – С. 5 – 8.

3. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

УДК 628.345.9

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИИ

Юнусов М. А., Иванова А. С., Завьялова А. А.
Национальный исследовательский университет Московский энергетический институт
e-mail: junmak1@mail.ru

WASTEWATER TREATMENT BY GALVANIC COAGULATION

Iunusov M. A., Ivanova A. S., Zavyalova A. A.
National Research University Moscow Power Engineering Institute

Рассмотрены способы очистки сточных вод от тяжёлых металлов. Представлен и описан метод гальванокоагуляции. Представлены результаты эксперимента, подтверждающего высокую эффективность процесса. Определено лучшее соотношение загрузки.

Ключевые слова: гальванокоагуляция, очистка сточных вод, тяжёлые металлы, гальванопара, сточные воды

С развитием промышленности проблема сточных вод, содержащих тяжёлые металлы, приобретает всё большую актуальность и остроту во всём мире, в том числе и в России. В технологическом процессе предприятия потребляют большие объёмы воды, что приводит к образованию стоков. При сбросе таких стоков наносится весомый ущерб окружающей среде.

Таким образом, усовершенствование технологий по очистке сточных вод от тяжёлых металлов является актуальной. На данный момент существует ряд методов для очистки таких стоков. Применяются такие способы как механические, химические, физико-химические. В

последнее время становятся привлекательными методы, основанные на ресурсосбережении. Они позволяют осуществлять очистку с высокой эффективностью при малых затратах. Одним из таких методов является гальванокоагуляция [1].

Метод гальванокоагуляции основан на работе короткозамкнутого гальванического элемента алюминий – кокс, при переменном контакте компонентов гальванопары между собой и обогащении водной плёнки кислородом воздуха. Принцип работы следующий: вовнутрь корпуса подается смесь алюминиевой стружки и угля в различных соотношениях. Исходная очищаемая вода непрерывно подается в зону загрузки скрапа, откуда поступает в рабочую зону цилиндрического корпуса, вращение которого с определенной скоростью обеспечивает перемешивание скрапа и переменный контакт его с раствором и кислородом воздуха. В процессе контакта алюминиевой стружки и угля образуется гальваническая пара. В результате происходит интенсивное растворение алюминия (наработка реагента) без подачи электроэнергии от внешнего источника. Образуется осадок растворенного алюминия непосредственно в очищаемом стоке, из которого удаляются соответствующие загрязняющие вещества, чем обеспечивается высокая степень очистки его от различных примесей.

При сравнении с другими методами очистки метод гальванокоагуляции обладает рядом преимуществ: простота в применении, отсутствие расхода электроэнергии и реагентов, высокая интенсивность и эффективная очистка.

Цель работы. Узнать экспериментальным путём эффективность очистки гальванокоагуляционного фильтра на основе алюминия и угля от тяжёлых металлов. Поиск оптимального соотношения алюминия и угля.

Был проведён эксперимент по нахождению оптимального соотношения гальванопары алюминий – кокс. Данные исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Исходные данные исследования

Загрязняющие вещества, показатели	Концентрации загрязняющих веществ в исходной воде, мг/л	ПДК веществ, мг/м^3 [2]
pH	7,9-8,1	6-9
Цинк	2,34	1
Медь	5,21	1

Была сделана модель гальванокоагуляционного процесса очистки. Эксперимент проводился в колбах 250 мл. В колбу загружались стружки алюминия и уголь в разных соотношениях. Смесь постоянно перемешивалась. Оптимальное время гальванокоагуляции составляет 20 минут. В ходе эксперимента были применены соотношения алюминиевой стружки к углю 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1. Процесс был смоделирован на 100 мл смеси. Результаты были получены при помощи фотометра фотоэлектрического КФК-5. Прибор предназначен для определения концентрации веществ в растворах после предварительной градуировки фотометра. Колориметр может применяться на предприятиях водоснабжения, в металлургической, химической, пищевой промышленности, в сельском хозяйстве, в медицине и других областях народного хозяйства. С помощью данного аппарата была определена оптическая плотность исходного стока. С помощью формулы пересчета определена концентрация ионов цинка и меди в стоке:

$$X = \frac{A \cdot 100}{V},$$

где X – концентрация металла, мг/л, A – оптическая плотность, V – объем исследуемого раствора, л.

Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

Наиболее лучшая очистка от цинка происходит при соотношении алюминия к углю как 1:3. Наиболее эффективная очистка от меди происходит при соотношении загрузки 2:1.

Таблица 2. Результаты эксперимента

Al:C	Остаточная концентрация Zn, мг/л	Эффект очистки от Zn, %	Остаточная концентрация Cu, мг/л	Эффект очистки от Cu,%
1:1	0,202	91	0,5	90
1:2	0,655	72	0,349	93,3
1:3	0,051	97,5	0,438	91,7
2:1	0,091	96,1	0,313	94,3
3:1	0,393	83.2	0,265	94,1

Вывод. Гальванокоагуляция обладает высокой эффективностью очистки по отношению к тяжёлым металлам, в частности цинку и меди. Что доказывает возможность применения в промышленных масштабах для очистки сточных вод. Также было найдено оптимальное соотношение загрузки фильтра.

Список литературы

1. Козодаев А. С., Сухорукова А. Д. Очистка нефтесодержащих сточных вод от примесей тяжёлых металлов методом на основе гальванокоагуляции // Международный научный журнал «Вестник науки». – 2021. – №5 (38). – Т.3. – С. 156-162.

2. Постановление правительства РФ от 29.07.2013 №644 (ред. от 26.07.2018) «Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации».

СЕКЦИЯ 2. ТЕХНОСФЕРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

УДК 614

ВЫЯВЛЕНИЕ КАТЕГОРИЙ ОСНОВНЫХ ГРУПП РИСКА ЛИЧНОГО СОСТАВА ПОЖАРНОЙ ОХРАНЫ ТАМБОВСКОЙ ОБЛАСТИ, ПОДВЕРЖЕННЫХ ПРОИСШЕСТВИЯМ ПРИ ТУШЕНИИ ПОЖАРОВ И ПРОВЕДЕНИИ АВАРИЙНО-СПАСАТЕЛЬНЫХ РАБОТ

Беспалько Н. Е., Родин А. С.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет»
e-mail: nata.bespalko@mail.ru

IDENTIFICATION OF THE CATEGORY OF THE MAIN RISK GROUPS OF PERSONNEL OF THE FIRE PROTECTION OF THE TAMBOV REGION, SUBJECT TO ACCIDENTS DURING FIRE EXTINGUISHING AND EMERGENCY RESCUE OPERATIONS

Bespalko N. E., Rodin A. S.
Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
Tambov State Technical University

В работе проведен анализ статистических данных, позволяющий выявить наиболее уязвимые в области развития ЧС категории личного состава, участвующего в тушении пожаров и проведении аварийно-спасательных работ. Предложены методики, снижающие уровень развития риска среди личного состава, подверженног происшествиям при тушении пожаров.

Ключевые слова: противопожарная служба, пожарная безопасность, травмирование, чрезвычайные ситуации, потери, группы риска

В наше время работа в Федеральной противопожарной службе Государственной противопожарной службы (далее – ФПС ГПС) характеризуется резким возрастанием информационных и эмоциональных нагрузок, усугублением межличностных отношений, которые предъявляют повышенные требования к сотрудникам [1]. Указанные требования имеют важное значение, так как деятельность в подобных структурах связана с опасностью для жизни как самих пожарных, так и других людей.

Работы, направленные на ликвидацию очага пожара, постоянно сопряжены с высокими рисками, приводящими к травмированию и гибели личного состава.

Основным индикатором уровня пожарной безопасности является обстановка с пожарами, которая формируется в результате взаимодействия множества факторов, характеризующих политические, экономические, социальные, технические, демографические, климатические и другие условия в жизни общества.

Рост количества пожаров ведет к увеличению количества потерь как санитарных, так и безвозвратных. Травматизм пожарных обуславливается многими факторами, одним из которых является недостаточность исследований в этой области, а также в системе управления охраной труда ФПС ГПС. На современном этапе разработка новых научных подходов и принципов к оценке и прогнозированию травматизма пожарных является актуальной задачей для снижения, выявления характера, причин и динамики травматизма во взаимосвязи с трудовым процессом пожарных.

Целью настоящей статьи является определение категорий основных групп риска личного состава ФПС ГПС Тамбовской области, подверженных происшествиям при тушении пожаров

и проведении аварийно-спасательных работ (далее – АСР), выявление зависимостей и обстоятельств, напрямую или косвенно повлиявших на уровень травматизма.

Всего рассмотрено 66 несчастных случаев, произошедших в период с апреля по декабрь 2021 года с участниками тушения пожаров, при которых пострадали 68 и погибли 8 человек.

При этом в 48 субъектах Российской Федерации несчастных случаев с личным составом при тушении пожаров и проведении АСР не допущено [2, 3].

Произошедшие несчастные случаи возможно систематизировать, распределив их по следующим видам:

– одиночные с травмированием – 52 раза;

– одиночные с гибелью – 6 раз;

– групповые с травмированием – 6 раз;

– групповые с гибелью и травмированием – 2 раза.

Чаще всего происшествия происходят с личным составом дежурных караулов (смен), замещающим должности младшего начальствующего состава (42 человека или 55% от общего числа) и работниками ФПС (21 человек или 26%), в остальных случаях происшествия произошли с личным составом, замещающим должности среднего (9 человек, 12%) и старшего (4 человека, 5%) начальствующего состава.

Основной группой риска среди личного состава, подверженного происшествиям при тушении пожаров и проведении АСР, остаются должностные лица дежурных караулов (смен), так как на эту группу приходится подавляющее большинство происшествий, а именно 68 человек, что составляет 89% от общего числа.

Основной возрастной группой (рис. 1) риска личного состава, подверженного происшествиям, являются должностные лица в возрасте от 35 до 40 лет. На эту группу риска приходится 20 происшествий, что составляет 26,3% от общего количества происшествий.

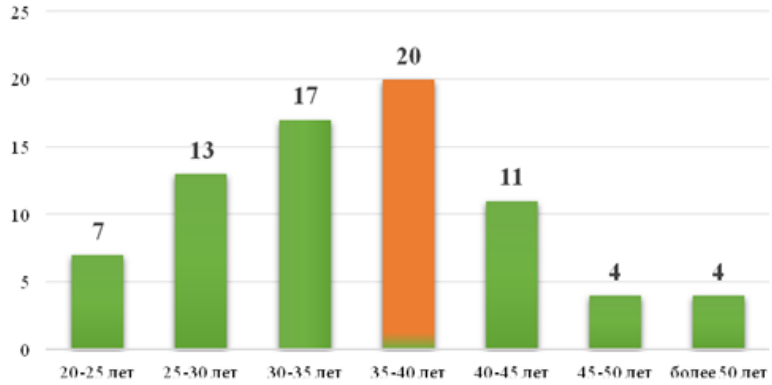


Рис. 1. Распределение рисков по возрастным группам

При этом, по стажу службы личного состава, показатели распределились следующим образом (рис. 2):

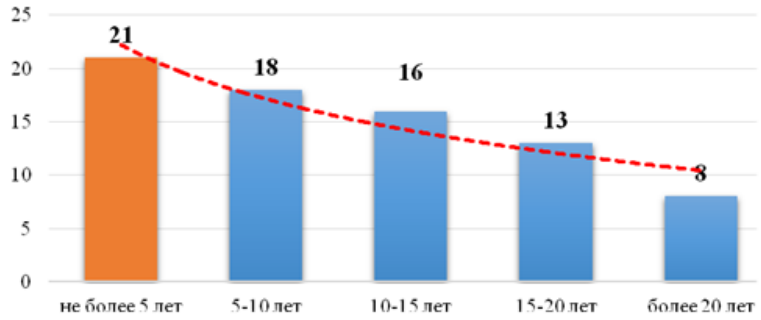


Рис. 2. Распределение по стажу службы показателей риска

Исходя из вышеприведенных данных, определены не только группы риска личного состава, для которого существует наибольшая вероятность возникновения обстоятельств,

которые могут привести к несчастному случаю, но и составлен наиболее вероятный «портрет» участника тушения пожара, подверженного наибольшему риску. Сопоставив все категории групп риска, можно отметить, что таковым будет являться должностное лицо, замещающее должность младшего начальствующего состава, в возрасте от 35 до 40 лет. Далее подробнее рассмотрим каждую причину наступления несчастного случая (табл. 1).

Таблица 1. Основные причины гибели и травмирования личного состава

Причина наступления несчастного случая	Количество несчастных случаев	Общее количество пострадавших	Последствия	
			Травмировано	Погибло
Воздействие открытого огня и теплового потока	14	21	20	1
Неосторожность	13	13	13	-
Отравление продуктами горения	11	14	10	4
Техническая неисправность, неправильная эксплуатация пожарной техники и ПТВ	10	10	10	-
Падения с высоты	9	12	11	1
Обрушение строительных конструкций, провалы (прогары)	6	6	4	2
Взрывы	3	3	3	-
ИТОГО	66	76	68	8

Получение ожогов личным составом (14 случаев) в подавляющем большинстве случаев происходит по причине допущения личным составом работы на пожаре при высоких температурах без отдельных элементов экипировки (комплекта боевой одежды). Также по причинам попадания личного состава в условия, превышающие допустимые нагрузки тепловых потоков на боевую одежду и снаряжение пожарных, указанных в сертификатах соответствия.

Потери личного состава по неосторожности (13 случаев) при проведении боевых действий по тушению пожара и проведении связанных с ними АСР происходили вследствие неосмотрительных действий, в том числе в темное время суток и при воздействии неблагоприятных погодных условий.

Одной из основных причин отравления личного состава продуктами горения (11 случаев) является нарушение правил работы в непригодной для дыхания среде. Значительная доля таких случаев приходится на пожары на открытых площадях, при которых личный состав пренебрегает использованием СИЗОД, а также на пожарах закрытых типов, на которых включение в СИЗОД происходило в НДС.

10 несчастных случаев произошли по причине технической неисправности пожарно-спасательной техники, а также ввиду неумелого владения пожарно-техническим вооружением, в особенности ручными пожарными лестницами.

Несчастные случаи (9 случаев), связанные с падением личного состава, в подавляющем большинстве произошли в результате нарушения требований охраны труда в части, касающейся работы личного состава на кровле, а также при использовании ручных пожарных лестниц.

Несчастные случаи, произошедшие в результате обрушений строительных конструкций (6 случаев), попадания личного состава в провалы (прогары), в основном происходят после ликвидации пожара. Имеют место и несчастные случая с личным составом, которые произошли по причине взрывов бытовых газовых баллонов.

Исходя из полученных данных, приходим к выводу о том, что в зоне наибольшего риска находятся должностные лица, замещающие должность младшего начальствующего состава, в

возрасте от 35 до 40 лет, которые пренебрегают правилами безопасности личного состава при проведении аварийно-спасательных работ.

Немаловажной проблемой, выявленной при изучении данного вопроса и требующей, в первую очередь, проработки на законодательном уровне [4, 5, 6], явилось недостаточное информирование участников тушения пожара об опасности объектов, что явилось следствием проведенной реформы в структуре органов Государственного пожарного надзора.

В целях обеспечения безопасности участников тушения пожара, для улучшения подготовки личного состава подразделений пожарной охраны, качества и оперативности получения и обработки информации целесообразно внедрять современные и информационно-телекоммуникационные технологии и средства управления [7].

Необходимо организовать качественное информационное взаимодействие пожарно-спасательных подразделений ГПС с органами государственного пожарного надзора или наделение пожарно-спасательных подразделений ФПС полномочиями по осуществлению надзорных функций.

Целесообразно разработать механизмы и способы оперативного доведения до участников тушения пожаров всей необходимой информации. Создать информационные базы данных, содержащие сведения об опасности того или иного объекта пожара, а также разработать и принять нормативный правовой акт, определяющий степень участия и ответственность руководителей организаций при разработке документов предварительного планирования действий по тушению пожаров.

Предлагаемые мероприятия не только позволят вернуться к модели предупреждения травм и гибели, что значительно сократит число несчастных случаев на пожаре, но и к продуктивному взаимодействию тех, кто «тушит» и «надзирает», укрепить тактику действий реагирующих подразделений, а также качественно улучшить сам процесс тушения пожаров.

Список литературы

1. Брушлинский, Н. Н. Человечество и пожары (краткий очерк) / Брушлинский Н.Н., Соколов С. В., Вагнер П. К. – М.: ООО «ИПЦ «Маска», 2007. – 140 с.

2. Приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 11 декабря 2020 г. № 881н «Об утверждении Правил по охране труда в подразделениях пожарной охраны».

3. Безбородько М. Д. Охрана труда пожарных. Современные требования / Безбородько М. Д., Брежнев А. А., Забиров А. С. – М.: Стройиздат, 1993. – 184 с.

4. Федеральный закон от 21.12.1994 № 69 - ФЗ «О пожарной безопасности».

5. Федеральный закон от 23.05.2016 № 141-ФЗ «О службе в Федеральной противопожарной службе Государственной противопожарной службы и внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации».

6. Указ Президента РФ от 01.01.2018 № 2 «Об утверждении Основ государственной политики Российской Федерации в области пожарной безопасности на период до 2030 года».

7. Программа подготовки личного состава государственной противопожарной службы. – М., 2016. – 122 с.

УДК 614.849

ОХРАНА ТРУДА КАК СИСТЕМА СОХРАНЕНИЯ ЖИЗНИ И ЗДОРОВЬЯ В ПРОЦЕССЕ ТРУДОВОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ПОДРАЗДЕЛЕНИЯХ ПОЖАРНОЙ ОХРАНЫ

Беспалько Н. Е., Сорокин Д. В.
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»
e-mail: nata.bespalko@mail.ru

OCCUPATIONAL SAFETY AS A SYSTEM OF LIFE AND HEALTH PRESERVATION IN THE PROCESS OF LABOR ACTIVITY IN FIRE DEPARTMENTS

Bespalko N. E., Sorokin D. V.
Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
Tambov State Technical University

На основании законодательной базы РФ разработано Положение о системе управления охраны труда в Главном управлении МЧС России по Тамбовской области, позволяющее снизить травматизм и гибель среди подчиненных.

Ключевые слова: охрана труда, пожарная безопасность, травматизм, чрезвычайные ситуации, несчастные случаи на производстве

Охрана труда – современная законодательная структура, позволяющая обеспечить сохранность жизни и здоровья сотрудников в процессе трудовой деятельности, включающая в себя правовые, социально-экономические, организационные, технические, санитарно-гигиенические, лечебно-профилактические, реабилитационные и иные мероприятия [1]. В целях недопущения и снижения количества случаев травматизма и гибели сотрудников (работников) Главного управления МЧС России по Тамбовской области (далее ГУ МЧС России по Тамб. обл.), группа охраны труда ГУ МЧС России по Тамб. обл. разработала Положение о системе управления охраны труда в ГУ МЧС России по Тамб. обл., которое утверждено приказом Главного управления.

Настоящее Положение разработано с учетом положений Трудового кодекса Российской Федерации (далее – ТК РФ) [1], Примерного положения о системе управления охраной труда, утвержденного приказом Министерства труда и социальной защиты Российской Федерации от 29.10.2021 № 776н [2, 3] и иных нормативных правовых актов, регулирующих вопросы охраны труда в целях оказания содействия начальникам структурных подразделений ГУ МЧС России по Тамб. обл. в соблюдении требований охраны труда посредством создания, внедрения и обеспечения функционирования системы управления охраной труда (далее – СУОТ) в ГУ МЧС России по Тамб. обл., в разработке локальных нормативных актов, определяющих порядок функционирования СУОТ, а также в разработке мер, направленных на создание безопасных условий труда, предотвращение производственного травматизма и профессиональной заболеваемости [4].

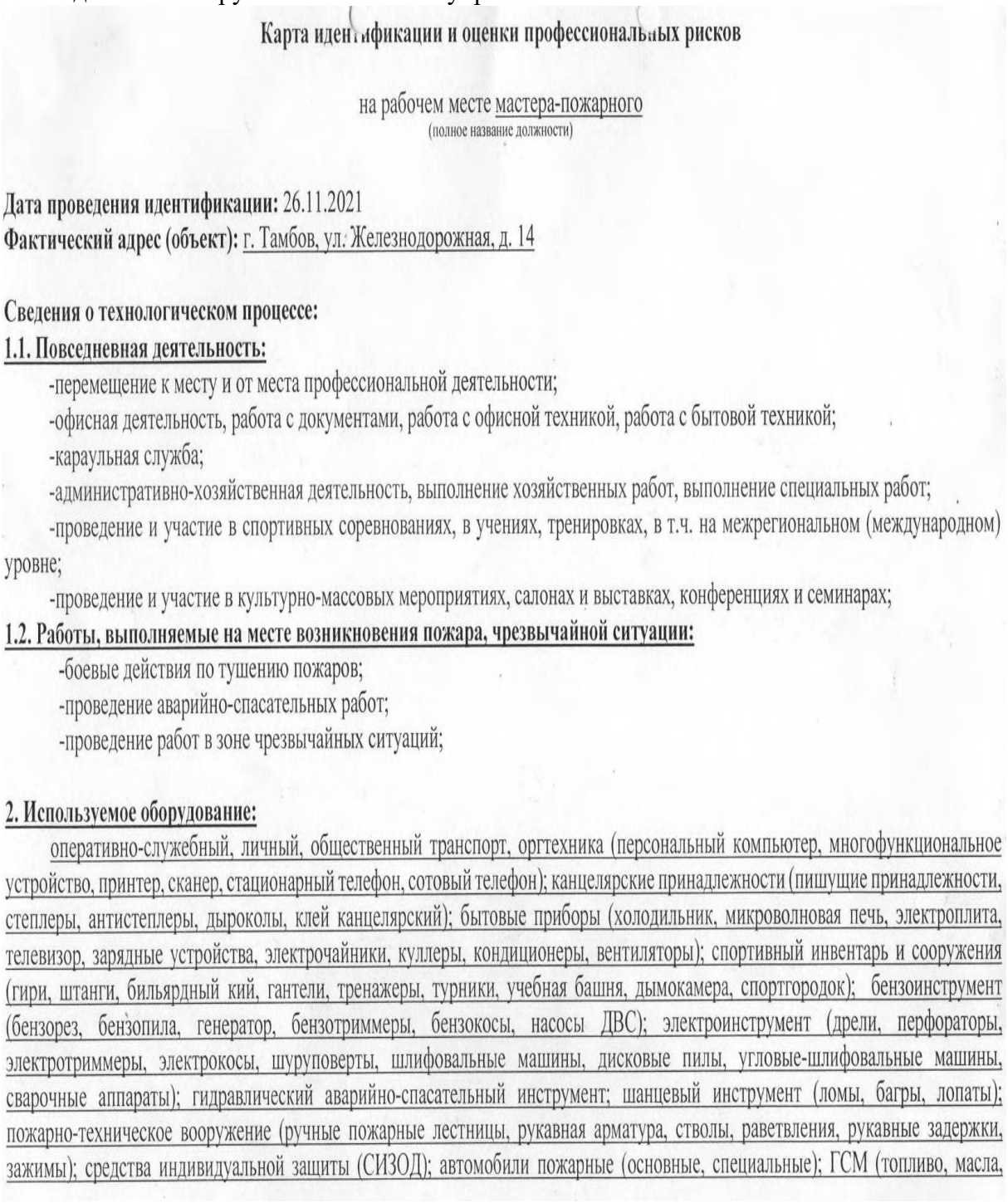
Объектом управления является охрана труда как система мероприятий сохранения жизни и здоровья личного состава в процессе трудовой (служебной) деятельности. СУОТ представляет собой единство:

1) организационных структур Главного управления, предусматривающих установление обязанностей личного состава и ответственности в области обеспечения безопасности труда на всех уровнях управления;

2) мероприятий, обеспечивающих функционирование СУОТ и контроль за эффективностью работы в области охраны труда;

3) документированной информации, включающей локальные нормативные акты, регламентирующие мероприятия СУОТ, организационно-распорядительные и контрольно-учетные документы.

Действие системы управления безопасности труда осуществляется на всей территории, во всех зданиях и сооружениях Главного управления.



Карта идентификации и оценки профессиональных рисков

на рабочем месте мастера-пожарного
(полное название должности)

Дата проведения идентификации: 26.11.2021
Фактический адрес (объект): г. Тамбов, ул. Железнодорожная, д. 14

Сведения о технологическом процессе:

1.1. Повседневная деятельность:

-перемещение к месту и от места профессиональной деятельности;
-офисная деятельность, работа с документами, работа с офисной техникой, работа с бытовой техникой;
-караульная служба;
-административно-хозяйственная деятельность, выполнение хозяйственных работ, выполнение специальных работ;
-проведение и участие в спортивных соревнованиях, в учениях, тренировках, в т.ч. на межрегиональном (международном) уровне;
-проведение и участие в культурно-массовых мероприятиях, салонах и выставках, конференциях и семинарах;

1.2. Работы, выполняемые на месте возникновения пожара, чрезвычайной ситуации:

-боевые действия по тушению пожаров;
-проведение аварийно-спасательных работ;
-проведение работ в зоне чрезвычайных ситуаций;

2. Используемое оборудование:

оперативно-служебный, личный, общественный транспорт, оргтехника (персональный компьютер, многофункциональное устройство, принтер, сканер, стационарный телефон, сотовый телефон); канцелярские принадлежности (пишущие принадлежности, степлеры, антистеплеры, дыроколы, клей канцелярский); бытовые приборы (холодильник, микроволновая печь, электроплита, телевизор, зарядные устройства, электрочайники, куллеры, кондиционеры, вентиляторы); спортивный инвентарь и сооружения (гири, штанги, бильярдный кий, гантели, тренажеры, турники, учебная башня, дымокамера, спортгородок); бензоинструмент (бензорез, бензопила, генератор, бензотриммеры, бензокосы, насосы ДВС); электроинструмент (дрели, перфораторы, электротриммеры, электрокосы, шуруповерты, шлифовальные машины, дисковые пилы, угловые-шлифовальные машины, сварочные аппараты); гидравлический аварийно-спасательный инструмент; шанцевый инструмент (ломы, багры, лопаты); пожарно-техническое вооружение (ручные пожарные лестницы, рукавная арматура, стволы, раветвления, рукавные задержки, зажимы); средства индивидуальной защиты (СИЗОД); автомобили пожарные (основные, специальные); ГСМ (топливо, масла,

Рис. 1. Пример карты профессионального риска ГУ МЧС России по Тамбовской области

Требования системы управления по охране труда требуют исполнения на всех уровнях подчинения личного состава и являются обязательными для всех лиц, находящихся на территории, в зданиях и сооружениях ГУ МЧС России по Тамб. обл., в том числе для представителей органов надзора и контроля и работников подрядных организаций, допущенных к выполнению работ и осуществлению иной деятельности на территории и

объектах ГУ МЧС России по Тамб. обл. в соответствии с требованиями применяемых в Главном управлении нормативных правовых актов. Указанные положения по безопасности СУОТ доводятся до перечисленных лиц при проведении вводных инструктажей и посредством включения необходимых для соблюдения положений СУОТ в договоры на выполнение подрядных работ.

При определении состава соблюдаемых начальником ГУ МЧС России по Тамб. обл. норм настоящего Положения и их полноты учитываются наличие в Главном управлении рабочих мест с вредными и опасными классами по условиям труда, производственных процессов, содержащих опасности травмирования работников, а также результаты выявления (идентификации) опасностей и оценки уровней профессиональных рисков, связанных с этими опасностями.

Группой охраны труда Главного управления утверждён реестр профессиональных рисков личного состава и реестр опасностей, заполнены карты идентификации и оценки профессиональных рисков на весь подчиненный личный состав по одноименным должностям (рис. 1). Управление профессиональными рисками – это процедуры, проводя которые можно определить, оценить, уменьшить воздействие профессиональных рисков на работников, выполняющих обязанностей по трудовому договору или в иных случаях.

Одним из основных направлений обеспечения оптимальных условий труда с минимизированным уровнем опасности становится введение методики специальной оценки условий труда, направленной на выявление и идентификацию вредных и опасных факторов на рабочих местах. Методика проведения подобной оценки осуществляется в соответствии с ФЗ от 28.12.2013 № 426 «О специальной оценке условий труда» [5], является единой системой ряда мероприятий по выявлению вредных и опасных факторов осуществляемой трудовой деятельности в специализированных условиях, а также мониторинга уровня воздействия подобных факторов на личный состав с учетом отклонения их фактических значений от установленных уполномоченным Правительством Российской Федерации федеральным органом исполнительной власти нормативов (гигиенических нормативов) условий труда и применения СИЗ (средств индивидуальной) и СКЗ (средств коллективной) защиты работников [4].

Данные, полученные в результате проведения специальной оценки условий трудовой деятельности, позволяют установить *классы* условий труда на рабочих местах. На примере ГУ МЧС России по Тамб. обл. согласно результатам специальной оценки условий труда, проведённой в период 2017–2020 годов, работники Главного управления осуществляют свою деятельность в следующих условиях труда:

1. Допустимые условия труда (2 класс) – 91 рабочее место;

2. Вредные условия труда (3.1 класс) – 29 рабочих мест;

3. Вредные условия труда (3.2 класс) – 41 рабочее место;

4. Опасные условия труда (4 класс) – 35 рабочих мест.

Подобный анализ условий трудовой деятельности не осуществляется в отношении условий труда *надомников*, сотрудников работающих с использованием дистанционных технологий и работников, вступивших в трудовые отношения с работодателями – физическими лицами, не являющимися индивидуальными предпринимателями, или с работодателями – религиозными организациями, зарегистрированными в соответствии с федеральным законом.

Проведение специальной оценки условий труда в отношении условий труда государственных гражданских служащих и муниципальных служащих регулируется федеральными законами и иными нормативными правовыми актами Российской Федерации, законами и иными нормативными правовыми актами субъектов Российской Федерации о государственной гражданской службе и о муниципальной службе.

Разработанное Положение о СУОТ в ГУ МЧС России по Тамб. обл. позволяет выявить существующие классы условий труда, что способствует определить наличие причин возникновения вредных условий трудовой деятельности, снижению вероятных негативных

поражающих факторов, имеющих место на определенном уровне вредности, и, следовательно, позволяет создать условия труда, приближенные к безопасным. Внедрение данного положения в СУОТ в ГУ МЧС России по Тамб. обл. способствует снижению процента травмирования и уменьшение вероятности развития чрезвычайных ситуаций, сопровождающихся летальными исходами среди личного состава. В дополнении Положение позволяет произвести перерасчет оплаты труда в соответствии с занимаемыми должностями среди личного состава, учитывая отношение к определенному классу опасности по условиям труда.

Список литературы

1. Российская Федерация. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 № 197-ФЗ (ред. от 22.11.2021) (с изм. и доп., вступ. в силу с 30.11.2021).

2. Российская Федерация. Минтруда России. Об утверждении Правил по охране труда в подразделениях пожарной охраны: Приказ Минтруда России от 11.12.2020 № 881н / Российская Федерация. Приказы. – Доступ из СПС Гарант (дата обращения: 04.03.2022). — Текст : электронный.

3. Российская Федерация. Минтруда России. Об утверждении Примерного положения о системе управления охраной труда: Приказ Минтруда России от 29.10.2021 № 776н / Российская Федерация. Приказы. – Доступ из СПС Гарант (дата обращения: 04.03.2022). — Текст : электронный.

4. Российская Федерация. МЧС России. Об утверждении Методических рекомендаций по разработке системы управления охраной труда в МЧС России: Распоряжение МЧС России от 31.03.2021 № 249 / Российская Федерация. Распоряжение МЧС России.-Доступ из СПС Гарант (дата обращения: 04.03.2022). — Текст : электронный..

5. Российская Федерация. Законы. О специальной оценке условий труда: Федеральный закон от 28.12.2013 № 426 / Российская Федерация. Законы. –Доступ из СПС Гарант (дата обращения: 04.03.2022). — Текст : электронный.

УДК 62-756

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ТОРЦЕВОЙ ФРЕЗЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ВИБРОХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА

Колесников И. С., Лысак И. А.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: doc@tpu.ru

DEVELOPMENT OF AN END CUTTER MODEL WITH IMPROVED VIBRATION CHARACTERISTICS TO PROTECT THE ORGANISM

Kolesnikov I. K., Lysak I. A.,

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk Polytechnic University

Работа посвящена решению проблемы снижения вибрационных воздействий на организм человека, которые неблагоприятно сказываются и приводят к вибрационным болезням. Проведена модернизация геометрических параметров торцевой фрезы на основе данных каталога «Pramet». Разработана 3D-модель торцевой фрезы с улучшенными виброхарактеристиками.

Ключевые слова: техносферная безопасность, технологическое оборудование, вибрации, торцевая фреза, снижение ударно-вибрационных воздействий на инструмент, механообработка, 3D-модель

В результате механизации многих видов физических работ, а также широкого использования пневматических, механических инструментов, которое может вызвать профессиональную заболеваемость среди работников, вибрация относится к факторам, обладающим высокой биологической активностью. В настоящее время известны различные методы снижения вибрационных воздействий на организм человека для повышения защиты от вибраций в технологических процессах и оборудования. Основным источником вибраций при резании является сам инструмент. Следовательно, существует необходимость снижения уровня вибраций путем оптимизации геометрических параметров фрезы и режимов механообработки, что обеспечит снижение уровня вибраций, увеличит стойкость инструмента, улучшит качество и точность механообработки. Все перечисленное имеет высокую практическую значимость в техносферной безопасности.

Известно, что длительное систематическое воздействие вибрации приводит к развитию вибрационной болезни, которая включена в список профессиональных заболеваний. Эта болезнь диагностируется, как правило, у работающих на производстве. Например, в литературе [1] говорится что устранение или сокращение шума и вибрации от вращающихся или двигающихся узлов и агрегатов достигается, прежде всего, путем точной подгонки всех деталей и отладки их работы (устранение перекосов, балансировка, своевременная смазка и т. п.). Однако проводимые работы далеки от завершения и преимущественно носят узконаправленный прикладной характер. Таким образом, целью настоящей работы являлась модернизация торцевой фрезы путем изменения ее геометрических параметров для снижения ударно-вибрационных воздействий на инструмент при торцевом фрезеровании и повышении защиты от вибраций на организм человека.

Объект модернизации – торцевая фреза 2045-080A27R06SD12S (рис. 1) диаметром Ø80 мм производства ООО «Промышленная компания МИОН» (Россия) с геометрическими параметрами: угол в плане $\varphi = 45^{\circ}$, передний радиальный угол $\gamma_{рад} = 15^{\circ}$, передний осевой угол $\gamma_{ос} = 10^{\circ}$, число зубьев $z = 6$; оснащена твердосплавными пластинами SDMT 120408-E24.



Рис. 1. Торцевая фреза 2045-080A27R06SD12S производства ООО «Промышленная компания МИОН» (Россия)

Геометрические расчеты выполнялись согласно методике [2] с использованием программного обеспечения Mathcad. Для создания твердотельной модели и конструкторской документации использовались CAD системы SOLIDWORKS и Компас 3D. Модернизация фрезы состоит в изменении осевого и радиального углов ориентации твердосплавных пластин, при сохранении диаметра и числа зубьев прежними.

Для определения рабочей геометрии фрезы с параметрами для первого набора зубьев $\gamma_p = 0°$ и $\gamma_f = 8°$, а для второго – $\gamma_p = 0°$ и $\gamma_f = -8°$, контролировалось соблюдение следующих зависимостей [4]:

Угол наклона передней поверхности

$$\tan\gamma_o = \tan\gamma_p \cdot \sin K_r + \tan\gamma_f \cdot \cos K_r, \quad (1)$$

где γ_p – радиальный передний угол, γ_f – осевой передний угол и $К_о$ – угол в плане.

Угол наклона режущей кромки

$$\tan\lambda_s = \tan\gamma_f \cdot \sin K_r - \tan\gamma_p \cdot \cos K_r, \quad (2)$$

где γ_f – осевой передний угол, γ_p – радиальный передний угол и $К_о$ – угол в плане.

На основе результатов расчета угла наклона передней поверхности и угла наклона режущей кромки разработана проектная документация и построена твердотельная модель фрезы (рис. 2).

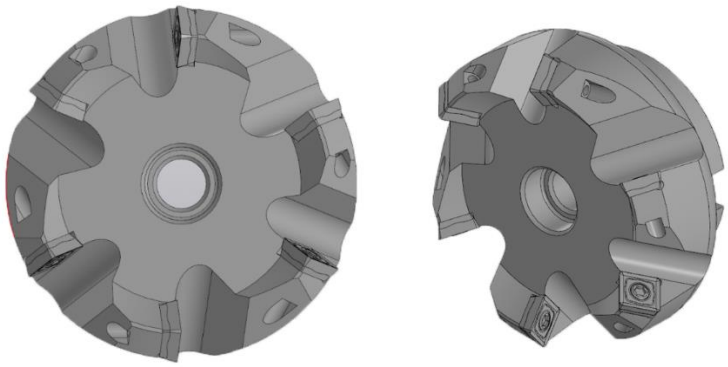


Рис. 2. Модернизированная торцевая фреза

Определены основные геометрические параметры и создана твердотельная модель торцевой фрезы с переменными осевыми и радиальными углами зубьев с целью улучшения ее вибрационных характеристик относительно исходной торцевой фрезы 2045-080A27R06SD12S. Разработанная фреза может быть рекомендована к изготовлению и экспериментальной апробации.

Мероприятия для защиты от вибраций могут быть следующие:

- применение индивидуальных средств защиты (спецодежды), позволяющих снизить влияние вибрации на человека (перчатки, рукавицы, обувь, резиновые коврики, антифоны);

- правильная организация труда, ограничивающая время воздействия вибрации на организм человека.

Список литературы

1. Ділдәбек Д. С., Жайлаубаев Ж. Ж. Влияние производственного шума на организм человека. – Вестник ТарГУ. – №2. – 2013.

2. Каталог PRAMET-2019. Режущий инструмент. Пластины. Фрезы. Резцы. Сверла.

3. Коровин Г. И., Филиппов А. В., Проскоков А. В., Горбатенко В. В. Влияние геометрических параметров режущего лезвия на формирование области пластической деформации при резании титанового сплава ОТ43.

4. Денкена Б., Бирман Д. Геометрия режущей кромки.

УДК 331.453

СОЗДАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ «ЭЛЕМЕНТНЫЕ ПОРТРЕТЫ» РАБОТНИКОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

Контрош Л. В., Храмов А. В.
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)
e-mail: Lida.kontrosh@mail.ru

CREATION OF THE DATABASE «ELEMENTAL PORTRAITS» OF ENERGY INDUSTRY WORKERS

Kontrosh L. V., Khramov A. V.
Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI"

Статья посвящена комплексному исследованию двух видов производств солнечных модулей с целью разработки методики, учитывающей особенность технологических процессов и используемых материалов производств. Разработанная методика позволяет составить «Элементный портрет» работников, который отражает особенность производства и позволяет проследить механизм накопления токсичных элементов и перераспределение биоэлементов в организме работников. «Элементный портрет» показал, что по сравнению с группой практически здоровых людей у сотрудников взаимосвязи биоэлементов нарушены. В исследуемых пробах волос у сотрудников был повышен уровень токсичных элементов: алюминия, германия, галлия, индия. Среди биоэлементов было выявлено нарушение обмена и снижение уровня цинка, магния и кальция.

Ключевые слова: «элементный портрет» работника, производство солнечных модулей, наноразмерные частицы, биоэлементы, дисперсионный анализ пыли

При теоретическом анализе ранее проведенных исследований, направленных на обеспечение контроля вредных факторов, присутствующих в рабочей зоне производств [1, 2, 3], были выявлены недостатки, которые не позволяют дать комплексную оценку влияния на работников. Для применения данных методик в контроле рабочей зоны производств солнечной энергетики существуют методики контроля производственных процессов, главным недостатком которых является не учёт особенностей данных производств, а именно использование материалов наноразмера, что влечет за собой накопление токсичных и условно-токсичных металлов в волосах работников данных производств.

Целью данного исследования была разработка методики контроля накопления токсичных металлов в организме работников производства солнечных модулей и смежных производств с учетом особенностей исследуемого производства.

Были проведены следующие исследования:

1. Определение концентрации химических элементов в волосах работников исследуемых производств методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

2. Дисперсионный анализ пыли рабочих мест исследуемых производств методом микроскопии.

Аналитическое исследование элементного состава в исследуемых биосубстратах (волосы) выполнено в научно-исследовательском ФГБУ ВЦЭРМ им. А. М. Никифорова МЧС России. Элементный состав волос анализировался методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на сертифицированном приборе ICP-MS X Series фирмы Thermo Elemental (США). Оценка биоэлементного статуса проводилась в биопробах волос в соответствии утвержденной методикой (МУК 4.1.1483 - 03).

Отбор проб волос проводился в соответствии с методикой (МУК 4.1.1483 – 0; Подунова Л.Г. и др., 2006).

Для обработки и анализа данных, полученных в ходе выполнения данной работы, был использован пакет прикладных программ «Statistica 6.0». Использовались методы параметрической и непараметрической статистики. В группах обследованных сравнения значений проводилось с использованием критерия Манна-Уитни. В качестве описательных характеристик использовали медиану, нижний и верхний квартили.

Дисперсионный анализ состава пыли рабочей зоны исследуемых объектов проводилось методом микроскопии при использовании микроскопа серии LEICA DM 4000. Для визуализации образцов пыли в работе использовались рекомендации производителя микроскопа в комплексе с прикладной программой обработки информации Image Scope Color. А также был учтен опыт других исследователей [4, 5].

Данное программное обеспечение позволяет получать комплексные характеристики пыли. Измеряется не только эквивалентный диаметр, но и другие геометрические характеристики образцов (длина, ширина, площадь и т. д.). С помощью программного обеспечения проводилась математическая обработка полученного массива данных и определение минимального и максимального размера частиц, дисперсии и среднеквадратичного отклонения.

В данной работе были обследованы сотрудники ФТИ им. А. Ф. Иоффе и отобрана группа практически здоровых людей. Всего обследовано 90 человек, из них 60 сотрудников ФТИ им. А. Ф. Иоффе и 30 человек группы сравнения. Группы обследованных были сопоставимого возраста (35,1 ± 0,8 и 25,6 ± 0,9 лет соответственно).

Группы исследуемых были отобраны с одинаковыми исходными характеристиками по результатам предварительно проведенного анкетирования. Первая группа – сотрудники объекта №1, занимающиеся производством кремниевых солнечных модулей на основе гетероперехода. Вторая группа – сотрудники объекта №2, занимающиеся производством и усовершенствованием этапа производства солнечных модулей, основанных на многопереходных солнечных элементах.

В группу сравнения были отобраны 30 человек возраста 25 – 35 лет, проходивших обследование в ФГБУ ВЦЭРМ им. А. М. Никифорова МЧС России. Лица группы сравнения по результатам заключений врачей специалистов были признаны практически здоровыми людьми.

Медианы содержания жизненно необходимых элементов исследуемых групп работников и практически здоровых людей соответствуют референтным значениям. Но у некоторых работников объекта №1 содержание цинка, кальция и магния снижено в пробах волос. На рис. 1 показано содержание кальция, цинка и магния для работников исследуемых объектов и для группы практически здоровых людей.

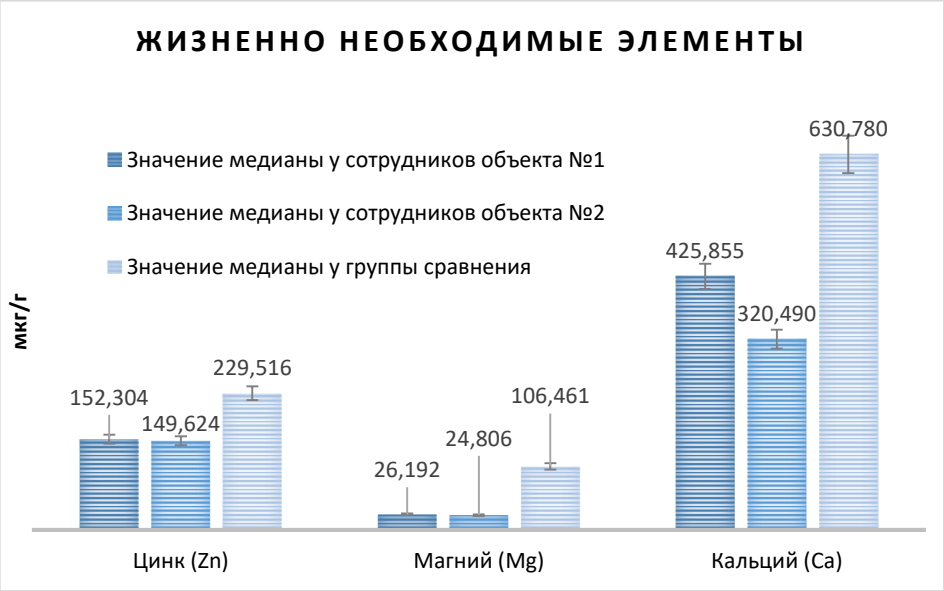


Рис. 1. Содержание жизненно необходимых элементов в волосах исследуемых

При исследовании содержания токсичных и условно токсичных химических элементов в волосах исследуемых групп людей были выявлены различия. Более интенсивное накопление происходило у работников объекта №1 и №2 по сравнению с группой сравнения следующих токсичных элементов: алюминия, галлия, германия, индия. На рис. 2 показано содержание этих химических элементов в волосах работников исследуемых объектов, и группы практически здоровых людей, содержание которых статистически достоверно выше в пробах волос исследуемых работников ($p < 0,05$).

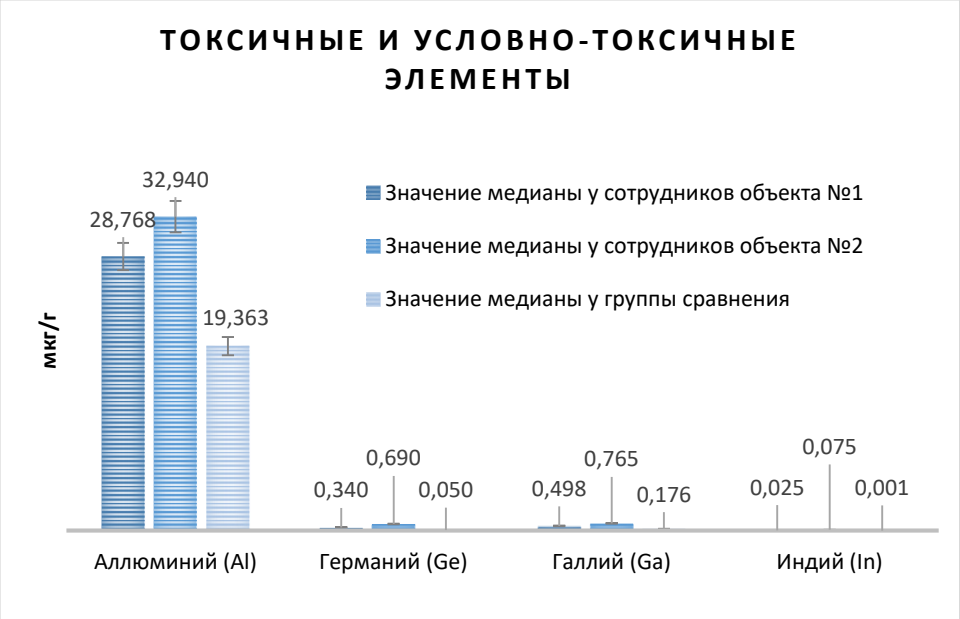


Рис. 2. Содержание токсичных и условно токсичных элементов в волосах исследуемых

В результате проведения дисперсионного анализа пыли на рабочих местах исследуемых групп работников, были получены следующие результаты:

В пыли содержится до 40% фракций с размерами частиц менее 10 мкм (PM10) и до 60% фракций с размерами менее 2,5 мкм (PM2,5). В составе исследуемой пыли было установлено присутствие частиц наноразмера.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

По сравнению с группой практически здоровых людей, где подтверждаются физиологические концентрации и взаимосвязи токсических и жизненно необходимых микроэлементов у сотрудников исследуемых производств взаимосвязи между биоэлементами нарушаются.

Распределение жизненно необходимых и токсических элементов отличалось неоднородностью. Так, в исследуемых пробах волос у сотрудников исследуемых объектов по сравнению с группой практически здоровых людей достоверно ($p < 0,05$) был повышен уровень токсичных и условно токсичных элементов: алюминия, германия, галлия, индия.

Среди жизненно необходимых элементов было выявлено нарушение обмена и снижение уровня цинка, магния и кальция у некоторых обследованных работников.

Список литературы

1. МУК 4.1.2468-09. Измерение массовых концентраций пыли в воздухе рабочей зоны предприятий горнорудной и нерудной промышленности. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. – 2009.

2. Приказ Минтруда России от 24.01.2014 № 33н «Об утверждении методики проведения специальной оценки условий труда, классификатора вредных и (или) опасных производственных факторов, формы отчета о проведении специальной оценки условий труда и инструкции по ее заполнению».

3. ГОСТ Р 54597-2011/ISO/TR 27628:2007. Воздух рабочей зоны. Ультрадисперсные аэрозоли, аэрозоли наночастиц и наноструктурированных частиц. Определение характеристик и оценка воздействия при вдыхании. – М.: Стандартинформ, 2012.

4. Уланова Т. С., Гилева О. В., Волкова М. В. Определение частиц микро- и нанодиапазона в воздухе рабочей зоны на предприятиях горнодобывающей промышленности. Анализ риска здоровью. – 2015. – с. 44–48.

5. Зайцева Н. В., Уланова Т. С., Злобина А. В., Волкова М. В., Гилева М. И. Исследования наноразмерных частиц в составе промышленных аэрозолей и взвешенных веществ в воздухе рабочей зоны/ Токсикологический вестник. – №1 (142). – 2017. – с. 20 – 26.

УДК 331.453

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЦЕНКИ УСЛОВИЙ ТРУДА СВАРЩИКА

Мозгушин М. А., Ефремов С. В.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: maxim120897@mail.ru

DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGY FOR ASSESSING THE WORKING CONDITIONS OF A WELDER

Mozgushin M. A., Efremov S. V.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering

На сегодняшний день есть необходимость разработки единой технологии оценки условий труда. Для этого был проведен ретроспективный анализ оценки условий труда, который позволил разделить ее на три составляющие: организацию, методику и технические аспекты. Эти три составляющие были подробно изучены и благодаря этому была разработана схема технологии оценки условий труда сварщика.

Ключевые слова: технология; специальная оценка условий труда; сварщик; оборудование; оценка неопределенности измерений

Говоря об оценке условий труда, обычно рассматривают отдельно организацию, отдельно методику и отдельно технические аспекты.

Подходы, которые в настоящее время реализуются в современных отраслях, все больше делают акцент на единство этих трех элементов. Такое единство организации, методики и техники является, по сути, технологией.

Термин «технология» в настоящее время применяется все чаще для того, чтобы рассматривать какой-либо вид деятельности с точки зрения системного подхода, объединяя практические и научные подходы реализации конкретного вида деятельности. Это вытекает из определения, приведенного в толково-словообразовательном словаре [1], где под технологией понимается, с одной стороны, совокупность методов и процессов, применяемых в каком-либо деле, а с другой стороны – совокупность знаний о таких методах и процессах и их научное описание.

Разработку технологии целесообразно начать с разработки концептуального подхода к описанию технологии оценки условий труда. Схема реализации данного подхода представлена на рис. 1.

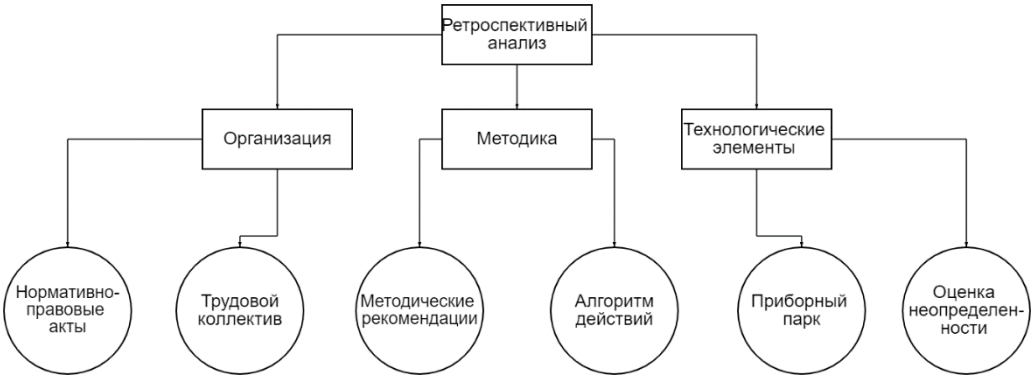


Рис. 1. Схема концептуального подхода к описанию технологии оценки условий труда

Далее нами сделана попытка описания структуры технологии оценки условий труда на примере оценки условий труда сварщика. На рис. 2 представлена схема технологии оценки условий труда сварщика.

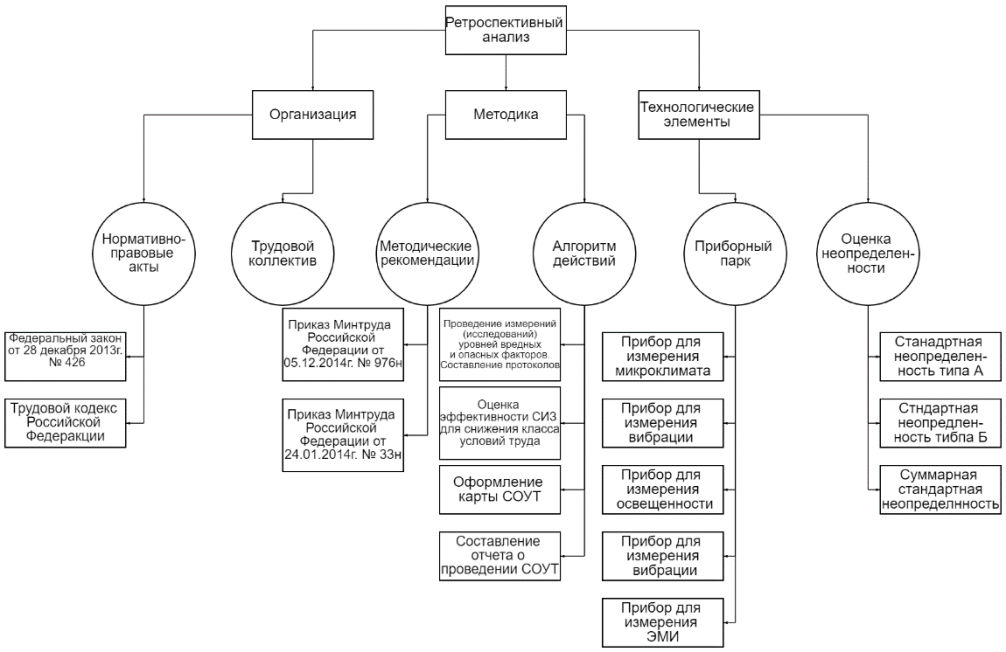


Рис. 2. Схема технологии оценки условий труда сварщика

В ходе описания был определен необходимый пакет нормативных актов: [2]–[6], предложен алгоритм оценки условий труда сварщика. В алгоритм были включены следующие блоки:

- Проведение измерений (исследований) уровней вредных и опасных факторов производственной среды и трудового процесса, составление протоколов измерений параметров микроклимата, актов отбора проб вредных веществ в воздухе рабочей зоны и иных первичных документов;
- оценка эффективности средства индивидуальной защиты (далее СИЗ) для снижения класса (подкласса) условий труда на рабочих местах с вредными условиями труда [7];
- оформление карты специальной оценки условий труда (далее СОУТ) сварщика;
- составление отчета о проведении СОУТ.

Предложенный алгоритм позволил определить перечень оборудования, необходимого для проведения СОУТ (табл. 1). Данное оборудование подходит по всем критериям, необходимым для проведения СОУТ.

Таблица 1. Перечень оборудования необходимого для проведения СОУТ

№	Прибор	Наименование
1	Шумомер	Шумомер-анализатором спектра ОКТАВА-111.
2	Виброметр	Анализатор шума и вибрации «АССИСТЕНТ»
3	Метеометр	МЭС-200А
4	Измеритель ЭМИ	ВЕ-метр. Монидификации «АТ-004» и «50Гц»
5	Люксметр	Прибор комбинированный еЛайт 01

По результатам измерений, выполненных в условиях повторяемости, проводится расчет неопределенности измерений по следующему алгоритму: проводится оценка стандартной неопределенности типа А и Б, рассчитывается суммарная неопределенность, определяется расширенная стандартная неопределенность.

В ходе исследования предпринята попытка рассмотреть оценку условий труда с точки зрения системного подхода, объединив все элементы данной процедуры в единую технологическую структуру. На основе предложенного подхода разработана схема технологии оценки условий труда сварщика.

Список литературы

1. Ефремова Т. Ф. Новый словарь русского языка. Толково-словообразовательный. – М.: Русский язык, 2000.

2. Федеральный закон «О специальной оценке условий труда» от 28.12.2013 № 426-ФЗ (последняя редакция) – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_ 156555/ (дата обращения 10.02.2022) – текст: электронный.

3. «Трудовой кодекс Российской Федерации» от 30.12.2001 № 197-ФЗ (ред. от 30.04.2021) (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.05.2021) – URL: http://www.consultant.ru/ document/cons_doc_LAW_34683/ (дата обращения 10.02.2022) – текст электронный.

4. Приказ Минтруда России от 11.12.2020 № 884н «Об утверждении Правил по охране труда при выполнении электросварочных и газосварочных работ» (Зарегистрировано в Минюсте России 29.12.2020 № 61904) – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_373153/ (дата обращения 10.02.2022) – текст электронный.

5. Приказ Минтруда России от 24.01.2014 № 33н (ред. от 27.04.2020) «Об утверждении Методики проведения специальной оценки условий труда, Классификатора вредных и (или) опасных производственных факторов, формы отчета о проведении специальной оценки условий труда и инструкции по ее заполнению» (Зарегистрировано в Минюсте России 21.03.2014 № 31689) – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_158398/ (дата обращения 10.02.2022) – текст электронный.

6. Приказ Минтруда России от 05.12.2014 № 976н (ред. от 14.11.2016) «Об утверждении методики снижения класса (подкласса) условий труда при применении работниками, занятыми на рабочих местах с вредными условиями труда, эффективных средств индивидуальной защиты, прошедших обязательную сертификацию в порядке, установленном соответствующим техническим регламентом» (Зарегистрировано в Минюсте России 20.02.2015 № 36128) – URL: http://www.consultant.ru/ document/cons_doc_LAW_175662/ (дата обращения 10.02.2022) – текст электронный;

7. Методика снижения класса условий труда при применении работниками эффективных СИЗ – URL: http://standart-dv.ru (дата обращения 10.02.2022) – текст электронный.

УДК 614.844

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ АВТОМАТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК ПОЖАРОТУШЕНИЯ

[1]Муратова А. М., [2]Плотников В. В.
ФГБОУ ВО «КГЭУ», г. Казань
[1]adelamuratova59@gmail.com, [2]carpenter_wowa@mail.ru

SOME ISSUES OF APPLICATION OF DOMESTIC AUTOMATIC FIRE EXTINGUISHING SYSTEMS

Muratova A. M., Plotnikov V. V.
Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «KSPEU», Kazan

В статье рассмотрены эффективность применения автоматической системы пожаротушения и особенности размещения датчиков обнаружения дыма. Также проведен анализ недостатков и преимуществ отечественных АУП «Заря» и «Эпотос».

Ключевые слова: автоматические установки пожаротушения (АУП), системы пожаротушения

В настоящее время организация безопасности работников на предприятиях во время пожароопасных ситуаций достигается проведением систем пожаротушения. В случаях взрыва, сгорания опасных веществ пострадают не только люди и само предприятие в целом, но и окружающая среда. Данные факторы увеличивают важность и необходимость в совершенствовании эффективности нахождения очага возгорания и реализации своевременного тушения, поэтому целью нашей работы выступает анализ преимуществ и недостатков отечественных решений по вопросам решения пожарной безопасности различных технических объектов. Также показание эффективного и грамотного применения автоматической установки пожаротушения.

Для получения почти 100% вероятности защиты от пожара и предотвращения его распространения следует на этапе проектирования и строительства сформировать автоматическую установку пожаротушения (АУП) [1].

Выбор АУП зависит от многих факторов: специфика объекта, особенности изготовляемой продукции, используемые материалы и вещества. В большинстве случаев для нефтехранилищ и деревообрабатывающих предприятий выбирают пенное оборудование. Энергетическим помещениям необходимо аэрозольное пожаротушение, инженерно-техническим – порошковое. Каждый тип АУП имеет свои недостатки и достоинства: невозможно с точностью выбрать вариант, превосходящий по своим параметрам остальные. Главное – должны соблюдаться требования нормативных документов для планируемой системы, иначе проект не будет одобрен органом государственного надзора.

Первым шагом к проектированию АУП является грамотное размещение датчиков, выполняющих функцию обнаружения дыма:

1. Высота стен не превышает 3,5 м – расстояние между датчиками будет 9 м, расстояние от ближайшей стены до него – 4,5 м, при этом радиус, охватываемый одним датчиком, составляет 85 м^2 [2].

2. Установка теплового датчика предъявляет другие требования. Они устанавливаются внутри помещений с расстоянием между устройствами 8–10 метров, при условии потолка до 3,5. Такой вид датчика устанавливается в больших помещениях [2].

3. Основным показателем для датчиков огня выступает расстояние до углов и первой преграды. Их можно ставить на стены, потолки и оборудование. Также необходимо учитывать, что расстояние от углов помещения не должно быть более 10 см при монтаже на

потолке. При монтаже на стенах расстояние до угла должно составлять 30 см. Свободный обзор датчика от 50 см и более [2].

Рассмотрим некоторые отечественные решения для реализации пожарной безопасности производственных помещений. Результаты сравнения представлены в таблице 1 [3], [4], [5].

Таблица 1. Преимущества и недостатки современных отечественных АУП

Название	Преимущества	Недостатки	Площадь покрытия 1 датчика
Автоматическая система газового пожаротушения «Заря»	Ликвидация возгорания за 10 секунд, пожизненная гарантия срок эксплуатации не менее 10 лет, дешевле систем с АУПТ батарейного типа в 1,5-2 раза, интеграция с пожарной автоматикой любого производителя	Не подходит для защиты спецтехники и транспорта, материалов/продукции с низкой ценностью (в таких случаях целесообразнее использовать другие виды огнетушащих веществ)	Модуль Заря 3 - до 5 м^2 Модуль Заря 10 - до 18 м^2 Модуль Заря 22 - до 40 м^2
Система «Эпотос»	Срабатывание системы за 5-20 секунд, срок службы 10 лет, средства автономного пожаротушения просты в установке, возможность электрического запуска, есть функция самосрабатывания при достижении температуры 180°С ± 10°С	Электро-запуск отсутствует, гарантийный срок эксплуатации генератора 2 года с момента продажи, меньшая площадь обслуживаемого помещения	До 7 м^2 для пожаров группы А и В

Экономическая сторона вопроса установки системы «Заря» показывает, что для помещения объемом 450 м^3 стоимость составит 4125,9 тысяч рублей, с учетом создания проектирования, монтажа и организации всей системы. В данном случае понадобится 23 модуля пожаротушения. Для системы «Эпотос» в решении вопроса безопасности здания объемом 450 м^3 ценовой вопрос будет 100 тысяч рублей, при использовании 25 единиц оборудования, но при этом считается только стоимость оборудования

В заключение получаем: для небольших зданий стоит остановиться на системе «Эпотос», в этом случае нецелесообразным станет применение системы «Заря», так как её специализации заключается в защите дорогостоящих материалов, оборудования и больших по площади объектов, предъявляющих высокие требования по организации пожарной безопасности. Выбор АУП будет производиться в зависимости от площади помещения, нахождения в нем легковоспламеняющихся материалов и техники, используемой на производстве. Однако при установке и монтаже любой АУП следует соблюдать определенные правила.

Список литературы

1. Темерева Е. А. Исследование путей повышения эффективности функционирующих систем пожаротушения технических объектов: дис….. техносферная безопасность наук: 20.04.01. – Тольятти, 2017. – 91 с.

2. Быстровозводимые здания: портал. – Автоматическая система пожаротушения в цехах, складах и производственных помещениях. – URL: https://bvzd.ru/ (дата обращения: 07.03.2022).

3. HQsignal.ru: сайт. – 2015. – URL: https://hqsignal.ru/ (дата обращения: 08.03.2022).
4. ООО «ИСП»: сайт. – Тольятти, 2009. – URL: https://lp.zarya.one/ (дата обращения: 08.03.2022).
5. Группа компаний Эпотос: портал. – Москва. – URL: https://эпотос.рф/ (дата обращения: 08.03.2022).

УДК 331.45

ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА РАБОТНИКОВ В ДОЧЕРНЕМ ОБЩЕСТВЕ ПАО «ГАЗПРОМ» НА ОСНОВЕ ОЦЕНКИ МЕЖЛИЧНОСТНЫХ ОТНОШЕНИЙ В КОЛЛЕКТИВЕ

Пронина Д. Э., Волохина А. Т., Глебова Е. В.
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина
e-mail: proninadasha99@mail.ru

ENSURING THE SAFETY OF WORKERS IN A SUBSIDIARY OF PJSC GAZPROM BASED ON THE ASSESSMENT OF INTERPERSONAL RELATIONSHIPS IN THE TEAM

Pronina D. E., Volokhina A. T., Glebova E. V.
National University of Oil and Gas «Gubkin University»

На основании отчетов ПАО «Газпром» и Международной Ассоциации производителей нефти и газа проведён анализ производственного травматизма за 2020 год, установлены причины несчастных случаев, обусловленные отсутствием психологической совместимости работников. С целью оптимального комплектования смен предлагается новый метод обеспечения безопасности труда работников в дочернем обществе ПАО «Газпром» на основе оценки межличностных отношений в коллективе, с применением процедуры социометрического исследования.

Ключевые слова: безопасность труда, производственный травматизм, межличностные отношения, социометрические исследования, психологическая совместимость

Данная работа посвящена внедрению нового метода обеспечения безопасности труда работников на предприятиях магистрального транспорта газа с целью снижения производственного травматизма. Актуальность работы заключается в том, что на данный момент необходимо констатировать факт того, что технические средства обеспечения безопасности труда работников практически себя исчерпали, поэтому необходимо воздействовать на психологическую составляющую персонала. Анализ производственного травматизма в дочерних обществах ПАО «Газпром» за 2020 год показал, что одними из основных причин несчастных случаев на производстве являлись непринятие мер личной безопасности: 8 пострадавших (20,51%) и неудовлетворительная организация производства работ – 8 пострадавших (20,51%) [1].

В компаниях-членах Международной Ассоциации производителей нефти и газа (IOGP) принят другой подход при анализе причин травматизма, устанавливающий коренные причины несчастных случаев, связанные с влиянием человеческого фактора, то есть приводится объяснение, чем может быть обусловлена та или иная причина. Анализ отчёта IOGP за 2020 год показал, что наиболее значимыми являются причины несчастных случаев, связанные с неадекватной оценкой риска (19,21%) и стрессом работников (15,89%) [2]. Можно предположить, что первопричиной непринятия мер личной безопасности, включающей в себя

спешку и растерянность, может послужить стресс или плохое лидерство, которые могут быть обусловлены конфликтными ситуациями в смене. Поэтому при комплектовании смены важно учитывать межличностные отношения, для того чтобы минимизировать риск производственного травматизма.

Для решения указанной задачи в работе были использованы процедуры социометрических исследований, а также производился расчёт индивидуальных и групповых индексов, необходимых для оценки социального климата между работниками внутри смены (рис. 1).

Таблица 1. Социоматрица оценки межличностных отношений работников в службе ЛЭС

№ п/п	Кто выбирает (j)		Кого выбирают (i)												Сделанные выборы		
			1	2	3	4	5	…	39	40	41	42	43	44	+	–	Всего
1	Работник 1				+	+		…			–	–		+	3	2	5
2	Работник 2		–		+			…	+		–		+	–	3	3	6
3	Работник 3		+					…	+		–		–	–	3	3	6
4	Работник 4		+	–				…				+			2	1	3
5	Работник 5		–	+				…				–	+	+	3	3	6
...	…		…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…
39	Работник 39		+	+		–		…		–			–		3	3	6
40	Работник 40				+			…					–		1	2	3
41	Работник 41		–	+			–	…					+		2	2	4
42	Работник 42		–	+		+	+	…					–	–	3	3	6
43	Работник 43		+		–		–	…		+				+	3	3	6
44	Работник 44		+			+		…					+		3	0	3
Полученные выборы		+	19	20	33	17	19	…	20	25	15	20	17	25	320		
		–	2	5	7	3	1	…	6	2	5	4	1	3		221	
		всего	21	25	40	20	20	…	26	27	20	24	18	28			100
Кол-во взаимных выборов		+	10	12	16	8	6	…	5	5	4	3	2	12			321
Кол-во взаимных отклонений		–	1	2	2	0	1	…	1	0	0	2	1	0			51

Исследование проводилось на основе опроса 44 работников 4-х смен линейно-эксплуатационной службы (ЛЭС) и 31 работника службы энерговодоснабжения (ЭВС), входящих в состав ООО «Газпром трансгаз Югорск» путём использования социометрической карточки, позволяющей выразить свое желание/нежелание работать с тем или иным работником. На основании полученных результатов была составлена социометрическая матрица (табл. 1).

Стоит отметить, что работники службы ЛЭС работают вахтовым методом труда. Выбор служб с разной организацией труда необходим для того, чтобы проверить, действительно ли социальный климат в вахтовой бригаде службы ЛЭС будет заметно отличаться от социального климата бригады службы ЭВС. На основании социометрической матрицы, во избежание конфликтных ситуаций на рабочем месте с учетом взаимных положительных и отрицательных выборов работников, были оптимально сформированы четыре смены линейно-эксплуатационной службы (ЛЭС).

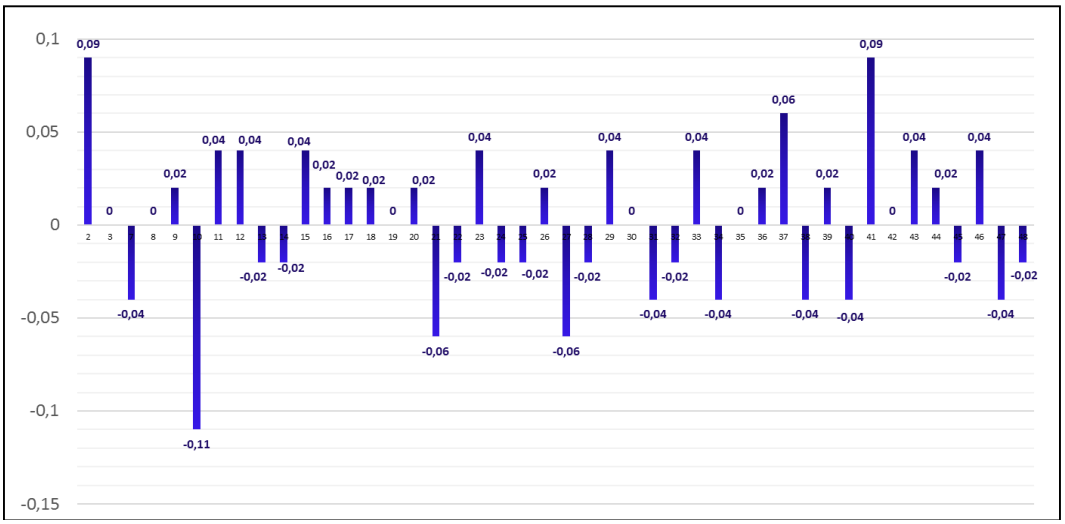


Рис. 1. Распределение индексов социометрического статуса S_i работников в службе ЛЭС

В заключение следует сказать, что, опираясь на результаты исследования межличностных отношений работников двух служб (ЛЭС и ЭВС), были сделаны выводы о том, что внутри смен, метод организации труда которых является вахтовым, наблюдается тенденция к конфликтным ситуациям, напряженности в отношениях между сотрудниками, а также стрессовым ситуациям на рабочем месте, обусловленная наличием большого количества взаимных отрицательных выборов по итогам проведения социометрического исследования, а также наличием в одной смене нескольких лидеров, имеющих взаимный отрицательный выбор, что говорит о том, что они не должны находиться в одной смене в связи с высокими показателями склонности к соперничеству.

Новый вариант для оценки межличностных отношений и оптимального комплектования смен позволит улучшить социальный климат между работниками внутри смены, следствием чего является снижение производственного травматизма на предприятии, а также надёжная и безопасная работа персонала.

Список литературы

1. Отчет Группы Газпром о деятельности в области устойчивого развития за 2020 год [Электронный ресурс] // Публичное Акционерное Общество «Газпром» [Офиц. сайт]. URL: https://www.gazprom.ru/nature/environmental-reports/ (дата обращения: 03.03.2022).

2. Отчет Международной ассоциации производителей нефти и газа за 2020 год [Электронный ресурс] // Международная ассоциация производителей нефти и газа [Офиц. сайт]. URL: https://www.iogp.org/ (дата обращения: 03.03.2022).

УДК 656.087

УСТРОЙСТВО ДЛЯ БЕЗОПАСНОЙ БУКСИРОВКИ АВТОМОБИЛЯ

Семчук Н. Н. [1,2], Гладких С. Н. [1], Виноградова О. Н. [1],
Терещенко О. В. [1], Фомина В. В. [1], Соловьева Д. Д. [1]
[1] *Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого*
[2]*НовНИИСХ, филиал СПб ФИЦ РАН*
snnecvo@mail.ru

DEVICE FOR SAFE VEHICLE TOWING

Semchuk N. N. [1,2], Gladkikh S. N. [1], Vinogradova O. N. [1], Tereshchenko O. V. [1],
Fomina V. V.[1], Solovieva D. D. [1]
[1]*Yaroslav-the-Wise Novgorod State University*
[2] *Novgorod Research Agriculture Institute*

Процесс урбанизации неизбежно приводит к необходимости совершенствования стратегии и методологии для обеспечения транспортной безопасности. Часто увеличение количества автомобилей опережает темпы строительства скоростных дорог и автомагистралей, транспортных развязок, площадок для автостоянок. Высокую степень опасности обычно представляет буксировка поврежденных транспортных средств, особенно с применением гибкой сцепки. Авторами разработано устройство для решения этой проблемы.

Ключевые слова: автомобиль, буксировка, безопасность, городская среда, автомобильная дорога

Транспорт является неотъемлемым компонентом процесса урбанизации. И если в небольших поселениях логистика не создает больших проблем в вопросах перемещения грузовых и пассажирских потоков, то с увеличением размеров города напряженность в вопросах оптимизации между транспортными потребностями и возможностями городских инфраструктур существенно возрастает. Уровень комфорта в транспортной сфере оказывает большое влияние на вопросы социально-экономического развития. Возможности перемещения в городской среде сказываются также на качестве жизни горожан, привлекательности условий для туристов.

Целью работы является разработка устройства, которое повысит уровень безопасности при буксировке автомобиля.

Аварии на дорогах в настоящее время представляют одну из наиболее острых проблем. Так, например, в 2020 году в результате дорожно-транспортных происшествий в России погибло более 16 тысяч человек. При этом травмы получили более 183 тысяч человек [1].

Увеличение площадей урбанизированных территорий в прошлом веке контрастно показало наличие целого комплекса возникающих при этом проблем. В районах новостроек здания отличаются большей высотой и размерами. Естественная природная среда заменяется на культивируемую. Причем ее площади и функциональные возможности далеки от оптимальных параметров. Кроме этого, возникают и другие острые проблемы: загрязнение окружающей среды, сложность, а подчас и невозможность решения логистических вопросов и т. п. [2, 3].

Правильное проектирование городских транспортных систем является одним из приоритетных факторов, которые обеспечивают качество жизни человека в большом городе. Сюда относятся многие составляющие: виды транспорта, скорость передвижения транспортных средств, условия безопасного пересечения дорог, уровень комфортного использования транспортной системы [4].

В большинстве случаев оказывается, что возможности совершенствования дорожной сети в городе весьма ограничены и, кроме того, требуют больших инвестиций [5, 6]. За счет этого возникают повышенные риски аварийных ситуаций, а также столкновения автомобилей в отдельных локальных участках городских транспортных систем.

Одним из наиболее опасных процессов перемещения автомобиля после аварии или возникновения поломки является его буксировка на гибкой сцепке. Если это происходит в городских условиях, то риски повреждения автомобиля, аварии резко возрастают, так как приходится производить частые остановки на перекрестках, а затем вновь начинать движение. В процессе остановки буксировочный трос провисает. Иногда он касается поверхности дорожного покрытия, в то время как буксируемый автомобиль еще продолжает движение. При этом возможно наматывание троса на колесо, что может сделать невозможным процесс старта в начале движения буксирующего автомобиля или даже привести к аварии. Следует также учитывать, что расстояние между буксирующим и буксируемым транспортными средствами строго регламентировано в пределах 4-6 м.

Буксировка автомобиля вне населенного пункта также сопряжена с большими рисками. Это происходит вследствие небольшого расстояния между автомобилями и некоторого увеличения скорости по сравнению с передвижением в городе. Кроме того, более продолжительное время нахождения в пути в состоянии напряжения неизбежно приводит к усталости и возможности совершения ошибки.

Нами разработано устройство, которое позволяет снизить уровень риска при буксировке автомобиля с использованием буксировочного троса. Оно включает в себя два основных механических элемента: буксировочный трос (рис. 1, позиция 2) и оболочку (рис. 1, позиция 1), которая обладает способностью растягиваться. Причем, вдоль длины усилие для растяжения ее не константно, а распределено по градиенту. За счет этого возможно постепенное увеличение усилия, которое передается от автомобиля, который совершает буксировку к буксируемому автомобилю.

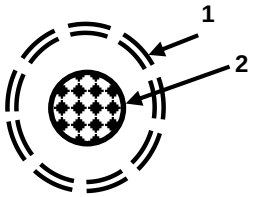


Рис. 1. Схема устройства для буксировки транспортного средства (поперечный разрез):
1 – упругая гибкая эластичная оболочка буксировочного троса;
2 – буксировочный трос, через который передается импульс движения

В нерабочем состоянии (рис. 2) эластичная оболочка (рис. 2, позиция 1) сжата, а буксировочный трос (рис. 2, позиция 2) произвольно складывается во внутреннем пространстве эластичной оболочки.

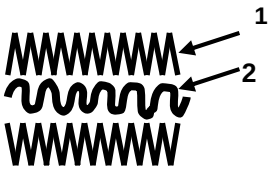


Рис. 2. Принципиальная схема устройства для буксировки транспортного средства в исходном состоянии: *1* – упругая гибкая эластичная оболочка буксировочного троса в сжатом состоянии; *2* – буксировочный трос в состоянии свободного расположения

Перед началом буксировки устройство закрепляют крюками на кронштейнах или проушинах автомобилей (на схемах не показаны). В начале движения буксирующего автомобиля эластичная оболочка растягивается (рис. 3).

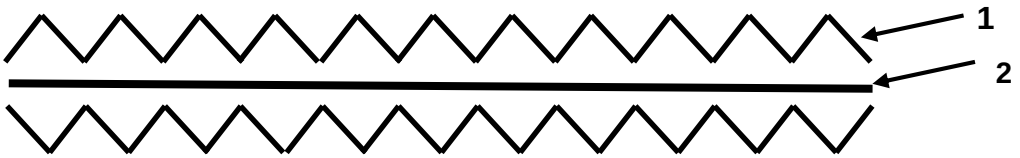


Рис. 3. Принципиальная схема устройства для буксировки транспортного средства в состоянии рабочего натяжения: *1* – упругая гибкая эластичная оболочка буксировочного троса в состоянии растяжения; *2* – буксировочный трос в состоянии передачи момента силы от буксирующего к буксируемому транспортному средству

Причем, в первые доли секунды начинается удлинение ее участков с меньшим сопротивлением к растяжению, затем – участков с большими сопротивлениями к растяжению. В результате этого предотвращаются рывки в начале движения. При торможении обычный буксировочный трос провисает и иногда касается поверхности дорожного покрытия. Именно в этих случаях, особенно при совершении маневров для поворота, возможно наматывание буксировочного троса на переднее колесо.

При использовании предлагаемого буксировочного устройства снижается опасность столкновения в процессе буксировки, так как буксировочный трос обладает способностью к сокращению, уменьшая за счет этого величину провисания. Когда буксирующий автомобиль увеличивает скорость, величина рывка нивелируется за счет наличия градиента упругости по оси эластичной оболочки.

Список литературы

1. Дорожно-транспортная аварийность в Российской Федерации за 2020 год: информационно-аналитический обзор.– М.: ФКУ «НЦ БДД МВД России». –2021. – 79 с.

2. Ferreyroa G. V., Lagorio M. G., Trinelli M. A., Lavado R. S., Molina F. V. Lead effects on Brassica napus photosynthetic organs. Ecotoxicology and environmental safety. – 2017.– Vol. 140. –P. 123–130. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.02.031.

3. Yeprintsev S. A., Shekoyan S. V., Lepeshkina L. A., Voronin A. A., Klevtsova M. A. Technologies for creating geographic information resources for monitoring the socio-ecological conditions of cities // IOP Conference. Series: Materials Science and Engineering. Electronic edition. – 2019. – P. 012012.

4. Стратегия пространственного развития Российской Федерации на период до 2025 года. – Режим доступа: http://government.ru/docs/35733/ (дата обращения: 07.02.2022).

5. Hensher David A. Future bus transport contracts under mobility as a service regime in the digital age: are they likely to change? David A. Hensher. – Australia, Sydney, 2016. – 215 p.

6. JASPERS Appraisal Guidance (Transport) The Use of Transport Models in Transport Planning and Project Appraisal August 2014. Режим доступа: http://kc-sump.eu/wordpress/wp-content/uploads/2015/04/ Upotreba-Modela-u-prometnom-planiranju_JASPERS_kolovoz-2014. pdf (дата обращения: 15.01.2022).

УДК 504.03

КЛИМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ И НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ НОРМАТИВНО-ПРАВОВОЙ БАЗЫ

Юдина Д. Р., Цыбина А. В., Белик Е. С.
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»
E-mail: dasch.iudina2012@yandex.ru

CLIMATE REGULATION IN THE RUSSIAN FEDERATION AND DIRECTIONS FOR THE DEVELOPMENT OF THE REGULATORY FRAMEWORK

Yudina D. R., Tsybina A. V., Belik E. S.
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Perm National Research Polytechnic University»

В статье анализируется развитие нормативно-правовой базы регулирования климата в российском законодательстве. Проведен анализ нормативных документов в области климатической политики, а также выявлены возможные направления развития и упущения.

Ключевые слова: изменение климата, защита климата, парниковые газы, механизмы регулирования климата, нормативная база, Российская Федерация

В настоящее время изменение климата рассматривается многими странами как одна из важнейших проблем XXI века, поэтому страны, осознавая масштабность этой проблемы, вынуждены реализовывать международное взаимодействие. Такое взаимодействие началось не так давно — в начале 1990-х годов, а первые правовые документы — Рамочная конвенция ООН об изменении климата (РКИК ООН) и Киотский протокол сформировали основные принципы решения этого вопроса [1, 2, 3, 4]. Российская Федерация ратифицировала оба документа, однако активное развитие национального правового поля в области регулирования антропогенного воздействия на климат началось только во второй половине 2010-х годов с ратификацией Парижского соглашения по климату и продолжается по сей день.

Целью данного исследования является анализ актуальной российской нормативно-правовой документации, выделение направлений развития и пробелов в национальном правовом регулировании антропогенного воздействия на климат. Для достижения этой цели были решены следующие задачи: изучение правовых документов климатического регулирования РФ, идентификация сфер регулирования, относящихся к климату, выявление упущений в нормативных документах.

В 2016 году Российская Федерация подписала Парижское соглашение, а 25 ноября 2020 года установила в рамках его реализации национальные стратегические цели. Основным документом стал Указ Президента РФ от 04.11.2020 г. № 666 «О сокращении выбросов парниковых газов» [5]. Этот ключевой документ дополняют нормативно-правовые акты, регламентирующие порядок инвентаризации, количественной оценки, отчётности хозяйствующих субъектов о выбросах ПГ, а также государственные стандарты в соответствующей сфере. Проанализированные авторами российские нормативно-правовые документы в области климатического регулирования представлены в виде таблицы, в которой они отражены в хронологическом порядке (табл. 1).

Таблица 1. Ключевые документы в сфере регулирования климата в РФ

Наименование нормативного документа	Сферы регулирования, относящиеся к климату
Распоряжение Правительства РФ от 1.03.2006 №278-р «О российской системе оценки антропогенных выбросов <…> парниковых газов»	Разработка мероприятий по снижению выбросов ПГ Финансовое обеспечение мероприятий Отчётность предприятий Объёмы поглощения ПГ
ГОСТ Р 56267-2014/ISO/TR 14069:2013 ПГ. Определение количества выбросов ПГ в организациях и отчетность <…>	Отчётность предприятий Расчётная оценка ПГ
Концепция формирования системы мониторинга, отчетности и проверки объема выбросов ПГ в РФ (утв. распоряжением Правительства РФ от 22.04.2015 №716-р)	Разработка мероприятий по снижению выбросов ПГ Отчётность предприятий
Методические указания (МУ) и руководство по количественному определению объема выбросов ПГ <…> (утв. приказом Минприроды РФ от 30.06.2015 № 300)	Расчётная оценка ПГ
Методические рекомендации по проведению добровольной инвентаризации объема выбросов ПГ <…> (утв. распоряжением Минприроды РФ 16.04.2015 № 15-р)	Отчётность предприятий Расчётная оценка ПГ Процедуры валидации и верификации утверждённых отчётов по ПГ
МУ по количественному определению объема косвенных энергетических выбросов ПГ (утв. приказом Минприроды РФ от 29.06.2017 №330)	Отчётность предприятий Расчётная оценка ПГ Объёмы поглощения ПГ Инструментальная оценка
МУ по количественному определению объема поглощения ПГ (утв. распоряжением Минприроды РФ от 30.06.2017 № 20-р)	Расчётная оценка ПГ Объёмы поглощения ПГ
Письмо Минприроды РФ от 24.05.2019 № 05-13-53/11849 «О сборе сведений отчётов об объёме выбросов парниковых газов»	Организации-исполнители
Распоряжение Правительства РФ от 09.06.2020 № 1523-р «Об утверждении Энергетической стратегии <…> до 2035 г.»	Разработка мероприятий по снижению выбросов ПГ Оборудование
Федеральный закон от 02.07.2021 № 296-ФЗ «Об ограничении выбросов парниковых газов»	Разработка мероприятий по снижению выбросов ПГ Отчётность предприятий Процедуры валидации и верификации утверждённых отчётов по ПГ
Распоряжение Правительства РФ от 22.10.2021 № 2979-р «Об утверждении перечня парниковых газов, в отношении которых осуществляется государственный учет выбросов парниковых газов и ведение кадастра парниковых газов»	Перечень ПГ, подлежащих учёту
ГОСТ Р ИСО 14067-2021 <…> Требования <…> по количественному определению	Отчётность предприятий
ГОСТ Р ИСО 14064-1-2021 Газы парниковые. Часть 1-3	Отчётность предприятий (ч. 1-3) Объёмы поглощения ПГ (ч. 1,2) Процедуры валидации и верификации утверждённых отчётов по ПГ (ч. 1,3) Разработка мероприятий по снижению выбросов ПГ (ч. 2) Расчетная оценка (ч. 2) Оборудование (ч. 3)

ГОСТ Р ИСО 14080-2021 <…> Система подходов и методическое обеспечение реализации климатических проектов	Разработка мероприятий по снижению выбросов ПГ Организации-исполнители

По результатам анализа нормативно-правовой базы нами были выделены направления, по которым ведется работа в области сокращения антропогенной нагрузки на климат в РФ:

- мониторинг и оценка парниковых газов;
- отчетность предприятий;
- сокращение выбросов парниковых газов;
- учет и защита лесного фонда.

Анализ документов, представленных в таблице 1, позволил выделить следующие упущения в сфере российского климатического регулирования, которые вызваны отставанием от текущих трендов климатического регулирования на международном уровне. В первую очередь, в нормативной базе недостаточно документов, направленных на учет и защиту лесного фонда, что позволило бы в полной мере использовать поглощающую способность лесов. Существует утвержденная методика по поглощающей способности, которую можно усовершенствовать, включив в перечень объектов почвы, водные объекты, карбоновые полигоны. Ещё одним важным направлением является развитие системы отчетности и мониторинга выбросов ПГ. Необходимо привести в соответствие современным требованиям методики расчета выбросов ПГ, способы верификации полученных данных и требования к используемому оборудованию. Кроме того, в правовой базе отсутствуют документы, которые позволили бы стимулировать реализацию добровольных инициатив по сокращению выбросов ПГ.

В результате изучения нормативно-правовых документов нами были выявлены основные направления климатического регулирования и отмечены пробелы в законодательной базе Российской Федерации в области снижения антропогенной нагрузки на климат.

Список литературы

1. Никонов Р. В., Скутнев А. В. Правовое регулирование охраны климата в российском законодательстве: становление и перспективы развития // Законность и правопорядок в современном обществе. – 2016. – №30.

2. Рамочная конвенция Организации Объединенных Наций об изменении климата [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://docs.cntd.ru/document/1901908.

3. Киотский протокол к Рамочной конвенции Организации Объединенных Наций об изменении климата [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/kyoto.shtml.

4. Doha Amendment to the Kyoto Protocol 2012 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://unfccc.int/process/the-kyoto-protocol/the-doha-amendment.

5. Указ Президента РФ от 04.11.2020 г. № 666 «О сокращении выбросов парниковых газов» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_366760.

СЕКЦИЯ 3. ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 622.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕПРЕССОРОВ НА ФЛОТОАКТИВНЫЕ ПОРОДООБРАЗУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ ПРИ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Абурова В. А., Афанасова А. В., Александрова Т. Н.
Санкт-Петербургский Горный университет
e-mail: lera.aburova@mail.ru

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF DEPRESSORS ON FLOATABLE GANGUE IN SULPHIDE ORE FLOTATION

Aburova V. A., Afanasova A. V., Aleksandrova T. N.
Saint-Petersburg Mining University

Ввиду постепенного снижения качества сырья, все чаще в переработку вовлекаются труднообогатимые руды, для которых необходимо совершенствование и разработка новых технологических схем обогащения. По результатам исследований установлена флотоактивность пустой породы и обоснована комбинация депрессоров жидкого стекла и КМК для ее подавления. С применением факторного планирования получены адекватные математические модели для прогнозирования технологических показателей. На основе полученных данных обоснован реагентный режим сульфидной флотации.

Ключевые слова: депрессоры, золото, породообразующие минералы, флотация, сульфидная руда, карбоксиметилкрахмал

Постепенное снижение качества минерального сырья приводит к вовлечению в переработку труднообогатимых руд, вследствие чего возникает необходимость разработки новых технологических схем обогащения. Помимо увеличения содержания пустой породы в рудах, ухудшение качества может быть связано с вовлечением в переработку руд с повышенной флотационной активностью пустой породы [1]. Осложняющими факторами в ходе переработки данного типа сырья являются тонкодисперсная вкрапленность ценных компонентов, как в сульфидные [2], так и в породообразующие минералы-носители, наличие сорбционно-активных веществ [3].

Флотационные методы обогащения являются основным способом обогащения сульфидных золотосодержащих руд. Совершенствование флотационного процесса в данный момент направлено на разработку новых реагентных режимов, флотационных аппаратов и флотационных реагентов [4]. При флотации в концентрат извлекается значительная часть породообразующих минералов в виде шламов, что загрязняет получаемый продукт. Помимо механического выноса разубоживание концентрата может быть вызвано повышенной флотационной активностью породообразующих минералов [5]. Именно поэтому важным направлением является подбор депрессоров для снижения извлечения пустой породы в пенный продукт флотации.

Целью данной работы являлось повышение качества сульфидных флотационных концентратов за счет разработки нового реагентного режима с применением комбинации депрессоров для минимизации извлечения породообразующих минералов в концентрат.

В данной работе объектом исследования являются упорные сульфидные золотосодержащие руды. Главный ценный компонент – золото, тонко вкрапленное в пирит и арсенопирит (рис. 1). Основные породообразующие минералы - кварц и кальцит. На рис. 2 представлены содержания основных элементов, которые были определены с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора EDX-7000. Дальнейший расчет показателей

обогащения проводился по Ca, Si, S и As, что связано с содержанием данных элементов в породообразующих и рудных минералах.

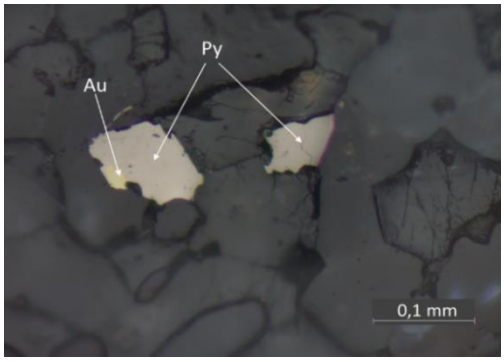


Рис. 1. Включения золота в пирите (аншлифы исследуемых образцов)

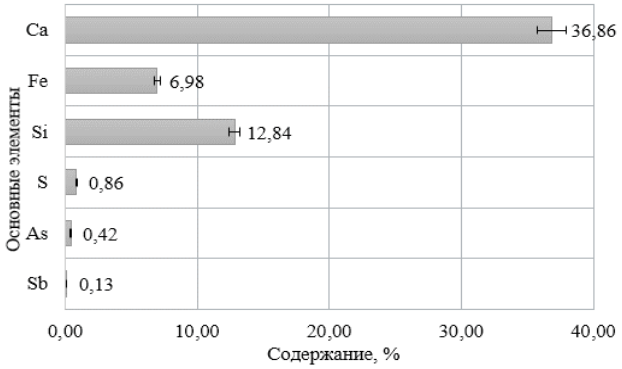


Рис. 2. Содержание основных элементов в исходной пробе

Для проведения флотационного обогащения исходная проба подвергалась измельчению в шаровой мельнице до крупности 70% класса –71 мкм. После проведения флотационных опытов материал высушивался и подвергался рентгенофлуоресцентному анализу.

Исследование флотационного процесса проводилось с применением широкого ряда депрессоров, в том числе декстрина, карбоксиметилцеллюлозы и др. На основании проведенных опытов было обосновано применение в качестве депрессоров жидкого стекла и КМК. Для обоснования целесообразности применения комбинации данных депрессоров флотационные опыты проводились без и с применением депрессоров при естественном уровне pH пульпы, равном 7,5-8,0, с применением комбинации собирателей (бутилового ксантогената калия и изобутилового натриевого аэрофлота), а также вспенивателя МИБК. Продолжительность флотации составляла 5 минут. Полученные результаты представлены на рис. 3 и 4.

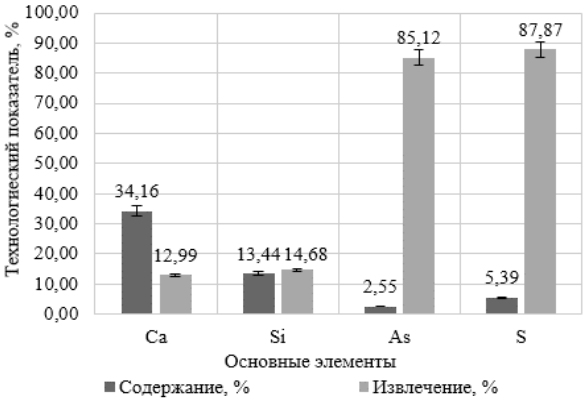


Рис. 3. Содержание и извлечение основных элементов в концентрате без депрессора

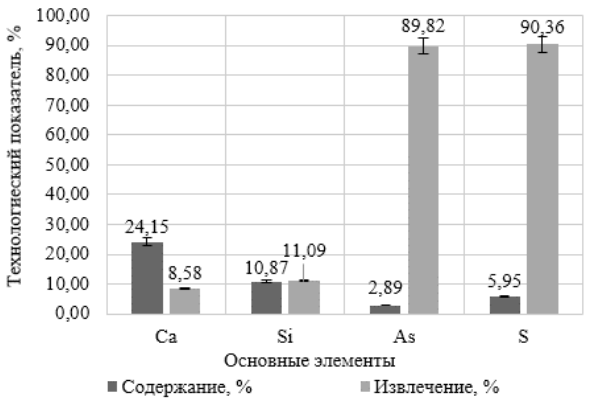


Рис. 4. Содержание и извлечение основных элементов в концентрате с применением комбинации депрессоров жидкого стекла и КМК

На основе интерпретации данных, представленных на рис. 3, выявлено высокое содержание и извлечение породообразующих минералов в концентрат, что доказывает их высокую флотоактивность. Анализ данных, представленных на рис. 4, показывает значительное снижение извлечения флотоактивной пустой породы и при этом повышение извлечения мышьяка на стадии основной флотации. Снижение извлечения кремния достигается за счет добавления в качестве депрессора жидкого стекла, а кальций содержащие минералы депрессируются добавлением КМК.

Для более углубленного исследования влияния обоснованной комбинации депрессоров КМК и жидкого стекла была составлена матрица планирования, в которой выходными параметрами выбраны содержание и извлечение в пенный продукт основных элементов, при этом варьируемые факторы представлены расходами депрессоров жидкого стекла и КМК. Расходы депрессоров были приняты 25, 50 и 75 г/т соответственно. Результаты проведенного исследования представлены на рис. 5.

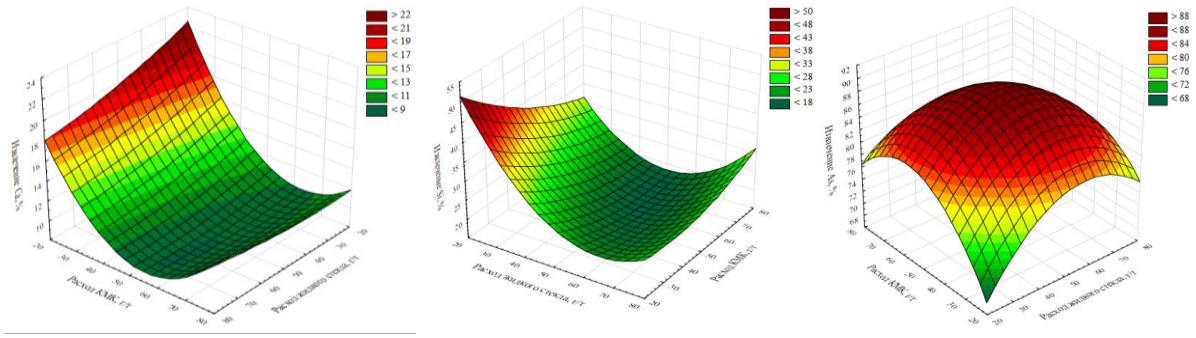


Рис. 5. Зависимость извлечений кальция, кремния и мышьяка в пенном продукте от расходов жидкого стекла и КМК

На основе интерпретации данных, представленных на рис. 5, можно сделать вывод, что при расходах жидкого стекла и КМК, равных 55 г/т и 60 г/т, происходит значительное снижение извлечения флотоактивной пустой породы в концентрат без снижения извлечения ценного компонента. С целью получения адекватных математических моделей полученные в ходе эксперимента данные были обработаны с применением программного пакета «STATISTICA». Так, для мышьяка:

$$\beta_{As}=0{,}051\cdot X_1+0{,}0518\cdot X_2-0{,}0004\cdot X_1^2-0{,}0005\cdot X_2^2-0{,}093$$

$$\varepsilon_{As}=0{,}87\cdot X_1+0{,}99\cdot X_2-0{,}0086\cdot X_1^2-0{,}0097\cdot X_2^2+30{,}89$$

где: β_{As} – содержание As в концентрате сульфидной флотации,%; ε_{As} – извлечение As в концентрат сульфидной флотации,%; X_1 – расход жидкого стекла, г/т; X_2 – расход КМК, г/т.

Таким образом, обоснован реагентный режим сульфидной флотации, получены математические модели, адекватно описывающие зависимость технологических показателей от выбранных параметров варьирования.

В результате проведенного исследования установлено, что породообразующие минералы для исследуемых образцов руды обладают повышенной флотационной активностью. Обосновано применение комбинации депрессоров с целью снижения извлечения флотоактивной пустой породы. Обоснованы параметры процесса флотации сульфидных золотосодержащих руд для минимизации извлечения породообразующих минералов в концентрат. В сравнение с опытами без применения депрессоров на обоснованном реагентном режиме достигается снижение извлечения кальция на 4,4%, кремния на 3,6%, и при этом происходит повышение извлечения мышьяка на 2,5%.

Список литературы

1. Кузнецова И. Н., Лавриненко А. А., Шрадер Э. А., Саркисова Л. М. Снижение извлечения флотоактивных силикатов в коллективный концентрат при флотации малосульфидной платинометалльной руды //Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2019. – №. 5. – С. 200-208.

2. Александрова Т. Н., Гурман М. А., Кондратьев С. А. Проблемы извлечения золота из упорных руд юга Дальневосточного региона России и некоторые пути их решения //Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2011. – №. 5. – С. 124-135.

3. Александрова Т. Н., Цыплаков В. Н., Ромашев А. О., Семенихин Д. Н. Удаление сорбционно-активных углеродистых веществ из упорных золотосульфидных руд и концентратов месторождения Майское //Обогащение руд. – 2015. – №. 4. – С. 3-7.

4. Чантурия В. А., Недосекина Т. В., Гапчич А. О. Повышение селективности процесса флотации золота на основе применения новых реагентов-собирателей //Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2012. – №. 6. – С. 106-115.

5. Yang B. et al. A new model for the degree of entrainment in froth flotation based on mineral particle characteristics //Powder Technology. – 2019. – Т. 354. – С. 358-368.

УДК 677.494.6

СОКРАЩЕННЫЙ МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЦВЕТНОСТИ ПРИ КОЛОРИСТИЧЕСКОМ ОФОРМЛЕНИИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Арышева М. Д., Дянкова Т. Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
e-mail: 1421998@mail.ru

ABBREVIATED CHROMATICITY PREDICTION METHOD IN THE COLORISTIC DESIGN OF TEXTILE MATERIALS

Arysheva M. D., Diankova T. Yu.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design

Рассмотрена возможность использования метода расчета рецептур на основании спектров отражения окрашенных образцов при подгонке цвета под эталон. Предложен способ определения сродства для одноосновного красителя по графическому методу полусорбции на основе анализа зависимости функции ГКМ от РН рабочего раствора.

Ключевые слова: текстильные материалы, прогнозирование цветности, спектры отражения материалов, спектры поглощения растворов

Прогнозирование цветности помимо решения задачи определения условий получения окрашенного материала в требуемый оттенок позволяет исключить промышленные стоки путем повторного использования остаточной и промывных ванн в следующем технологическом цикле. Воспроизведение художественных оригинальных композиций (кроков) на текстильном материале – сложный процесс, требующий наработки базы данных по колористическому оформлению определённой сырьевой группы текстиля с учётом требований, предъявляемых к устойчивости окрасок к физико-химическим воздействиям, а также возможностей и ограничений, связанных с выбором основного технологического оборудования для реализации способа узорчатой расцветки или гладкого крашения.

Формирование базы данных с использованием традиционных методов исследования сорбции и фиксации красителей, основанных на изучении поведения объектов отделочных операций, свойств равновесных систем путем либо растворения образцов окрашенного материала и применения концентрационных кривых соответствующих зависимостей, либо колориметрирования остаточных ванн. Применение обоих способов сопряжено с ошибками определений на каждом из этапов. К числу ошибок относятся погрешности расчета красящего вещества в составе выпускной формы и содержания волокнообразующего полимера в окрашиваемом образце, а также изменения структуры хромофорной системы в условиях реализации процессов колорирования текстильного материала.

Целью работы является исследование возможности использования функции Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ) для повышения точности количественных определений красителя на волокне при решении задач оптимизации технологического процесса отделки.

Например, часто используемые при колористической отделке текстильных материалов активные красители под влиянием условий обработки или при хранении подвергаются гидролизу, что выражается в изменении интенсивности и положения полос поглощения в видимой области спектра хромофорной системы.

Для прогнозирования цветности при колорировании волокнистых материалов нами предложен метод, основанный на анализе интенсивности окраски, оцениваемой по величине функции ГКМ *f(R)*, которая рассчитывается по коэффициенту отражения *R* в области максимального поглощения с учётом возможного смещения спектральной кривой под влиянием изменений хромофорной системы в условиях жидкостной обработки [1].

В табл. 1 и 2 и на рис. 1 показаны данные изотермической сорбции красителя кислотного бордо шерстяным волокном в составе образцов ткани. Объём красильной ванны составлял 25 мл, температура крашения – 100 °*C*. Крашение производили в течение 30 мин при постоянном модуле ванны в колбах с обратным холодильником с последующей многократной промывкой дистиллированной водой. В табл. 1 приведены условия обработки: концентрация красителя в растворе $C_р$, оптическая плотность *D* соединенных остаточной и промывных ванн; концентрация красителя, найденная по калибровочной кривой; расчётные значения масс красителя в соединенной ванне $m_р$ и на волокне $m_в$, концентрация красителя на волокне $C_в$.

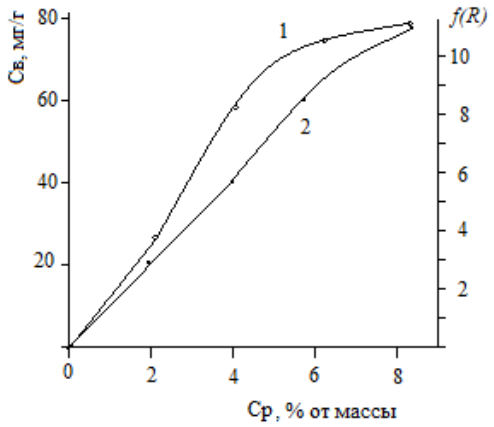


Рис. 1. Изотермы сорбции, рассчитанные по остаточной ванне (1) и по спектрам отражения (2)

Поскольку функция *f(R)* линейно зависит от концентрации красителя на волокне $f(R)= (1-R)^2/2R$, она может быть использована для нахождения концентраций в растворе, отвечающих значениям $f(R)_э$ заданного эталона согласно художественному оригиналу путём интерполирования полученных значений.

Предлагаемый подход может быть использован при составлении смесей красителей для определения их реакционных способностей по величине pH в точке полусорбции [2, 3] на кривой зависимости *f(R)= f(pH)*. Такой упрощенный расчет не требует построения концентрационных кривых и исключает ошибки, связанные с определением концентрации красящего вещества в выпускной форме красителя.

Таблица 1. Данные изотермической сорбции, рассчитанные по результатам колориметрирования остаточных ванн

Ср, % от $m_в$	*D*	Ср кр, г/л	m р(кр), г	$m_в$, г	Масса волокна $m_в$, г	Св, мг/г
2	0	0	0	0,008	0,4001	20,0
4	0	0	0	0,016	0,4000	40,0
6	0,12	0,0021	0,0000525	0,024	0,4003	59,8
8	0,76	0,0127	0,0004445	0,032	0,4002	78,8

В табл. 2 приведены данные интенсивности окраски, рассчитанные по спектрам отражения окрашенных образцов.

Таблица 2. Зависимость функции Гуревича-Кубелки-Мунка *f(R)* от концентрации красителя на волокне

Номер окрашенного образца	Концентрация красителя в растворе Ср,% от $m_в$	Концентрация красителя на волокне $C_в$, мг/г	*f(R)*
1	2	20,0	4,08
2	4	40,0	8,68
3	6	59,8	13,23
4	8	78,8	17,61

В заключение можно отметить, что в отличие от метода нахождения концентрации красителя в растворе путём построения изотерм сорбции по данным табл. 2 предлагаемый упрощенный метод более точно воспроизводит на текстильном материале цветность эталона, заданного на бумажном носителе, так как в этом случае исключается погрешность определения красящего вещества в выпускной форме красителя.

Список литературы

1. Дянкова Т. Ю. Метод учета расхода красителя в остаточной ванне / Т. Ю. Дянкова, А. П. Михайловская, Г. М. Чекренева, В. П. Панов // Экология и промышленность России. – 2008. № 2. – С. 48– 49.

2. Дянкова Т. Ю. Состояние катионных красителей в щелочных средах и их использование / Т. Ю. Дянкова, А. П. Михайловская, Н. П. Новоселов // Журнал прикладной химии. – 2000. № 3. – С. 456 – 458.

3. Дянкова Т. Ю. Особенности подготовки параарамидных тканей к операциям отделки / Т. Ю. Дянкова, А. П. Михайловская, К. Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2002. № 2. – С. 53 – 56.

УДК 622.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ РАЗРУШЕНИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Афлотонова И. А., Каллаев И. Т., Николаева Н. В.
Санкт-Петербургский горный университет
e-mail: ira.aflotonova@mail.ru, kallaev1996@mail.ru, nadegdaspb@mail.ru

RESEARCH OF STRENGTH PARAMETERS DURING THE DESTRUCTION OF MINERAL RAW MATERIALS

Aflotonova I. A., Kallaev I. T., Nikolaeva N. V.
Saint-Petersburg mining university

Данная работа посвящена ультразвуковому исследованию прочностных параметров минерального сырья. Рассматривается деформация рудного материала в системе нагружения, а также роль данной системы в процессе дезинтеграции в целом. В исследовании собраны необходимые сведения для оценки многоаспектности прикладываемой нагрузки.

Ключевые слова: нагрузка, прочность, ультразвук, дезинтеграция, рудоподготовка

В настоящее время при проектировании схем рудоподготовки детальное внимание уделяется исследованию физико-механических свойств материалов, но при этом анализе изучение нагружающей системы практически не проводится. По этой причине на сегодняшний момент на рудоподготовительном переделе не достигаются проектные технологические показатели, а также не происходит полноценное раскрытие сростков. Без учета нагрузки нельзя адекватно оценить эффективность дезинтеграции рудного материала на ее составляющие в целом.

Система нагружения, в общем смысле, представляет собой некоторую среду, которая способна передавать нагрузку деформации на тело. Действующая система на всех стадиях деформирования рудного материала должна иметь элементы управления различными параметрами. Для того чтобы понять, до какой степени нагружение может быть многоаспектным, необходимы сведения о процессах, которые проявляются при деформировании материала или образцов.

В большинстве случаев главную роль играют прочностные параметры минерального сырья, которые также складываются из различных факторов (генезис, структура, текстура и др.). Необходимость определения прочности имеет большое значение, так как она во многом предопределяет количество энергии, которую нужно затратить для разрушения рудного материала и раскрытия сростков, что позволит в дальнейшем эффективно реализовать процессы обогащения и переработки.

Физико-механические свойства (в т. ч. прочность) определяются двумя группами методов исследования – разрушающими и неразрушающими. На сегодняшний момент, в большинстве случаев применяются разрушающие методы, к ним относятся тесты Бонда по определению рабочих индексов стержневого и шарового измельчения, ударного дробления и абразивности, также определение параметров разрушения падающим грузом по методикам JKTech Pty Ltd – Drop Weight Test (DWT) и SMC Testing Pty Ltd – SMC Test (SMC), определение индекса прочности методом сосредоточенной точечной нагрузки (PLT – Point Load Test) и т.д. Данные методы отличаются своей достоверностью, надежностью и точностью получаемых результатов. Неразрушающие методы используются достаточно редко, но они обладают рядом преимуществ, которые способствуют их популяризации. К ним относятся сохранение целостности исследуемых образцов, это необходимо, если материал представлен в небольшом количестве или обладает особой ценностью, стоит также отметить, что работа с приборами менее энергозатратна и трудоемка. Данные аппараты постоянно совершенствуются, что позволяет получать результаты с высокой точностью.

В данной работе исследования прочностных параметров минерального сырья проводились ультразвуковым методом, что позволило оставить в сохранности образцы и продолжить их дальнейшее исследование. Результаты измерений не требовали дальнейших вычислительных действий, вся информация в полном объеме представлялась на экране ультразвукового прибора Пульсар-2.1. Суть работы заключалась в определении прочности образцов в обычном состоянии и под нагрузкой. Необходимо было оценить, как ведут себя различные образцы минерального сырья при увеличении нагрузки, как происходит их деформирование, и посмотреть прочностной предел, при котором происходит полное разрушение. Системой нагружения являлся таблеточный пресс Retsch PP 25. Аппарат состоит из прижимных пластин и пуансона, которые расположены во внутреннем цилиндре. Образец помещается между отполированными прижимными пластинами. После этого используется гидравлический пресс, чтобы передать необходимое давление на пробу через пуансон.

Перед каждым опытом был проведено ультразвуковое прозвучивание образцов, чтобы оценить исходные прочностные свойства и ультразвуковой индекс. Объектами исследования являлись керны Олимпиадинского (образец 1), Заполярного (образец 2) и Бамского (образец 3) месторождений. Данные образцы представлены в виде кернов, примерно одинакового размера, для исключения масштабного фактора.

Исследуемые объекты относятся к полиметаллическим рудам, что является общим признаком, но при этом они имеют различия в структуре и текстуре. Для руд Олимпиадинского

месторождения характерна тонкозернистая метакристаллическая структура и массивная текстура, руды Заполярного месторождения отличаются мелкокристаллической структурой и массивной текстурой, у минерального сырья Бамского месторождения – скрытокристаллическая структура и массивная текстура. В рамках данной работы были проведены исследования по изучению прочностных параметров, а также рассмотрено поведение образцов под системой нагружения.

Исходные данные ультразвукового анализа для данных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Исходные данные

Название	Размеры	Прочность			Звуковой индекс		
		V, м/с	R, Н/мм^2	T, мкс	V, м/с	C	T, мкс
Образец 1	20x30	3045	21,4	9,85	3045	30	9,85
Образец 2	31x15x20	3722	32,3	8,92	3828	35	8,71
Образец 3	20x35	2977	20,3	9,85	2977	30	9,85

Далее после измерения на образцы прикладывалась нагрузка с шагом 0,5 бар, чтобы более точно проследить изменение прочностных параметров и получить более точные результаты. После окончания опыта с прессом образец сразу же прозвучивался ультразвуковым прибором, чтобы посмотреть, как изменяются его прочностные параметры с увеличением нагрузки.

Экспериментальные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты опытов

Название	Образец 1		Образец 2		Образец 3	
Нагрузка, бар	Прочность, Н/мм^2	Дефект	Прочность, Н/мм^2	Дефект	Прочность, Н/мм	Дефект
0,5	21,4		27,1		20,5	
1	21,4		26,2		20,1	трещина
1,5	19,9	трещина	24,3		18,3	
2	16,3	скол	Разрушение		17,6	Трещина
2,5	21,3				16,2	скол
3	15,9	трещина			Разрушение	
3,5	14,7					
4	14,4					
4,5	8,5	трещина				
5	Разрушение					

Результаты, представленные в табл. 1 и 2, позволили сделать вывод, что образец № 1 обладает достаточно высокой прочностью, что нельзя сказать об образце № 2 и № 3. Образец Заполярного месторождения обладал высоким содержанием сульфидов меди, данный факт способствовал быстрому разрушению, так как включения меди достаточно мягкие и большой нагрузки и энергии не требуется прикладывать. Чем больше породообразующих минералов и меньше сульфидов, тем сложнее раскрыть сростки и произвести разрушение.

Руда Бамского месторождения довольно мягкая, особой прочностью и твердостью не обладает, соответственно, при небольшой приложенной нагрузке быстро деформируется и теряет свои прочностные свойства. Данное поведение руды можно объяснить ее минералогическим составом, а также структурными и текстурными особенностями.

Прочностные показатели изменяются в зависимости от образующихся деформаций, представленных трещинами и сколами. Результаты ультразвука достаточно малы, если образовывалась трещина, то они возрастали, когда происходил скол, это объясняется тем, что внутри образца происходило перераспределение напряжения, благодаря чему размер образца уменьшался, а прочность возрастала.

С увеличением нагрузки, которая передается минеральному сырью, в нем нарастают внутренние напряжения, и когда она превышает предел сопротивления, материал

разрушается. Предел прочности во многом зависит от параметров уже самого сырья, структуры, текстуры и минералогического состава. Параметры рудного сырья во многом предопределяют вид нагрузки, которую надо приложить, для разрушения. Высокоэффективная дезинтеграция получается, когда в полной мере изучены предполагаемые способы разрушения, материал, границы срастания, физико-механические и физико-химические свойства.

На основе проведенных исследований можно сказать, что ультразвуковое исследование позволило без лишних усилий и энергозатрат определить прочностные свойства до, во время и после нагружения образцов, а также получить информацию об образовании внутренних дефектов во время нагружения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-55-12002 ННИО_а).

Список литературы

1. Федотов П. К. Межчастичное разрушение руды. – М.: ООО «Геоинформмарк», 2011. – 53 с.

2. Хапунов Э. А. Роль факторов нагружения в формировании селективного разрушения руд //Обогащение руд. – М.: Издательство «Руда и Металлы», 2011. – 52 с.

3. Протасов Ю. И. Разрушение горных пород. 3-е изд.– М.: Изд-во МГГУ, 2002. – 361 с.

4. Дашко Р. Э. Механика горных пород. – М.: Недра, 2015. – 264 с.

УДК 661.17

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ФОСФОГИПСА

Бабыкин Р. Р. , Зубкова О. С.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»
rodion_babykin13@mail.ru

EFFECT OF ACID IMPURITIES ON THE REACTIVITY OF PHOSPHOGYPSUM

Babykin R .R., Zubkova O. S.
Federal State Budgetary Educational Institution higher education «St. Petersburg Mining University»

Фосфогипс – побочный продукт производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) из апатитового концентрата. В настоящее время нельзя признать решенной проблему утилизации фосфогипса в России. Применение и переработка фосфогипса в промышленных масштабах нерентабельны, и он практически весь складируется на специально спроектированных объектах размещения. В данном исследовании был определен химический состав фосфогипса, содержание в нем примесей, а также исследовано влияние этих примесей на реакционную способность фосфогипса. По результатам исследования видно, что в фосфогипсе содержится около 20% серной и фосфорной кислот. Было выявлено, что кислотные примеси напрямую влияют на реакционную способность фосфогипса.

Ключевые слова: фосфогипс, сульфат калия, карбонизация, карбонат кальция, экстракционная фосфорная кислота, сульфат кальция, карбонат натрия

Фосфогипс представляет собой двуводный или полуводный сульфат кальция, образующийся при обработке апатитового концентрата серной кислотой. При производстве фосфорной кислоты фосфогипс трижды промывают на карусельном фильтре, так как даже

твердый фосфогипс содержит фосфорную и серную кислоту [1]. Полностью промывать фосфогипс от кислот считается нецелесообразно. Фосфогипс также содержит различные примеси, например, щелочноземельные металлы, РЗЭ и др.[2].

Масштабы накопления фосфогипса можно оценить примерно в 140 млн т. Отвалы фосфогипса продолжают расширяться, а сам продукт используется на 2,0% в год [3].

Вовлечение фосфогипса в переработку может решить не только проблему загрязнения окружающей среды, но и вопрос выбора новых сырьевых источников химически осажденного гипса [4,5]. Перспективное использование отходов фосфогипса позволит не только покрыть некоторую часть потребности строительной отрасли и уменьшить вредное воздействие на окружающую среду, но и сократить затраты на производство строительных материалов [6,7,8].

Одним из этапов комплексной переработки фосфогипса является его карбонизация с целью получения товарного продукта или концентратов РЗЭ [9].

Целью данного исследования являлось рассмотрение влияния остаточных кислотных примесей в фосфогипсе на его реакционную способность с карбонатными соединениями щелочных металлов, с последующим получением $CaCO_3$, как целевого продукта.

Этапы исследования: определение исходного химического состава фосфогипса, определение химического состава и исследование выхода и продуктов реакции фосфогипса с карбонатами щелочных металлов после серии промывок водой.

Промывка фосфогипса осуществлялась в монореакторе HEL с рубашкой с полной автоматизацией процесса, время – 1 ч, T=70 °C и при режиме перемешивания в 200 об/мин. После каждой промывки проводились измерения содержания кислот потенциометрическим титрованием и взвешиванием предварительно высушенного порошка.

Определение химического состава фосфогипса, а также продуктов его выщелачивания осуществлялось методом РФА на спектрометре Shimadzu EDX-7000.

Реакции взаимодействия фосфогипса с карбонатами производились в автоматическом параллельном реакторе HEL, время – 1 ч, T=70 °C и при режиме перемешивания в 200 об/мин.

В основу исследования легли следующие реакции:

1. $CaSO_4 * 2H_2O + Na_2CO_3 *10H_2O = CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4 + 2H_2O$;
2. $CaSO_4 * 2H_2O + K_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + K_2SO_4 + 2H_2O$.

На рис. 1 представлены результаты массы кислот после отмывки фосфогипса в зависимости от партии промывки, в каждой партии взвешивалось и отмывалось 60 г отвального фосфогипса.

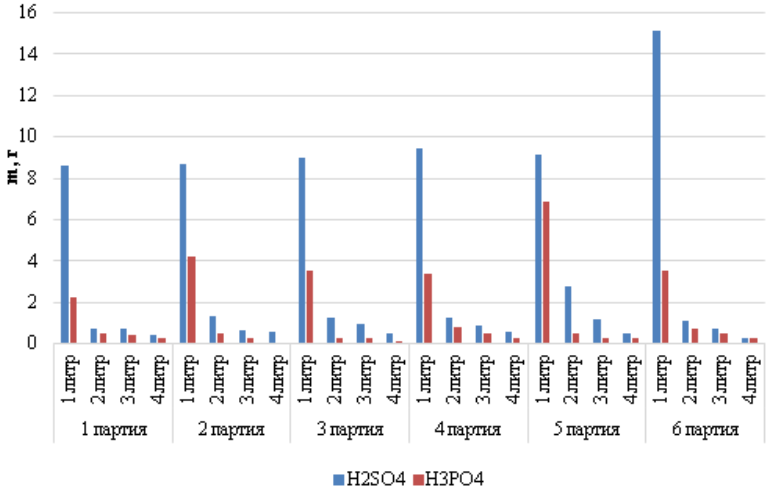


Рис. 1. Масса серной и фосфорной кислоты в воде серии промывок фосфогипса

По полученным данным можно сделать вывод, что в среднем после процедуры промывки 60 г фосфогипса от кислого остатка суммарно вымывается около 13 г серной и фосфорной кислот, что составляет 22% массы фосфогипса.

По результатам измерения pH воды после каждой процедуры промывки значения в среднем составили: 2,45 – 2,67 после 1-ой промывки; 3,26 – 4,25 после 2-ой промывки; 4,25 – 5,26 после 3-ей промывки; 4,83 – 6,6 после 4-ой промывки.

Таким образом, при промывке фосфогипса наблюдается кислотность отходов, которая несёт нагрузку на экологическую среду в период обильных дождей и снеготаяния. При этом сами кислоты могут быть использованы как циркуляционные, в процессе переработки фосфатного сырья [10].

По результатам химического анализа содержание оксидов составило, масс.%: CaO – 34,89; SO_3 – 59,89; SiO_2 – 3,17; SrO – 2,17. В ходе исследования было выявлено, что отношение масс нерастворимых веществ в фосфогипсе почти не изменяется, таким образом, можно сделать вывод, что из фосфогипса вымываются только кислоты.

Химический состав продуктов выщелачивания чистого фосфогипса, данные получены в ходе рентгенофлуоресцентного исследования (полуколичественный анализ), представлены в таблице 1.

Из таблицы по остаточному содержанию SO_3 видно, что реакции 1 и 2 протекают не полностью, даже с промытым фосфогипсом. Это может быть связано с другими примесями, входящими в состав фосфогипса. По результатам анализа также видно, что содержание стронция составляет около 5%. Полученный продукт может быть использован для получения стронциевого концентрата в ходе обработки его азотной кислотой [11, 12].

Таблица 1. Химический состав осадка после реакции выщелачивания

№ реакции	Химический состав, масс.%				
	CaO	SO_3	SiO_2	SrO	K_2O
1	80,98	2,2	8,56	5,94	-
2	74,8	6,59	8,52	5,08	3,15

Выход карбоната кальция по титриметрическому анализу представлен в таблице 2. Данные взяты для кислотосодержащего и промытого фосфогипса.

Согласно полученным данным следует, что выход карбоната кальция напрямую зависит от содержания оставшихся кислот в фосфогипсе. Для реакции с карбонатом натрия (реакция 1) содержание карбоната кальция в промытом фосфогипсе больше в 1,15 раза, чем в кислотосодержащем фосфогипсе. Для реакции с карбонатом калия (реакция 2) данное значение составило 1,2 раза, соответственно. Выход карбоната кальция составляет 70,6%. Для промышленной переработки следует увеличивать время реакции, а также количество карбоната, направленного на проведение реакции.

Таблица 2. Выход $CaCO_3$ (%) в зависимости от кислотного остатка фосфогипса

№ реакции	Содержание $CaCO_3$,%	
	Кислотосодержащий фосфогипс	Промытый фосфогипс
1	61,4	70,6
2	52,5	65,0

Данное исследование позволяет сделать вывод, что реакционная способность фосфогипса во многом зависит от содержания в нем остаточных кислот, фосфорной и серной, содержание которых в фосфогипсе достаточно велико, несмотря на тройную промывку на карусельном фильтре в схеме производства ЭФК. Целесообразно дальнейшую переработку фосфогипса осуществлять с предварительной промывкой, что, однако, приводит к большему расходу водных ресурсов.

Список литературы

1. Алексеев А. И. Комплексная переработка апатит-нефелиновых руд на основе создания замкнутых технологических схем // Записки Горного института. –2017. – № 215. – с. 75–83.
2. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. Патент РФ 2293781. Калинников В. Т., Левин Б. В., Локшин Э. П., Ивлев К. Г., Погребняк О.С. Заявл. 04.07.2005. Опубл. 20.02.2007.
3. Мольков А. А., Дергунов Ю. И., Сучков В. П. Способ переработки фосфогипса// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2006. – №. 4. – С. 141-145.
4. Сизяков В. М., Нутрихина С.В., Левин Б. В. Технология комплексной переработки фосфогипса конверсионным способом с получением сульфата аммония, фосфомела и новых продуктов. Записки горного института. – Т. 197. – 2012. – с. 239–244.
5. Костанов И. М., Сибирякова И. Б. Почиталкина И. А. Разработка технологических решений, направленных на защиту окружающей среды путем снижения объемов выбросов побочных продуктов производства ЭФК и их последущей переработки. Успехи в химии и химической технологии. – Т. 24. – 2020. – с. 59–60.
6. Акаев О. П., Долгов В. В., Озерова Т. И. О переработке фосфогипса – многотоннажного отхода производства экстракционной кислоты: Материалы международной научно-практической конференции. – Шарья, 2009. – С. 24–28.
7. Литвинова Т. Е. Получение соединений индивидуальных РЗМ и попутной продукции при переработке низкокачественного редкометального сырья: дис. ... докт. техн. наук: 05.16.02 / Литвинова Татьяна Евгеньевна. –Спб., 2014. – 318 с.
8. Головнева В. В., Кулемина А. Е., Почиталкина И. А., Шубабко О. Э. Современные направления переработки фосфогипса. Успехи в химии и химической технологии. – Т. 24. – 2020. – С. 65–67.
9. Колокольников В. А., Ковалев М. И. Технология переработки технического карбоната кальция, полученного из фосфогипса, на чистый углекислый кальций и концентрат редкоземельных элементов //Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17. – №. 4. – С. 393–399.
10. Хуррамов Н. И., Нурмуродов Т. И., Эркаев А. У. Исследование процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из мытых высушенных фосфоритов //Universum: технические науки. – 2021. – № 2–3 (83).
11. Пат. 2050323 Рос. Федерация, МПК C01F 11/36. Способ извлечения стронция из целестиновых руд / Евжанов Х., Андриясова Г.М., Караматова Л.В., Виноградов Д.Л. - № 4694695/26, заявл. 25.05.1989; опубл. 20.12.1995.
12. Вальков А. В. Технология переработки фосфогипса с выделением редкоземельных элементов как составная часть переработки апатита по сернокислотной технологии // Цветная металлургия. – 2015. – №. 2. – С. 64-66.

УДК 678.555

ГЕЛЕОБРАЗУЮЩАЯ И ПЛЕНКООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ АГАР-АГАРА ИЗ МОРСКИХ ВОДОРОСЛЕЙ

Баранова А. Е., Осовская И. И.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
Высшая школа технологии и энергетики
*e-mail:*barya9309@mail.ru

GELLING AND FILM-FORMING ABILITY OF SEAWEED AGAR-AGAR

Baranova A. E., Osovskaya I. I.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design
High School of technology and engineering

Получена зависимость влияния концентрации раствора агар-агара, выделенного из красных морских водорослей на гелеобразующую способность. Выявлена концентрация раствора агара, при которой не происходит образование геля. Найден интервал концентраций, при которых происходит образование гелей (1,0-10,0%). Выше 10,0% наблюдается потеря текучести. Получены пленки 1%-ого раствора агара с отсутствием/присутствием пластификатора.

Ключевые слова: агар-агар, морские водоросли, растворение, гелеобразование, температура, пленкообразование

Морские водоросли являются уникальными по составу сырьем для получения целого ряда веществ с широким спектром биологически активных веществ с антимикробной, антивирусной и антибактериальной активностями [1–3]. Красные морские водоросли – важное сырье для получения природного гелеобразующего вещества, загустителя и стабилизатора – агар-агара. Известно влияние климатических и географических условий на свойства водорослей и извлекаемых из них продуктов[4–5]. Агар – это высушенный, аморфный, желатиноподобный, неазотистый экстракт из агарофитов, представляющий собой линейный сульфат полисахарида галактана [6]. Основная повторяющаяся единица агара состоит из чередующихся 1,3-связанных β-D-галактопиранозы и 1,4-связанных 3,6-ангидро-α-L-галактопиранозы (рис. 1).

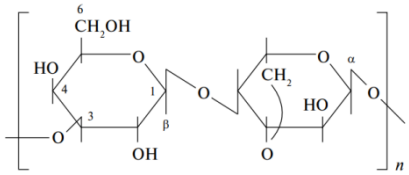


Рис. 1. Структурная формула агар-агара

Использование агара в бактериологии является одним из важнейших применений и требует строгого физико-химического контроля, а также отсутствия каких-либо бактериальных ингибиторов. Его использование в микробиологии основано на особых свойствах: температуре гелеобразования, температуре плавления, его способности к извлечению из водорослей без бактериальных ингибиторов. Важные гелеобразующие свойства агара также позволяют использовать его в медицине в качестве средства с

противовоспалительным и обезболивающим действием, в фармакологии [6–8].

Целью данного исследования является изучение гелеобразующих свойств и определение критической концентрации гелеобразования агара для расширения практических приложений, в частности, для получения пленок и их использования в качестве оболочек микрокапсул.

Исследуемый в работе агар имел влажность 14,5%, зольность 5,0%, что соответствует нормативным документам ГОСТ 16280 – 88. Необходимо отметить, что суммарное содержание минеральных компонентов в сухом веществе сильно изменяется в зависимости от вида, условий произрастания, сезона добычи и способа извлечения [9].

Важной характеристикой геля агар-агара для его использования в медицине, фармакологии, в производстве разного вида продукции является температура гелеобразования (застудневания). Предварительно была установлена температура растворения агар-агара, которая составила 85°С. Растворение проводили по следующей схеме: навеску полимера массой 1 г помещают в круглодонную термостойкую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой с электрическим приводом IK RW 14 basic. Колбу ставят в водяную баню с датчиками для контроля температуры. Навеску заливают небольшим количеством растворителя (H_2O) для набухания в течение 30 минут. По истечении заданного времени добавляют остальное количество растворителя, нагревают при температуре 85°С до полного растворения полимера. Полноту растворения контролируют по отсутствию набухших частиц полимера на стенках колбы при ее наклоне. Полученный раствор извлекают из колбы и охлаждают при температуре 25°С до образования геля и застудневания [10]. На рис. 2 представлена зависимость времени гелеобразования растворов агара различной концентрации. Как видно из рис. 2, при повышении концентрации растворов агара наблюдается плавное уменьшение времени гелеобразования. На рисунке показаны верхние и нижние концентрации гелеобразования. Образование геля происходит в интервале концентраций агар-агара 1,0-10,0%. При концентрации ниже 1% и выше 10% гелеобразование отсутствует. При концентрации раствора выше 10% наблюдается потеря текучести.

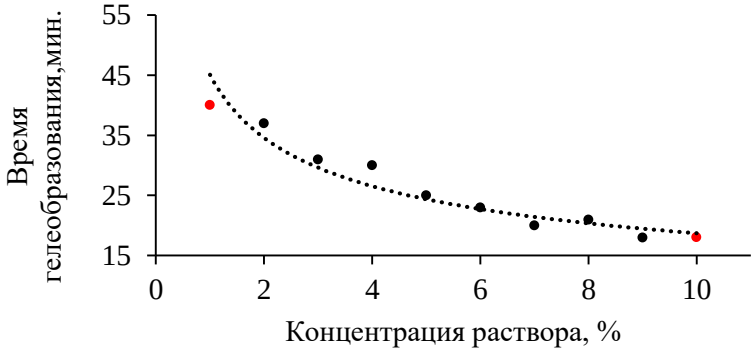


Рис. 2. Зависимость концентрации агара на время гелеобразования при температуре 25°С

При концентрации 1%, обеспечивающей устойчивое гелеобразование, получали пленки для их возможного использования в качестве оболочек микрокапсул. В результате проведенных исследований были получены данные по изменению массы пленки в воде от времени набухания, рассчитана степень набухания. Полученная зависимость характеризует ограниченное набухание в воде пленки на основе 1%-го агара при температуре 25°С (рис. 3).

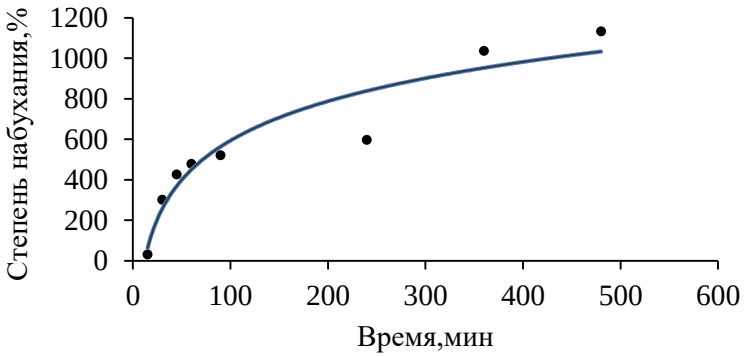


Рис. 3. Зависимость массы пленки 1%-ого агара от времени набухания

При повышении температуры выше 50–60°С с увеличением продолжительности процесса наблюдается её растворение, обусловленное термодекструкцией макромолекул агар-агара.

1. Определена минимальная концентрация, при которой происходит образование геля – критическая концентрация гелеобразования (ККГ) – важная характеристика функциональных свойств природного полимера для практических приложений.

2. Установлено ограниченное набухание пленки из агара в воде до 50–60°С, выше которой происходит термодеструкция.

Список литературы

1. Аминина Н. М., Кадникова И. А. Перспективы использования водорослей и трав дальневосточных морей в пищевой промышленности // Вопр. рыб-ва. – 2005. – Т. 6. – № 2(22). – С. 405–412.

2. Подкорытова А. В. Водоросли и морские травы морей России: состояние и перспективы // Рыбная промышленность, 2004. – №2. – С.40-43.

3. Баранова А. Е., Приходько А. А., Осовская И. И. Получение флоротаннинов из бурых водорослей рода *F.vesiculosus* // Сборник материалов X Межвузовской конференции-конкурса научных работ студентов им. Яковкина. – СПб.: Типография «Дуит», 2021. – 209 с. – С. 34–35.

4. Matsuhashi T. (1990) Agar. // Harris P. (eds) Food Gels. Elsevier Applied Food Science Series. – Springer, Dordrecht.

5. Перестенко Л. П. Красные водоросли дальневосточных морей России. – СПб: Издательство «Ольга». – 1994. – 331 с.

6. Пищевые гидроколлоиды: учеб. пособие / Л. В. Донченко [и др.]; Кубанский государственный аграрный ун-т. – Краснодар: КубГАУ, 2013.

7. Stanley, N. F. Агар. Пищевые полисахариды и их применение // CRC Press, Boca Raton, FL. – 2006. – С. 186-204.

8. ARMISEN R. Agar and Agarose biotechnological applications // Hydrobiology, 221;1991. – pp. 159-66.

9. Осовская И. И., Приходько А. А. Морские водоросли. Применение в биотехнологии: учебное пособие. – ВШТЭ СПБГУПТД. – СПб., 2020. –78 с.

10. Баранова А. Е., Осовская И. И. Набухание и вязкость водных растворов агара // Материалы II Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» / Минобрнауки РФ; ФГБОУ ВО «С.-Петерб. гос. ун-т промышленных технологий и дизайна»; под общ. ред. Ю. Л. Моревой. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. – 270 с. – С.18–21.

УДК 547.98

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНИНОВ В ЭКСТРАКТЕ ДРЕВЕСНОЙ КОРЫ СОСНЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Баринова Е. И., Диева А. Д., Петрова К. А., Смит Р. А., Демьянцева Е. Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: frosyab2000@gmail.com

QUANTITATIVE DETERMINATION OF TANNINS IN PINE BARK EXTRACT BY TITRIMETRIC AND SPECTROPHOTOMETRIC METHODS

Barinova E. I., Dieva A. D., Petrova K. A., Smit R. A., Demyantseva E. Yu.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design
Higher School of technology and engineering

В настоящей работе количественно определено содержание танинов в экстракте коры сосны с использованием методов перманганатометрии и спектрофотометрии. Установлено, что спектрофотометрия не подходит для определения содержания танинов из-за своей низкой селективности. Методом перманганатометрии выявлено максимальное содержание танинов в холодном водном экстракте.

Ключевые слова: выделение танинов, перманганатометрия, спектрофотометрия, экстракция

Танины представляют собой гетерогенную группу водорастворимых полифенолов с молекулярной массой от 500 до 30000 г/моль. Источники их происхождения разнообразны (плоды, корни, листья, кора и кожура растений), однако в основном они превалируют в коре хвойных пород, причём их содержание может достигать порядка 40% массы сухой коры [1]. Древесина сосны является распространённым сырьём для производства различных волокнистых полуфабрикатов, и в то же время её кора (являющаяся по сути отходом производства) – источник большого количества танинов, что обуславливает её перспективность для получения дубильных веществ.

Они могут образовывать комплексы с биологическими макромолекулами, такими как белки, алкалоиды и полисахариды, а также с различными ионами металлов. В разном объёме они применяются в области медицины, пищевой и химической промышленности [2]. Из-за сложной природы танинов, выделяемых из растительных источников, отсутствуют совершенные методы их количественного определения [3]. Данный факт послужил основой настоящего исследования.

Целью данной работы является сравнение методов количественного определения танинов (перманганатометрия и спектрофотометрия) в различных экстрактах, полученных из древесной коры сосны с установлением того, какой из предложенных методов является более эффективным для дальнейшего изучения древесной коры сосны.

Для выделения танинов из коры сосны использовали методы холодной экстракции водой и горячей экстракции различными растворителями (вода, 3%-ный водный раствор сульфита натрия, изопропиловый спирт). В зависимости от используемого растворителя и метода экстракции необходимо было выяснить выход танинов, поэтому целью данной работы является сравнение методов количественного определения танинов в экстрактах. В качестве методов количественного определения танинов использовали методы титриметрии и спектрофотометрии. В качестве первого метода выбран классический перманганатометрический способ Левенталя в модификациях Токлая и Курсанова – прямое титрование перманганатом калия с использованием в качестве индикатора

индигосульфокислоты (титровали до перехода окраски экстракта из тёмно-синего в золотисто-желтый) [3, 4]. Спектрофотометрическое определение проводили на фотоколориметре КФК-2 при длине волны 440 нм и длине кюветы 30 мм (для экстрактов в изопропиловом спирте) и 5 мм (для водных экстрактов) [4].

В качестве объектов исследования выбраны растворы танинов, полученные в ходе горячей экстракции с растворителями – изопропиловый спирт, вода, водный раствор сульфита натрия (3%); раствор танинов, полученный в результате холодной экстракции с растворителем – вода. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание танинов в экстрактах

Экстракт	Растворитель	Спектрофотометрический метод, C_M, моль/л	Титриметрический метод, Т,%
Горячая экстракция	Вода	2,59	3,18
	Изопропиловый спирт	2,57	1,25
	Водный раствор сульфита натрия (3%)	2,56	1,45
Холодная экстракция	Вода	2,82	4,68

Сравнение двух методов количественного анализа танинов в различных экстрактах показало, что спектрофотометрия непригодна для этих целей. Вероятно, это связано с отсутствием предварительной экстракции коры неполярными растворителями для удаления смол, жиров, восков и части лигнина. Таким образом, при экстракции водными растворами и изопропиловым спиртом часть этих веществ перешла в раствор, что оказало существенное влияние на оптическую плотность растворов. Дальнейший анализ содержания танинов проводили по результатам перманганатометрии.

Установлено, что наибольшее содержание танинов наблюдается в растворе, полученном после проведения холодной экстракции. При сравнении содержания танинов в растворах, полученных после проведения горячей экстракции, видно, что эффективнее всего использовать в качестве растворителя воду.

Таким образом, было определено количественное содержание танинов в водных и спиртовом экстрактах методами перманганатометрии и спектрофотометрии. Также стоит учесть, что метод перманганатометрического титрования оказался более точным, чем метод спектрофотометрии. Эти данные можно использовать в практических целях в медицинской, химической и других отраслях промышленности.

Список литературы

1. E. da Silva Araujo, M. S. Lorenço, U. L. Zidanes et al. Quantification of the bark Myrcia eximia DC tannins from the Amazon rainforest and its application in the formulation of natural adhesives for wood. – Journal of Cleaner Production. – 280, 124-324.

2. Wang Yongsheng, Li Jie, Wang Bo, Sun Tiehu, Zhang Yuting, inventors. Near-infrared detection method for tannins in sorghum. China patent CN 109406447A, 2019 March.

3. Орлова А. А., Повыдыш М. Н. Обзор методов качественного и количественного анализа танинов в растительном сырье / Химия растительного сырья, 2019. – №4. – С. 29–45

4. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. – М.: «Экология», 1991. –320 с.

УДК 661.728.7

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ БИСУЛЬФИТНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА БОРЩЕВИКА

Бобкова Е. А., Таразанов А. А.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
Высшая школа технологии и энергетики
E-mail:kabobkowa@yandex.ru

RECEIVING OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE FROM BISULPHITE CELLULOSE FIBER OF HOGWEED

Bobkova E. A., Tarazanov A. A.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering

В статье описан способ получения микрокристаллической целлюлозы из борщевика посредством обработки азотной кислотой. Было установлено, что степень кристалличности, полученной МКЦ, составляет 77,6%.

Ключевые слова: микрокристаллическая целлюлоза, борщевик Сосновского

Микрокристаллическая целлюлоза или МКЦ представляет собой белый, рыхлый порошок, нерастворимый в воде, со средней длиной кристаллов 7-10 нм, без вкуса и запаха. От целлюлозы отличается тем, что обладает высокой степенью кристалличности и удельной поверхностью. Иными словами, микрокристаллическая целлюлоза – это порошкообразная неволокнистая модификация природной целлюлозы [1]. МКЦ разделяется в производстве на различные группы по степени полимеризации, размеру частиц, насыпной плотности. На сегодняшний день получение МКЦ является актуальным направлением, так как данная модификация имеет большой спектр применения в таких областях как:

- фармацевтической промышленности – при производстве таблетированных лекарственных средств;
- в пищевой промышленности – для сгущения эмульсий (Е460);
- в лакокрасочной промышленности – в качестве сгущающих и тиксотропных добавок водно-дисперсионных красок;
- в производстве строительных материалов – в качестве пластифицирующих и тиксотропных добавок для сухих строительных смесей, бетонов и цементных растворов [2].

Целью данного исследования являлось выявить новую область применения целлюлозного волокна борщевика. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: подбор способа отбелки волокна, а также проведение кислотного гидролиза и проведение ИК-спектроскопии данного образца.

Для выделения МКЦ была взята бисульфитная целлюлоза борщевика Сосновского. Для варки использовали стебли борщевика, предварительно измельченные до геометрических размеров технологической древесной щепы. Варку проводили на лабораторной варочной установке. В качестве лабораторного режима варки был взят режим, сходный к техническому регламенту производства целлюлозы на Сокольском ЦБК [3].

Полученная целлюлоза с выходом 43% имеет желто-коричневый цвет, это свидетельствует о наличие в ней лигнина и красящих веществ [4]. Поэтому необходимым этапом для получения высококачественной и химически чистой микрокристаллической целлюлозы будет являться отбелка. Для отбелки полученной целлюлозы был использован раствор H_2O_2 с концентрацией 25%. Так как для отбелки сульфитной и бисульфитной целлюлозы наиболее целесообразной температурой является 50-60˚С, то для отбелки целлюлозного волокна из борщевика

поддерживалась данная температура. Сам процесс длился 15-20 минут, после чего отбеленная масса промывалась на сите.

Следующим шагом к получению МКЦ является кислотный гидролиз. Гидролитическое действие проявляется в разрушении гликозидных связей и быстрой деполимеризации макромолекул целлюлозы за счет проникновения кислоты в аморфные части полимера, которые составляют 5–10% массы древесной целлюлозы. Целлюлоза при гидролизе распадается на мелкие фрагменты с высокой степенью кристалличности [2]. В качестве реагента была выбрана азотная кислота с концентрацией 6%. Гидролиз проводился при нагревании в две стадии при температуре 90-94˚С. Навеску абсолютно сухой целлюлозы, массой 4 грамма, предварительно разволокненную в небольшом количество воды, заливали 250 мл азотной кислоты и нагревали в течение 30 минут. По окончании нагрева целлюлозу отфильтровывали и повторно заливали 250 мл исходной азотной кислоты для ускорения процесса гидролиза. Отфильтрованная и хорошо промытая масса высушивалась до постоянной массы при 105˚С.

Высушенная целлюлоза измельчалась в фарфоровой ступке до порошка. Степень кристалличности полученной МКЦ составляет 77,6%. Определение происходило методом ИК-спектроскопии по отношению интенсивностей полос поглощения при 1372 $см^{-1}$ (деформационные колебания СН-групп) и 2900 $см^{-1}$ (валентные колебания СН-групп) [5].

Данное исследование доказало, что существует возможность получения микрокристаллической целлюлозы из предварительно обработанного целлюлозного волокна борщевика путем кислотного гидролиза.

С помощью ИК-спектроскопии определено, что полученный образец МКЦ обладает довольно высокой степенью кристалличности, а именно – 77,6%, что не уступает микрокристаллической целлюлозе, полученной из хлопкового волокна (степень кристалличности обычно составляет 70-80%). Поэтому можно предположить использование МКЦ из борщевика в лакокрасочной промышленности и производстве строительных материалов.

Список литературы

1. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства, получение и области применения (обзор) / С. А. Аутлов, Н. Г. Базарнова, Е. Ю. Кушнир // Химия растительного сырья. – 2013. – №3. – С.33–41

2. Сизов А. А., Васильев В. В. Инновационная технология получения микрокристаллической целлюлозы // ЛесПромИнформ. – 2019 – №5(143) – С.118–120.

3. Бобкова Е. А., Таразанов А. А., Уварова Д. Ю., Ковкова М. А. Исследование возможности получения целлюлозы из стеблей борщевика Сосновского бисульфитным способом //Материалы III Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения», Санкт-Петербург, 8.11.2021 – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. – С. 27–32.

4. Иванов Ю. С., Никандров А. Б. Технология целлюлозы. Варочные растворы, варка и отбелка целлюлозы: учебно-практическое пособие /СПбГТУРП. – СПб., 2014. – С.11–17.

5. Nelson M. L., O’Connor R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II / J. Appl. Polym. Sci. – 1964 – V. 8, №3. – P. 1325-1341.

УДК 547.898

ВОССТАНОВЛЕНИЕ N,O-МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА С ПОСЛЕДУЮЩИМ АЦИЛИРОВАНИЕМ ОБРАЗУЮЩИХСЯ АМИНОГРУПП

Богданова А. Н., Рыкова К. С.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: alin22a@icloud.com

REDUCTION OF N,O-MACROCYCLIC SCHIFF BASES WITH SUBSEQUENT ACYLATION OF THE FORMING AMINO GROUPS

Bogdanova A. N., Rykova K. S.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design
High School of technology and engineering

С целью повышения биологической активности ранее синтезированных N,O-макроциклических оснований Шиффа осуществлена их функционализация путем восстановления азометиновой связи и последующего ацилирования образующихся аминогрупп хлорангидридами хлор- и бромуксусной кислот.

Ключевые слова: макроциклические соединения, восстановление связи C=N, ацилирование аминогрупп, N-галогенацетилпроизводные N,O-макроциклических соединений.

В ряду гетеромакроциклических соединений в настоящее время значительное внимание уделяется веществам, содержащим в составе донорные атомы разной природы. Такие полидентатные лиганды обладают особыми комплексообразующими свойствами, влияющими на их биологическую активность и экстракционную способность. Более глубокое изменение свойств гетеромакроциклических соединений достигается путем их химической модификации, в частности, за счет введения в состав молекул пендантных (боковых) заместителей [1].

Ранее на кафедре органической химии СПбГУПТД была синтезирована представительная серия новых N,O-макроциклических оснований Шиффа, содержащих различное количество донорных атомов кислорода и азота, и осуществлено присоединение гидрофосфорильных соединений по связи C=N, приводящее к появлению пендантных фосфорильных группировок у атомов азота гетероцикла [2]. В данной работе с целью повышения биологической активности N,O-макроциклических азометинов предложен и реализован другой путь их функционализации. Действием боргидрида натрия связи CH=N соединений **1-3** восстановлены до группы CH_2-NH. В результате получены новые макроциклические амины **4-6** (рис. 1), которые могут обладать, по сравнению с исходными азометинами, иными комплексообразующими свойствами, как это известно [3] для аналогично построенных соединений. Присоединение водорода по связи C=N осуществлено действием боргидрида натрия на соединения **1-3** в течение 2-4 часов при комнатной температуре с использованием смеси растворителей тетрагидрофуран/метанол (1:1).

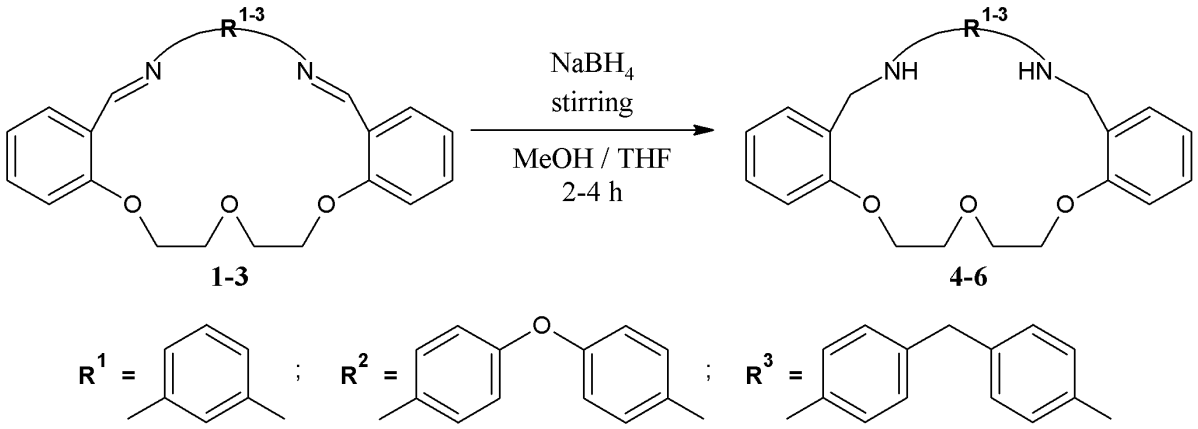


Рис. 1. Восстановление макроциклических оснований Шиффа **1-3**

Взаимодействием макроциклических соединений **4-6** с хлорангидридами хлор- и бромуксусной кислот (рис. 2) образованы галогенацетамидные группы с атомами азота в кольце. Известно [1], что присутствие в макроциклических лигандах амидных групп в качестве центров связывания способствует образованию прочных и селективных комплексов с благородными и переходными металлами. N-бром- и N-хлорацетилмакроциклические соединения **7-9** получены в результате реакций макроциклических аминов **4-6** с хлорангидридами монобромуксусной или монохлоруксусной кислоты в присутствии триэтиламина (температура 0℃, атмосфера аргона, 2-4 часа, растворитель – безводный хлористый метилен).

Строение и состав ранее не описанных в литературе макроциклических соединений **4-9** подтверждены данными масс-спектрометрии, ИК и ЯМР ^{1}H, ^{13}C и $^{13}C_{DEPT}$ спектроскопии. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР уточнено с помощью двумерных гетерокорреляционных ^{1}H-^{13}C HMQC, HMBC и гомокорреляционного ^{1}H-^{1}H COSY экспериментов.

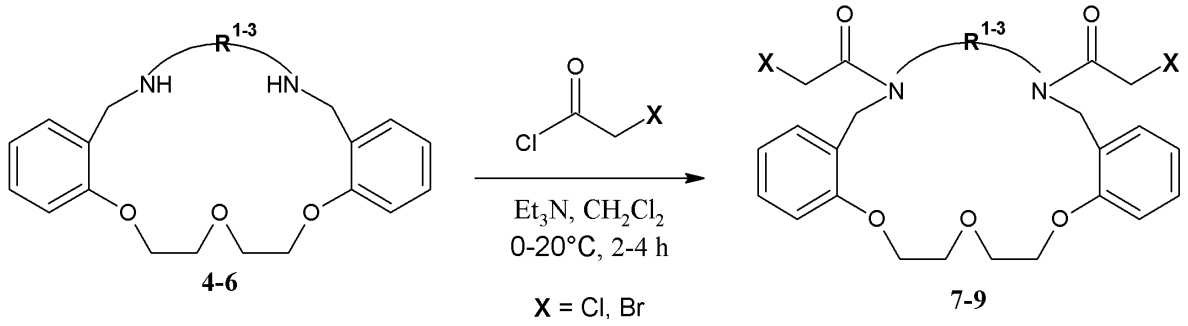


Рис. 2**.** Получение N-галогенацетилмакроциклических соединений **7-9**

Таким образом, с целью повышения биологической активности N,O-макроциклических оснований Шиффа осуществлена их функционализация восстановлением азометиновой связи и последующим ацилированием образующихся аминогрупп хлорангидридами хлор- и бромуксусной кислот. Полученные соединения могут найти применение в качестве лекарственных субстанций и химических средств защиты растений. Кроме того, наличие в молекулах соединений **7-9** галогенацетильных групп позволит получить в дальнейшем на их основе соединения с повышенной растворимостью или в воде, или в жирах путем замещения атомов галогенов на гидрофильные или липофильные группировки соответственно, что очень важно для биологически активных веществ.

Авторы статьи благодарят научных руководителей Е. А. Александрову и Ю. Г. Тришина.

Список литературы

1. Abbas A. A. Synthesis of mixed-donor azaoxathia macrocyclic tetraamides, acyclic polyether di/and tetraamides and their C-pivot lariat derivatives / A. A. Abbas // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 2007. – Vol. 44, № 3. – P. 651-661.

2. Aleksandrova E. A. Synthesis of novel N,O-macrocyclic ligands, functionalized by phosphine oxide groups / E. A. Aleksandrova, K. A. Lotsman, K. A. Lyssenko, Yu. G. Trishin // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2019. – Vol. 55, № 9 – P. 875-881.

3. Panda A. Chemistry of selenium/tellurium-containing Schiff base macrocycles / A. Panda, S. Panda, K. Srivastava, H. B. Singh // Inorganica Chimica Acta. – 2011. – Vol. 372, № 1. – P. 17-31.

УДК 546.824-31

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ЖИДКОФАЗНОГО ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Брянкин Д. В., Смороков А. А.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
e-mail: dvb43@tpu.ru

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR LIQUID-PHASE DESILICONIZATION OF LEUCOXENE CONCENTRATE

Bryankin D. V., Smorokov A. A.
National Research Tomsk Polytechnic University

Россия располагает крупной сырьевой базой титана, достаточной для обеспечения внутренних потребностей страны. Однако большое содержание примесей затрудняет переработку руд. Основной примесью титанового сырья является диоксид кремния. Настоящая работа посвящена разработке способа обескремнивания лейкоксенового концентрата в растворе гидродифторида аммония. В ходе работы установлено, что предложенный метод позволяет эффективно перевести кремний в раствор, в то время как титан остается в твердой фазе.

Ключевые слова: лейкоксеновый концентрат, диоксид кремния, гидродифторид аммония, обескремнивание, циркониевый концентрат, диоксид титана

Россия располагает одной из крупнейших в мире сырьевых баз титана – на ее долю приходится 12,5% мировых запасов. Однако практически все российские предприятия, использующие титановое сырье, импортируют его [1]. Это объясняется рядом факторов, в частности тем, что титановые месторождения – комплексные, то есть при добыче целевого компонента происходит извлечение большого числа примесей, удаление которых вызывает технологические и экономические трудности.

Основной примесью в лейкоксеновом концентрате Ярегского месторождения является диоксид кремния (SiO_2), который осложняет процесс переработки. Так, переработка SiO_2 и рутила сернокислотным способом является неэффективным. При хлорном способе переработки титанового сырья диоксид кремния вместе диоксидом титана взаимодействует с газообразным хлором, что вызывает перерасход газа, а также образование тетрахлордисилоксана (Si_2OCl_6), который не отделяется от тетрахлорида титана ректификацией.

Ранее было показано, что фтористые соединения, особенно аммонийные соли, могут быть использованы в переработке титанового сырья [2]. Они являются эффективными реагентами для переработки химически стойких оксидов, а также после проведения процесса

их можно регенерировать, что улучшает экономические показатели производства. Однако представленный метод требует достаточно высоких затрат энергии, так как весь процесс происходит при температурах более 200 °С. В связи с этим, цель работы состояла в разработке способа низкотемпературного обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского мпесторождения.

В данной работе исследовался процесс обескремнивания лейкоксенового концентрата в водном растворе гидродифторида аммония.

В ходе экспериментов определялась зависимость степени обескремнивания сырья от концентрации раствора гидродифторида аммония и времени реакции. Эксперименты проводили в тефлоновых стаканах, при постоянном перемешивании и температуре 80 – 90 °С, соотношение жидкой и твердой фазы составляло 5:1 соответственно. Концентрации растворов гидродифторида аммония варьировались в диапазоне от 10 до 40% с шагом в 10%. Время экспериментов увеличивалось с 1 до 4 часов с шагом в 1 час. Остаток после выщелачивания отфильтровывали и сушили при температуре 80 °С до постоянной массы. Затем образцы прокаливали при температуре 700 °С.

Концентрации элементов в образцах определяли с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL QUANT'X. ИК-спектры исходного сырья, продуктов и образцов сравнения получали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700.

Определение степени удаления диоксида кремния состояло в вычислении содержания кремния в образцах до и после соответствующего эксперимента. Расчет проводился по формуле (1):

$$\alpha = \left(\frac{m^{эл}_{нач.} - m^{эл}_{конеч.}}{m^{эл}_{нач.}}\right) \cdot 100\% = \left(\frac{C^{эл}_{нач.} \cdot m^{общ.}_{нач.} - C^{эл}_{конеч.} \cdot m^{общ.}_{конеч.}}{C^{эл}_{нач.} \cdot m^{общ.}_{нач.}}\right) \cdot 100\% \qquad (1)$$

где:

α – степень удаления элемента,%;

$m^{эл}_{конеч.}$ – масса элемента в образце после эксперимента;

$m^{эл}_{нач.}$– масса элемента в образце до эксперимента;

$C^{эл}_{нач.}$ – концентрация элемента в пробе до эксперимента;

$C^{эл}_{конеч.}$ – концентрация элемента в пробе после эксперимента;

$m^{общ.}_{конеч.}$ – масса образца после эксперимента;

$m^{общ.}_{нач.}$– масса образца до эксперимента;

Исходный состав лейкоксенового концентрата в пересчете на оксиды представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав лейкоксенового концентрата в пересчете на оксиды

Компонент	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	П.п.п.
Содержание,%	57,35	24,06	1,81	6,50	11,28

По результатам анализов был выделен образец, в котором степень обескремнивания после реакции превысила 95%, при этом прокаливание позволило перевести фтораммонийные комплексы элементов в соответствующие оксиды с удалением аммиака и фтороводорода, тем самым увеличивая долю титана в твердом остатке. Таким образом был получен продукт с составом, представленным в табл. 2.

Таблица 2. Состав конечного продукта в пересчете на оксиды

Компонент	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	П.п.п.
Содержание,%	84,89	0,58	3,28	3,84	7,41

Данные элементного анализа подтверждаются ИК-спектрами полученных образцов. Спектры исходного сырья, полученного остатка после обескремнивания с наибольшим переходом кремния в раствор, образца после прокаливания и образца сравнения (чистый SiO_2) представлены на рис. 1.

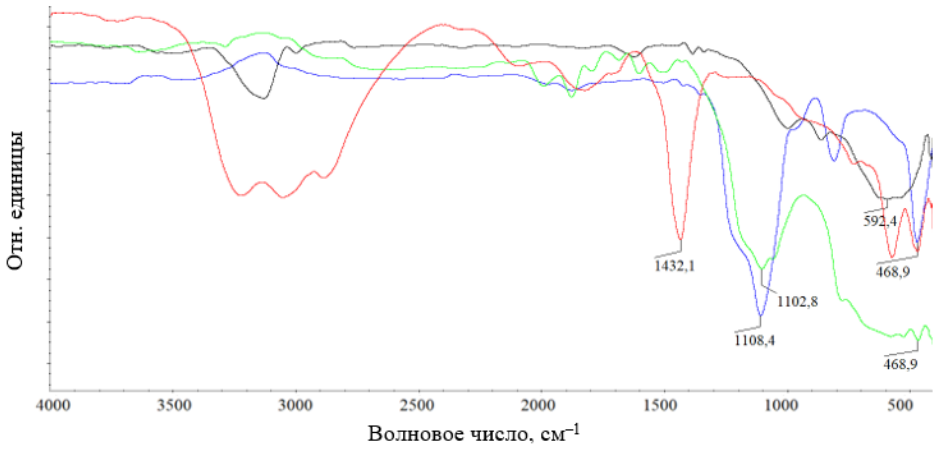


Рис. 1. Сравнение ИК-спектров SiO_2 (синий), исходного сырья (зеленый), образца после обескремнивания (красный), образца после прокаливания (черный)

Исчезновение линий поглощения 1103 и 469 $см^{-1}$, характерных для диоксида кремния [3], говорит от том, что кремний выщелачивается из твердой фазы, переходя в раствор.

Результаты анализов показывают, что практически весь кремний из сырья был удален, а это доказывает эффективность предложенного метода жидкофазного обескремнивания раствором гидродифторида аммония.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FSWW-2020-0020.

Список литературы

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году». Под ред. Л.И. Ремизова. – М.: ВИМС, 2020. – 426 с.

2. Дьяченко А. Н. Фтороаммонийный метод получения диоксида титана // Известия ТПУ. 2006. – №3. – С. 99 – 102.

3. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С., Баранникова Т. И., Жарский И. М. Инфракрасные спектры поглощения и структура композитов TiO_2—SiO_2 // Журн. прикл. спектроскопии. – 2008. – № 4. – С. 724 – 728.

УДК 546.831.4

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ ОБРАБОТАННОГО В ВЧИ-ПЛАЗМЕ ЦИРКОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Брянкин Д. В., Смороков А. А.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
e-mail: dvb43@tpu.ru

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR DESILICONIZATION OF ZIRCON CONCENTRATE TREATED IN HIGH-FREQUENCY INDUCTION PLASMA

Bryankin D. V., Smorokov A. A.
National Research Tomsk Polytechnic University

Россия имеет значительные запасы циркониевого сырья, однако высокое содержание диоксида кремния усложняет процесс переработки и обогащения. Настоящая работа посвящена разработке способа обескремнивания плазмоактиворованного цирконового концентрата в растворе гидродифторида аммония. В ходе работы установлено, что диоксид кремния практически полностью переходит в раствор, а диоксид циркония остается в твердой фазе ввиду своей устойчивости к раствору гидродифторида аммония. Обескремненный остаток отравлялся на прокаливание для удаления остаточных продуктов реакции.

Ключевые слова: плазмоактивированный цирконовый концентрат, диоксид кремния, гидродифторид аммония, обескремнивание, циркониевый концентрат

Цирконий, как в составе соединений, так и в металлическом виде может использоваться в различных отраслях промышленности. Наиболее широкое применение цирконий получил в атомной энергетике и производстве высокотемпературной керамики. Однако производство циркония в России сильно зависит от Евросоюза, Китая и Украины, откуда поступает до 80% обогащенных концентратов этого металла для его производства. При этом Россия располагает крупной сырьевой базой, достаточной для обеспечения внутренних потребностей страны в циркониевом сырье.

Выпускаемый в стране бадделеитовый концентрат являются уникальным высококачественным циркониевым сырьем и практически полностью экспортируется. Отечественным предприятиям остается использовать импортный цирконовый концентрат [1].

На сегодняшний день для переработки цирконовых концентратов применяются несколько групп промышленных способов, такие как термическое разложение, щелочное вскрытие, хлорирование, вскрытие соединениями фтора. Часть из перечисленных способов вскрытия циркона и основанные на этих способах технологические схемы очень специфичны, поэтому имеют ограниченное значение и применяются лишь в относительно узких целях [2]. В связи с этим, цель работы состояла в разработке эффективного способа обескремнивания плазмоактивированного цирконового концентрата.

В данной работе исследовался процесс обескремнивания в растворе гидродифторида аммония. Исходное сырье представляет собой цирконовый концентрат, обработанный в высокочастотном индукционном плазматроне мощностью 1000 кВ·А и частотой 440 кГц [3], а затем полученный порошок обрабатывают раствором гидродифторида аммония. Выбор термической диссоциации обосновывается тем, что после обработки плазмой циркон $ZrSiO_4$ разлагается на составляющие оксиды, и диоксид кремния, получаемый на поверхности частицы диоксида циркония, переходит в более реакционноспособную форму. Выбор гидродифторида аммония объясняется тем, что этот реагент возможно регенерировать, в отличии от того же гидроксида натрия, а также обескремнивание возможно проводить в менее суровых условиях, что может существенно снизить экономические затраты.

Было решено исследовать зависимость степени обескремнивания циркона от концентрации раствора гидродифторида аммония и времени реакции. Эксперименты проводили в тефлоновых стаканах, при постоянном перемешивании и температуре 80 – 90 °С. Концентрации раствора гидродифторида аммония варьировались в диапазоне от 10 до 40 масс.%. Время экспериментов увеличивалось с 1 до 4 часов. После реакции проводили фильтрацию и остаток сушили при температуре 80 °С до постоянной массы. Затем образцы прокаливали при температуре 700 °С.

Концентрации элементов в полученных порошках определяли с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL QUANT'X. ИК-спектры исходного сырья, полученных остатков и образцов сравнения получали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700.

Определение степени удаления диоксида кремния состояло в вычислении содержания кремния в образцах до и после соответствующего эксперимента. Расчет проводился по формуле (1):

$$\alpha = \left(\frac{m^{\text{эл}}_{\text{нач.}} - m^{\text{эл}}_{\text{конеч.}}}{m^{\text{эл}}_{\text{нач.}}}\right) \cdot 100\% = \left(\frac{C^{\text{эл}}_{\text{нач.}} \cdot m^{\text{общ.}}_{\text{нач.}} - C^{\text{эл}}_{\text{конеч.}} \cdot m^{\text{общ.}}_{\text{конеч.}}}{C^{\text{эл}}_{\text{нач.}} \cdot m^{\text{общ.}}_{\text{нач.}}}\right) \cdot 100\% \qquad (1)$$

где:

α – степень удаления элемента,%;

$m^{\text{эл}}_{\text{конеч.}}$ – масса элемента в образце после эксперимента;

$m^{\text{эл}}_{\text{нач.}}$– масса элемента в образце до эксперимента;

$C^{\text{эл}}_{\text{нач.}}$ – концентрация элемента в пробе до эксперимента;

$C^{\text{эл}}_{\text{конеч.}}$ – концентрация элемента в пробе после эксперимента;

$m^{\text{общ.}}_{\text{конеч.}}$ – масса образца после эксперимента;

$m^{\text{общ.}}_{\text{нач.}}$– масса образца до эксперимента;

Исходный состав используемого сырья представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав исходного сырья в пересчете на оксиды

Компонент	ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	П.п.п.
Содержание,%	73,8	19,7	4,9	1,6

По результатам анализов был выделен образец, в котором степень обескремнивания после реакции превысила 95%, а прокаливание дало ещё 40% перехода кремния в газовую фазу. Таким образом, был получен продукт с составом, представленным в табл. 2.

Таблица 2. Состав конечного продукта в пересчете на оксиды

Компонент	ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	П.п.п.
Содержание,%	85,4	1,3	3,6	9,7

Данные элементного анализа подтверждаются ИК-спектрами полученных образцов. Сравнение спектров исходного сырья, полученного остатка после обескремнивая с наибольшим переходом кремния в раствор, образца после прокаливания и образца сравнения (чистый SiO_2) представлено на рис. 1.

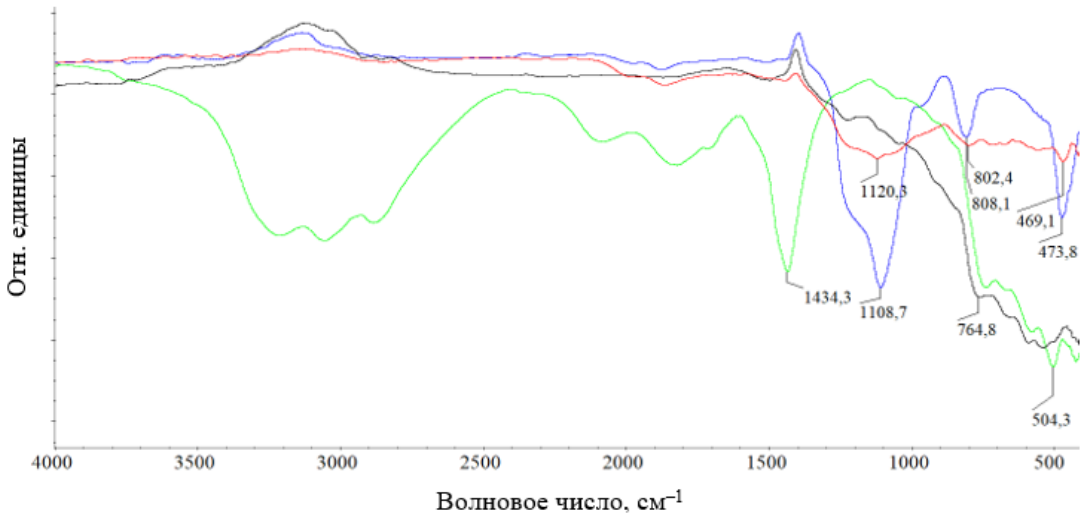


Рис. 1. Сравнение ИК-спектров SiO_2 (синий), исходного сырья (красный), образца после обескремнивания (зеленый), образца после прокаливания (черный)

Исчезновение линий поглощения 1120, 802 и 469 $см^{-1}$, характерных для диоксида кремния, говорит от том, что кремний выщелачивается из твердой фазы, переходя в раствор.

Результаты анализов показывают, что практически весь кремний из сырья был удален, что доказывает эффективность предложенного метода жидкофазного обескремнивания раствором гидродифторида аммония.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FSWW-2020-0020.

Список литературы

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году». Под ред. Л.И. Ремизова. – М.: ВИМС, 2020. – 426 с.

2. Барышников Н. В. Металлургия циркония и гафния / Н.В. Барышников, В.Э. Гегер, Н.Д. Денисова и др.; под ред. канд. техн. наук Л.Г. Нехамкина. – М: Металлургия, 1979. – 208 с.

3. Фарнасов Г. А., Лисафин А. Б. // Физика и химия обработки материалов. – 2015. – № 2. – С. 29-34.

УДК 665.7.038.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ТОПЛИВА

Бузырева Е. Д.[1], Смышляева К. И.[2]
[1]*Санкт-Петербургский горный университет,*
[2]*Научный центр Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов*
buzyrevaekaterina@gmail.com

STUDY OF THE EFFECT OF THE ACTION OF DEPRESSOR ADDITIVES DEPENDING ON HYDROCARBON FUEL COMPOSITION

Buzyreva E. D.[1], Smyshlyaeva K. I.[2]
[1]*Saint Petersburg Mining University,*
[2]*Scientific Center for Problems of Processing of Mineral and Technogenic Resources*

Исследована эффективность действия депрессорных присадок в зависимости от углеводородного состава топлива. Получены экспериментальные данные эффективности действия присадки на различные виды топлива. Экспериментальные данные позволяют сделать вывод об эффективном действии присадки на топлива с более «широким» фракционным составом.

Ключевые слова: дизельное топливо, депрессорные присадки, предельная температура фильтруемости, фракционный состав

Ввиду особенных климатических условий большей части Российской Федерации существует потребность в дизельном и судовом топливе с улучшенными низкотемпературными свойствами зимних и арктических марок.

Низкотемпературные свойства характеризуются такими показателями как температура застывания (ТЗ) и предельная температура фильтруемости (ПТФ). Для улучшения низкотемпературных свойств топлива используют несколько способов. Самым эффективным и экономически более выгодным является ввод депрессорных присадок. [1] Наиболее перспективными являются присадки на основе сополимера этилена с винилацетатом. [2] Данная присадка была введена в 4 различных вида топлива с разных НПЗ (гидроочищенная дизельная фракция, летнее дизельное топливо, дистиллятное судовое топливо (ДСТ), остаточное судовое топливо (ОСТ)). Были проведены эксперименты по определению ПТФ и ТЗ для данных видов топлив.

После обработки экспериментальных данных можно сделать вывод о высокой эффективности присадки по отношению ТЗ для ДСТ и ОСТ, что объясняется «широким» фракционным составом данных топлив и наличием длинноцепочечных н- парафинов. Под «широким» фракционным составом понимается разница между температурой начала кипения (ТНК) и температурой конца кипения (ТКК).

По отношению к ПТФ дизельного топлива присадка показывает наибольшее значение депрессии. Высокая депрессия обуславливается «широким» фракционным составом ДТ, что повышает приемистость топлива к присадке. При уменьшении температуры среды кристаллизация н-парафинов происходит постепенно, а присадка успевает подействовать и замедлить рост кристаллов парафинов. При более «узком» фракционном составе, например, в гидроочищенной дизельной фракции, кристаллизация проходит быстрее, а присадка не успевает замедлить рост кристаллов, из-за чего становится неэффективной.

Список литературы

1. Данилов А. М. Развитие исследований в области присадок к топливам (Обзор) // Нефтехимия. – 2015. – №3. – с. 179–190.

2. Тертерян Р. А. Депрессорные присадки к нефтяным топливам и маслам // Химия. – Москва: Химия, 1990. – 237 с.

УДК 676.252.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОДПЕРГАМЕНТА ИЗ ВТОРИЧНОГО ВОЛОКНА ОРГАНО-СОЛЬВЕНТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Бутусов В. Д., Смирнова Е. Г.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики

STUDY OF PROPERTIES OF SUBPARCHMENT FROM SECONDARY FIBER OF ORGANIC-SOLVENT CELLULOSE

Butusov V. D., Smirnova E. G.
Saint-Petersburg state university of Industrial technologies and design Higher school of technology and power engineering
e-mail: butusowvladimir@yandex.ru

Показана возможность вторичной переработки бумаги из органосольвентной целлюлозы, полученной из древесины ели в системе пероксид водорода – уксусная кислота – вода. Исследованы свойства подпергамента, полученного из вторичного волокна органосольвентной целлюлозы. Установлено, что лабораторный подпергамент из вторичного волокна органосольвентной целлюлозы имеет на 22% ниже показатели механической прочности (сопротивление излому и сопротивление продавливанию), чем подпергамент из первичного волокна, но полностью соответствует по показателям качества подпергаменту марки П, вырабатываемому в соответствии с государственным стандартом.

Ключевые слова: органосольвентная целлюлоза, вторичное волокно, подпергамент, механическая прочность, воздухопроницаемость, жиронепроницаемость

Поиск принципиально новых безотходных технологий получения целлюлозы ведется в самых разных направлениях, включающих биологический синтез целлюлозы, ферментативную и органосольвентную делигнификацию древесины [1, 2]. Одной из основных предпосылок для разработки процессов органосольвентной варки выступает их более высокая экологическая безопасность по сравнению с сульфатными и сульфитными технологиями [3]. Органосольвентные способы делигнификации позволяют проводить процесс при атмосферном давлении и температуре ниже 100 ºС, а также получать целлюлозу, не требующую дополнительной отбелки.

Проведенные авторами [4] исследования позволили сделать вывод о том, что целлюлоза из древесины ели, полученная органосольвентной варкой в системе пероксид водорода – уксусная кислота – вода, пригодна для получения подпергамента. Целлюлоза легко размалывалась (до 80 ºШР за 6 мин), образуя плотный, прочный, полупрозрачный лист бумаги, который обладал низкой пористостью, судя по показателю воздухопроницаемости бумаги и обладал жиростойкостью. Показатели качества подпергамента представлены в таблице 1.

Применение этой целлюлозы в производстве таких упаковочных материалов как подпергамент, который изготавливают из целлюлозы высокой степени помола, позволит

снизить затраты электроэнергии на размол, что приведет к снижению себестоимость продукции при сохранении качества.

Цель данной работы – исследование возможности вторичной переработки бумаги из органосольвентной целлюлозы для получения подпергамента. Лабораторные образцы бумаги из органосольвентной целлюлозы, размолотой до 29±2 °ШР и 45±2 °ШР, распускали и размалывали в лабораторном ролле (ISO 5264-1) при концентрации массы 1%. Начальная степень помола бумажной массы – 40±2 °ШР, конечная – 80±2 °ШР. Образцы подпергамента изготавливали на аппарате Рапид-Кеттен (ISO 5269-2) массой 55 г/м^2. У образцов определяли механические свойства: сопротивление разрыву (ISO 1924-1-96), сопротивление излому (ГОСТ 13525.2), сопротивление продавливанию (ГОСТ 13525.8), воздухопроницаемость (ГОСТ 31167-2009) и жиронепронцаемость (ГОСТ 13525.13) (табл. 1).

Таблица 1. Показатели качества подпергамента из органосольвентной целлюлозы

Показатели	Подпергамент из органосольвентной целлюлозы, первичное волокно [4]	Подпергамент из органосольвентной целлюлозы, вторичное волокно	Подпергамент, (ГОСТ 1760-2014) Марка П [5]
Масса 1 м^2, г	55	55	55
Разрушающее усилие, Н	91	79	-
Удлинение до разрыва,%	1,5	1,45	-
Прочность на излом при многократных перегибах, ч.д.п.	510	400	180
Сопротивление продавливанию, кПа	335	260	260
Воздухопроницаемость, см^3/мин	15	0,6	0,6-36
Жиронепроницаемость (по фуксину) Количество сквозных отверстий Наличие просвечивающих крапинок	нет нет	нет нет	нет нет

Полученный лабораторный подпергамент сравнивали с показателями подпергамента марки П, вырабатываемого по ГОСТ 1760-2014 [5] без поверхностной проклейки, который может использоваться для автоматического и ручного упаковывания пищевых продуктов с небольшим содержанием жира и влаги в розничной торговой сети.

Как видно из табл. 1, подпергамент, полученный из первичного волокна органосольвентной целлюлозы, имеет более высокие механические показатели: сопротивление продавливанию и прочность на излом при многократных перегибах, чем заложенные в государственном стандарте на производство подпергамента марки П.

У подпергамента из вторичного волокна показатели механической прочности ниже, чем у подпергамента из первичного волокна по показателю сопротивления разрыву на 13%, сопротивления излому – на 22%, сопротивления продавливанию – на 22%. Подпергамент из вторичного волокна обладает жиронепроницаемостью. В испытываемых образцах не оказалось сквозных отверстий и просвечивающих крапинок, что говорит об очень хорошей сомкнутости поверхности бумаги, о чем косвенно свидетельствует низкий показатель воздухопроницаемости (0,6 см^3/мин).

Выводы:

1. Органосольвентная целлюлоза, полученная из древесины ели в системе пероксид водорода – уксусная кислота – вода пригодна для вторичной переработки получения упаковочных видов бумаги;

2. Подпергамент из вторичного волокна органосольвентной целлюлозы соответствует по показателям качества подпергаменту марки П, вырабатываемому по ГОСТ 1760-2014.

Список литературы

1. Кузнецов Б. Н., Ефремов А. А., Кузнецова С. А., Данилов В. Г., Кротова И. В., Первышина Г. Г. Изучение органосольвентной варки целлюлозы в присутствии различных катализаторо в// Химия растительного сырья, 1999. – № 2.С. 85 – 90.

2. Вураско А. В., Симонова Е. И., Минакова А. Р., Сиваков В. П. Совершенствование технологии получения целлюлозы окислительно-органосольвентным способом из недревесного растительного сырья // Химия растительного сырья, 2019. – № 3. – с. 269 – 276.

3. Bajpai P. Recent developments in cleaner production. Environmentally friendly production of pulp and paper. Hoboken, NJ. USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2010 P. 264–340.

4. Рыжкова Е. А., Шабанова И. П., Смирнова Е. Г. Целлюлоза для получения подпергамента // Известия СПбГЛТА. Выпуск 191, 2010. – С. 202 – 297.

5. ГОСТ 1760-2014 Подпергамент. Технические условия. – М.: 2015. – 12 с.

УДК 547.785+546.65

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Васильева М. И., Ковальчукова О. В.
Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина
e-mail: dodokina_96@mail.ru

PRODUCTION AND PROPERTIES OF NEW AZO DYES CONTAINING RARE-EARTH METALS

Kovalchukova O. V., Vasil’eva M. I.
Kosygin Russian State University

Описан синтез получения новых азокрасителей при помощи реакций диазотирования и азосочетания. На основании совокупности экспериментальных (ЭСП, ^{1}Н-ЯМР, ИК, гравиметрический анализ, рентгено-структурный анализ) данных и компьютерного прогнозирования в программе PASS и GUSAR установлено строение полученных соединений, а также возможная биологическая активность и токсичность. Изучен процесс комплексообразования органических молекул с некоторыми редкоземельными элементами. Определены константы устойчивости органических объектов исследования с редкоземельными металлами, а также состав комплексов в растворах.

Ключевые слова: азокрасители, пиразолоновые циклы, диазотирование, азосочетание, комплексообразование, биологическая активность, редкоземельные элементы

Азосоединения, включающие пиразолоновые циклы – это давно известный класс соединений, который включает в себя простоту синтеза, дешевизну производства конечного продукта и хорошие колористические характеристики. То есть данные соединения хорошо садятся на ткань, обладают хорошими прочностными характеристиками, такими как действие трения, света, стирки, пота, поэтому азопиразолоновые красители – это интересный класс соединений. Кроме того, пиразолоновый цикл имеет биологическую активность, например пирамидон, антипирин [1]. Производные, содержащие азопиразолоновый фрагмент – это лекарственные препараты, т.е. сам краситель на основе пиразолона-5 может дополнительно обладать биологическими свойствами.

Цель работы. Синтез новых азокрасителей, изучение их взаимодействия с катионами редкоземельных металлов и изучение красящей способности полученных комплексных соединений.

Также помимо биологической активности РЗЭ (редкоземельных элементов) могут привносить такие свойства как люминесценция ряда РЗМ (Eu, Gd, Tb, Dy).

При синтезе новых азосоединений были использованы следующие методы: ИК, ^{1}H-ЯМР, электронная спектроскопия – характеристика полученных органических молекул и комплексных соединений. Кроме этого, проводили гравиметрию, рентгено-структурный анализ и компьютерное прогнозирование (PASS, GUSAR).

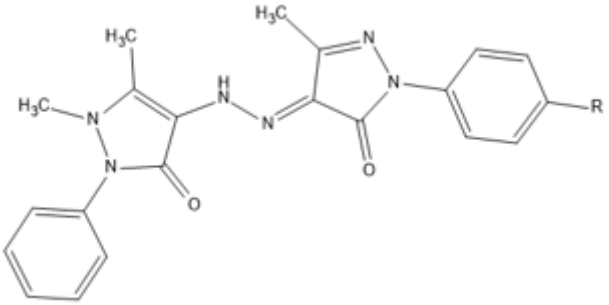


Рис. 1. R= -CH_3 (1), -SO_2NH_2 (2), -SO_3H (3)

Синтез проводили с помощью двух последовательных реакций диазотирования и азосочетания в стандартных условиях. В таблице 1 представлены некоторые характеристики полученных соединений.

Таблица 1. Характеристики полученных азосоединений

R	-CH_3	-SO_2NH_2	-SO_3H
Выход,%	76	42	73
$T_{плавл}$, °C	215	235	270
λ_{max}, нм	420	422	422
Rf	0,86	0,68	0,36

Было изучено взаимодействие выделенных соединений с катионами РЗЭ, а именно с лантаном, празеодимом, неодимом, европием, гадолинием, тербием и диспрозием, проводили методом спектрофотометрического титрования.

После того как мы доказали, что существует комплексообразование в растворе, попробовали выделить эти комплексы из растворов в твёрдом состоянии. Синтез проводили в нейтральной среде при соотношении компонентов 1:1.

Был проведен гравиметрический анализ на определение содержания РЗМ, на основании которого определен состав соединений. Зная, что кроме лиганда, нитро-группы, воды и самого РЗМ там не может содержаться, мы смогли посчитать молярную массу и исходя из этого сделать предположение о составе полученных азосоединений.

В процессе синтеза было показано, что соединения празеодима с азосоединением 3 выделяются в виде порошков, а вот с европием – в виде полимерных плёнок и в виде порошков – его выделить не удалось. В связи с этим было предложено, что соединения можно испытывать как потенциальный краситель, поэтому мы испытали возможность этого соединения испытывать сродство к определённому виду ткани и провели тестовое крашение мультиткани.

Наличие в азосоединении 3 сульфо-группы позволяет предложить его как кислотный азокраситель, поэтому тестовое крашение проводили в условиях кислотного крашения при pH 5 холодным способом (60 С). Видно, что комплекс с европием испытывают сродство к шерстяным и полиамидным тканям, в то время как комплекс с празеодимом практически не осаждается на ткани в этих условиях.

Рассчитаны константы устойчивости РЗЭ с органическими молекулами (табл. 2).

После этого было проведено сравнение красящей способности, так как они различно себя ведут при комплексообразовании, что может быть связано с тем, что в свободном азосоединении и в комплексе с европием остались свободные сульфо-группы, которые позволяют проводить это крашение, а вот в соединении с празеодимом координация идёт с участием сульфо-групп, поэтому этот комплекс как кислотный краситель не проявляет себя.

Таблица 2. Константы устойчивости комплексов азосоединений с катионами РЗЭ

L(-R)	M	λ_{max}, нм	Состав комплекса	lgβ	$\frac{lg\beta}{n}$
$L^1(-CH_3)$	La^{3+}	422	ML_2	688	3,44
	$Pr3^+$			6,87	3,435
	Nd^{3+}			6,88	3,44
	Gd^{3+}			6,89	3,445
	Tb^{3+}			6,89	3,445
	Dy^{3+}			6,88	3,44
$L^2(-SO_2NH_2)$	La^{3+}	420	ML	4,10	4,10
	$Pr3^+$			4,10	4,10
	Nd^{3+}			4,10	4,10
	Gd^{3+}			4,11	4,11
	Tb^{3+}			4,13	4,13
	Dy^{3+}			4,11	4,11
$L^3(-SO_3H)$	La^{3+}	422	ML_2	8,19	4,095
	$Pr3^+$		ML	2,10	2,10
	Nd^{3+}		ML_2	8,65	4,325
	Gd^{3+}		ML_3	12,31	4,103
	Tb^{3+}		ML_2	4,19	2,095
	Dy^{3+}		ML_2	8,18	4,09

Проведен скрининг биологической активности и токсичности с использованием таких общедоступных программ как PASS и GUSAR для органических соединений и их комплексов (табл. 3).

Таблица 3. Данные по биологической активности и токсичности полученных азосоединений и выделенных комплексов

Pa (Pi),%	R=H	L^1 $(-CH_3)$	L^2 $(-SO_2NH_2)$	L^3 $(-SO_3H)$	$L^3Pr(NO_3)_2$	$L^3Eu(NO_3)_2$
Жаропонижающее	97,2 (0,2)	97,3 (0,2)	97,7 (0,2)	99,0 (0,2)	97,8 (0,2)	99,0 (0,2)
Противовоспалительное	90,9 (0,4)	89,0 (0,4)	86,7 (0,5)	85,0 (0,5)	90,6 (0,4)	89,7 (0,4)
Токсичность						
Rat IP LD50 Путь введения: Внутрибрюшинный	5	Не токсичный			5	5
Rat IV LD50 Путь введения: Внутривенный	5	4	Не токсичный	5	4	4
Rat Oral LD50 Путь введения: Пероральный	4	4	4	4	4	4
Rat SC LD50 Путь введения: Подкожный	5	5	Не токсичный	4	4	4

Исходя из этого, можно сделать вывод, что все выделенные соединения являются биологически активными и с вероятностью выше 85% проявляют жаропонижающее и

противовоспалительное действие. Несмотря на то, что токсичность полученных комплексных соединений больше токсичности азокрасителя, однако она остаётся настолько низкой, что тем не менее позволяет использовать данные соединения медицинских целях.

Список литературы

1. Добрынина Н. А. Бионеорганическая химия. – Москва, 2007. – С. 33-34.

УДК 66.094.3.097

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИНЦИПОВ WAKER TYPE ПРОЦЕССА

Густякова С. И., Сапунов В. Н., Воронов М. С., Подсухина А. Р., Козеева И. С.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
svet.ru1994@mail.ru

OXIDATIVE TRANSFORMATIONS OF VEGETABLE OILS AND THEIR DERIVATIVES BY USING THE PRINCIPLES OF THE WAKER TYPE PROCESS

Gustyakova S. I., Sapunov V. N., Voronov M. S., Podsukhina A. R., Kozeeva I. S.
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

Данная работа посвящена изучению процесса получения жирных кетонов из возобновляемых источников сырья и их производных. Waker type окисление кислот растительного происхождения, метиловых эфиров жирных кислот в определённых условиях позволяет получить жирные кетоны. Дальнейшее окисление жирных кетонов позволит получить дикарбоновые кислоты, которые можно использовать в качестве пластификатора и в качестве сырья для производства полиэфирных волокон.

Ключевые слова: «Зеленая химия», Waker type process, жирные кетоны, модификация МЭЖК, модификация растительных масел

В настоящее время в связи с экологическими аспектами широко распространено использование возобновляемых источников сырья, выступающих как замена сырья нефтегазового происхождения. За счет наличия двойных связей в растительных маслах и их производных их можно функционализировать в продукты с высокой добавочной стоимостью.

Процесс Waker первоначально известен как процесс окисления этилена до ацетальдегида кислородом в воде в присутствии катализатора тетрахлорида палладия. Эта химическая реакция была первой металлоорганической и органопалладиевой реакцией, применяемой в промышленном масштабе. В свою очередь, сообщается о применении подобной каталитической системы и условий реакции к окислению возобновляемых источников энергии, таких как жирные кислоты и их производные [1, 2, 3]. Целью настоящей работы является подбор условий протекания процесса окисления ненасыщенных производных растительных масел и идентификация продуктов окисления.

В данной работе в качестве исходных модельных ненасыщенных соединений были выбраны олеиновая кислота и рапсовый биодизель. Условия процесса следующие: pH=0-2, температура 50-70˚C, количество $PdCl_2$=0.3-0.5 масс.%, $CuCl_2$=10-25 масс.% (использовался водный раствор данных солей), в качестве окислителя использовался кислород. Синтез проводится в различных технологических исполнениях – барботаж воздуха при атмосферном давлении, автоклав при избыточном давлении. Присутствие кето-групп в полученном продукте подтверждалось качественно с помощью определения карбонильного числа и получения инфракрасного спектра.

Сравнивали спектр продукта, содержащего кето-группы, и спектр исходного сырья. Наличие кето-группы отражается в повышенной интенсивности полосы при 1620 $см^{-1}$.

Проведение окисления исходного сырья путем барботажа воздуха сквозь реакционную массу в течение длительного времени (20-40 ч) является неэффективным способом. Конверсия двойных связей по ЯМР H^1 составила 3-4%. Пик продукта на ИК спектроскопии (1620 $см^{-1}$) не интенсивный, а карбонильное число равно нулю. На рис. 1 представлен ИК-спектр продукта окисления, полученного путем барботажа воздуха, в сравнении с ИК-спектром исходного сырья (олеиновой кислоты).

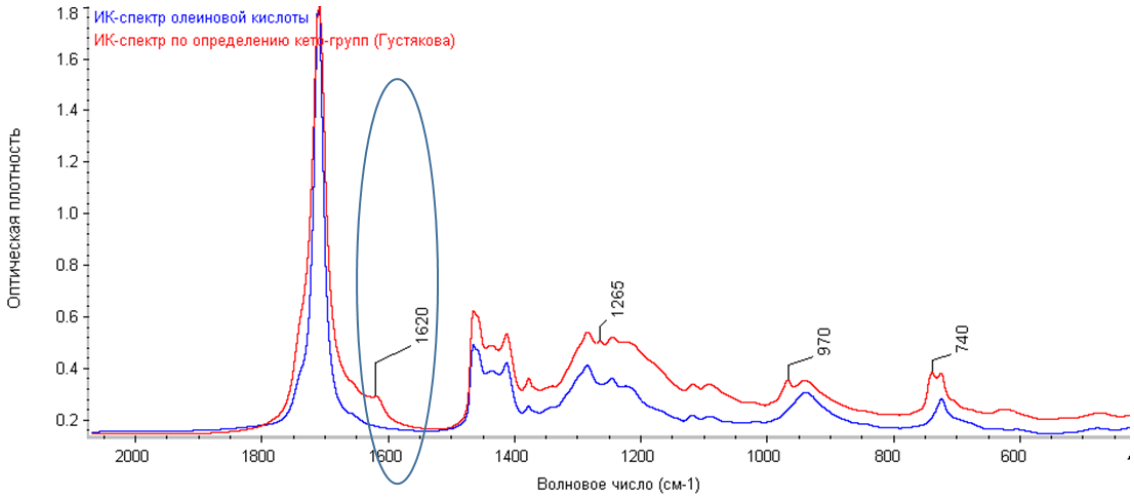


Рис. 1. Инфракрасный спектр продукта окисления, полученного путем барботажа воздуха, в сравнении с ИК-спектром исходного сырья (олеиновой кислоты)

Проведение реакции в автоклаве под давлением чистого кислорода в течение 7-8 ч позволило получить продукт с более высоким выходом. Анализ на йодное число показал, что конверсия двойных связей составила более 95%. На ИК –спектре продукта заметна интенсивность полосы при 1620 $см^{-1}$. ИК- спектр данного продукта представлен на рис. 2.

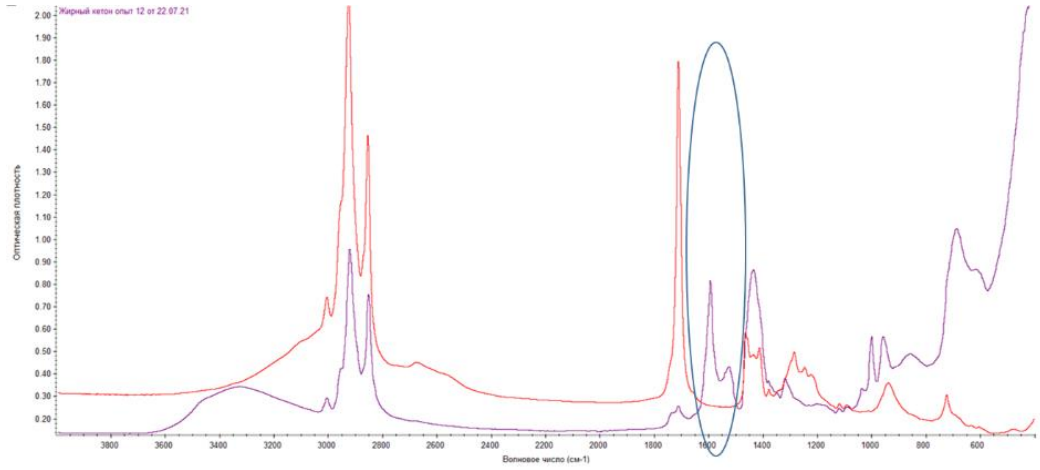


Рис. 2. Инфракрасный спектр продукта окисления, полученного в автоклаве, в сравнении с ИК-спектром исходного сырья (олеиновой кислоты)

Из полученных результатов можно сделать вывод, что условия промышленного «Waker type» процесса применимы для получения жирных кетонов при определенных условиях в системе при использовании в качестве окислителя кислорода. Условия «Waker type» процесса для получения жирных кетонов следующие: pH=0-2, температура 50-70˚C, количество $PdCl_2$=0.3-0.5 масс.%, $CuCl_2$=10-25 масс.% (использовался водный раствор данных солей), в

качестве окислителя использовался кислород, в качестве исходного сырья – жирные кислоты, метиловые эфиры жирных кислот. Анализ на йодное число показал, что конверсия двойных связей составляет более 95%. ИК-спектр показал, что продукт содержит кето-группы (интенсивный пик при 1600 $см^{-1}$). Селективное получение данным методом кето-производных жирных кислот позволит в дальнейшем получать из них ценные продукты органического синтеза (дикарбоновые кислоты, жирные спирты, пластификаторы, полиэфиры, биоразлагаемые волокна).

Список литературы

1. S. Warwel, M. Rüsch gen. Klaas: Oxidative cleavage of unsaturated fatty acids without ozone. - Lipid Technol. – 1997. 9. – 130–132 p.

2. I. Hermans K., Janssen B., Moens A., Philippaerts B., Van Berlo, J. Peeters, P. A. Jacobs, B. F. Sels: Solvent – and metalfree ketonization of fatty acid methyl esters and triacylglycerols with nitrous oxide. – Adv Synth Catal.– 2007.– 349, 1604– 1608 p.

3. G. Knothe: Synthesis and characterization of long-chain 1,2-dioxo compounds. – Chem Phys Lipids. – 2002. – 115, 85–91 p.

УДК 66.047-912

СОСТАВНОЙ ИНЕРТНЫЙ НОСИТЕЛЬ ДЛЯ КОНВЕКТИВНОЙ СУШКИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Дмитриев В. М., Сергеева Е. А.
Тамбовский государственный технический университет
dmitriev_tstu@mail.ru

COMPOSITE INERTE CARRIER FOR CONVECTIVE DRYING OF FINE PLANT MATERIALS

Dmitriev V. M., Sergeeva E. A.
Tambov State Technical University

В статье предложена оригинальная форма инертного носителя, позволяющая интенсифицировать процесс сушки путем активизации гидродинамики потока теплоносителя вблизи поверхности тепломассобмена за счет применения полидисперсного внутреннего состава и эксцентричности частиц инерта.

Ключевые слова: сушка во взвешенном слое, инертный носитель, форма инертной частицы, коэффициент теплопереноса, интенсификация сушки во взвешенном слое

В сушилках с усиленным гидродинамическим режимом, предназначенных для конвективного удаления влаги из измельченных растительных, аэровзвешенный вращающийся слой образуется, как правило, из гранулированных полимерных материалов с одинаковыми параметрами (размер частиц, форма гранул, плотность исходного полимера). К основным недостаткам подобного подхода к выбору инертного носителя можно отнести:

- удаление высохшего целевого продукта с поверхности инертных частиц производится в основном контактным истиранием в процессе конвективной сушки;

- симметричность сферических частиц полимерного гранулята по отношению к собственному центру тяжести отдельных гранул отрицательно сказывается на хаотическом вращательном движении полимерных частиц в вихревом потоке рабочего слоя сушильного аппарата, которое является определяющим условием процесса истирания высохшей части целевого продукта;

- контактное ударное взаимодействие инертных частиц вследствие их малого размера и веса не проявляется в ощутимой мере;

- колебательные хаотические перемещения отдельных частиц инертного носителя в потоке сушильного агента вследствие их схожести (однотипности) не носят явно выраженный характер.

Совокупность рассмотренных недостатков снижает в целом вполне достижимую реальную производительность сушильных установок стандартного цилиндроконического исполнения с взвешенными слоями зернистых инертных тел.

Одним из возможных путей интенсификации процессов тепло- и массообмена при сопутствующем повышении производительности сушильного оборудования без изменения существующих габаритов рабочей камеры аппаратов (аппараты цилиндроконического типа с закрученными слоями инертных тел) является модификация формы отдельных частиц инерта.

Указанная цель может быть достигнута тем, что инертные частицы для конвективной сушки измельченных растительных материалов во взвешенном закрученном слое выполняются из одного полимерного материала, но внутренний объем отдельных инертных тел для создания полидисперсности частиц инертного носителя по весу и запланированного смещения собственного центра тяжести выполнен из двух равных по размеру и форме половинок, одна из которых монолитна, а вторая изготовлена из вспененного полимера различной плотности в пределах 300…1300 кг/м^3. Инертный носитель (рис. 1), оснащен сферической оболочкой (1) с коническими выступами (2), плотность внутреннего пористого объема (3) варьируется в зависимости от поставленной задачи. Диаметр сферической оболочки задается в интервале $(10…20) \cdot 10^{-3}$ м. В зависимости от размеров частиц целевого материала диаметр и высота конических выступов подбираются в пределах $(2…4) \cdot 10^{-3}$ м.

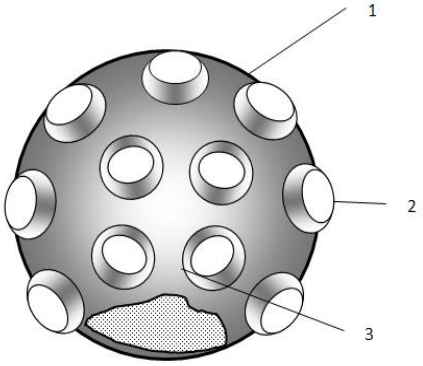


Рис. 1. Инертный носитель: *1* – сферическая оболочка, *2* – конические выступы, *3* – внутренний пористый объем варьируемой плотности

Внутренний объем выполнен из двух равных частей (полусфер), одна из которых изготавливается из таких полимерных материалов, как полиэтилентерефталат, полипропилен и аналогичных эластичных полимеров с возможностью вспенивания с использованием пенообразователей в расплавленном состоянии. Вторая полусфера изготавливается монолитной. При технологической необходимости материалы полусфер могут быть различными, например, по плотности. Дозировка пенообразователя при изготовлении инертного носителя позволяет варьировать плотность внутреннего объема в пределах (300…1300 кг/м^3). Таким образом, можно получить требуемый наборный ряд инертного материала различного веса одинакового размера со смещенным центром тяжести.

Указанное исполнение инертного материала ощутимо расширяет диапазон полезных свойств инертного носителя в сопоставлении с известными типовыми решениями.

Одним из основных параметров, определяющих производительность сушильных аппаратов с закрученным взвешенным слоем инертного материала, является максимально возможное количество носимого инерта. Как видно из рис. 2, применение предложенного инертного носителя позволяет значимо увеличить (до 25-30%) количество носимого инерта с соответствующим увеличением производительности сушильного аппарата.

Оригинальная форма поверхности частиц инертного носителя характеризуется активизацией гидродинамики потока теплоносителя вблизи поверхности тепломассообмена за счет применения полидисперсного внутреннего наполнения и эсцентричности частиц инерта, что положительно отражается на значениях коэффициентов тепломассопереноса.

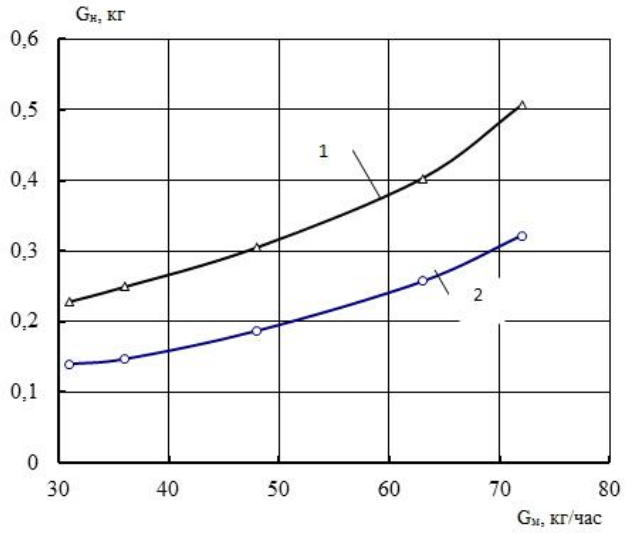


Рис. 2. Зависимость количества носимого гранулята G_H от расхода теплоносителя G_M в сушилке с закрученным слоем инертного материала: *1* – гранулят предлагаемого исполнения; *2* – гранулят классический (полиэтилен)

Разработанный инертный носитель, в отличие от классического исполнения, при использовании частиц инерта равного размера, но разного веса (гранулированные полиэтилен, полипропилен, капролон и аналоги), дополнительно характеризуется смещением собственного центра тяжести отдельной частицы. Такое конструктивное решение инертного носителя положительно отражается на скорости витания (для несимметричных тел скорость витания в потоке теплоносителя может быть больше в 1,2…1,5 раза, чем для хорошо обтекаемых тел).

Совокупность новых полезных свойств разработанного инертного носителя дает возможность:

- значимого увеличения расхода теплоносителя в рабочей камере сушильных агрегатов;
- увеличения локальных значений коэффициентов тепломассопереноса за счет активного хаотического вращения частиц в потоке теплоносителя;
- интенсивного удаления высохших фрагментов целевого продукта с поверхности инертного носителя при активном ударном взаимодействии отдельных частиц инертного носителя;
- снижения порога агрегатообразования за счет большей вращательной подвижности частиц инертного материала;
- активного обновления поверхности частиц инерта и рабочей камеры сушильного аппарата с удалением избытка влажного материала;
- постоянное перераспределение влажного материала по поверхности инерта.

Список литературы

1. Рудобашта С. П., Воробьев А. М., Кормильцин Г. С., Дмитриев В. М. Исследование аппарата с закрученным псевдоожиженным слоем инертного материала // Химия и химическая технология. – 1988. – № 12. – С. 121–125.

2. Воробьев А. М., Кормильцин Г. С., Дмитриев В. М., Горелов А. А. Исследование интенсивности продольного перемешивания газовой фазы в аппарате с активным гидродинамическим режимом // Вестник Тамб. гос. ун-та, – 1997. – Т. 2. – Вып. 2. – С. 232.

УДК 669.712.1.002.68, 669.712.1.051

СПЕКАНИЯ АГЛОМЕРАТА С СОДЕРЖАНИЕМ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Долинская Е. А.[1], Лебедев А. Б.[2]
[1]*Санкт-Петербургский горный университет*
e-mail: d.kate1803@icloud.com

SINTERING OF AGGLOMERATE WITH SOLID FUEL CONTENT

Dolinskaya E. A.[1], Lebedev A. B.[2]
[1]*Saint Petersburg Mining University*

Обжиг агломерата состоит из четырех этапов. Спекание отдельных зерен происходит при температуре 200-300°С и сопровождается поверхностным окислением в гематит. Образующиеся перемычки повышают прочность агломерата. При 900°С начинается рекристаллизация зерен магнетита. Дальнейшее спекание образует гематитовую связку. Подтверждено, что обжиг при температуре до 1350°С придает высокую прочность агломерату. Установлено, что твердое топливо в количестве 1-1,5% для магнетитовых и до 3% для гематитовых концентратов ускоряет процесс.

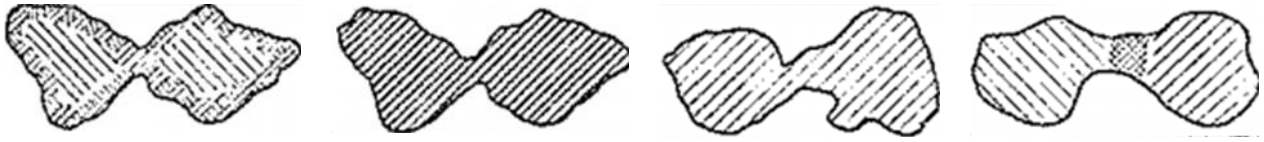
Ключевые слова: прочность агломерата, спекание, гематитовая связка, магнетитовая перемычка, твердое топливо

Целью данной работы является определение зависимости добавки твердого топлива от прочности агломерата.

Температура обжига, в зависимости от свойств концентрата, находится в пределах до 1350°С. В результате обжига частицы концентрата спекаются, и окатыши приобретают высокую прочность. Установлено четыре типа связей, возникающих при обжиге магнетитовых окатышей [1, 2].

Некоторое спекание отдельных зерен отмечается уже при температуре 200–300°С, что объясняется частичным поверхностным окислением их в гематит (рис. 1а).

Благодаря высокой подвижности атомов в момент окисления кристаллы гематита в контактных точках образуют связку в виде перемычек между отдельными зернами, что ведет к заметному повышению прочности окатыша уже при низких температурах.



а б в г

Рис. 1. Различные виды связи между зернами окатышей

В случае недостатка воздуха окисление замедляется, при 900°С начинается рекристаллизация зерен магнетита с образованием магнетитовой связки, аналогичной гематитовой (рис. 1б).

При 1000–1200°С в нейтральной или слабоокислительной атмосфере происходит образование шлака из FeO, кремнезема и кварца. Шлак смачивает зерна магнетита и мешает дальнейшему их окислению, а при охлаждении окатышей цементирует отдельные зерна концентрата, образуя надежную, но менее прочную связку [3, 4].

Шлакообразование возможно и в окислительной атмосфере при 1300–1350°С, когда гематит образует идиоморфные, не связанные друг с другом кристаллы магнетита и гематита, сцементированные шлаком (рис. 1в).

Спекание магнетитовых зерен в твердой фазе иллюстрируется опытами, в которых два тщательно пришлифованных кристалла магнетита, сложенные вместе, хорошо спекаются друг с

другом при двухчасовом нагревании при 800°С, образуя в плоскости контакта гематитовую связку (рис. 1г).

Кристаллы гематита в аналогичных условиях не спекаются. Гематитовые окатыши, в отличие от магнетитовых, спекаются значительно труднее и при более высоких температурах.

Для определения качества спекания использовалась методика определения прочности агломерата. Испытуемый образец сбрасывался с высоты около 2 метров, что соответствует высоте падения материала в доменной печи, приближенной к естественным условиям.

Прочность окатышей из флотационного гематитового концентрата при обжиге до 1100°С повышается медленно, после чего она быстро растет.

Прочность окатышей из гематитовой руда крупности 0,15-0 мм начинает быстро расти уже при температурах выше 900°С.Окислительная атмосфера при обжиге гематитовых окатышей не обязательна [5, 6].

При обжиге окатышей в производственных условиях в состав вводят твердое топливо для интенсивности процесса в количестве 1–1,5% для магнетитовых и до 3% для гематитовых концентратов, добавка в большем количестве будет затруднять спекание. При нормальном обжиге в окислительной атмосфере магнетитовые окатыши окисляются на всю глубину, причем благодаря экзотермической реакции $4Fe_3O_4+O_2=6Fe_2O_3$ температура в центре окатыша оказывается более высокой, чем на поверхности, что обеспечивает хорошее спекание без перегрева поверхности окатыша. Наличие угля препятствует полному окислению, особенно в центре окатыша, а выделение CO_2 облегчает образование концентрических трещин.

При обжиге гематитовых окатышей окисления не происходит [7]. Для нагрева до нужной температуры на всю глубину приходится перегревать поверхность окатышей, что может вести к сплавлению их в сплошной пирог. Поэтому добавка топлива в данном случае является наиболее оптимальной. Однако восстановление гематита закатанным углем также ведет к образованию дефектов структуры, а появление шлака может вызвать оплавление окатышей. Если при обжиге на машинах агломерационного типа применяется смешанное топливо, то окатыши опудриваются углем в количестве 2–4%. Опудривание осуществляется в специальных вторичных барабанах или в предназначенном для этой щели периферийном желобе тарельчатого окомкователя, в который одновременно с окатышами подается уголь. Такое опудривание также затрудняет нормальный обжиг, ухудшая условия окисления магнетита и восстанавливая поверхность гематитовых окатышей.

Прочность спеченного окатыша определялась величиной коэффициента спекания ($К_{сп}$) по следующей формуле:

$$К_{сп} = \frac{(\text{общий вес материала}), \text{г}}{(\text{вес менее 1мм}), \text{г}}$$

Выводы:

1. При обжиге окатышей в производственных условиях в их состав вводят твердое топливо в количестве 1–1,5% для магнетитовых и до 3% для гематитовых концентратах.

2. В результате обжига при температуре до 1350°С частицы концентрата спекаются, и агломерат приобретает высокую прочность.

3. При спекании агломерата с твердым топливом в количестве 1–1,5% для магнетитовых и до 3% для гематитовых концентратах достигается $К_{сп}= 6\div7$.

Список литературы

1. Wang X. A novel utilization of Bayer red mud through co-reduction with a limonitic laterite ore to prepare ferronickel / X. Wang, T. Sun, S. Wu, C. Chen, J. Kou, C. Xu // Journal of Cleaner Production. – 2019. – Vol. 216 – P. 33–41 – doi:10.1016/j.jclepro.2019.01.176.

2. Лебедев А. Б. Использование спеченного сорбента для удаления сероводорода из отходящего промышленного газа при грануляции металлургических шлаков / А. Б. Лебедев, В. А.

Утков, А. А. Халифа // Записки Горного института. – 2019. – Т. 237 – С. 292–297 – doi: 10.31897/PMI.2019.3.292.

3. Liu S. Sintered bayer red mud based ceramic bricks: Microstructure evolution and alkalis immobilization mechanism / S. Liu, X. Guan, S. Zhang, Z. Dou, C. Feng, H. Zhang, S. Luo // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43 – № 15 – P. 13004–13008 – doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.036.

4. Баженов И. Н. Метод индукционного контроля массовой доли железа в магнетитовой руде / И. Н. Баженов, О. О. Басов // Записки Горного института. – 2018. – Т. 230. – С. 123–130. – doi: 10.25515/PMI.2018.2.123.

5. Ortega J. M. Effects of Red Mud Addition in the Microstructure, Durability and Mechanical Performance of Cement Mortars / J. M. Ortega, M. Cabeza, A. J. Tenza-Abril, T. Real-Herraiz, M.Á. Climent, I. Sánchez // Applied Sciences. – Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019. – Vol. 9. – № 5. – P. 984. – doi: 10.3390/app9050984.

6. Aydin S. Removal of antibiotics from aqueous solution by using magnetic Fe_3O_4 / red mud-nanoparticles / S. Aydin, M.E. Aydin, F. Beduk, A. Ulvi // Science of The Total Environment. – 2019. – Vol. 670. – P. 539–546. – doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.205.

7. Долганов А. В. Потенциометрическое проточно-инжекционное определение общего железа в природном магнетите / А. В. Долганов, Ю. И. Матюшкина, О. П. Сажина, А. А. Шабарин, В. Ю. Юрова // Огарёв-Online. – 2017.– № 16 (105). – С. 7.

УДК 622.276.63

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ В СРЕДЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И СЕРОВОДОРОДА В СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНГИБИТОРОВ

Магадова Л. А., Потешкина К. А., Котехова В. Д., Ермакова А. А.
Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина
e-mail:anastasiyaa.ermakova@yandex.ru

ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS OF CORROSION RATE IN CARBON DIOXIDE AND HYDROGEN SULFIDE IN STATIC AND DYNAMIC CONDITIONS USING INHIBITORS

Magadova L. A., Poteshkina K. A., Kotekhova V. D., Ermakova A. A.
Russian State University of Oil and Gas (NRU) named after I.M. Gubkina

В данной работе проводились электрохимические исследования скорости коррозии в углекислотной и углекислотно-сероводородной средах, при разных скоростях движения потока среды (0; 1 м/с) в отсутствии ингибиторов и при их использовании.

Ключевые слова: электрохимическая коррозия, скорость коррозии, ингибиторы коррозии

Многие технологические процессы добычи и переработки нефти и газа сопровождаются появлением коррозии. В результате контакта агрессивной среды с металлическим оборудованием происходит постепенное его разрушение, влекущее за собой потери продукта, вывод из строя самого оборудования. Поэтому необходимо предпринимать защитные меры на начальных этапах эксплуатации, наиболее эффективным методом предотвращения коррозии и защиты от нее является использование ингибиторов.

Известно, что растворенный в воде углекислый газ является серьезной угрозой и вызывает коррозию, к тому же, еще большая опасность заключается в том, что углекислый газ присутствует во многих технологических жидкостях, в пластовой воде и является продуктом многих процессов. В целом, на ход коррозионного процесса и его скорость оказывают влияние

такие факторы, как температура, давление, скорость движения потока среды [1], а также присутствие в ней других, в том числе агрессивных компонентов. Так, совместное присутствие в среде углекислого газа и сероводорода усугубляет коррозионное воздействие среды на металл [2].

Таким образом, интерес представляет изучение процесса углекислотно-сероводородной коррозии, в том числе с учетом гидродинамического состояния среды, а также подбор эффективных ингибиторов для защиты металла от коррозионного воздействия данных сред.

Электрохимические исследования осуществлялись на приборе Моникор-2М, в основе измерений которого лежит метод линейного поляризационного сопротивления. Используемые электроды изготовлены из стали марки Ст3. Углекислотная среда создавалась на основе модели пластовой воды (ГОСТ 9.506-87), насыщенной углекислым газом, в случае с углекислотно-сероводородной средой к насыщенной углекислым газом модели пластовой воды (МПВ) добавлялся сероводород. Необходимая скорость потока создавалась магнитными мешалками. В работе исследовались шесть ингибирующих композиций на основе катионного поверхностно-активного вещества (КПАВ) с добавками неионогенного и анионного ПАВ, а также йодида калия, хлорида цинка и тиомочевины, процентный состав представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав используемых в исследовании ингибирующих композиций

№ композиции	Растворитель	КПАВ	НПАВ	АПАВ	Тиомочевина	Хлорид цинка	Йодид калия
1	50,0%	25,0%	25,0%	-	-	-	-
2	50,0%	37,5%	12,5%	-	-	-	-
3	50,0%	37,5%	-	12,5%	-	-	-
3.1	50,0%	37,5%	-	11,5%	1,0%	-	-
3.2	50,0%	37,5%	-	10,0%	-	2,5%	-
3.3	50,0%	37,5%	-	11,5%	-	-	1,0%

По результатам исследований были построены графики (рис. 1–4) с изображением зависимости скорости коррозии от времени эксперимента.

Скорость углекислотной коррозии в динамической среде без ингибитора меньше, по сравнению со статической (рис. 2, 4), что является следствием усиленного массопереноса в динамической среде и, следовательно, уплотнения пленки продуктов коррозии. При сравнении данных по скорости коррозии ингибированной среды в статических и динамических условиях было выяснено, что скорость коррозии в динамической среде выше, что связано с механическими повреждениями защитной пленки ингибитора коррозии и ее уносом с поверхности металла.

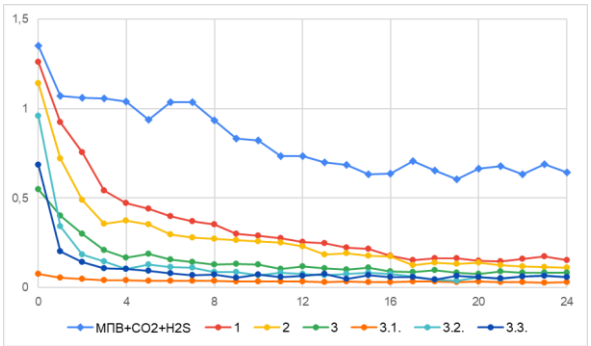


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии от времени в среде углекислого газа с сероводородом в статических условиях

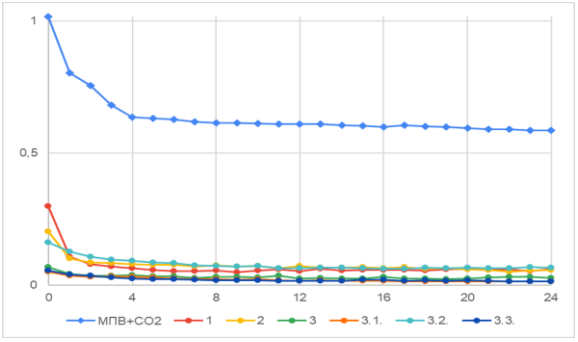


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии от времени в среде углекислого газа в статических условиях

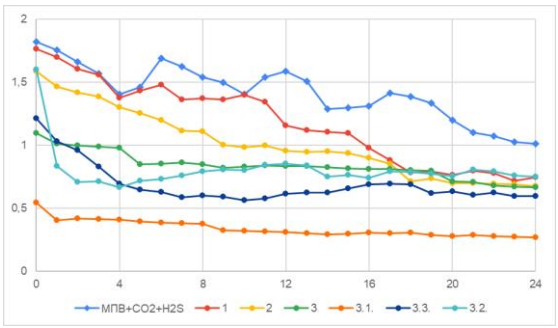


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии от времени в среде углекислого газа с сероводородом в динамических условиях (1 м/с)

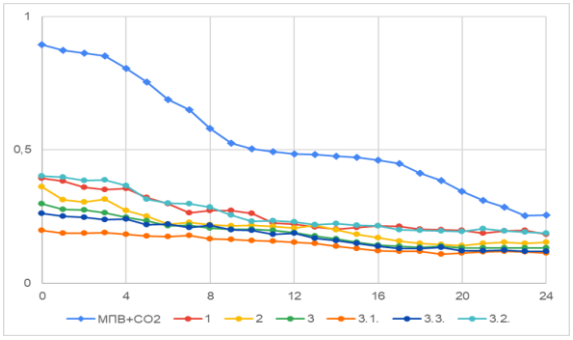


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии от времени в среде углекислого газа в динамических условиях (1 м/с)

Скорость коррозии в динамической углекислотно-сероводородной среде значительно выше, чем при отсутствии движения потока среды, причем это справедливо как для сред без добавления ингибитора, так и для сред с ингибитором (рис. 1, 3). С увеличением скорости движения потока среды скорость коррозии возрастает. Это связано с тем, что движущийся поток среды оказывает механическое воздействие на защитную пленку, образуемую ингибитором и продуктами коррозии, в связи с этим на поверхности металла появляются уязвимые к коррозии участки, которые оказываются подвержены разрушению в большей степени. Также, анализируя рис. 3, можно заметить переломные моменты в скорости коррозии для ингибиторов 1 и 2, это моменты срыва пленки. По прошествии времени происходит образование новой защитной пленки, в результате чего коррозия уменьшается. На том же графике линия ингибитора 3.1 остается почти неподвижной, что свидетельствует о лучшей адсорбционной способности композиции, а также о прочности образуемой защитной пленки.

Исходя из графиков 1–4 видно, что значения скорости коррозии в среде углекислого газа с сероводородом выше, чем в углекислотной среде, что подтверждает негативное влияние совместного действия сероводорода и углекислого газа на коррозионный процесс. В углекислотно-сероводородной среде скорость коррозии в статических и динамических условиях изменяется одинаково, присутствуют скачки скорости в момент срыва защитной пленки продуктов коррозии, и постепенное снижение общей скорости коррозии во времени, однако, не значительное. В среде углекислого газа значения скорости коррозии в статической и динамических средах без ингибитора различаются. Возможно, так негативно сказывается действие сероводорода на защитную пленку продуктов коррозии, делая ее более подверженной механическим повреждениям. Таким образом, по результатам исследования было выяснено, что наилучшей композицией для ингибирования коррозии в углекислотно-сероводородной и углекислотной среде, из исследуемых, является композиция 3.1, она показывает лучшие результаты по скорости коррозии как в неподвижной среде, так и в динамической.

Список литературы

1. Маркин А. М. Низамов Р. Э. CO_2-коррозия нефтепромыслового оборудования, М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. – 188 с.

2. Шарафиев Р. Г., Хусаинов М. А., Ерофеев В. В., Киреев И. Р., Мамлеева Э. М., Юпаев И. В. Исследование механизма углекислотной коррозии сталей нефтяного назначения / Башкирский химический журнал. – 2018. – Том 25. – № 4. – С.105–109.

УДК 677.021.127

ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО ПОЛИМЕРА АМБЕРГУМ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА АКВАРЕЛЬНЫХ КРАСОК

Жданов Н. А., Осовская И. И.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: nikita20081999@gmail.com

APPLICATION OF WATER-SOLUBLE POLYMER AMBERGUM AS A COMPONENT OF WATERCOLORS

Zhdanov N. A., Osovskaya I. I.

St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design
Graduate School of Technology and Energy

Разработана композиция акварельной краски из природных полимеров. Определены основные показатели краски: содержание сухих веществ, укрывистость, адгезионная способность, смываемость покрытия, время высыхания. Полученная краска соответствует государственному стандарту для акварельных красок для детского творчества.

Ключевые слова: полимер, амбергум, акварельная краска, содержание сухих веществ, укрывистость, адгезионная способность, смываемость покрытия, время высыхания

В настоящее время связи с ухудшением экологической обстановки всё большее значение приобретают материалы, производство и применение которых не связано с использованием токсичных пожароопасных органических веществ. К этой группе продукции относятся водно-дисперсионные лакокрасочные материалы, основными преимуществами которых являются низкая токсичность, пожаробезопасность, простота и доступность методов нанесения, быстрое высыхание, пригодность для окраски различных поверхностей. Наряду с водными ЛКМ промышленного и бытового назначения с каждым годом возрастает потребность и в водных красках для художественного творчества. Водные краски на водной основе, отвечающие современным экологическим требованиям, занимают одно из ведущих мест в ассортименте лакокрасочной продукции [1, 2].

Целью данного исследования является разработка композиции краски из природных компонентов, изучение свойств полученного покрытия. Актуальность работы заключается в использовании природных полимеров в качестве пленкообразователя водных красок для художественного творчества. Практическая значимость состоит в применении связующего вещества – амбергума для составления композиции красок для детского художественного творчества в качестве замены импортного гуммиарабика.

Объектом данного исследования является Амбергум – водорастворимый полимер, анионно заряженный, производный продукт целлюлозы. В ранее опубликованных работах изучены свойства полимера Амбергум в качестве пленкообразователя красок художественного назначения [3-5].

Для разработки композиции краски учитывали реологические свойства растворов амбергума и поверхностную активность, которая, как показано ранее, равна нулю [4-5]. Для повышения вязкости и приобретения поверхностной активности вводили поверхностно-активное вещество (ПАВ), в частности, декстрин. В качестве пластификатора использовали глицерин, в качестве пигмента – оксид железа III.

На основании предварительных опытов была составлена композиция краски в процентах: амбергума –35%; декстрина – 25%; глицерина – 8%; воды – 30%; оксида железа III – 2%. По данной композиции изготовлена краска и проверена на основные показатели: содержание сухих веществ,% ; укрывистость, г/м^2; адгезионная способность, баллы; смываемость покрытия, г/м^2; время высыхания, минуты [2].

Содержание летучих X и сухого остатка X_1 в% рассчитывают по формулам:

$$X = (m_1-m_2)*100/m_1 ;$$

$$X_1 = m_2*100/m_1 ,$$

где m_1 – масса испытуемого материала до нагревания; m_2 – масса испытуемого материала после нагревания. Результаты получены из трех параллельных измерений.

Адгезию определяли по методу оценки нанесённых надрезов, которая оценивается визуально по 4-х бальной системе. Этот способ заключается в нанесении на готовое ЛКМ надрезов и визуальной оценки краёв надрезов.

Укрывистость определяли методом решетчатых квадратов. Метод заключается в нанесении слоев ЛКМ водно-дисперсионной краски на контрастную пластинку до исчезновения контуров нанесенной па покрытие решётки.

Укрывистость высушенной ЛКМ (Д), в г/м^2 вычисляют по формуле:

$$Д= (m_1-m_0) / S*10^6,$$

где m_0 – масса неокрашенной пластинки, г

m_1 – масса пластинки с высушенной ЛКМ, г.

S – площадь пластинки, мм^2.

Для эксперимента потребовался один слой ЛКМ водно-дисперсионной краски.

Определение смываемости покрытия. Стеклянную пластинку с покрытием из ЛКМ взвешивают на аналитических весах; пластинку с покрытием выдерживают под струей воды комнатной температуры в течение 30 секунд; образец высушивают и взвешивают.
Смываемость краски (X) в г/м^2 вычисляют по формуле:

$$X =m_1- m_0 / S,$$

где m_1 – масса высушенного стеклянного образца с краской до смываемости, г.

m_0 – масса высушенного стеклянного образца с краской после смываемости, г.

S – площадь образцов, м^2. Результаты получены из трех параллельных измерений.

Степень высыхания характеризует состояние поверхности ЛКМ, нанесенного на подложку, при температуре сушки 25 ºС. Испытания прекращают после исчезновения липкости ЛКМ, которую устанавливают легким прикосновением руки к поверхности окрашенной пластинки. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1. Показатели полученной краски

Композиция краски,%	Содержание сухих веществ,%	Укрывистость, г/м^2	Адгезионная способность, баллы	Смываемость покрытия, г/м^2	Время высыхания, при 25°С, мин.
амбергум- 35 декстрин- 25	55	$0,34*10^{-6}$	2	$1,10^{-6}$	6

В результате выполненной работы был разработан состав краски; изготовлена акварельная краска, в которой связующим веществом является природный полимер – амбергум. Изучение свойств полученной краски показало возможность использования полученной композиции в производстве акварельных красок для детского творчества. Полученная краска соответствует ГОСТ 233140 Краски художественные, для детского творчества.

Список литературы

1. Краски, покрытия и растворители/ Д. Стойе, В. Фрейтаг (ред.); пер.с англ. под ред.Э. Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 стр.

2. Осовская И. И. Воднодисперсионные краски: учебное пособие/ СПбГТУРП. СПб. – 2012. – 59 с.

3. Краски, покрытия и растворители / Д. Стойкс, В.Фрейтаг (ред.), пер. с англ. под редакцией Э. Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 стр.

4. Жданов Н. А., Осовская И. И. Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах: тез. докл. международ. науч. конф. / С.-Петерб. гос. ун-т промышленных технологий и дизайна. – СПб.: ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2020. – С. 40–41.

5. Жданов Н. А., Осовская И. И. Амбергум – связующее для получения покрытий. Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности». – Ч. 1. / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2020. – С.82–84.

УДК 620.197.3

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ПРИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОРАМИ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Кабанова Т. А., Парфёнова В. Д., Абрашов А. А., Григорян Н. С.
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
e-mail: kabanovakat@mail.ru

SUPERHYDROPHOBIC PROTECTIVE COATINGS ON AN ALUMINUM ALLOY AFTER SURFACE MODIFICATION WITH STEARIC ACID SOLUTIONS

Kabanova T. A., Parfyonova V. D., Abrashov A. A., Grigoryan N. S.
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

Большое количество методов формирования защитных супергидрофобных покрытий предполагает использование токсичных веществ, что дает большую нагрузку на окружающую среду. В настоящей работе предложен технологический процесс гидрофобизации поверхности алюминиевого сплава АМг6 в растворе, содержащем диметилсульфоксид и воду в соотношении 7:1, а также стеариновую кислоту в количестве 2–3 г/л. Показано, что покрытие, сформированное в данном растворе, является супергидрофобным: краевой угол смачивания = 151°, а угол скатывания капли = 7°.

Ключевые слова: супергидрофобные материалы, защита от коррозии, защита алюминиевых сплавов, стеариновая кислота, пассивация алюминия

Материалы, угол смачивания водой которых превышает 150° при угле скатывания капли менее 10° и наличии выраженной тенденции к самоочищению поверхности, относятся к категории супергидрофобных.

Некоторые материалы, включая алюминий и его сплавы, подвержены окислению на воздухе с образованием оксидной пленки, защитная способность которой в ряде случаев недостаточна. Поэтому формирование на поверхности алюминия и его сплавов сплошных супергидрофобных самоочищающихся пленок может являться востребованной альтернативой [1] пассивации растворами соединений Cr(VI), обладающих значительной токсичностью.

Несмотря на значительный прогресс в применении супергидрофобных покрытий, закономерности изменения их защитной способности при варьировании условий получения окончательно не ясны. Кроме того, большинство методов гидрофобизации предполагает использование токсичных агентов на стадии формирования рельефа или модификации

поверхности, что создает риски увеличению нагрузки на окружающую среду. Поэтому целью данной работы стала разработка зеленых супергидрофобных покрытий и установление закономерностей изменения их защитной способности от условий формирования слоя на поверхности алюминиевого сплава АМг6.

В настоящей работе разработан раствор для гидрофобизации поверхности алюминиевого сплава АМг6 в растворе, содержащем диметилсульфоксид (ДМСО) и воду в соотношении 7:1, а также стеариновую кислоту (СК) в количестве 2–3 г/л. Установлено, что формирующееся в данном растворе покрытие характеризуется углом смачивания Θс = 151°.

Показано, что растворы стеариновой кислоты в бинарной смеси диметилсульфоксида и воды позволяют формировать супергидрофобные защитные покрытия на поверхности алюминиевого сплава при минимальной нагрузке на окружающую среду. Супергидрофобность и способность к самоочищению разработанного покрытия подтверждена измерениями краевых углов смачивания, а также углов скатывания капли, и определяется образованием мультимодальной микрошероховатой поверхности, состоящей преимущественно из стеарата алюминия. Сформированные покрытия были исследованы методами эллипсометрии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии, а также оценена их защитная способность по методу «капли» и в камере соляного тумана. Защитная способность покрытия определялась соотношением ДМСО/H_2O, концентрацией стеариновой кислоты, длительностью, температурой модификации алюминиевого сплава и является результатом конкуренции процессов образования стеарата алюминия и его гидролиза. Показано, что адсорбция стеариновой кислоты на сформированном покрытии из стеарата алюминия приводит к увеличению его проницаемости и снижению защитной способности.

Исходный механически обработанный образец сплава АМг6 после обезжиривания обладал краевым углом смачивания (θс) 15° при среднеарифметической шероховатости (Ra) 0.798 мкм. Последующее травление в 10% водном растворе гидроксида натрия приводило к растворению части алюминия и увеличению Ra до 0.889 мкм и θс до 44°. После гидрофобизации под действием стеариновой кислоты шероховатость поверхности практически не изменялась (Ra = 0.875 мкм), что указывает на формирование однородного покрытия. При этом краевой угол смачивания значительно увеличивался, достигая величины 151°, что позволяет отнести сформированное на поверхности сплава АМг6 покрытие к числу супергидрофобных. Угол скатывания капли воды закономерно уменьшался после гидрофобизации с 100° до 7°, что указывает на выраженную тенденцию сформированного покрытия к самоочищению. Установлено, что после стадии травления происходит образование шероховатой поверхности с многочисленными микрополостями по всей площади образца с сохранением этой морфологии после гидрофобизации. Коррозионные испытания в камере соляного тумана для сплава АМг6 с гидрофобизованной поверхностью показали, что разработанное покрытие выдерживает 140 ч до появления первых очагов коррозии основы, тогда как естественная оксидная пленка обеспечивает защитное действие лишь в течении 24 часов. Таким образом, сформированное гидрофобное покрытие обеспечивает защитную способность, сопоставимую с достигаемой в результате нанесения хроматных (130-150 ч) и анодноокисдных (96-120 ч) покрытий.

Под действием соляного тумана наблюдалась постепенная деградация гидрофобного защитного покрытия, что выражалось в уменьшении краевого угла смачивания во времени. Примечательно, что покрытие сохраняет гидрофобные свойства в течении 80 часов и только затем наблюдается инверсия смачивания. Наряду с этим следует отметить, что даже если покрытие теряет СГФ-свойства, оно продолжает обеспечивать высокую защиту сплава от коррозии.

Ранее в качестве сорастворителя для гидрофобизации металлических поверхностей под действием стеариновой кислоты было описано использование диметилформамида (ДМФА), который относится к второму классу опасности. Напротив, ДМСО, относящийся к четвертому классу опасности, значительно менее токсичен и даже рекомендован для фармацевтических

применений, например, для обеспечения приемлемой скорости трансдермальной доставки лекарств. Поэтому замена ДМФА на ДМСО будет способствовать снижению рисков отравлений, развития онкологических заболеваний и нагрузки на окружающую среду в случае промышленного применения этого подхода к гидрофобизации поверхностей металлов и сплавов.

С учетом полученных результатов разработанная технология может быть использована для получения на поверхности алюминиевых сплавов типа АМг6 супергидрофобных покрытий, обладающих влагозащитными свойствами, и может быть использована для защиты от коррозии строительных конструкций (каркасов зданий, ферм, оконных рам, лестниц и др.) и сооружений энергетики, транспорта, в т. ч. авиатранспорта, и др.

Список литературы

1. Erbil H. Y. Practical applications of superhydrophobic materials and coatings: problems and perspectives. – Langmuir, 2020. – Vol. 36. – P. 2493-2509.

УДК 54.061

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА КОМБИНИРОВАННЫХ И ХВОЙНЫХ ПЕЛЛЕТ

Кавердова И. С.
Сыктывкарский лесной институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова»
irinakaverdova@mail.ru

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE HEAT EFFECT COMBINED AND CONIFEROUS PELLETS

Kaverdova I.S.

Syktyvkar Forestry Institute (branch) of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education St. Petersburg State Forest Engineering University named S. M. Kirov

В статье оценивается экологический потенциал применения в энергетике пеллет из различного растительного сырья, в частности, из борщевика Сосновского, а также проводится анализ потенциальной возможности использования комбинированных пеллет. Сырье для исследования было заготовлено в п. Выльгорт Республики Коми, высушено до атмосферно-сухого состояния, измельчено до d_m=0,25 мм и запрессовано с усилием 10 кН в пропорции 1:1 биомасса борщевика Сосновского к хвойным пеллетам. С помощью быстродействующего калориметра сжигания БСК-2х были определены показатели низшей теплоты сгорания образцов – 21 МДж/кг, которые являются сопоставимыми с хвойными пеллетами. Это позволяет утверждать, что добавление биомассы борщевика Сосновского к хвойным пеллетам не ухудшит качественные характеристики последних по показателю теплового эффекта.

Ключевые слова: комбинированные пеллеты, хвойные пеллеты, тепловой эффект, борщевик Сосновского

В настоящее время пеллеты имеют широкое использование в топливной промышленности, являясь чистым биотопливом. С экологической точки зрения, они не наносят вред окружающей среде, этот аспект является важной чертой топливных пеллет. Говоря о пеллетном рынке Российской Федерации, можно сказать, что начиная с 90-х годов были замечены незначительные подвижки в сторону изготовления энергетически чистого

топлива, но все равно в качестве приоритетного топлива в большей степени использовались природные ресурсы, такие как каменный уголь, природный газ и древесина в своем естественном виде. В последнее время Россия значительно преуспевает в топливном направлении, изучается множество новых компонентов для обновления состава комбинированных пеллет [1]. Под комбинированными пеллетами подразумевается сырье с использованием растительных добавок, таких как солома, камыш, лузга подсолнечника, кофейная шелуха, борщевик Сосновского [2]. Процессом изготовления гранул является прессование древесного и растительного сырья; содержащиеся в хвойных породах смолы и лигнин являются материалом, который позволяет биомассе в процессе прессования склеиваться между собой. Энергетические способности топливных пеллет можно с уверенностью поставить наравне с каменным углем [3].

Проблемы, которые борщевик Сосновского приносит сельскому хозяйству, являясь угрозой для человека. Борщевик – сорное растение, и оно очень быстро распространяется. Ежегодно площади его распространения увеличиваются и негативно сказываются на сельском хозяйстве, а точнее, заготовка сена из него влияет на качество производимого коровами молока. Можно предложить решение, которое будет экологически и экономически выгодным. Использование биомассы борщевика в сырьё для изготовления топливных пеллет способствует уменьшению численности сорного растения и увеличивает разновидность пеллет. Материал для изготовления образца для сравнения был собран на территории села Выльгорт Республики Коми, масса была высушена и измельчена до d_m<0,25мм и запрессована с усилием 10 кН. Для сравнения с пеллетами из биомассы борщевика были взяты хвойные пеллеты производства ОАО «СевЛесПил» г. Сыктывкар Республики Коми.

При этом максимальный тепловой эффект при сгорании образца биомассы борщевика Сосновского (ББС) и древесных пеллет (ДП) имеет сопоставимые значения. Сравнительный анализ представлен в табл. 1.

Таблица 1. Сравнительный анализ термограмм образцов

Параметры	Образец	
	ББС	ДП
потеря массы при испарении воды, %	3,1	3,4
потеря массы при горении органических соединений, %	57,5	52,3
потеря массы при горении угля, %	30,4	43,3
содержание золы, %	8,1	0,9
тепловой эффект, Дж/г	8201	7081
максимальный тепловой поток, °t	435	533

Представленные данные свидетельствуют о сопоставимой величине теплового эффекта образца ББС, реализуемого при более низкой температуре, и о наличии более высокого содержания минеральных примесей.

Комбинированные пеллеты были изготовлены смешением в соотношении 1:1 биомассы борщевика Сосновского и хвойных пеллет. Величина низшей теплоты сгорания была определена с помощью быстродействующего калориметра сжигания БСК-2х без учета удельной теплоты парообразования и составила 21 МДж/кг.

Рассматривая тепловой эффект комбинированных пеллет, основывающихся на хвойном сырье, с добавкой в виде биомассы борщевика Сосновского, можно сказать, что комбинированные топливные гранулы незначительно отличаются от пеллет, в состав которых входит лишь сырье хвойных пород древесины [2].

Список литературы

1. Спиридонов Н. С. Развитие современного рынка пеллет в России / Н. С. Спиридонов. – Текст: научная статья // Агроинженерия. – 2011. – №6 (51). – URL:

https://cyberleninka.ru/article/n/razvitie-sovremennogo-rynka-pellet-v-rossii (дата обращения: 09.03.2022).

2. Полина И. Н. Термогравиметрическое и кинетическое исследование топливных гранул из биомассы *heracleum Sosnowsky imanden* / И. Н. Полина, М. М. Миронов, В. А. Белый. – Текст: научная статья. – «Известия вузов» // Химия и химическая технология. – 2021. – №4

3. Полищук А. И. Пеллеты – современный экологически чистый вид биотоплива / А. И. Полищук, А. В. Рубинская. – Текст: научная статья // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2011. – №29.

4. Вырова О. М. Анализ производства пеллет и их использование / О. М. Вырова, Р. М. Выров, П. Н. Шорохов. – Текст: научная статья //НТВТвАПК. – 2019. – №3(3). URL: https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-proizvodstva-pellet-i-ih-ispolzovanie (дата обращения: 09.03.2022).

УДК 676.017.66

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПОМОЛА НА УДЕРЖАНИЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ В КОМПОЗИЦИИ БУМАГИ

Казанкапова К. С., Малютина Д. И.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: kazankapova2000@mail.ru

INFLUENCE OF THE DEGREE OF GRINDING ON THE RETENTION OF CALCIUM CARBONATE MODIFIED WITH BACTERIAL CELLULOSE IN THE PAPER COMPOSITION

Kazankapova K. S., Malyutina D. I.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design
Higher School of technology and engineering

Исследовано влияние степени помола целлюлозы на удержание наполнителя в бумаге в присутствии бактериальной целлюлозы (БЦ). Установлено, что с увеличением степени помола улучшается удержание наполнителя в бумаге, а также БЦ благоприятно влияет на показатели зольности и прочности готового продукта.

Ключевые слова: размол, бактериальная целлюлоза, карбонат кальция, зольность

В настоящее время бактериальная целлюлоза (БЦ) привлекает особое внимание исследователей. По сравнению с растительной целлюлозой, она обладает целым рядом преимуществ. Прежде всего, она является химически чистым веществом и не требует очистки от примесей. Кроме того, микрофибриллы бактериальной целлюлозы значительно тоньше микрофибрилл растительной целлюлозы. При этом степень кристалличности бактериальной целлюлозы достигает 70–89%, что превышает аналогичный показатель для растительной целлюлозы.

Благодаря своим уникальным свойствам бактериальная целлюлоза является перспективным материалом для промышленности и техники. Она имеет большой потенциал для использования во всех областях промышленности. Способна служить заменой растительной целлюлозы в производстве бумаги [1].

Поверхность волокон в начале процесса размола увеличивается медленно, а затем заметно быстрее, что и показано на кривой изменения удельной поверхности целлюлозы в процессе размола в зависимости от его продолжительности.

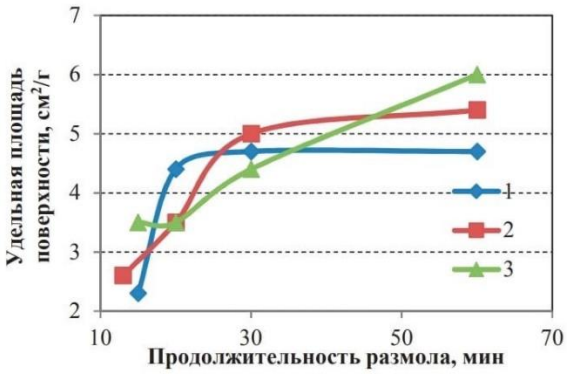


Рис. 1. Изменение удельной поверхности по BET образцов хвойной и лиственной целлюлозы в процессе размола (*1* – СФАХВ небеленая, *2* – СФАХВ беленая, *3* – СФАЛ беленая)

Получение информации о поверхности волокон, из которых состоят волокнистые полуфабрикаты, используемые для производства различных видов бумаги и картона, является ключевым моментом характеристики бумагообразующих свойств. Состояние и степень развития поверхности волокон определяет силу их взаимодействия с другими компонентами бумажной массы и имеет решающее влияние на процесс формирования структуры бумажного полотна при формировании, прессовании и сушке на бумагоделательной машине. Тем самым формируются его механические свойства и деформационное поведение образцов целлюлозно-бумажных материалов.

Цель работы: изучить влияние бактериальной целлюлозы на удержание карбоната кальция в бумаге при разных степенях помола на физико-механические показатели бумаги.

Для проведения испытаний образцы подготавливали, производили роспуск и размол в ЦРА, а также определяли их степень помола в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 14363.4–89. Подготовка бумажной массы, роспуск и размол волокнистых полуфабрикатов, а также обработка бумажной массы наполнителем, определение механической прочности и показателя зольности бумаги производились в соответствии с действующими стандартами.

Изготавливались и испытывались образцы из сульфатной хвойной целлюлозы массой 80 г/м^2 с добавлением бактериальной целлюлозы 2% от массы а.с.в, и карбонатом кальция с расходом 3 мл. БЦ водилась в бумажную массу двумя способами: 1 – перед введением в волокнистую массу БЦ смешивалась с карбонатом кальция в течение 2 минут, что позволяла БЦ сорбировать наполнитель; 2 – в волокнистую массу подавались по очереди БЦ, а затем карбонат кальция.

Проведено исследование влияния степени помола на показатель зольности бумаги при разных методах обработки бумажной массы модифицированным наполнителем (рис. 2).

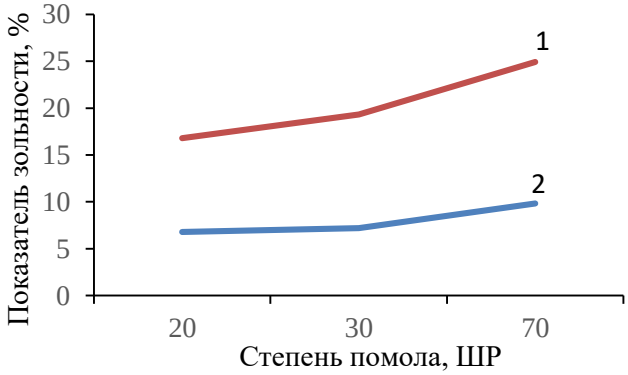


Рис. 2. Влияние степени помола целлюлозы на удержание карбоната кальция в присутствии БЦ в бумаге: *1* – образцы бумаги с добавлением БЦ 2% и с добавлением мела 15% к массе а.с.в. с предварительным перемешиванием; *2* – образцы бумаги с последовательным добавлением БЦ 2% и с добавлением мела 15% к массе а.с.в.

Исследование влияния степени помола на механические показатели бумаги в зависимости от степени разработанности целлюлозы при разных методах обработки бумажной массы модифицированным наполнителем (рис. 3).

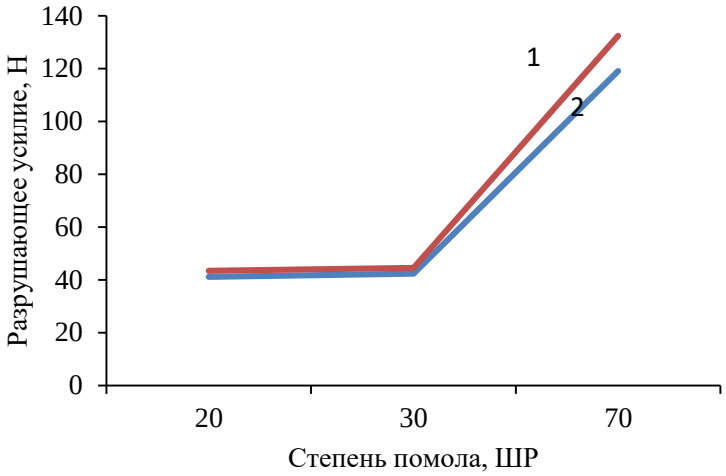


Рис. 3. Влияние степени помола на разрушающее усилие бумаги с добавлением карбоната кальция и бактериальной целлюлозы: *1* – образцы бумаги с добавлением БЦ 2% и с добавлением мела 15% к массе а.с.в. с предварительным перемешиванием; *2* – образцы бумаги с последовательным добавлением БЦ 2% и с добавлением мела 15% к массе а.с.в.

Выводы:

1. Бактериальная целлюлоза увеличивает удержание наполнителя.
2. Порядок введения бактериальной целлюлозы и карбоната кальция имеют влияние на показатель зольности. С предварительным перемешиванием наполнитель удерживается лучше.
3. Главным недостатком наполнителей является снижение механической прочности бумаги. Следовательно, благодаря добавлению бактериальной целлюлозы сохраняется механическая прочность получаемой бумаги, в свою очередь введение наполнителей улучшает внешний вид продукта.

Список литературы

1. Бактериальная целлюлоза [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://core.ac.uk/download/pdf/334476681.pdf. – Дата доступа: 20.02.2022.
2. Фляте, Д. М. Технология бумаги. Учебник для вузов / Д. М. Фляте. – М. : Лесная Промышленность, 1988. – 432 с.
3. Кларк, Дж. Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка ее на бумагу, методы испытания) / Дж. Кларк. – М. : Лесная промышленность, 1983. – 456 с.
4. Шабиев, Р.О. Изготовление и испытание лабораторных образцов бумаги и картона из вторичного сырья: уч. пособие / Р. О. Шабиев, А. С. Смолин, Л. Л. Параманова. – СПб : СПбГТУРП, 2013. – 66 с.

УДК 544.526.2

ФОТООКИСЛИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ГИДРОХИНОНА

Каратаева П. Р., Иванцова Н. А.
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
e-mail: pkarataeva@gmail.com

PHOTO-OXIDATIVE METHOD OF WATER PURIFICATION FROM HYDROQUINONE

Karataeva P. R., Ivantsova N. A.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

В данной работе были исследованы фотоокислительные методы очистки фенолсодержащих вод. Применялась технология УФ-излучения, а также его комбинация с пероксидом водорода. Была выявлена экспоненциальная зависимость степени очистки модельных растворов от времени воздействия УФ-излучения, а также от концентрации окислителя – пероксида водорода. Наиболее эффективным оказался комбинированный метод УФ-излучения и пероксида водорода (степень очистки более 99,9%).

Ключевые слова: фотоокисление, УФ-излучение, гидрохинон, пероксид водорода, двухатомные фенолы

Активное распространение органических соединений, в частности, фенолов в окружающей среде является крайне серьезной проблемой последних десятилетий. Фенольные соединения имеют тенденцию оставаться устойчивыми в окружающей среде в течение длительного периода времени, биоаккумулироваться и оказывать токсическое воздействие на людей и животных. Появление фенольных соединений в природных водах является следствием антропогенной деятельности, а также образованием в природных условиях (разложение мертвых растений и животных, а также синтез микроорганизмами и растениями в водной среде). Антропогенным источником загрязнения воды фенольными соединениями является промышленная, бытовая, сельскохозяйственная и другие виды деятельности [1]. Среди многих методов очистки, доступных для обработки токсичных и устойчивых к биодеградации органических загрязняющих веществ, весьма перспективным методом являются усовершенствованные окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes – AOPs), разрушение соединений происходит за счет образующихся гидроксильных радикалов (OH·) [2].

Цель работы – оценка влияния усовершенствованных окислительных процессов на очистку модельных растворов от двухатомного фенола, нахождение оптимальной концентрации пероксида водорода и времени воздействия УФ-излучения.

В качестве объекта исследования был выбран модельный раствор гидрохинона с концентрацией 10 мг/л. Для количественного определения содержания его в пробе использовали фотометрический метод с образованием окрашенного соединения с 4-аминоантипирином в присутствии персульфата аммония при pH = 10,0 ± 0,2 [3]. Концентрация пероксида водорода варьировалась в диапазоне от 0,0012 до 0,006 моль/л. Время (τ, с) УФ-излучения – от 47 до 118 с.

Исследования по окислительной деструкции гидрохинона проводили на УФ-излучателе проточного типа с горизонтальным змеевиковым реактором, представленным на рис. 1.

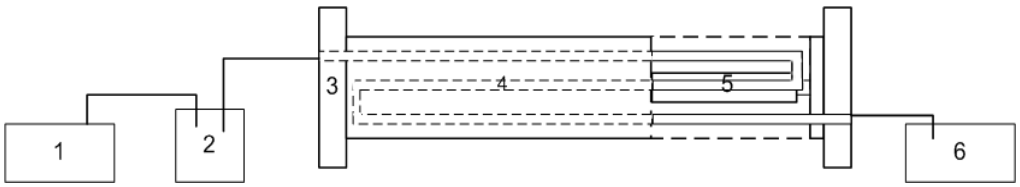


Рис. 1. Схема установки со змеевиковым горизонтальным реактором:
1 – исходная емкость, *2* – насос, *3* – корпус, *4* – кварцевый змеевик, *5* – эксимерная лампа ДРБ-8, *6* – приемник

Исходя из полученных экспериментальных данных, показанных на рис. 2, было определено, что окислительная деструкция фенольного соединения в модельном растворе в процессе воздействия УФ-излучения происходит с увеличением времени экспозиции. Максимальная степень очистки от гидрохинона – около 50%.

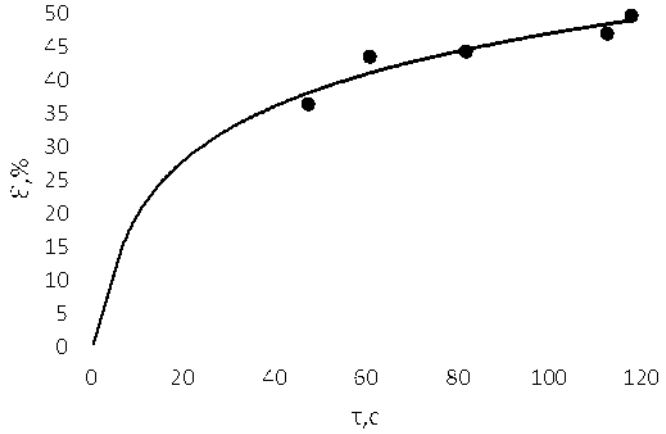


Рис. 2. Зависимость эффективности окислительной деструкции от времени воздействия УФ-излучения

Использование комбинации УФ-излучения и окислителя (пероксида водорода) значительно повышает эффективность процесса деструкции гидрохинона даже при наименьшем времени воздействия (рис. 3). Концентрация пероксида водорода, при которой степень деструкции гидрохинона достигает больше 96% (даже при минимальном времени УФ-излучения), равна 0,006 моль/л. Благодаря введению окислителя количество гидроксильных радикалов увеличивается, что дает более эффективную очистку модельного раствора.

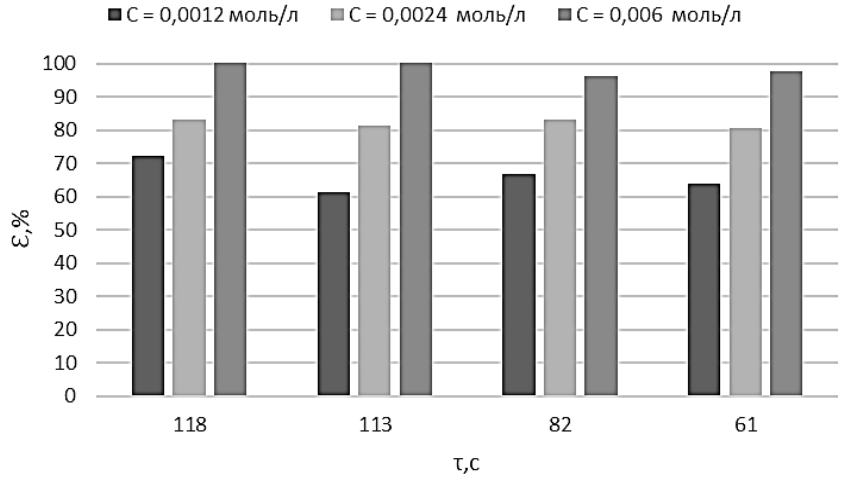


Рис. 3. Зависимость эффективности окислительной деструкции от времени воздействия УФ-излучения при концентрации пероксида водорода от 0,0012 до 0,006 моль/л

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о перспективности применения усовершенствованных окислительных процессов для очистки фенолсодержащих вод. Использование комбинации УФ-излучения и пероксида водорода позволяет достигнуть степени очистки выше 96%, а в некоторых случаях более 99,9% (при более высокой концентрации пероксида водорода). Оптимальное время воздействия УФ-излучения – 113–118 с.

Список литературы

1. Anku W. W. Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods / W.W. Anku, M. Mamo, P. Govender. – UK: INTECH, 2017. – 443 p.

2. Mao, X. Enhanced electrochemical oxidation of phenol by introducing ferric ions and UV radiation / X. Mao, L. Wei, S. Hong, H. Zhu, A. Lin, F. Gan // Journal of environmental sciences. – 2008. – № 20(11). – 1386–1391 p.

3. Лурье, Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1984. – 448 с.

УДК 669.054.8

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА С ПОМОЩЬЮ СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Кирилова М. А.[1], Лебедев А. Б.[2]
[1]Санкт-Петербургский горный университет
e-mail: s200450@stud.spmi.ru

EXTRACTION OF ALUMINUM OXIDE FROM RED SLUDGE USING AMMONIUM SULFATE

Kirilova M. A.[1], Lebedev A.B.[2]
[1]Saint Petersburg Mining University, student

Содержание оксида алюминия в красном шламе, доступного к извлечению, превышает 15%. Для выделения его проводилось сульфирование и обжиг при температуре 450 °С красного шлама. Для образования комплексной соли алюминия использовалась смесь сульфата аммония в качестве растворителя. Концентрация алюминия незначительно уменьшается в диапазоне pH от 2,5 до 3,5. Определено, что глинозем с высокой степенью чистоты может быть получен при pH 3,5. В результате получен оксид алюминия.

Ключевые слова: красный шлам, сульфат аммония, сульфирование, оксид алюминия, двойная соль алюминия, обжиг

Металлургическая промышленность оставляет большое количество отходов, складирование которых требует больших площадей. Ежегодно количество отходов побочного продукта увеличивается, содержание сооружений для этих целей несет большие трудозатраты, что увеличивает себестоимость продукта. Отходы содержат в своем составе различные полезные элементы, как, например, алюминий.

Целью данной работы является определение возможности степени извлечения (более 80%) оксида алюминия из красного шлама с помощью сульфата аммония и выявление наилучшего режима процесса.

В эксперименте в качестве образца использовался КШ. По результатам рентгеноструктурного анализа КШ определено, что алюминий существует в связке с подкисленным натрием.

Используется в качестве образца раствор без предварительного удаления натрия из состава КШ. Результаты химического анализа представлены в таблице 1 [1-3].

Таблица 1. Результаты химический анализ КШ, %

Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	SiO_2	TiO	MgO	R_2O
32,56	22,46	20,37	17,12	4,29	1,23	5,57

КШ подвергается сушке при 110°С в течение 8 часов, затем измельчению с помощью шаровой мельницы до крупности 0,152 мм. Навеска КШ 75 г смешивается с сульфатом аммония. Образец подвергается выпариванию. Затем проводят обжиг при температуре 450°С и скорости газообразного потока азота 200 мл/мин в течение 4 часов для получения двойной соли $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$.

Обработка раствора проходила при фиксированных условиях температуры 100°С, парциальном давлении кислорода 10 кг/см^2 и скорости перемешивания 300 об/мин в течение 4 часов.

Оборудование, используемое для процесса выщелачивания КШ. Принципиальная схема устройства приведена на рис. 1.

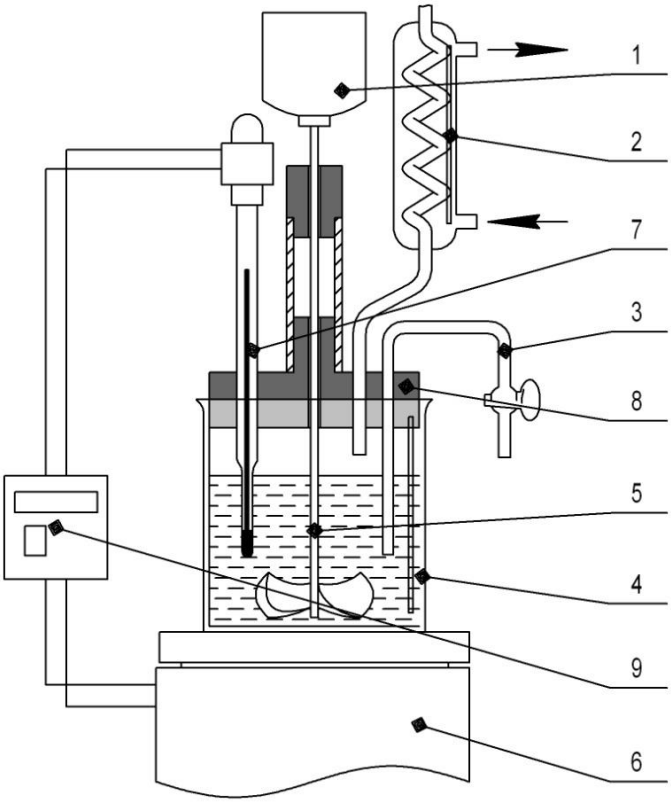


Рис. 1. Принципиальная схема используемого аппарата: *1* – мешалка; *2* – катушка охлаждения; *3* – пробоотборная трубка; *4* – стеклянная емкость; *5* – стержень для перемешивания; *6* – электрический нагреватель; *7* – термометр; *8* – крышка; *9* – чувствительное реле

Оборудование представляет собой стеклянный контейнер общим объемом 1000 мл, тефлоновый стержень для перемешивания, которое осуществляется снаружи с установленной скоростью. Для предотвращения разрушения контейнера из-за повышения давления водяного пара внутри контейнера, верхняя часть снабжена конденсатором охлаждающей воды. Температуру раствора образца измеряли с точностью ± 0,1°С, используя серебро-серебряную термопару, соединенную с термостатом магнитного типа. В эксперименте отбирается 300 мл выщелачивающего раствора, который впоследствии разбавляется до 500 мл дистиллированной водой, а затем гидроксидом натрия и серной кислотой. Показатель pH корректировали до общего объема 600 мл.

Такие элементы как железо осаждаются в процессе корректировки pH [4-5].

Затем этот раствор отстаивается в течение 30 мин. и перемешивается со скоростью 100 об/мин. Пробы отбираются из раствора пробоотборной трубкой через равные промежутки времени.

Когда КШ смешивается с сульфатом аммония и подвергается обжигу при температуре 450°C, оксид алюминия в КШ активно реагирует с образованием комплексной соли алюминия (формула 1) [6].

$$Al_2O_3 + 4NH_4HSO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 2NH_3 + 3H_2O \quad (1)$$

Концентрация оксида алюминия незначительно уменьшается в диапазоне pH от 2,5 до 3,5, а при превышении значения 3,5 концентрация резко снижается. При pH 3,5, степень извлечения оксида алюминия составляет 80–82% при температуре 90°C в течение 5 часов, а далее он падает до 15% при pH 4.

Выводы:

1. При регулировании pH фильтрата было обнаружено, что глинозем с высокой степенью чистоты может быть получен при pH 3,5.

2. Был продемонстрирован процесс обработки КШ с использованием сульфата аммония в качестве растворителя с выходом 80–82%.

3. В других случаях (температура, pH) степень извлечения не превышает 15%.

Список литературы

1. Кутепов Ю. И. Обоснование устойчивости внешних отвалов Кузбасса и мониторинг их состояния / Ю. И. Кутепов, Н. А. Кутепова, А. Д. Васильева // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2019. – № 4 – С. 109–120 – doi:10.25018/0236-1493-2019-04-0-109-120.

2. Zhou K. Enhanced selective leaching of scandium from red mud / K. Zhou, C. Teng, X. Zhang, C. Peng, W. Chen // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol. 182 – P. 57–63 – doi:10.1016/j.hydromet.2018.10.011.

3. Agrawal S. Extraction of Iron values from red mud / S. Agrawal, V. Rayapudi, N. Dhawan // Materials Today: Proceedings. Series: Advances in Materials & Processing: Challenges & Opportunities (AMPCO-2017), Metallurgical and Materials Engineering Department, IIT Roorkee, India, 30th November to 2nd December 2017. – 2018. – Vol. 5 – № 9, Part 1 – P. 17064–17072 – doi:10.1016/j.matpr.2018.04.113.

4. Zhang, X. Selective Removal of Iron from Acid Leachate of Red Mud by Aliquat 336 / X. Zhang, K. Zhou, Q. Lei, Y. Huang, C. Peng, W. Chen // JOM. – 2019. – Vol. 71 – № 12 – P. 4608–4615 – doi:10.1007/s11837-019-03801-4.

5. Li L. Fluoride removal from liquid phase by Fe-Al-La trimetal hydroxides adsorbent prepared by iron and aluminum leaching from red mud / L. Li, Q. Zhu, K. Man, Z. Xing // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – Vol. 237 – P. 164–172 – doi:10.1016/j.molliq.2017.04.097.

6. Коноплин Р. Р. Оптимизация фазового состава сырья на основе гидроксида алюминия для экструзионных носителей катализаторов / Коноплин Р. Р., Пягай И. Н. // Записки Горного института. – 2022. – Т. 254 – С. 13 – doi: DOI 10.31897/PMI.2022.2.11.

УДК 66.067.8.081.3

ОЧИСТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОТ СТРОНЦИЯ ТЕХНИЧЕСКИМ ЛИГНИНОМ

Кокина Е. С. [1], Бойкова Т. Е. [2]
Северный Арктический Федеральный университет
e-mail: e.kokina@narfu.ru

PURIFICATION OF LIQUID RADIOACTIVE WASTE FROM STRONTIUM BY TECHNICAL LIGNIN

Kokina E. S. [1], Boykova T. E. [2]
Northern Arctic Federal University

В данной статье рассматриваются две проблемы: образование большого количества побочных продуктов химической переработки древесины и жидких радиоактивных отходов на предприятии судостроения г. Северодвинска. Целью статьи является исследование эффективности процесса адсорбции иона стронция из жидких радиоактивных отходов лигнином. Научная новизна заключается в возможности применения отходов химической переработки древесины в атомной промышленности с целью снижения активности образующихся жидких радиоактивных отходов.

Ключевые слова: адсорбция, жидкие радиоактивные отходы, лигнин, сорбция, количественные характеристики процесса адсорбции

Современные вопросы экологии и охраны окружающей среды предполагают использование малоотходного производства. Актуальность имеет утилизация большого количества побочных продуктов химической переработки древесины, таких как технические лигнины, в том числе гидролизный и целлолигнин [7]. В настоящее время в отвалах России по различным оценкам накопилось от 100 до 200 миллионов тонн гидролизного лигнина. Отходы переработки древесины возможно рационально переработать различными термическими методами, что в определенных условиях позволит получать новые высококачественные адсорбенты – активные угли.

Из методов активации технического лигнина находят применение парогазовые и химические [1].

В настоящее время существует дефицит высококачественных и недорогих активированных углей с высокой адсорбционной емкостью. В обзоре [5] рассмотрена структура потребления активированных углей, согласно которой к наиболее крупнотоннажным областям использования лигнинов относится производство пищевых продуктов, технологическое использование и охрана окружающей среды.

Лигнин как сорбент можно применять для очистки жидких радиоактивных отходов низкой и средней активности любого солесодержания [8].

Для исследования эффективности процесса сорбции ионов стронция из жидких радиоактивных отходов с высоким солесодержанием до 20 мг/мл была использована зола лигнина. Эксперименты проводили на модельном водном растворе, имитирующем дезинфицирующие и смешанные солевые растворы, характеризующиеся присутствием радионуклида Sr-90 и образующиеся на предприятии судоремонта г. Северодвинска.

Для приготовления модельного раствора, имитирующего жидкие радиоактивные отходы, растворяли сульфат стронция в дистиллированной воде при комнатной температуре t=23±2^{o}C. Исследование сорбционных свойств золы лигнина по отношению к иону стронция -90 проводили в статических условиях методом отельных навесок и постоянном перемешивании среды посредством магнитной мешалки. При временном разовом контакте фаз в течение 30 минут выдержки сорбента отделяли от раствора фильтрованием через

бумажный фильтр «синяя линия». Равновесную концентрацию ионов стронция в растворе определяли фотоколориметрическим методом с применением органического красителя пурпурата аммония. Измерения проводились на спектрофотометре UNICO, длина волны 510 нм [5]. Для определения активности модельного раствора был произведен расчет активности радионуклида до и после процесса статической сорбции [3].

Массу любого радиоактивного изотопа (m) можно определить в граммах, если известна его величина. Результаты определения изменения активности модельного раствора до и после процесса сорбции (табл. 1):

Таблица 1. Величина сорбции стронция техническим лигнином

Радионуклид	Исходная	Конечная	До процесса сорбции			После процесса сорбции		
	концентрация раствора, мг/л		масса РН, 10^{-7} г	активность 10^{11}Бк	удельная активность 10^{6}Бк/л	Масса РН, 10^{-7} г.	активность 10^{10} Бк	удельная активность 10^{6} Бк/л
Sr-90	6,50	6,20	6,50	15,3	1,53	6,20	1,46	1,46
	8,13	7,36	8,13	19,2	1,92	7,36	1,74	1,74
	16,25	8,53	16,3	38,3	3,83	8,53	2,01	2,01
	32,50	7,75	32,5	76,7	7,67	7,75	1,83	1,83
	65,00	10,08	65,0	1,53	15,3	10,1	2,38	2,38

Таким образом, по табл. 2 можно сделать вывод, что в процессе сорбции среднеактивных ЖРО удалось произвести снижение активности отходов после первого этапа сорбции.

Количество сорбированных ионов рассчитывали по разнице их содержания в растворах до и после процесса сорбции. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Экспериментальные данные по сорбции стронция техническим лигнином

Исходная концентрация стронция в растворе, мг/л	Равновесная концентрация стронция в растворе, мг/л	Объем анализируемого раствора, л	Масса навески лигнина, г.	Величина сорбции, 10^{5} мг/г
6,50	6,28	200	0,01	1,30
8,13	7,56			1,62
16,25	8,33			3,25
32,50	7,64			6,50
65,00	10,19			13,0

На основании полученных данных по экспериментальной величине сорбции построена изотерма процесса (рис. 1).

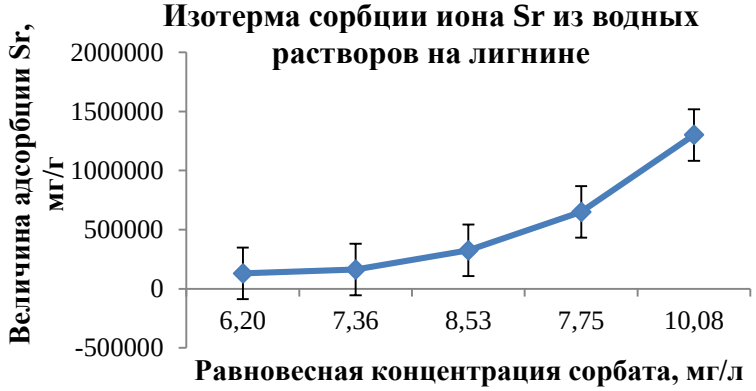


Рис. 1. Изотерма сорбции иона Sr на золе лигнина

В результаты исследования получена экспериментально изотерма сорбции ионов стронция при температуре t=23±2°С. Активность жидких радиоактивных отходов удалось снизить лигнином после первого этапа статической сорбции в 10 раз, что характеризует возможность применения данного метода и данного адсорбента.

Список литературы

1. Белецкая, М. Г. Методы термохимической активации в синтезе активных углей из технических лигнинов / М. Г. Белецкая, Н. И. Богданович, Л. Н. Кузнецова, Ю. А. Саврасова // Известия вузов. Лесной журнал. – 2011. – № 6. – С. 134–140.

2. Белецкая, М. Г. Синтез углеродных адсорбентов методом термохимической активации гидролизного лигнина с использованием гидроксида натрия: автореферат дис…. кандидата технических наук: 05.21.03 / Белецкая М. Г. – 2014. – 20 с.].

3. Богатырев, И. О., Заборенко К. Б., Иофа Б. 3. Рецензент д-р хим. наук, проф. Мурин А. Н. (Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова) Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода: Р15 Учеб. пособие для ун-тов / Лукьянов В. Б., Бердоиосов С. С, Богатырев Й. О. и др. // Под ред. Лукьянова В. Б. – 3-е изд., перераб. и доп.

4. Богданович Н. И. Термохимическая активация древесины гидроксидом натрия / Н. В.Труфанова, Н.И. Богданович, С.М. Фадеев, Л.Н. Кузнецова // Химия и технология растительных веществ: сб. мат-лов 2 Всерос. конф., Казань. –2002. – С. 153.

5. Будницкий Г. А. Углеродные волокна и материалы на основе вискозных волокон / Г. А. Будницкий, В. С. Матвеев, М. Е. Казаков // Химические волокна. –1993. – №5. – С. 19 – 22.

6. Джеффри Пол. Химические методы анализа горных пород [Текст] / Перевод. с англ. канд. геол.-минер. наук Н. П. Попова; под ред. [и предисл.] канд. хим. наук Н. Н. Басаргина. – Москва: Мир, 1973. – 470 с.

7. Закис Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных / Г. Ф. Закис. – Рига: Зинатне, 1987. – 230 с.

8. Черкашина Н. И. Технология получения сорбционных материалов на основе лигнина для утилизации жидких радиоактивных отходов: автореф. дис…. кандидата технических наук: 05.17.08 / Черкашина Н.И. – 2011. –16 с.

УДК 66.097.3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ СОРБЕНТОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Копылова О. И., Лаврищева С. А.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
e-mail: olenka_kopylova_98@mail.ru

THE USE OF SPENT SORBENTS IN THE SYNTHESIS OF VANADIUM CATALYSTS

Kopylova O. I., Lavrishcheva S. A.
Saint-Petersburg State Institute of Technology

Изучена возможность применения отработанного силикагеля в качестве носителя для ванадиевых катализаторов. Определены структурно-прочностные характеристики синтезированных образцов и активность в реакции окисления диоксида серы. Проведено сравнение с промышленным катализатором.

Ключевые слова: ванадиевые катализаторы, носитель, силикатные отходы, отработанный силикагель, каталитическая активность

Промышленные предприятия являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды. Для многих производств требуется предварительная подготовка сырья и очистка газовых выбросов, в том числе с использованием адсорбентов. Силикагель является хорошим сорбентом и применяется для осушки воздуха, осветления некоторых жидкостей, в нефтегазовой отрасли, на установках подготовки природного газа к транспорту и многих других очистных системах [1, 2]. Актуальной задачей является утилизация отработанных силикатных сорбентов. Так как они состоят более чем на 80–90% из оксида кремния, это позволяет рассматривать их как перспективное вторичное сырье.

В работе [1] был изучен состав силикагеля – твердого отхода, образующегося при подготовке природного газа к транспорту, который содержит, масс.%: SiO_2 – 86,40; CaO – 0,10; Fe_2O_3 – 0,13; Al_2O_3 – 5,20; MgO – 0,03; K_2O – 0,05; TiO_2 – 0,01. Помимо этого, в составе находятся высокомолекулярные углеводороды в виде структурных изомеров от гексадекана ($C_{16}H_{34}$ с $T_{кип.}$ = 287 °C) до нонакозана ($C_{29}H_{60}$ с $T_{кип.}$ = 441 °C), производные непредельных циклических, ароматических и бициклических соединений, алкилзамещенных бензола, а также гетероциклических соединений [1].

Такие отходы наиболее часто используются в строительной промышленности в качестве кремнеземсодержащей добавки в составе сырьевой шихты для производства керамических кирпичей, для получения строительных материалов в качестве осушителя, при изготовлении тампонажного материала для крепления продуктивных пластов нефтяных, газовых, газоконденсатных и других скважин, при производстве бетонов в качестве гидравлической добавки, при переработке ядерного топлива [1].

С целью расширения сферы применения вторичных материальных ресурсов мы рассмотрели теоретическую возможность использования отработанных силикагелей в качестве носителей ванадиевых катализаторов окисления диоксида серы.

Традиционно носителями сернокислотных ванадиевых катализаторов являются силикатные материалы природного или синтетического происхождения. Катализатор марки СВД выпускается на основе диатомита, для производства катализаторов СВС и ИК используются силикагели. Эти катализаторы получают различными способами, наиболее простым из которых является метод механического смешения, реализуемый в технологии приготовления СВД. Использование диатомитов имеет ряд преимуществ, в том числе обеспечивает термостабильность катализатора, что позволяет эксплуатировать его в высокотемпературных зонах контактных аппаратов, однако значительное содержание оксида алюминия в природном сырье различных месторождений может отрицательно сказываться на каталитической активности. С другой стороны, технология СВС и ИК является более сложной, катализаторы на силикагелях обладают меньшей термостабильностью, но обеспечивают высокую степень превращения диоксида серы в широком диапазоне температур.

В нашей работе для получения опытных образцов был выбран метод механического смешения с заменой природного диатомита на отработанный сорбент. Наличие в нем влаги или органических примесей диктует необходимость проведения предварительной термообработки носителя. Например, в производстве кирпичей обезвреживание отработанного силикагеля с выгоранием коксовых отложений и других органических веществ достигается обжигом изделий при температуре 1050 °C.

Как известно, под влиянием высоких температур у силикагелей может существенно изменяться пористая структура, что и обуславливает низкую термостойкость катализаторов марок СВС и ИК. Предварительное измельчение и термообработка силикагеля может способствовать снятию избыточного напряжения и повышению его стабильности.

Для получения образцов катализатора использовался промышленный силикагель марки КСКГ, измельченный в шаровой мельнице в течение 2 ч. Распределение частиц по размерам приведено на рис. 1.

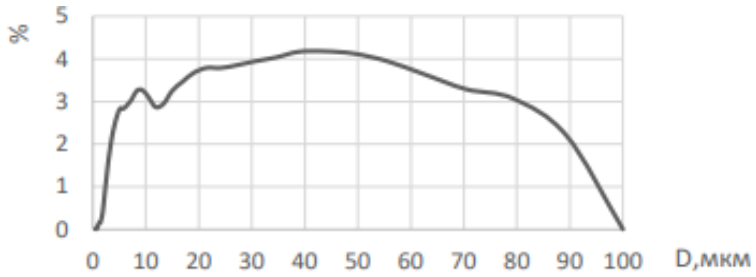


Рис. 1. Дифференциальное распределение частиц по размерам силикагеля марки КСКГ

Результаты исследования дисперсности частиц (SHIMADZU SALD-2300) показали, что их размер находится в диапазоне от 0,5 до 100 мкм, а максимум распределения приходится на частицы размером 9 мкм и от 20 до 60 мкм.

Силикагель подвергался термообработке при температуре 700 °С в течение 5 ч, что должно гарантировать удаление адсорбированной влаги и органических примесей при использовании отработанных сорбентов.

Прокаленный мелкодисперсный носитель смешивался с активным компонентом – пятиокисью ванадия (V_2O_5), гидросульфатом калия и пластификатором, полученная шихта увлажнялась и формовалась в виде цилиндров размером 4 мм, гранулы высушивались при температуре 120 °С с последующим прокаливанием при 550 °С в течение четырех часов.

Исходные реагенты брались в соотношении, обеспечивающим следующий состав катализатора, масс.%: силикатный носитель – 70, V_2O_5 – 8, K_2O – 12, SO_3 – 10.

В ходе исследования оценивались структурно-механические показатели носителя и катализатора (табл. 1): удельная поверхность – методом тепловой десорбции (ГОСТ 28794–90), прочность на раздавливание по торцу на механическом прессе (ГОСТ 21560.2–82). Активность образцов проверяли в стандартных условиях на кинетической установке проточного типа при 485 °С. Объемная скорость составляла 4000 $ч^{-1}$, исходная газовая смесь содержала 10 об.% SO_2, остальное – воздух, давление атмосферное.

В аналогичных условиях был испытан промышленный катализатор марки «XLP-110» MECS® фирмы Elessent Clean Technologies (США).

Таблица 1. Характеристики носителя и катализаторов

Образец	Носитель	Катализатор		
	$S_{уд}$, $м^2/г$	$S_{уд}$, $м^2/г$	Прочность, МПа	Активность, X,% при 485 °С
Образец на силикагеле	121	20	0,40	65
Промышленный катализатор марки «XLP-110» MECS®	—	6	2,32	62

Здесь $S_{уд}$ – удельная поверхность, $м^2/г$.

Анализ полученных данных показывает, что опытный образец имеет более высокую удельную поверхность, но меньшую прочность, чем промышленный катализатор, поэтому возникает необходимость применения дополнительных связующих добавок, в качестве которых были опробованы жидкое стекло и каолин. Установлено, что введение каолина способствует большему упрочнению, чем жидкого стекла, и позволяет увеличить данный показатель до 1,33 МПа, однако несколько снижает активность катализатора из-за содержания в своем составе Al_2O_3.

Таким образом, была показана возможность использования отработанного силикагеля в качестве носителя для ванадиевых катализаторов, обусловленная наличием стадии предварительной термообработки при температуре 700 °С с целью удаления органических загрязнителей и адсорбированной воды. На основе вторичного силикатного сырья можно синтезировать катализатор, обладающий высоким значением удельной поверхности и активностью на уровне промышленного катализатора.

Список литературы

1. Гребенкина, А. В. Использование отработанных силикагелей в качестве вторичного материального ресурса в различных отраслях промышленности / А. В. Гребенкина, Т. А. Литвинова, Т. П. Косулина // Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства. – 2017. – С. 708–712.

2. Косулина, Т. П. Исследование твердых отходов нефтегазового комплекса и использование их в качестве ВМР. 3. О структуре загрязнений и классе опасности отработанного силикагеля – отхода газопереработки / Т. П. Косулина, Т. А. Солнцева, А. С. Левашов, Я. А. Альварис // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2009. – № 2. – С. 33–38.

УДК 620.92

ОТХОДЫ КУКУРУЗЫ – НЕТРАДИЦИОННЫЙ ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Корнев П. П.[1], Максимов А. А.[2], Осовская И. И.[3]
[1,3]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий идизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: iraosov@mail.ru

WASTE CORN AS NON-TRADITIONAL SOURCE OF OBTAINING CELLULOSE

Kornev P. P.[1], Maksimov A. A.[2], Osovskaya I. I.[3]
[1,3]Saint-Petersburg state university of industrial technologies anddesign High School of technology and engineering

Исследуется возможностьиспользования листьев кукурузы в качестве источника получения целлюлозы.Содержание целлюлозы определялось азотно-спиртовым методом: средний выход по экспериментальным данным составил 64,35%. Методом равновесной сорбции показана развитая капиллярно-пористая структура целлюлозы, выделенной из листьев кукурузы.

Ключевые слова: кукуруза, целлюлоза, азотно-спиртовой метод, гидрофильность

Кукуруза – растительный полимер, важнейшая сельскохозяйственная культура, использующаяся в пищевом, кормовом, производственном направлениях. В зависимости от морфологии и строения зерна существует несколько групп кукурузы. Кукуруза богата витаминами и биологически-активными веществами. Её используют для получения многих продуктов, например, крахмала, патоки, кристаллического сахара, масла и т.п. Из стеблей кукурузы получают до 40 видов веществ – от бутилового спирта до прокладок изоляции [1].

Цель работы – определение содержания целлюлозы в листьях кукурузы, исследование гидрофильных свойств выделенной целлюлозы.

Объект исследования – воздушно-сухие листья кукурузы после диспергирования. Изучены основные характеристики сырья (влажность, зольность, насыпная плотность). Средняя влажность образцов составила 6,1% (ГОСТ 29305-92 [2]), зольность – 4,0%; значение насыпной плотности образца – 0,023 г/см^3.

Выделение целлюлозы из подготовленного сырья проводили азотно-спиртовым методом [3]. Средний выход целлюлозы (3 параллельных опыта) составил 64,35%.

Гидрофильные свойства оценивали статистическим методом равновесной сорбции паров воды в широком диапазоне относительного давления P/P_0 при температуре 25 °С [4]. Полученные результаты представлены на рис. 1.

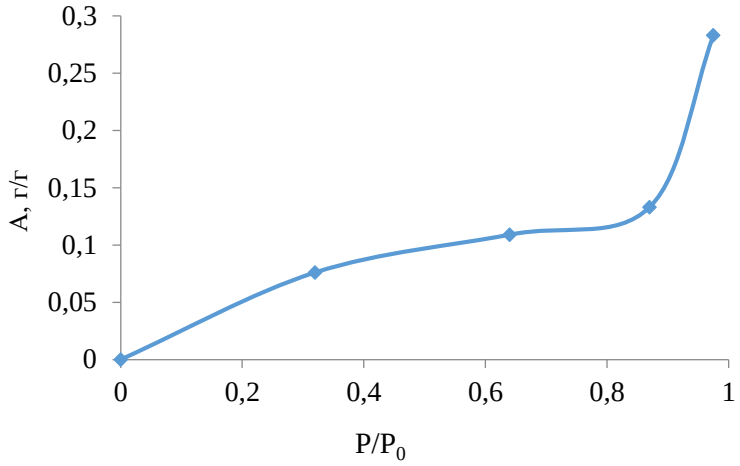


Рис. 1. Изотерма адсорбции целлюлозой из листьев кукурузы насыщенных паров воды при различных P/P_0

Как видно из рисунка, исследуемая целлюлоза имеет достаточно высокое значение адсорбции паров воды в интервале P/P_0 0,85 – 0,98, что указывает на развитую капиллярно-пористую структуру.

Основные выводы:

1. Экспериментальные данные показали возможность использования листьев кукурузы в качестве источника синтеза целлюлозы. Выход целлюлозы азотно-спиртовым методом составил 64,35%.

2. Установлена развитая капиллярно-пористая структура целлюлозы, выделенной из листьев кукурузы.

Список литературы

1. Лобанов П. П. Сельскохозяйственная энциклопедия / Редкол.: Лобанов П. П. и др. – М.: Сельскохозяйственная энциклопедия, 1951. – Т. 2 (Ж - К). – 624 с.

2. Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://docs.cntd.ru/document/1200024407

3. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учебное пособие для вузов. – М.: «Экология», 1991. – 320 с.

4. Осовская И. И., Добош А. Ю. Гидрофильные свойства растительных полимеров. Гидрофильные свойства природных полимеров: Учебное пособие/ ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2020. – 80 с.

УДК 620.92

ВЫДЕЛЕНИЕ БИОПРЕПАРАТОВ И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ИЗ НАДЗЕМНОЙ БИОМАССЫ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ

Корнев П. П., Осовская И. И.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: iraosov@mail.ru

ISOLATION OF BIOLOGICAL PRODUCTS AND CELLULOSE FIBERS FROM ABOVEGROUND BIOMASS OF NETTLE DIOECIOUS

Kornev P. P., Osovskaya I. I.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering

Исследуется надземная часть крапивы двудомной Ленинградской области. Методом экстракции обнаружено высокое содержание биологически- активных веществ в водных экстрактах листьев: значение составило 22,6% от общей массы навески. Показана возможность использования стеблей крапивы как источника целлюлозного волокна: содержание целлюлозы в предварительно отбелённых стеблях крапивы, выявленное азотно-спиртовым методом, составило 53,73%.

Ключевые слова: крапива двудомная, биологически-активные вещества, целлюлоза, отбелка, экстракция

Ранее проведенные исследования были направлены на изучение свойств листьев крапивы двудомной Московской области и Северо-Западного региона. Установлены преимущества содержания биологически-активных веществ (БАВ) в листьях крапивы двудомной Ленинградской области, показано влияние диспергирования на количество экстрагируемых БАВ, а так же установлена связь сорбционной способности крапивы с выходом биологически-активных веществ при экстрагировании: в частности, при $P / P_0 =$ 0,975 сорбция паров воды крапивы Ленинградской области составила 0,75 г/г, а крапивы Московской области – 0,62 г/г. Данные параметры обеспечивают высокую диффузионную способность сырья, благодаря чему растворитель эффективней проникает через поры материала и стенки клеток [1].

В настоящее время ведется активный поиск альтернативных источников сырья для получения целлюлозы; перспективно использование однолетних травянистых растений в качестве источника химически перерабатываемой целлюлозы [2-4].

Цель работы – выделить биопрепараты медицинского назначения и целлюлозные волокна из надземной биомассы крапивы двудомной; провести сравнительный анализ свойств листьев и стеблей крапив двудомной Ленинградской области.

Объект исследования – надземная масса крапивы двудомной Ленинградской области. Заготовка сырья проводилась в начале сентября в Пушкинском районе; стебли очищались от наружного слоя кожицы, подсушивались на воздухе при 20–25 ºС, распушивались вручную.

Экспериментальная часть: влажность и зольность определены по ГОСТ 24027.2 –80 и составили: влажность – 11,2%, зольность – 19,0%.

Для выделения биологически-активных веществ использовали метод экстракции. В качестве растворителей выбраны дистиллированная вода, изопропиловый спирт, н-гексан. Водные экстракты крапивы являются наиболее ценными для человека в связи с большим содержанием клетчатки, полисахаридов, каротина, витаминов Р и С, дубильных и минеральных веществ. Экстракты изопропилового спирта содержат алкалоиды, эфиры, масла, воски, нафтеновые кислоты. Экстракты гексана богаты углеводородами, стеринами, кетонами, каротиноидами.

Экстрагирование проводили в аппарате Сокслета при следующих параметрах: температура процесса – температура кипения экстрагентов (вода – 100 ºС, изопропиловый спирт – 82,4º С, н-гексан – 68º С); объем растворителя – 175 мл; время экстракции дистиллированной водой – 1 час, изопропиловым спиртом – 2 часа, гексаном – 3 часа. После окончания экстракции образцы высушивались до постоянной массы. Результаты экстракции представлены в табл. 1–3.

Как видно из таблиц, содержание БАВ в листьях крапивы значительно выше при экстрагировании водой. В экстрактах изопропилового спирта и н-гексана содержание БАВ в листьях и стеблях отличаются незначительно.

Таблица 1. Определение экстрактивных веществ (растворитель – вода)

Образец		Масса воздушно-сухого вещества до экстракции m_0, г	Масса абсолютно-сухого вещества до экстракции m_1, г	Масса абсолютно-сухого вещества после экстракции m_2, г	Содержание БАВ, г	Содержание БАВ А,%
Листья		2,00	1,81	1,40	0,226	22,6
Стебли		2,00	1,85	1,64	0,113	11,3

Таблица 2. Определение экстрактивных веществ (растворитель – изопропиловый спирт)

Образец	Масса воздушно-сухого вещества до экстракции m_0, г	Масса абсолютно-сухого вещества до экстракции m_1, г	Масса абсолютно-сухого вещества после экстракции m_2, г	Содержание БАВ, г	Содержание БАВ А,%
Листья	2,00	1,81	1,78	0,016	1,6
Стебли	2,00	1,85	1,82	0,016	1,6

Таблица 3. Определение экстрактивных веществ (растворитель – н-гексан)

Образец	Масса воздушно - сухого вещества до экстракции m_0, г	Масса абсолютно -сухого вещества до экстракции m_1, г	Масса абсолютно-сухого вещества после кстракции m_2, г	Содержание БАВ, г	Содержание БАВ А,%
Листья	2,00	1,81	1,73	0,044	4,4
Стебли	2,00	1,85	1,80	0,027	2,7

Выделение целлюлозы из предварительно отбеленных щелочением с пероксидом водорода образцов проводили азотно-спиртовым методом [2]. Результаты эксперимента представлены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты опыта по определению содержания целлюлозы

Сырье	Масса воздушно-сухой навески m_0, г	Влажность W,%	Масса абсолютно-сухой навески до опыта m_1, г	Масса абсолютно-сухой навески после опыта m_2, г	Содержание целлюлозы А,%
Стебли крапивы двудомной	1,5346	6,95	1,4279	0,7672	53,7

Из таблицы видно достаточно высокое содержание целлюлозы в стеблях крапивы двудомной, в то время как содержание целлюлозы в листьях составляет 8,0%. Результаты получены из трех параллельных опытов.

Выводы:

1. Показано высокое содержание биологически-активных веществ в водных экстрактах листьев крапивы двудомной – 22,6%, тогда как в стеблях БАВ составило 11,3%. Полученные данные подтверждают эффективность использования листьев для получения различных групп биологически-активных веществ;

2. Выявлено высокое содержание целлюлозы в стеблях крапивы (53,7%), превосходящее ранее полученное содержание целлюлозы в листьях (8,0%). Дальнейшие исследования направлены на изучение свойств полученного целлюлозного волокна и совершенствование его выделения.

Представленная работа на тему «Влияние диспергирования на экстракцию биологически-активных веществ крапивы двудомной Ленинградской и Московской областей» признана победителем конкурса грантов Комитета по науке и высшей школе для студентов, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга в 2021 году

Список литературы

1. Корнев П. П., Осовская И. И. Экстрагирование водно-спиртовой смесью биологически-активных веществ крапивы двудомной разных регионов / Сборник тезисов IX Межвузовской конференции-конкурса (с международным участием) научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина, 18 ноября 2020 года. – СПб.: Типография «НОВБЫТХИМ», 2020. – стр. 208.

2. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. – М.: «Экология», 1991. – 320 с.

3. Момзякова К. С. Совершенствование технологии получения целлюлозы из травянистых растений: автореф…дис. кан. техн. наук. – Казань: 2021. – 16 с.

4. Вершинин М. С. Особенности получения целлюлозы из крапивы [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://nauchkor.ru/uploads/documents/5ea34841ca23590001c810ae.pdf, свободный.

УДК 630.4

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ДРЕВЕСИНЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРУТОВЫХ ГРИБОВ

Кретова М. К., Макурин К. С., Смирнова А. И., Дягилева А. Б., Деркачева О. Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
E-mail: krmri@mail.ru

CHANGES IN THE COMPOSITION OF WOOD UNDER THE ACTION OF PURID FUNGI

Kretova M. K., Makurin K. S., Smirnova A. I., Dyagileva A. B., Derkacheva O. Yu.
Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design. Higher School of Technology and Energy

В работе проведено исследование образцов древесины, пораженной грибом чага (Inonotus obliquus), в результате чего происходит количественное изменение состава древесины, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: древесина, чага, ИК-спектроскопия, природная делигнификация

Современный вектор развития промышленности направлен в сторону «зеленой» экономики, заключающийся в определении и реализации технологических решений по эффективному использованию природных материалов. В целлюлозно-бумажной промышленности основной задачей является получение товарных продуктов в результате процесса делигнификации древесины. При делигнификации древесины необходимо не только фрагментировать сетку лигнина и освободить его от связей с углеводами, но и создать в древесине достаточно развитую капиллярную систему для обеспечения проникновения реагентов и вывода продуктов, сообщить лигнину гидрофильные свойства и растворить продукты деструкции лигнина. Делигнификация древесины может осуществляться как в промышленных условиях [1], так и в природе за счет взаимодействия древесины с трутовыми грибами [2].

Цель работы заключалась в исследовании особенностей разложения химических компонентов древесины под действием трутовых грибов (Inonotus obliquus).

Трутовые грибы сначала изменяют цвет древесины, затем в ней происходят более глубокие изменения физико-механических свойств, которые приводят к ее разрушению [3]. Объектами исследования являлись образцы древесины различной степени поражения грибом, принадлежащие одному дереву, отличные по интенсивности окраски, по высоте ствола: светлая (w_1), средняя (w_2), темная (w_3).

Таблица1. Результаты ИК-спектроскопии

Образцы	Количество функциональных групп					
	ОН-группы	С=О группы	Лигнин	Лигнин	Целл. уп.	Лигнин+ углеводы
	3700-3100 $см^{-1}$	1730 $см^{-1}$	1510 $см^{-1}$	1600 $см^{-1}$	710 $см^{-1}$	1550-1860 $см^{-1}$
w1	887	48	8,8	4,8	1,00	873
w2	1212	28	9,8	5,2	0,94	872
w3	742	49	10,9	5,4	0,57	780

В работе был проведен спектральный анализ образцов древесины с помощью ИК-спектроскопии. В результате было определено количество функциональных групп в образцах древесине (табл. 1).

По полученным данным можно сделать выводы, что содержание лигнина и целлюлозы меняется в зависимости от степени поражения мицелия гриба, причем, чем ближе к месту прикрепления гриба, тем окраска интенсивнее. Данные результаты свидетельствуют о том, что в результате взаимодействия трутового гриба и древесины происходит процесс природной делигнификации, причем степень извлечения лигнина зависит как от места закрепления гриба по диаметру дерева, так и от высоты ствола от корневища.

Список литературы

1. Кожевников А. Ю., Боголицын К. Г., Скребец Т. Э. Кинетика щелочной водно-спиртовой делигнификации древесины // Химия растительного сырья. – 2006.– №1. – С. 5–10.

2. Сысоева М. А., Кузнецова О. Ю., Гамаюрова В. С., Суханов П. П., Зиятдинова Г. К., Будников Г. К. Структурная организация и свойства полифенолов чаги // Вестник Казанского технологического университета. – №1.– 2004. – С. 244–250.

3. Сысоева М. А., Кузнецова О. Ю., Гамаюрова В. С., Суханов П. П., Зиятдинова Г. К., Будников Г. К. Исследование золя вводных извлечений чаги III. Влияние состава сырья на выход экстрактивных веществ водных извлечений чаги // Химия растительного сырья. – 2004. – №4. – С. 15–21.

УДК 630*4

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ ДРЕВЕСИНЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРУТОВЫХ ГРИБОВ

Кретова М. К., Макурин К. С., Смирнова А. И., Дягилева А. Б.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
E-mail: krmri@mail.ru

PECULIARITIES OF CHANGING THE EXCHANGE CAPACITY OF WOOD UNDER THE ACTION OF PURID FUNGI

Kretova M.K., Makurin K.S., Smirnova A. I., Dyagileva A. B.
Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design. Higher School of Technology and Energy

В работе проведено исследование образцов древесины, пораженной грибом чага (Inonotus obliquus). С целью определения величины удельной объемной емкости древесины были взяты три образца древесины различной степени поражения грибом, отличающиеся по высоте дерева, проведено обратное потенциометрическое титрование образцов. Была установлена и описана зависимость между количественным содержанием лигнина в образцах и изменением их обменной емкости.

Ключевые слова: чага, лигноуглеводный комплекс, удельная обменная емкость

Древесина является одним из самых распространенных и универсальных материалов, используемых в жизни человека, а два основных ее компонента – целлюлоза и лигнин – являются первым и вторым соответственно по распространенности природными полимерами на Земле [1]. Древесина – это органический композит, который подвержен влиянию окружающей среды и в частности – воздействию других живых организмов в процессе жизнедеятельности дерева. Широкое применение древесины основано на ее положительных свойствах, таких как: высокая прочность, легкость обработки, возможности длительной эксплуатации в сухой среде, высокая адсорбционная способность, обусловленная большим количеством специфических функциональных групп [2]. Однако при поражении трутовыми

грибами ее состав и структура претерпевают значительные изменения. В первую очередь, это связано с формированием плодового тела гриба, которое включает в себя специфический трёхмерный полимер на основе природного древесного лигнина, полисахаридов на основе целлюлозы и гемицеллюлоз [3]. Все данные вещества мигрируют из древесины ствола, изменяя ее состав и свойства. Таким образом, цель работы заключалась в исследовании изменения адсорбционных свойств древесины под действием трутовых грибов.

Объектами исследования были образцы древесины различной степени поражения грибом, принадлежащие одному дереву. Отличительной особенностью отобранных образцов являлось то, что они различались визуально по интенсивности окраски, по высоте ствола и ранжировались от светло-бежевой до темно-коричневой.

Для исследования образцов был использован метод обратного потенциометрического титрования в присутствии раствора гидроксида натрия с 0,1N концентрацией. Навеску твердого сухого образца массой 0,5 г помещали в 50 мл раствора щелочи и оставляли на сутки. Далее проводилось титрование с помощью 0,1N раствора HCl при постоянном перемешивании, а значение pH измеряли с помощью pH метра (HANNA HI 221 с точностью ±0,01ед. pH).

В ходе эксперимента были получены данные изменения значений pH в зависимости от объема добавленного титранта (pH=f(V)) и на основе этих результатов были рассчитаны величины удельной адсорбции ионов OH^- и H^+ на поверхности исследованных образцов древесины. На рис. 1. приведена зависимость удельной обменной емкости [мг-экв/г] исследованных материалов.

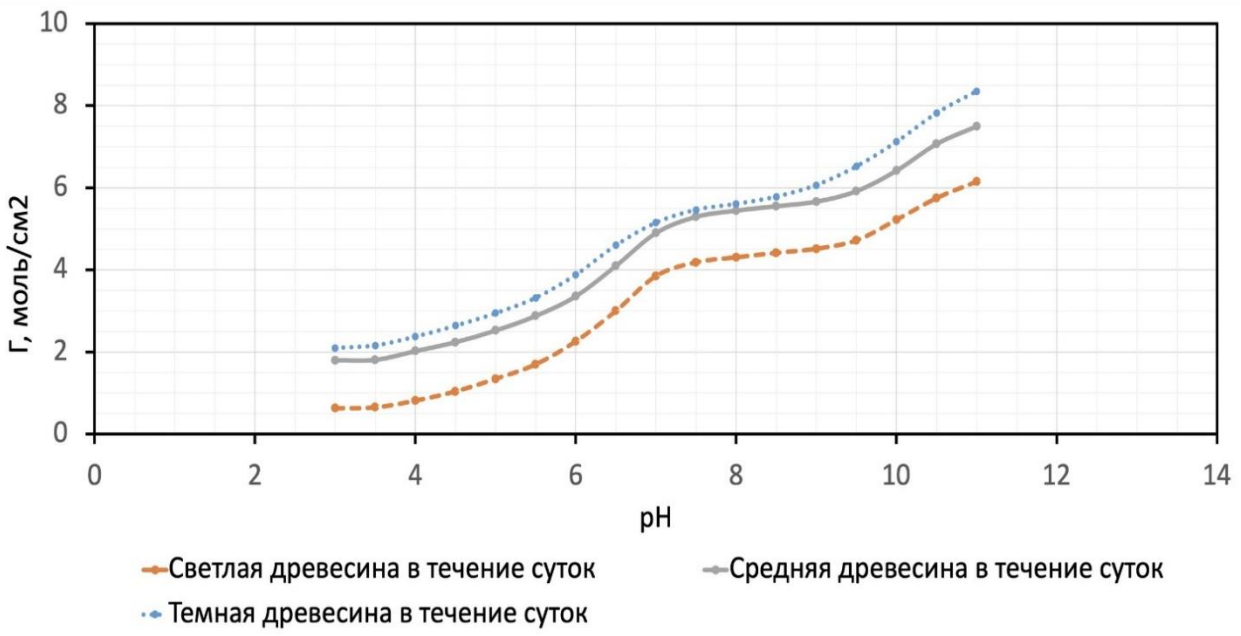


Рис. 1. Зависимость удельной обменной емкости ΔГ (OH^- и H^+) древесины, пораженной грибом чага, в зависимости от pH системы

Изменение интенсивности окраски древесины обусловлено различным количеством лигнина, которое осталось в древесине после формирования плодового тела трутового гриба. Именно с этим фактом связано изменение адсорбционных свойств древесины во всем диапазоне pH. Низкие значения обменной емкости образцов древесины в кислой области pH обусловлены незначительной степенью диссоциации функциональных групп древесины и поликонденсацией лигнина при частичном его переходе при подготовке образцов. Фазово-дисперсное распределение лигнина [4] в кислой области pH представлено крупными кластерами, а функциональные группы остаются в контакте с целлюлозой. При увеличении значения pH происходит увеличение степени диссоциации функциональных групп лигноуглеводного комплекса древесины, что положительно сказывается на величине его

обменной емкости, причём, чем больше в комплексе содержится лигнина, тем выше его обменная емкость.

Таким образом, с ростом pH значение обменной емкости увеличивается, происходит увеличение диссоциаций функциональных групп лигноуглеводного комплекса древесины, что приводит к увеличению обменной емкости образцов. Отсюда следует, что трутовые грибы способствуют изменению обменной емкости древесины в зависимости от степени использования основных ее компонентов для накопления собственной биомассы гриба.

Список литературы

1. Кононов Г. Н., Веревкин А. Н., Сердюкова Ю. В., Зайцев В. Д. Микролиз древесины, его продукты и их использование. II. Биолого-морфологические процессы микрологического разрушения древесины // Лесной вестник/ Forestry Bulletin, 2020. –Т. 24. – №5. – С.89–96.

2. Шариков А. М., Пашенова Н. В. Антибиотическая активность метаболитов гриба Inonotus obliquus Pilat // «Вопросы сохранения и развития здоровья населения республики Хакасия»: матер. конф. 3–4 июня 2009 года. – вып. 8. – Абакан, 2009. – С. 294–295.

3. Сысоева М. А., Кузнецова О. Ю., Гамаюрова В. С., Суханов П. П., Зиятдинова Г. К., Будников Г. К. Структурная организация и свойства полифенолов чаги / Вестник Казанского технологического университета. – №1. – 2004.– С. 244–250.

4. Дягилева А. Б. Устойчивость и агрегация низкоконцентрированных водных дисперсий технических лигнинов, выделенных при переработке древесного сырья. автореф… дис. д-ра наук. – СПбГТУРП, 2010. – 32 с.

УДК 677.027.254.13: 620.30

МОДИФИКАЦИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДЬ-СЕРЕБРО

Кудрявцева Е. В., Буринская А. А.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Институт прикладной химии и экологии
e-mail: ekaterina.kud@bk.ru

MODIFICATION OF FIBROUS MATERIALS WITH BIMETALLIC COPPER-SILVER NANOPARTICLES

Kudryavtseva E. V., Burinskaya A. A.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design, Institute of Applied Chemistry and Ecology

В работе представлен экологичный способ получения прочно закрепленных биметаллических наночастиц медь–серебро в структуре волокнистых материалов различного происхождения для придания им антибактериальных, противогрибковых свойств и устойчивости к микробиологическому разрушению. Размер полученных наночастиц составляет от 30 до 100 нм. Подтверждено антибактериальное действие наночастиц методом тест-объектов против грамм-положительных S. aureus и грамм-отрицательных E. coli бактерий, а также противогрибковое действие на споры грибов P. chrysogenum. Наблюдается значительное повышение коэффициента устойчивости к микробиологическому разрушению до 87,8–100%.

Ключевые слова: биметаллические наночастицы, медь, серебро, хлопок, шерсть, шелк, капрон

Последние десятилетия возрос интерес к применению металлических наночастиц в качестве антимикробных агентов. Благодаря своей большой удельной поверхности, наночастицы некоторых металлов обладают уникальными химическими, физическими, антибактериальными, противогрибковыми и противовирусными свойствами и могут быть использованы в различных промышленных отраслях.

Известно, что серебро обладает широким бактерицидным действием [1], благодаря чему находит применение в медицине, текстильной промышленности и др. Медь также проявляет антимикробное действие [2]. В текстильной промышленности соединения меди применяются для бактерицидной и фунгицидной обработки.

Несмотря на большое количество информации о способах получения наночастиц благородных металлов, информация о синтезе биметаллических наночастиц представлена в ограниченном количестве [3]. Данная тематика только начинает развиваться, несмотря на свою перспективность в применении для придания бактерицидных свойств волокнистым материалам.

Большой интерес вызывает модификация волокнистых материалов различного происхождения путем нанесения наночастиц серебра для придания им антибактериальных и противогрибковых свойств. В основном, такие методы предусматривают применение дисперсий наночастиц серебра, полученных предварительно и содержащих большое количество различных вспомогательных веществ и восстановителей, загрязняющих оболочку наночастиц.

Ранее были исследованы способы получения наночастиц серебра непосредственно на волокнистых материалах с минимальным количеством дополнительных компонентов и в отсутствие химических восстановителей [4-5], где роль восстановителей играют функциональные группы самого субстрата.

В то же время, бикомпонентные наночастицы медь-серебро позволяют получить антибактериальный эффект и экономическую выгоду за счет уменьшения стоимости исходного сырья. Поэтому исследование способов получения таких наночастиц экономически обосновано.

В данной работе для придания антибактериальных свойств волокнистым материалам различного происхождения был использован метод восстановления катионов меди и серебра из растворов их солей при определенных условиях, который включает диффузию ионов в пористую структуру волокна, взаимодействие с функциональными группами субстрата, выступающими в качестве восстановителя для металлических наночастиц, и, как следствие, закрепление прочными связями. Размер бикомпонентных наночастиц медь-серебро в объеме волокна ограничен размерами пор, однако на поверхности могут образовываться и более крупные агломераты.

Для получения биметаллических наночастиц медь-серебро использовали следующие прекурсоры: пятиводный сульфат меди $CuSO_4*5H_2O$ 0,00005–0,001 М, нитрат серебра $AgNO_3$ 0,0001–0,0006 М. Нами были обработаны следующие волокнистые материалы: хлопчатобумажная и вискозная ткани, льняное и пеньковое волокна, шерсть, шелк, полиамидная ткань (капрон), ацетатное волокно.

Разработанный способ является экологичным: за счет исключения вспомогательных веществ, восстановителей и стабилизаторов на стадии подготовки обрабатывающих растворов, полученные биметаллические наночастицы не содержат вредные примеси.

Вместе с тем, такая обработка позволяет придать материалу колористический эффект: цвета от золотисто-желтого до темно коричневого. Причем, оттенок цвета контролируется изменением концентраций солей металлов и условий реакции. Полученная окраска характеризовалась спектрами оптического отражения, зафиксированными с помощью спектрофотометра фирмы Gretag Macbeth. Минимумы спектральных полос отражения у всех представленных образцов расположены в пределах длины волны 410-430 нм. Это может свидетельствовать в пользу того, что поверхность синтезированных бикомпонентных

наночастиц состоит из нульвалентного серебра, а форма образовавшихся наночастиц – сферическая.

Микроскопические исследования, проведенные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-639 OLA (Япония), показали образование наночастиц с размерами от 30 до 100 нм. Для шерстяной ткани размеры составляют 33,71–83,72 нм, для шелковой – 42,1–86,54 нм, для ткани из вискозного волокна – 50,28–75,42 нм.

Модифицированные образцы волокнистых материалов были исследованы в соответствии с ГОСТ Р ИСО 105-С06-2011 на устойчивость к стиркам. Были получены высокие показатели устойчивости (5/5/5 для большинства полимерных материалов) даже при стирке в самых жестких условиях (240 мин, 95 ºС), что подтверждает прочную фиксацию биметаллических наночастиц в пористой структуре и на поверхности субстрата.

Испытания на устойчивость к микробиологическому разрушению проводились согласно ГОСТ 9.060-75. Сущность метода заключается в том, что волокнистые материалы в определенных условиях подвергают воздействию естественного комплекса почвенной микрофлоры в течение 10 суток. Проведенные испытания подтвердили устойчивость полученных материалов к микробиологическому разрушению: для модифицированного образца шелковой ткани коэффициент микробиологического разрушения П = 95,25% (у исходного образца – $П_0$ = 77,16%), для ткани из вискозного волокна П = 94,04% ($П_0$ = 4,13%), для шерстяной ткани П = 87,8% ($П_0$ = 34,78%), для хлопчатобумажной ткани П = 100% ($П_0$ = 15,12%).

Лабораторные испытания полимерных материалов к воздействию плесневых грибов *Penicillium chrysogenum* проводились в соответствии с ГОСТ 9.048-89 в течение 28 суток. Более значительный противогрибковый эффект (99–100%) зафиксирован у образцов с наличием бикомпонентных наночастиц в структуре материала по сравнению с монометаллическими (75–80%), наблюдается синергетический эффект воздействия.

Исследование бактерицидной активности модифицированных образцов методом тест-объектов проводили согласно ГОСТ ИСО 20645—2014. Зафиксировано снижение количества грамм-положительных *S. aureus* и грамм-отрицательных *E. coli* бактерий на несколько порядков по сравнению с контрольным образцом за 24 часа. Для образца хлопчатобумажной ткани исходное количество микроорганизмов *E. coli* ($2 \cdot 10^9$ КОЕ/мл) снизилось до значения $8 \cdot 10^7$ КОЕ/мл, а *S. Aureus* ($4 \cdot 10^8$) – до $5 \cdot 10^6$ КОЕ/мл.

Представленный в работе способ получения биметаллических наночастиц медь-серебро на волокнистых материалах является экологически безопасным для окружающей среды, т.к. синтез проводится в отсутствие вспомогательных химических веществ. Методом титрования остаточных ванн установлено, что степень использования солей при такой технологии составляет 100% для пятиводного сульфата меди и 99% – для нитрата серебра. Проведенными исследованиями подтверждено антибактериальное действие модифицированных материалов, противогрибковый эффект и устойчивость к микробиологическому разрушению. Стоит отметить, что вследствие придания образцам определенного колористического эффекта можно исключить или значительно сэкономить краситель в процессах обработки волокнистых материалов.

Данным способом путем синтеза биметаллических наночастиц металлов можно получать антимикробные ткани и изделия бельевого, чулочно-носочного ассортимента, верхней одежды; антимикробные материалы гигиенического и медицинского назначения: средства индивидуальной защиты (например, маски), больничное постельное белье, одежду для медперсонала и др. За счет колористического эффекта в виде бежевых и коричневых тонов с золотистым оттенком материалы можно использовать в различных сферах дизайна, в том числе интерьера и мебели.

Список литературы

1. Silvestry-Rodriguez, N. Inactivation of Pseudomonas aeruginosa and Aeromonas hydrophila by silver in tap water / N. Silvestry-Rodriguez, K. R. Bright, D. R. Uhlmann, C. P. Gerba // Environmental Science and health, 2007. – Vol. 42(11). – P. 1579–1584.

2. Mahmoodi, S. Copper Nanoparticles as Antibacterial Agents. / S. Mahmoodi, A. Elmi, S. Hallaj-Nezhadi // Journal of Molecular Pharmaceutics & Organic Process Research, 2018. – Vol. 6 (1). – P. 140.

3. Kudriavtseva, E. V. Eco-friendly way of synthesis of bimetallic copper and silver nanoparticles / E. V. Kudriavtseva, A. A. Burinskaya // The scientific heritage. – Budapest, Hungary. – 2021. – № 1 (58). – P. 39–45.

4. Буринская, А. А. Получение наночастиц серебра на полимерных материалах без использования восстановителей / А. А. Буринская, А. Р. Газизуллина, Е. В. Кудрявцева // Технология легкой промышленности. Известия вузов. – СПб.: СПбГУПТД, 2020. – № 1/47. – С. 83–87.

5. Буринская, А. А. Получение наночастиц серебра на пеньковом волокне / А. А. Буринская, А. Р. Газизуллина, А. Н. Аитова, О. А. Ерохина, Э. Л. Аким // Вестник СПГУТД. – СПб, 2019. – № 2. – С. 54–58.

УДК 628.316.13

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТИТАНА ИЗ ПРОДУКТОВ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНА

Кузин Е. Н., Носова Т. И., Любушкин Т. Г.
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
e-mail: kuzin.e.n@muctr.ru

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF SULFURIC ACID EXTRACTION OF TITANIUM FROM THE PRODUCTS OF PYROMETALLURGICAL PROCESSING OF QUARTZ-LEUCOXENE

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

Порядка 50% суммарного объема титанового сырья России представлено запасами кварц-лейкоксена в составе Ярегского нефтетитанового месторождения. Сегодня кварц-лейкоксен накапливается в качестве отхода в специализированных хранилища ввиду того, что рентабельная технология переработки до сих не существует. В ходе исследования был проведен сравнительный анализ эффективности сернокислотного выщелачивания кварц-лейкоксена и продуктов его пирометаллургической переработки. В результате работы установлена возможность практически полного (≈95%) извлечения титана сульфатизацией псевдобрукита – продукта спекания лейкоксена с оксидом железа (III). Развитие данной технологии может дать возможность Российской титановой промышленности отказаться от импортного сырья и решить проблему накопления кварц-лейкоксена, как побочного «отхода» процесса разработки пластовых нефтяных месторождений.

Ключевые слова: кварц-лейкоксен, пиро- и гидрометаллургия, псевдобрукит

Соединения титана благодаря своим уникальным свойствам незаменимы практически во всех отраслях промышленного производства (авиация, машиностроение, медицина, производство водостойких эмалей, красок и т. д.) [1]. Соединения титана также используют при разработке инновационных материалов и технологий (DSSC-, DSC-, DYSC- солнечные элементы; оптические материалы; фотокатализ) [1-2].

Запасы титансодержащих минералов России составляют ≈15% мировых запасов, однако титандобывающая отрасль в стране практически отсутствует. Основная причина этого – в отсутствии технических мощностей для освоения коренных месторождений титана и низкой рентабельности переработки россыпных руд [3]. Именно по этой причине в России применяется зарубежное сырье (Китай и др.).

Перспективным источником соединений титана в России является кварц-лейкоксеновый концентрат республики Коми (Ярегское нефтетитановое месторождение). Здесь сосредоточено около половины внутренних запасов титанового сырья России. Кварц-лейкоксеновый концентрат – отвал процесса разработки нефтеносных песчаников, состоящий из смеси диоксидов титана (~40-45%) и кремния (~50-55%), примеси оксидов попутных элементов (~5% Fe_3O_4, Al_2O_3 и др.) [4].

Наличие рутила (модификация TiO_2) и высокое содержание SiO_2 в кварц-лейкоксене исключают возможность его рентабельной переработки по сернокислотной схеме, а хлорирование в кипящем слое при 1000 ^{0}C высокоэффективно, однако нерентабельно вследствие низкого содержания TiO_2 [5], а применение газообразного хлора создает высокую экологическую и производственную опасность.

Новым направлением переработки кварц-лейкоксена может стать технология пирометаллургической активации путем спекания с оксидами железа с последующим извлечением титана сульфатным способом, что позволит повысить производительность и энергоэффективность процесса по упрощенной аппаратной схеме [6].

Целью исследования является изучение процесса сернокислотного выщелачивания титана из образцов пирометаллургической переработки кварц-лейкоксенового концентрата.

Ранее было выдвинуто предположение о повышении химической активности продуктов пирометаллургической переработки кварц-лейкоксена в отношении растворов серной кислоты [6-7]. Объектами исследования стали образцы ильменита [$FeTiO_3$] и псевдобрукита [Fe_2TiO_5], полученные спеканием (Т =1450 ^{0}C) эквимолярной смеси кварц-лейкоксена с добавками оксидов железа FeO/Fe_2O_3 по реакциям (1) и (2).

$$FeO + TiO_2 \rightarrow FeTiO_3 \quad (1)$$

$$Fe_2O_3 + TiO_2 \rightarrow Fe_2TiO_5 \quad (2)$$

Эталоном сравнения выступал исходный кварц-лейкоксеновый концентрат. Механизм сернокислотного выщелачивания отражен в уравнениях (3) и (4).

$$FeTiO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + TiOSO_4 + 2H_2O \quad (3)$$

$$Fe_2TiO_5 + 4H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + TiOSO_4 + 4H_2O \quad (4)$$

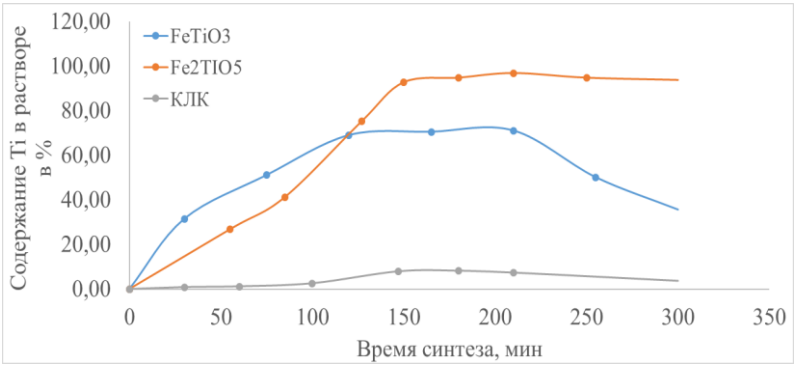


Рис. 1. Степень извлечения титана из образцов

Сульфатизацию образцов осуществляли 70%-ной H_2SO_4 при температуре $T_{кип}(H_2SO_4)$=169 ^{0}C в течение 4 ч и соотношении фаз Т:Ж=1:6. Степень вскрытия образцов анализировали методом спектрофотометрии (DR 2800 HACH USA), основанным на образовании с пероксидом водорода комплексов желтого цвета. Полученные в результате эксперимента данные представлены на графике (рис. 1).

Данные, представленные на графиках рис. 1 показывают, что сродство модифицированных образцов к H_2SO_4 значительно выше, чем у исходного кварц-лейкоксена.

Отмечено, что продукты пирометаллургической переработки быстрее подвергается вскрытию H_2SO_4 (время на равновесную концентрацию 120 мин). Тем не менее, степень извлечения титана из ильменита не превышает 70%, что говорит о неполноте протекания реакции пирометаллургической обработки либо о «не оптимальности» условий выщелачивания.

Из данных диаграммы рис. 2 видно, что сульфатизация псевдобрукита позволяет практически полностью выделить титан (степень вскрытия 95%).

В результате установлено, что предварительная пирометаллургическая обработка кварц-лейоксена в присутствии железосодержащих добавок позволяет интенсифицировать процесс извлечения титана в 7 раз при спекании с FeO, и в 10 раз – при спекании с Fe_2O_3.

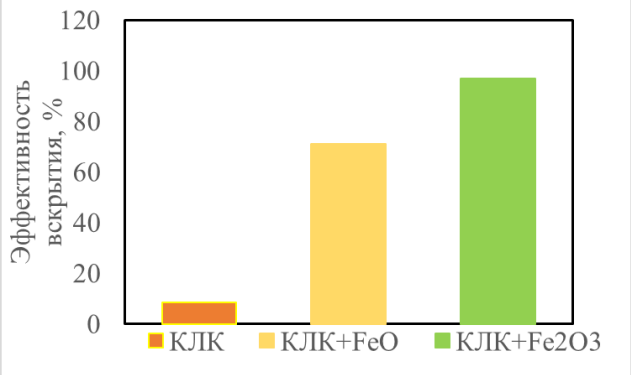


Рис. 2. Степень извлечения титана в раствор

Отмечена более высокая степень перехода соединений титана в раствор из образца спекании кварц-лейкоксена с оксидом железа (III), что связано с образованием фазы псевдобрукита (Fe_2TiO_5), обладающей большим химическим сродством к серной кислоте по сравнению с псевдоильменитом ($FeTiO_3$). Доказано, что вне зависимости от типа используемой железосодержащей добавки, процесс сернокислотного вскрытия протекал при более мягких условиях и с меньшими энергозатратами по сравнению с другими методами переработки кварц-лейкоксеного концентрата.

На основании проведенной работы можно сделать вывод о высоком потенциале внедрения технологии совместной пиро- и гидрометаллургической обработки кварц-лейкоксена в промышленное производство, что является стратегически важным и необходимым для нашей страны.

Список литературы

1. Лысенко, М. П. Титан и его применение в различных отраслях промышленности / М. П. Лысенко, М. А. Тлехусеж // Научное обозрение. Педагогические науки. – 2019. – № 4-4. – С. 64-67.

2. Фотоэлектрохимические солнечные элементы с полимерным связующим на основе диоксида титана / Н. В. Голубко, Ю. Е. Рогинская, А. Е. Озимова [и др.] // Вестник Московского университета. – Серия 3: Физика. Астрономия. – 2013. – № 1. – С. 33-36.

3. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. – М: 2021. – С. 297-303.

4. Занавескин К. Л. и др. Особенности химического и минерального состава чернового кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения //Обогащение руд. – 2015. – №. 5. – С. 25-32.

5. Занавескин К. Л. и др. Активация кварц-лейкоксенового концентрата для переработки в тетрахлорид титана // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – №. 11. – С. 1361-1367.

6. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Фадеев А. Б., Носова Т. И. Принципы пиро-гидрометаллургической переработки кварц-лейкоксенового концентрата с формированием фазы псевдобрукита // Обогащение руд. – 2021. – № 3 (393). – С. 33-38.

7. Кузин, Е. Н. Комплексная пиро- и гидрометаллургическая технология переработки кварц-лейкоксенового концентрата / Е. Н. Кузин, Т. И. Носова, Т. Г. Любушкин // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 14(249). – С. 50–52.

УДК 665.7.033.28

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ АСФАЛЬТЕНОВ

Кузьмин К. А., Смышляева К. И.
Санкт-Петербургский горный университет
kuzmin.ka01@gmail.com

STUDY OF ASPHALTENES MOLECULAR WEIGHT

Kuzmin K. A., Smyslyaeva K. I.
St. Petersburg Mining University

Проведено исследование молекулярной массы асфальтенов различных нефтяных остатков с помощью криоскопического метода, в качестве растворителя применялся бензол. На основе полученных результатов были сделаны предположения о различном взаимодействии асфальтенов с растворителем в зависимости от их природы.

Ключевые слова: молекулярная масса асфальтенов, асфальтены, криоскопия, свойства асфальтенов

Асфальтенами называют высокомолекулярные соединения, содержащиеся в нефти и нефтепродуктах, нерастворимые в н-гептане, но растворимые в толуоле. Сами по себе они являются конденсированными ароматическими соединениями с гетероатомами кислорода, серы и азота. [1] Асфальтены в значительных концентрациях (до 10-15%) находятся в продуктах вакуумной перегонки, висбрекинга, пиролиза, в асфальте, сырой нефти и сильно влияют на их свойства. Изучение молекулярной структуры и свойств асфальтенов позволит оптимизировать технологические процессы на производстве для обеспечения наилучшего качества продуктов.

Одним из ключевых свойств асфальтенов является их молекулярная масса. Ее значение может косвенно говорить об особенностях строения индивидуальных молекул асфальтенов и их поверхностной активности [2].

Между молекулами асфальтенов наблюдаются сильные обменные, диполь-дипольные взаимодействия и водородные связи, в связи с чем эти соединения склонны к ассоциации даже при малых концентрациях. Поэтому при изучении молекулярной массы такие факторы, как температура, полярность растворителя, полярность молекул асфальтенов становятся определяющими. Это происходит из-за того, что методы определения молекулярной массы, в частности, криоскопический, осмометрический и эбулиоскопический, основаны на коллигативных свойствах растворов, которые описывают дисперсные системы неоднозначно и варьируются в зависимости от различных параметров. Тем не менее, использование этих методов может помочь в исследовании взаимодействия молекул и ассоциатов асфальтенов со средой растворителя, которое связано с их структурой [3].

В данной работе проводилось криоскопическое определение молекулярной массы асфальтенов висбрекинг-остатка, гудрона, асфальта и нефти с двух российских НПЗ (нефтеперерабатывающих заводов) и тяжелой смолы пиролиза двух ГПЗ (газоперерабатывающих заводов). Суть метода заключается в измерении разницы температур замерзания чистого растворителя и раствора асфальтенов. При измерении используется термометр Бекмана, что позволяет фиксировать изменение температуры с точностью до 0,005 ^{o}C. В результате исследования были найдены молекулярные массы асфальтенов в растворе бензола, значения представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Молекулярная масса асфальтенов

Предприятие	Предприятие 1				Предприятие 2		
Источник асфальтенов	Гудрон	Висбрекинг-остаток	Нефть	Асфальт	Гудрон	Висбрекинг-остаток	Нефть
Молекулярная масса, г/моль	1520	2500	1500	3100	1800	2900	1430

Таблица 2. Молекулярная масса асфальтенов тяжелой смолы пиролиза

Предприятие	Предприятие 3	Предприятие 4
Продукт	Тяжелая смола пиролиза	Тяжелая смола пиролиза
Молекулярная масса, г/моль	550	1700

Полученные значения говорят о различиях свойств асфальтенов, выделенных из того или иного сырья. Например, асфальтены, выделенные из нефти, мало отличаются по молекулярной массе от асфальтенов гудрона. А асфальтены висбрекинг-остатков и асфальта, напротив, обладают существенно большей молекулярной массой. Кроме этого, было обнаружено, что условия получения смолы пиролиза на различных предприятиях также влияют на молекулярную массу выделенных из нее асфальтенов. Поскольку молекулярная масса, измеренная криоскопическим методом, показывает, насколько асфальтены склонны к ассоциации, можно сделать вывод, что содержащиеся в тяжелой смоле пиролиза с предприятия 4, асфальте и висбрекинг-остатке асфальтены сильнее ассоциируют при схожих условиях. Исходя из этого можно подбирать условия хранения и переработки соответствующих продуктов. Например, в процессе деасфальтизации для удаления легко ассоциирующих асфальтенов можно использовать меньше осадителя, а для приготовления остаточных судовых топлив, для которых критична седиментационная стабильность, рациональнее использовать сырье с более диссоциированными асфальтенами. Тем самым изучение молекулярной массы асфальтенов позволяет косвенно указать на особенности их строения и степень диссоциации в растворе, благодаря этому возможна оптимизация технологических процессов переработки асфальтенсодержащего сырья.

Список литературы

1. Speight J. G., Moschopedis S. E. On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes. – 1982. – P. 1–15.

2. Chung K. E., Anderson L. L., Wiser W. H. New procedure for molecular-weight determination by vapour-phase osmometry. – IPC Business Press FUEL – 1979.– Vol. 58.

3. Monte M. B. M., Coelho R. R., Middea A. Investigation of molecular weight and aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements // Petroleum Science and Technology. – 2004. – Vol.22– №7–8. – P. 991–1001.

УДК 620.92

ПОЛИМЕТАКРИЛАТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЩЕТКИ С БЛОК-СОПОЛИМЕРНЫМИ ОЛИГО(ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬНЫМИ) И ОЛИГО(ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬНЫМИ) БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ. ХАРАКТЕРИСТИКИ В РАСТВОРАХ

Лудов А. С.[1], Симонова М. А. [2], Непомнящая М. И. [1], Зеленцов М. Д. [1],
Филиппов А. П. [2], Каморин Д. М. [3], Симагин А. [3]
[1]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
[3]Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева
e-mail: mariasimonova1983@mail.ru

THE SOLUTION PROPERTIES OF POLYMETHACRYLATE MOLECULAR BRUSHES WITH OLIGO(ETHYLENE GLYCOL) AND OLIGO(PROPYLENE GLYCOL) SIDE CHAINS

Ludov A. S. [1], Simonova M. A. [2], Nepomnyashchaya M. I. [1], Zelentsov M. D. [1],
Filippov A. P. [2], Kamorin D. M. [3] Simagin A. S. [3]
[1] Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering
[2]Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences
[3]Laboratory of Acrylic Monomers and Polymers, Department of Chemical Technology, Dzerzhinsk Poly-technic Institute, Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R. E. Alekseev

Исследованы свойства полимерных щеток на основе трех макромономеров в водных и органических растворах. Для синтеза полимеров использовали метакриловые мономеры с различным составом олиго(оксиалкиленовых) заместителей и расположением олиго(этиленгликоль) и олиго(пропиленгликоль) блоков: метокси[олиго(этиленгликоль)10.3- блок-олиго(пропиленгликоль)4.7] метакрилат, метокси[олиго(пропиленгликоль)8.3-блок-олиго(этиленгликоль)6.6] метакрилат и метоксиолиго(пропиленгликоль) 4.2метакрилат. Установлено влияние распололожения блоков относительно основной цепи на структурно-конформационные свойства и молекулярно-гидродинамические характеристики молекулярных щеток.

Ключевые слова: молекулярные щетки, термочувствительные полимеры

В настоящее время исследуются различные типы носителей – наногели, полимерсомы, мицеллы, дендримеры и др. – для контролируемой доставки различных лекарственных средств к пораженным органам, образованные полимерами сложной архитектуры [1-4]. В связи этим, целью данного исследования стало установление влияния расположения олигооксиалкиленовых блоков относительно основной цепи на структурно-конформационные свойства и молекулярно-гидродинамические характеристики молекулярных щеток. Методами молекулярной гидродинамики и оптики (статическое рассеяние света, динамическое рассеяние света, вискозиметрия, рефрактометрия, турбидиметрия) в ряду растворителей исследованы молекулярные щетки, различающиеся расположением олигооксиалкиленовых блоков относительно основной цепи. Молекулярно-гидродинамические хаарктеристики представлены в таблице 1.

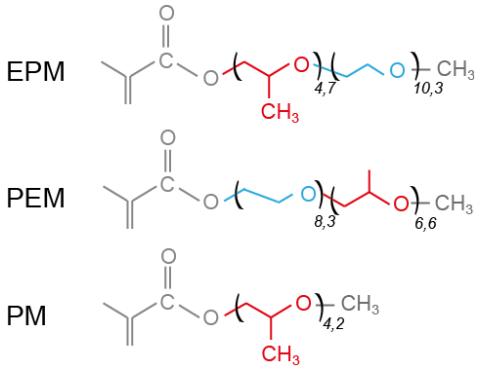


Рис. 1. Структуры исследованных полимеров

Таблица 1. Молекулярно-гидродинамические характеристики и сследованных образцов

Образец	**Растворитель**	$M_w \times 10^{-3}$, **г·моль$^{-1}$**	***dn/dc*** **см^3·г**	$(R_{h\text{-}D})$, $R_{h\text{-}m}$, **нм**	**[η], дл·г$^{-1}$**
pEPM	Ацетонитрил	15	0.17	2.4	0.05
pPEM	Ацетонитрил	39	0.13	4.2	0.02
pPM	Хлороформ	27	0.03	4.9	0.11

При сопоставлении молекулярных масс, гидродинамических размеров и характеристической вязкости определили, что конформация макромолекул pPEM близка к сферической с высокой плотностью макромолекул по сравнению с pEPM. Этот факт качественно подтверждается данными динамического рассеяния света. Размеры макромолекул pEPM, определенные в ацетонитриле, выше, чем у pEPM. Следует отметить, что экспериментальная ошибка этого метода составляет 10%. То есть расположение блоков относительно главной оси сильно влияет на конформацию макромолекул (мицеллоподобных агрегатов), что отражается на величине характеристической вязкости. Значение характеристической вязкости является наиболее чувствительной характеристикой к изменению межмолекулярной плотности.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. В органических растворителях конформация pEPM соответствует полимерной звезде, в которой основная цепь представляет собой вытянутое ядро, а лучами являются боковые цепи.

2. В зависимости от расположения блоков в боковых цепях молекулярных щеток они характеризуются разной внутримолекулярной плотностью.

Список литературы

1. Srivastava, A.; Yadav, T.; Sharma, S.; Nayak, A.; Akanksha Kumari, A.; Mishra, N. Polymers in Drug Delivery. J. Biosci. –Medicines, 2016**.** – 4.– 69–84 p.

2. Vittorio, O.; Curcio, M.; Cojoc, M.; Goya, G. F.; Hampel, S.; Iemma, F.; Dubrovska, A.; Cirillo, G. Polyphenols delivery by polymeric materials: challenges in cancer treatment. Drug Deliv, 2017. – 24. – 162–180 c.

3. Sun, C. M.; Ding, Y.; Zhou, L.; Shi, D.; Sun, L. L.; Webster, T. J.; Shen, Y. Noninvasive nanoparticle strategies for brain tumor targeting. Nanomedicine: NBM, 2017. – 13. – 2605–2621 p.

4. Elezaby, R. S.; Gad, H. A.; Metwally, A. A.; Geneidi, A. S.; Awad, G. A. Self-assembled amphiphilic core-shell nanocarriers in line with the modern strategies for brain delivery. J. Control. Release, 2017. – 261.– 43–61 p.

УДК 630.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФЕНОЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ТРУТОВЫХ ГРИБОВ

Макурин К. С., Кретова М. К., Смирнова А. И., Дягилева А. Б.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
E-mail: jiomoc@mail.ru

INVESTIGATION OF THE POLYPHENOLIC COMPLEX OF PURID MUSHROOMS

Makurin K. S., Kretova M. K., Smirnova A. I., Dyagileva A. B.
Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design Higher School of Technology and Energy

В работе проведено исследование образцов трутовика скошенного (чага) и настоящего с целью определения полифенолоксикарбоновых комплексов. По результатам эксперимента определена величина удельной обменной емкости и ее изменение при различных значениях pH. Было установлено, что трутовик настоящий обладает большим значением обменной емкости во всем диапазоне исследуемых значений pH.

Ключевые слова: чага, трутовик, полифенолоксикарбоновый комплекс, удельная обменная емкость

В научной литературе имеются сведения о большом разнообразии микроорганизмов, способных разрушать древесину. Среди них наиболее разрушительными являются трутовые грибы, которые в подавляющем большинстве также являются причиной гибели живых деревьев.

Трутовые грибы – нетаксономическая группа, обусловленная морфологическими признаками базидиом грибов и выбором субстрата для развития и питания. Представлена преимущественно порядком алифоровых грибов (Polyporales), однако есть представители и в других порядках. Все они относятся к классу агарикомицетов (Agaricomycetes) отдела базидиальных грибов (Basidiomycete) [1]. Трутовые грибы выполняют роль редуцентов и способны разлагать все компоненты древесины, тем самым обеспечивая поддержание пула минеральных веществ в почвах лесных экосистем [2]. Разрушение происходит за счет выделяемых грибом ферментов, среди которых встречаются лигназы и целлюлазы. Вне зависимости от ферментного набора, под влиянием трутовиков происходит распад композита древесины на составные компоненты с последующей деградацией и деструкцией [3,4].

В настоящее время нет достаточной информации о структуре сложных полимерных консорциумов, таких как гуминовые кислоты, дубильные вещества, полифенолы различной этиологии, и, в частности, полифенолы трутовых грибов. Формирование этих объектов связано с биосинтезом различных биологических объектов и поэтому они могут отличаться по молекулярной массе, расположению полимерных компонентов относительно друг друга, включению в свой состав низкомолекулярных и неорганических компонентов [4,5].

Полифенольный комплекс имеет сильно выраженную химически восстанавливающую способность и является активным биогенным стимулятором для организма при нарушении обменных процессов [5]. Целью исследования стало определение и анализ полифенольного комплекса трутовых грибов. Объектами исследования стали образцы трутовика скошенного (чага) и настоящего.

Для исследования полифенольного комплекса трутовых грибов был использован метод обратного титрования в присутствии раствора гидроксида натрия с 0,1N концентрацией. Навеску твердого сухого образца массой 0,5 г помещали в 50 мл раствора щелочи и оставляли на сутки. Далее проводилось обратное титрования с помощью 0,1 N раствора HCl при

постоянном перемешивании, а значение pH изменяли с помощью pH метра (HANNA HI 221 с точностью ±0,01ед. pH).

В результате экспериментов были получены данные изменения значений pH в зависимости от объема добавленного титранта (pH=f(V)). На основе кривых титрования были рассчитаны величины обменной емкости исследованных образцов трутового гриба и чаги (рис. 1).

Из представленных данных (рис. 1) видно, что общий характер полученных зависимостей для образцов имеет устойчивую тенденцию к возрастанию величин обменной емкости с единым максимумом (8,63 моль/см^2 у чаги и 8,76 моль/см^2 у трутовика соответственно) при значении pH=11. По рисунку видно, что величина удельной объемной емкости трутовика настоящего (кривая 1) по абсолютной величине во всем диапазоне pH больше, чем для образца трутовика скошенного (кривая 2). Это может свидетельствовать о большем количестве кислородсодержащих функциональных групп полифенольного комплекса на поверхности исследованного образца трутовика настоящего по отношению к чаге. К этим группам могут относиться фенольные гидроксильные группы, которые по количеству могут различаться в полифенольном комплексе тела гриба в зависимости от физиологических особенностей формирования его базидиом.

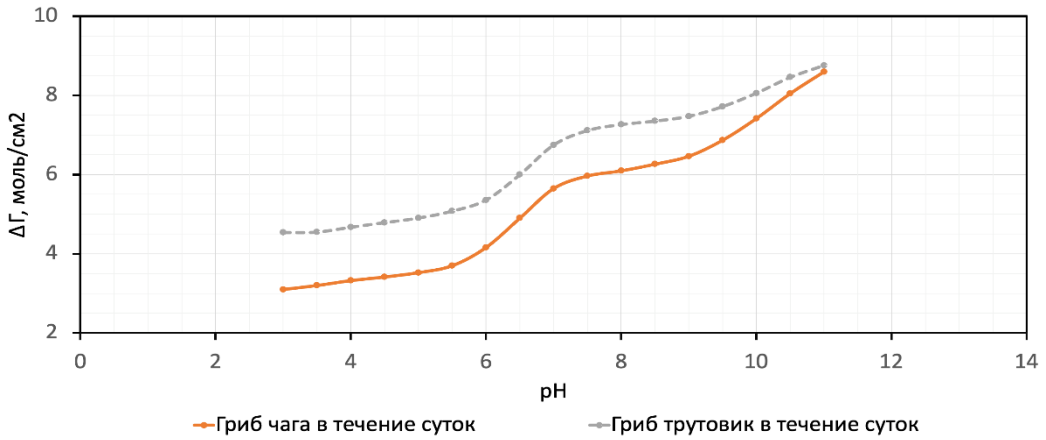


Рис. 1. Зависимость удельной обменной емкости ΔГ (OH^- и H^+) образцов трутового гриба в зависимости от pH системы

В результате было установлено, что трутовик настоящий обладает большей величиной обменной емкости во всем диапазоне исследуемых значений pH. Полученный результат исследования обменной емкости образцов трутовых грибов также коррелирует с литературными данными [5,6].

Список литературы

1. Горленко М. В.Жизнь растений. В 6-ти Т. Гл. ред. чл.-кор. АН СССР, проф. А. А. Федоров. – Т. 2. Грибы / Под. ред. проф. М. В. Горленко. – М.: «Просвещение», 1976. – 479 с.

2. Мюллер Э., Леффлер В. Микология: пер. с нем. – М.: Мир, 1995. – 343 с.

3. Казарцев И. А. Особенности разложения древесины грибами, вызывающие коррозию и делигнификацию / С.-Петербургская гос. лесотех. акад. им. С.М. Кирова, – СПб, 2010.

4. Эрикссон К. Е., Бланшетт Р. А., Андер П. Микробиологическая и ферментативная деградация древесины и компонентов древесины. Спрингер, Берлин, Германия, 1990.

5. Сысоева М. А., Кузнецова О. Ю., Гамаюрова В. С., Суханов П. П., Зиятдинова Г. К., Будников Г. К. Структурная организация и свойства полифенолов чаги / Вестник Казанского технологического университета. – №1. – 2004. – С. 244–250.

6. Носов А. И. Состав и физико-химические свойства экстрактов трутовых грибов. Казань: Казанский нац. исслед. техн. ун-т., 2013. – 174 С.

УДК 620.92

ЛИГНИН – ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ АЛЬТЕРНАТИВА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Мацухов А. А.[1], Кейзер П. М.[2], Цыпкина И. М.[3]
[1,2]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
[3] Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт синтетического каучука»
e-mail: amu4101@yandex.ru

LIGNIN IS AN ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ALTERNATIVE TO CARBON BLACK IN THE RUBBER INDUSTRY

Matsukhov A. A.[1], Keizer P. M.[2], Tsypkina I. M.[3]
[1,2]Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering
[2]Federal State Unitary Enterprise «Research Institute of Synthetic Rubber»

В статье рассмотрена возможность частичной замены технического углерода сульфитным лигнином в резиновых смесях на основе каучука СКИ-5. Проведена оценка влияния содержания лигнина на упруго-прочностные и термостабильные свойства резины на основе СКИ-5. Анализ полученных результатов показал, что введение биополимера позволяет получить более экологичные резины с повышенной термомеханической стабильностью.

Ключевые слова: сульфитный лигнин, упруго-прочностные свойства

Технический углерод, применяемый в производстве резинотехнических изделий – основной источник опасности как для окружающей среды, так и для людей, задействованных в производстве, ввиду высокой степени канцерогенности. В настоящее время перед производителями стоит серьезный вопрос о повышение экологичности технологического процесса. Применению биополимеров в качестве наполнителя посвящено много научных работ [1]. Лигнин, образующийся в виде побочного продукта при варке целлюлозы, является вторым по запасам после целлюлозы биополимером. Выбор лигнина в качестве альтернативного наполнителя был обусловлен не только экологическим аспектом, но и экономическим, т. к. стоимость биополимера в разы ниже стоимости технического углерода [2].

Целью данной статьи является изучение влияния содержания сульфитного лигнина на физико-механические свойства резиновых смесей на основе каучука СКИ-5.

Таблица 1. Содержание ингредиентов в резиновых смесях

№ смеси / Наименование ингредиента	Содержание мас.ч.			
	контрольная	с добавлением лигнина		
	1	2	3	4
Каучук СКИ-5	100	100	100	100
Сера	2	2	2	2
Сульфенамид Ц	0.8	0.8	0.8	0.8
Стеариновая кислота	2	2	2	2
Оксид цинка	5	5	5	5
Технический углерод марки N-330	50	45	40	35
Сульфитный лигнин	-	5	10	15

Для проведения исследования использовали синтетический цис-изопреновый каучук СКИ-5 и сульфитный лигнин, полученный на Выборгской Лесопромышленной Корпорации. Для сравнения и выявления изменений исследуемой резиновой смеси, приготовили контрольную смесь по классической рецептуре без добавления бионаполнителя (табл. 1).

Резиновые смеси изготавливали на вальцах с паровым обогревом валков при температуре 75 ± 5℃ при зазоре между валками 1–1.5 мм. Сульфитный лигнин вводили в каучуковую матрицу на 4-й минуте смешивания. Сложностей при смешении не наблюдалось, лигнин полностью вошел в матрицу каучука. После полного введения всех ингредиентов выпустили пласты смесей толщиной 2 ± 0.2 мм каждая. Из резиновых смесей отобрали пробы для проведения испытаний на предмет вулканизационных характеристик, после заготовили пластины толщиной 2 мм и 1 мм, шайбу диаметром 50 мм и толщиной 6 мм. Вулканизацию образцов провели в паровом прессе при температуре 143℃, продолжительностью 30 мин при давлении на площадь ячейки 3,5 МПа. Оценку упруго-прочностных свойств провели согласно ГОСТ на приборе РМИ-60 при скорости движения зажимов 500 мм/мин [3].

Исследования вулканизационных характеристик (табл. 2) провели на безроторном реометре марки MDR 2000 фирмы Alpha Technologies по соответствующему ГОСТу, вулканизацию провели при 160℃ в течение 30 минут [4]. Анализ полученных данных продемонстрировал незначительное изменение оптимального времени вулканизации (t90) и существенное снижение минимального крутящего момента M_L, характеризующего жесткость смеси, одновременно с увеличением содержания лигнина происходит значительное снижение величины максимального крутящего момента M_H.

Эти данные хорошо сочетаются с результатами физико-механических испытаний (табл. 3). С увеличением дозы лигнина до 15 мас.ч. наблюдается снижение упруго-прочностных свойств. Однако абсолютное значение условной прочности при растяжении остается достаточно высоким – на уровне 19 МПа. Замена активного технического углерода на сульфитный лигнин приводит к снижению твердости и повышению эластичности по отскоку.

Таблица 2. Вулканизационные характеристики резиновых смесей

Показатель	№ образцов			
	1	2	3	4
t90, мин.	6.14	6.11	5.85	6.20
M_L, dN·m	2.30	1.82	1.23	1.07
M_H, dN·m	15.66	13.98	11.44	9.01

Таблица 3. Физико-механические свойства вулканизатов на основе каучука СКИ-5

Показатели		Номер образца			
		1	2	3	4
Напряжение при 100% растяжении, МПа		2.7	2.6	2.1	1.8
Напряжение при 300% растяжении, МПа		15.2	14.0	11.3	9.3
Условная прочность при растяжении, МПа		24.0	22.0	19.0	19.3
Относительное удлинение при разрыве, 100%		445	465	460	515
Остаточное удлинение после разрыва,%		26	25	23	28
Твердость		65	62	61	58
Эластичность по отскоку,%	при 23℃	38	40	41	43
	при 100℃	54	52	55	58
Сопротивление раздиру, кН/м		79	77	63	39

Образцы так же подвергли испытанию после термического старения при температуре 100℃ и 120℃ в течение 72 ч. (табл. 4).

Введение сульфитного лигнина до 10 мас.ч. приводит к повышению условной прочности при температуре 100℃ с 8.4 до 11.0 МПа. При более высокой температуре 120℃ контрольный образец разрушился. Образцы с бинарным наполнителем выдержал испытание. Это связано,

по-видимому, с особенностями строения лигнина, которые оказывают термостабилизирующее воздействие.

Таблица 4. Физико-механические свойства вулканизатов на основе каучука СКИ-5 после термического старения

№ образца	1		2		3		4	
Температура воздействия	100℃	120℃	100℃	120℃	100℃	120℃	100℃	120℃
Условная прочность при растяжении, МПа	8,4	-	10,8	2,7	11,4	2,3	11,0	1,9
Относительное удлинение при разрыве, 100%	270	-	405	60	290	80	320	75

Сульфитный лигнин в количестве до 15 мас. ч. хорошо распределяется в эластомерной матрице. Смеси характеризуются хорошими технологическими свойствами.

Введение сульфитного лигнина в резиновую смесь на основе каучука СКИ-5 в размере до 15 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука оказывает влияние на вулканизационные характеристики резиновой смеси, снижая величину крутящих моментов M_L и M_H.

Физико-механические свойства сохраняются на достаточно высоком уровне. Следует отметить более высокие прочностные характеристики рези, содержащих бионаполнитель при воздействии высоких температур от 100℃ до 120℃.

Условная прочность при растяжении, а также сопротивление раздиру практически не изменяется при добавлении в смесь до 5 мас. ч. бионаполнителя.

Таким образом, полученные результаты позволяют определить оптимальное содержание лигнина 5–10 мас.ч. на 100 мас. ч. каучука. Появляется возможность на 10-20% заменить бионаполнителем канцерогенный технический углерод, что приведет к положительному воздействию на экологичность производства резинотехнических изделий.

Список литературы

1. Гирфанова, Э. Н. Изучение эффективности действия олигомерных добавок полифункционального назначения, полученных на основе простого полиэфира / Э. Н. Гирфанова, С. Е. Митрофанова, Е. Н. Черезова //Журнал прикладной химии. – 2007.– Т.80. – Вып. 8.– С.1361–1364.

2. Арбузов, В. В. Композиционные материалы из лигнинных веществ / В. В. Арбузов. – М.: Экология, 1991. – 208 с.

3. ГОСТ 270-75 Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. – 2008. – 10 с.

4. ГОСТ Р 54547-2011 Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров. – 2018. – 16 с.

УДК 544.7

АДСОРБЦИЯ АРГИНИНА НА НАНОЧАСТИЦАХ: РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ

Мелехов Д. Л., Годымчук А. Ю.
Томский политехнический университет
e-mail: den.melexov.98@inbox.ru, godymchuk@tpu.ru

ARGININE ADSORPTION ON NANOPARTICLES: APPROACH ELABORATION

Melehov D. L., Godymchuk A. Yu.
Tomsk Polytechnic University

Изучение адсорбции аминокислот является важной задачей для понимания взаимодействия наночастиц и компонентов биосреды. В работе показано влияние времени центрифугирования, концентрации наночастиц и аминокислоты на эффективность адсорбции аргинина поверхностью наночастиц ZnO с размером 25…40 нм. Также показано, как условия спектрофотометрического анализа (время выдерживания окрашенного комплекса, длина волны, калибровочный диапазон) влияют на оптическую плотность, и, следовательно, на концентрацию определяемого компонента (аргинин).

Ключевые слова: наночастицы ZnO, спектрофотометрия, центрифугирование, адсорбция, аргинин, реакция Сакагучи

Наночастицы ZnO перспективны для применения в качестве добавок в антимикробные золи и мази [1], лаки и краски [2] и электронных устройств [3]. Растущие объемы производства приводят к высокому риску выделения наночастиц в окружающую среду и к экологическим проблемам, потому что они способны подавлять жизнедеятельность клеток [4], растений [5] и животных [6]. При этом в окружающей среде наночастицы неизбежно взаимодействуют с аминокислотами, как в свободном виде, так и в виде основных компонентов белков [7]. Поэтому понимание того, как наночастицы взаимодействуют с аминокислотами, является крайне важной задачей ученых.

Адсорбция аминокислот на поверхности наночастиц зависит от размера [8], концентрации и состава [9] наночастиц, а также от природы аминокислот (концентрация, кислотность, функциональность групп [10]) и от условий окружающей среды (pH [9], особенности пробоподготовки и др.). Однако имеющихся данных недостаточно для разработки доступных и воспроизводимых методик исследования коллоидных свойств наночастиц в растворах аминокислот, что ограничивает прогнозирование адсорбционных свойств наночастиц в растворах аминокислот.

Целью работы являлась разработка методики исследования адсорбционных свойств наночастиц в растворе аминокислоты.

В работе использовали промышленные наночастицы ZnO со средним размером 40 (ZnO-40, NanoAmor Inc., США) и 25 нм (ZnO-25, Plasmochem, Германия). В качестве аминокислоты применялся аргинин (Arg, $C_6H_{14}N_4O_2$, CAS 74-79-3, Sigma Aldrich) – двухосновная аминокислота, имеющая гуанидиновую и аминогруппу.

Эксперимент включал выдерживание наночастиц в водном растворе аргинина при постоянном перемешивании в ультразвуковой ванне ODA-LQ40 (ОДА Сервис, Россия, 120 Вт), разделение суспензий на центрифуге (Centrifuge 5702, Eppendorf, 15 мл, 4400 об/мин) и определение концентрации аргинина с помощью спектрофотометрии (PD-303, Apel, Япония). Полученные результаты использовали для построения калибровочного графика и расчета эффективности адсорбции (Ads,%).

Для определения концентрации аргинина в 0,025...0,25 г/л растворах измеряли оптическую плотность D ярко-оранжевого нафтиларгинина, полученного по реакции Сакагучи [11] в щелочной среде с применением α-нафтола и гипохлорита натрия. К 3 мл раствора аргинина добавляли 3 мл 10% раствора NaOH, 100 мкл 50% спиртового раствора α-нафтола (ГОСТ 6-09-5417-89) и 100 мкм 5% NaClO. Наибольшие значения D зафиксированы при 400…440 нм.

Для поиска калибровочной зависимости величину D определяли для растворов с содержанием аргинина 0,005…2,5 г/л. Видно, что линейная зависимость (R^2= 0,9554) установлена для диапазона [Arg] = 0,001…0,1 г/л (рис. 1).

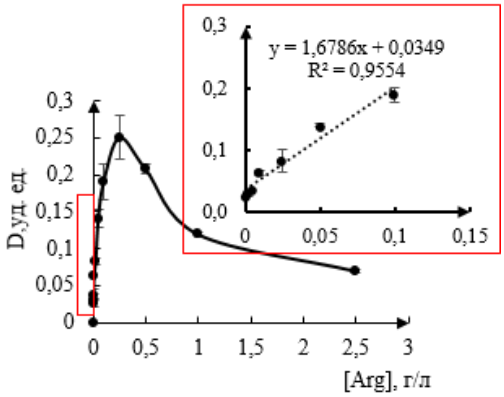


Рис. 1. Калибровочный график изменения оптической плотности D (440 нм)

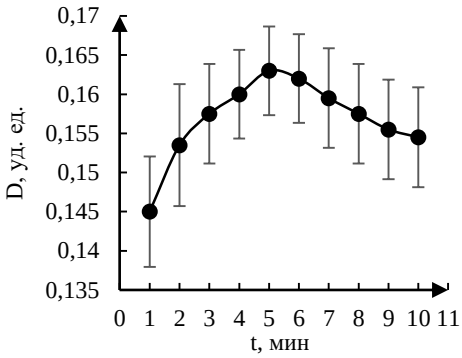


Рис. 2. Влияние времени выдерживания на D (440 нм, [Arg] = 1 г/л)

Также в работе показано, что интенсивность окраски комплекса, а, следовательно, концентрация аргинина зависит от продолжительности выдерживания раствора (после добавления NaClO и перемешивания): в первые 5 мин D повышается (рис. 2). В данном случае рекомендуется отладить методику так, чтобы оптимальное время снятия данных на спектрофотометре было 5-6 мин после начала реакции.

Продемонстрировано, что плотность окрашенных комплексов, полученных в центрифугатах после добавления целлюлозной мембраны (3 кДа, Ultracel-3, UFC800396, Amicon), изменяется в пределах ошибки (рис. 3). Очевидно, что при выбранных условиях наличие мембраны в пробирке влияет на результат (рис. 3).

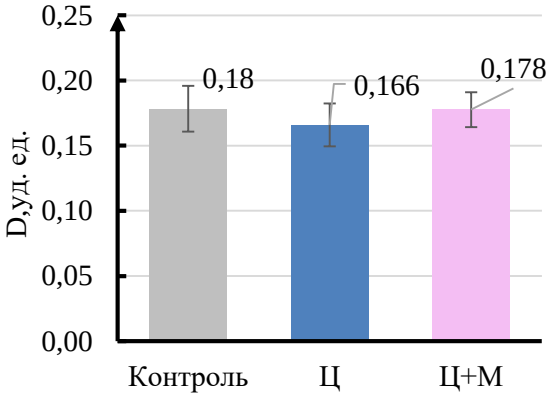


Рис. 3. Влияние мембраны на D ([ZnO-40] = 1,25 г/л, [Arg] = 0,05 г/л; 15 мин выдерживание, 15 мин разделение, трехкратный эксперимент, Ц – центрифугирование, М – мембрана

На примере наночастиц ZnO-25 показано, что адсорбция зависит от концентрации частиц и времени разделения суспензии. Исходя из полученных данных, при концентрации частиц < 0,5 г/л адсорбция аргинина не протекала (Ads≤0%) (рис. 4).

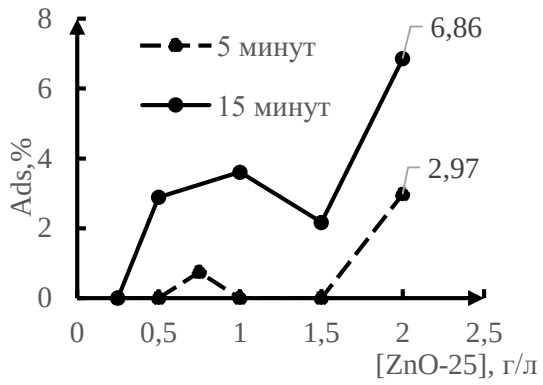


Рис. 4. Влияние концентрации наночастиц на Ads ([Arg] = 0,1 г/л; pH=4, выдерживание 5 и 15 мин, время разделения – 15 мин, однократный эксперимент)

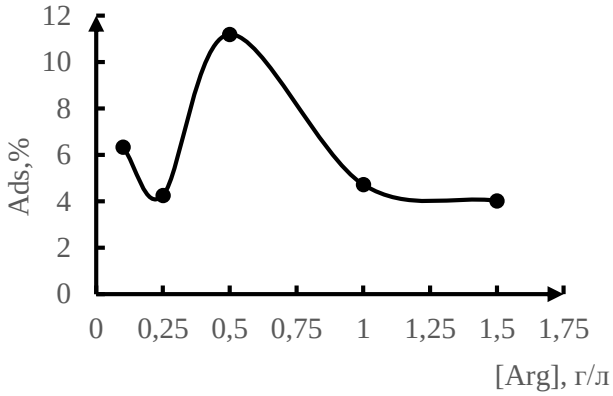


Рис. 5. Влияние концентрации аргинина на Ads ([ZnO-25] = 2 г/л; pH=4, выдерживание 15 мин, время разделения 15 мин, однократный эксперимент)

На первый взгляд, можно предположить, что наночастиц было недостаточно для адсорбции. Но с учетом большой удельной поверхности исследуемых образцов, скорее всего, полученный результат связан с тем, что при низкой концентрации наночастиц в суспензии труднее проходило центрифугирование, в результате чего часть частиц остались в растворе и мешали определению D комплекса для расчета концентрации аргинина. Также видно, что для протекания адсорбции нужно время: например, при концентрации частиц 2 г/л величина Ads составила 2,97 и 6,86%, соответственно, через 5 и 15 минут выдерживания суспензий (рис. 4).

Изменение концентрации аргинина может оказывать большое влияние на адсорбцию (рис. 5). Но независимо от концентрации аргинина адсорбируется на поверхности ZnO-25 не более 5-6% при выбранных условиях.

Таким образом, с учетом проведенных экспериментов, можно порекомендовать следующие условия для реализации методики исследования адсорбции аргинина на поверхности наночастиц ZnO: аналитическая длина волны – 440 нм, время снятия данных после проведения реакции Сакагучи – 5..6 мин, концентрация наночастиц – 2 г/л, концентрация аргинина – 0,1 г/л.

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

Список литературы

1. Непомнящая К. В., Хлопецкая О. Г., Мазитова Г. Т., Киенская К. И. Зависимость антимикробного действия наночастиц оксида цинка от их формы // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 4. – С.31-33.

2. Joseph R. X. Application of EIS and SECM studies for investigation of anticorrosion properties of epoxy coatings containing zinc oxide nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2017. – Vol.26. – P.3245-3253.

3. Родный П. А., Ходюк И. В. Оптические и люминесцентные свойства оксида цинка // Казанский медицинский журнал. – 2011. – Т.111. – №5. – С.814-824.

4. Косян Д. Б., Яушева Е. В., Русакова Е. А., Сипайлова О. Ю. Оценка токсичности наночастиц SiO_2, Zn и ZnO при действии УФ-света // Ульяновский медико-биологический журнал. – 2018. – № 4. – С.99-106.

5. Zhiyuan L. Interaction of different-sized ZnO nanoparticles with maize *(Zea mays*): Accumulation, biotransformation and phytotoxicity // Science of The Total Environment. – 2021. – Vol.796. – P.148927.

6. Chuanfeng T., Jianbo J., Zhiping W., Bing Y. Oral co-exposures to zinc oxide nanoparticles and $CdCl_2$ induced maternal-fetal pollutant transfer and embryotoxicity by damaging placental barriers // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2020. – Vol.189. – P.109956.

7. Vranova V., Rejsek K., Skene K.R., Formanek P. Non-protein amino acids: plant, soil and ecosystem interactions // Plant Soil. – 2011. – Vol.342. – P.31-48.

8. Kim K.-M., Kim T.-H., Kim H.-Mi, Kim H.-J., Gwak G.-H., Paek S.-M., Oh J.-M. Colloidal behaviors of ZnO nanoparticles in various aqueous media // Toxicology and Environmental Health Science. – 2012. – Vol.4(2). – P.121-131.

9. Godymchuka A., Papina I., Karepina E., Kuznetsov D. Behavior of ZnO nanoparticles in glycine solution: pH and size effect on aggregation and adsorption // Colloid and interface science communications. – 2020. – Vol. 39. – P.100318.

10. Ustunol I. B., Gonzalez-Pech N. I., Grassian V. H. pH-dependent adsorption of α-amino acids, lysine, glutamic acid, serine and glycine, on TiO_2 nanoparticle surfaces // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – Vol. 554. – P.362-337.

11. Краснопольский Ю. М., Звягинцева О. В. Фармацевтическая биотехнология: аспекты фармацевтической химии. – Харьков: НТУ ХПИ, 2018. – 248 с.

УДК 544.722.7

ПОЛУЧЕНИЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИМЕРНЫХ ПАВ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И МОНОЭТАНОЛАМИНА

Молчановский М. В., Демьянцева Е. Ю., Смит Р. А.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: michaimolch@gmail.com

SYNTHESIS AND SURFACE PROPERTIES OF GEMINI SURFACTANTS BASED ON FATTY ACIDS AND MONOETHANOLAMINE

Molchanovsky M. V., Demyantseva E. Y., Smith R. A.
St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design Higher School of Technology and Energy

Димерные ПАВ находят широкое применение в практических целях. В настоящей работе предпринята успешная попытка синтеза двух новых димерных ПАВ на основе моноэтаноламина и жирных кислот (стеариновой и олеиновой). Исследованные поверхностно-активные свойства полученных соединений показали преимущество их возможного использования перед индивидуальными компонентами и их водными композициями.

Ключевые слова: димерные ПАВ, моноэтаноламин, стеариновая кислота, олеиновая кислота, поверхностная активность

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяются как в промышленности, так и в быту: они являются основой для синтетических моющих средств, используются в качестве добавок в строительных материалах, ингибиторов коррозии и т. д. Ассортимент ПАВ расширяется в связи с открытием новых димерных (или гемини) ПАВ, в состав которых входят две гидрофильные группы, соединенные мостиком. В различных отечественных и зарубежных исследовательских работах упоминаются композиции, составленные с заменой традиционных соединений на димерные ПАВ. Они обладают хорошими поверхностными свойствами (более низкие значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и высокой поверхностной активностью (ПА)) по сравнению с их мономерными аналогами. Значения ККМ димерных ПАВ уменьшаются с увеличением длины алкильной цепи [1]. Высокие

значения поверхностной активности и уникальная структура димерных ПАВ придают композициям на их основе различные свойства, такие как антикоррозионные, антибактериальную и противогрибковую активность, способность обратимо образовывать различные структуры в ответ на условия окружающей среды. Эти свойства могут быть адаптированы путем выбора оптимальной структуры димерных ПАВ с точки зрения природы и длины его алкильных заместителей, спейсера и головной группы [2].

Несмотря на перспективность использования данных веществ, их коллоидные свойства, такие как поверхностное натяжение, адсорбция, поверхностная активность и способность образовывать устойчивые эмульсии, являются малоизученными. Производители различных товаров отдают свое предпочтение традиционным ПАВ с известными свойствами, которые проще приобрести на рынке реактивов или синтезировать. Целью данной работы является получение и изучение поверхностных свойств димерных ПАВ на основе моноэтаноламина и различных предельных и непредельных жирных кислот, в качестве которых были выбраны стеариновая и олеиновая кислоты.

Как известно, жирные кислоты и амиды, обладая низкой реакционной способностью, являются важными компонентами различных композиций для смазочных материалов, красителей, ингибиторов коррозии, пеногасителей, моющих средств и стабилизаторов эмульсий [3].

Получение новых соединений проводили путем синтеза жирной кислоты (стеариновой или олеиновой) и моноэтаноламина в соотношении 2:1 в среде ацетона при комнатной температуре (22°С) в течение 25 минут при интенсивном перемешивании до образования гомогенной системы. ПАВ получали путем отгонки растворителя в течение 2-х часов при температуре кипения ацетона (56°С).

Продукт из стеариновой кислоты и моноэтаноламина (ПАВ1) имеет пастообразный вид. Вещество, полученное из олеиновой кислоты и моноэтаноламина, (ПАВ2) представляет собой жидкость желтого цвета.

Изучение коллоидно-химических свойств проводили тензиометрическим методом отрыва кольца (дю Нуи). Для измерения поверхностного натяжения методом последовательного разбавления были приготовлены растворы различных концентраций. По результатам исследований построены концентрационные зависимости поверхностного натяжения (рис. 1) и адсорбции (рис. 2).

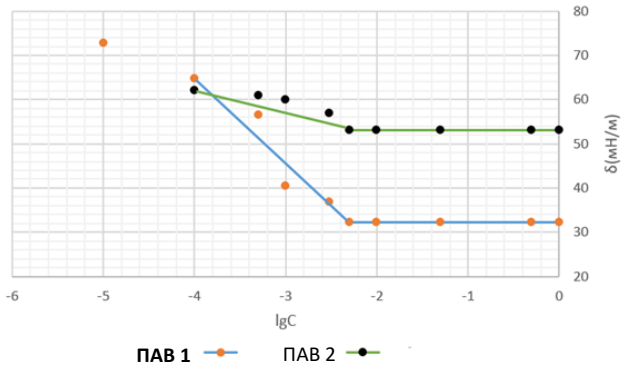


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжениям (δ, мН/м) от концентрации ПАВ

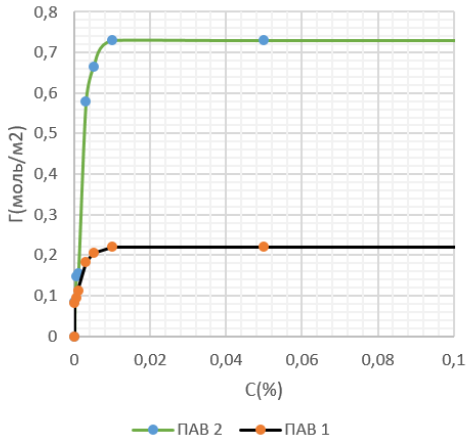


Рис. 2. Зависимость адсорбции (Г, моль/м^2) от концентрации ПАВ

На основании зависимостей, представленных на рис. 1, были определены значения критических концентраций мицеллообразования (ККМ, %) и рассчитаны величины поверхностной активности (ПА, мДж·м/кг) согласно формуле

$$G = \lim_{C \to 0}\left(\frac{-\delta\sigma}{\delta C}\right),$$

где $\delta\sigma$ – депрессия поверхностного натяжения;

δC – изменение концентрации.

Проведенный сравнительный анализ полученных продуктов с исходными веществами и их водными композициями при заданных для синтеза соотношениях показал, что димерные ПАВ проявляют лучшие поверхностные свойства (табл. 1).

Поверхностная активность ПАВ1, полученного из стеариновой кислоты и моноэтаноламина, имеет значение в 3 раза большее по сравнению с композицией, составленной из исходных веществ. Полученное вещество имеет более низкое значение ККМ, чем смесь исходных веществ. АВ2 обладает большим значением поверхностной активности, чем композиция. Веществу соответствует более низкое значение ККМ по сравнению со смесью исходных веществ.

Таблица 1. Свойства полученных продуктов, исходных соединений и композиций

	Стеариновая кислота	Олеиновая кислота	Моноэтаноламин	Композиция	ПАВ 1	ПАВ 2
ККМ,%	0,030	0,070	0,070	0,010	0,005	0,005
ПА, мДж·м/кг	75,8	85,7	67,9	256,8	815,0	395,0

Димерные ПАВ, полученные при невысоких температурах, без давления и присутствия катализаторов, обладают высокой поверхностной активностью и низкими значениями ККМ, поэтому могут в дальнейшем применяться для создания различных продуктов, применение которых подразумевает влияние на коллоидные свойства системы.

Список литературы

1. Manorama Panda1 &Mohammad Kamil. Interaction of oxy-diester-linked cationic gemini surfactants with nonionic amphiphiles in aqueous medium // Colloid Polym Sci, 2017. – Vol. 7. – №4. – P. 126–34.

2. Azin Rashidy Ahmady, Pakshid Hosseinzadeh, Atefeh Solouk. Cationic gemini surfactant properties, its potential as a promising bioapplication candidate, and strategies for improving its biocompatibility // Advances in Colloid and Interface Science, 2022. – Vol. 299. – P. 102–581.

3. Gawali, Ishwar T.; Usmani. Novel Non-ionic Gemini Surfactants from Fatty Acid and Diethanolamine: Synthesis, Surface-Active Properties and Anticorrosion Study // Chemistry Africa, 2019. – Vol. 35. – P. 75–88.

УДК 676.017.42:539

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА БУМАГООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ИХ МНОГОКРАТНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ

Мохначев С. С., Кейзер П. М., Быстрова А. А.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail:Sergey.mohnchev@mail.ru

THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE PAPER-FORMING PROPERTIES OF CELLULOSE FIBERS DURING THEIR REPEATED USE

Mokhnachey C. C., Keyzer P. M., Bystrova A. A.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering

Исследовано влияние термической и механической обработки растительных волокон на механические свойства картона: сопротивление продавливанию, сопротивление разрушающему усилию, сопротивление излому. Исследованы причины снижения бумагообразующих свойств целлюлозных волокон.

Ключевые слова: ороговение, целлюлозное волокно, бумагообразующие свойства, цикличность

В настоящее время в связи с повышенным спросом на тароупаковочные материалы потребление макулатурных тарных картонов, составляющих более 70% совокупного потребления сырья для изготовления упаковки, приблизилось к отметке 3 миллиона тонн. Это влечёт за собой повышение требований к качеству готовой продукции. При этом у предприятий, занимающимися переработкой вторичного сырья, возникает проблема снижения прочностных характеристик волокна, ранее использованных для изготовления бумаги и картона [1]. На это снижение влияет изменение бумагообразующих свойств целлюлозных волокон из-за воздействия различных факторов (например, температуры, роспуска, размола), а также процессы старения, ороговения и загрязнения во время использования [2].

Исследования в этой области дают возможность определить, как термическая и повторная переработка влияет на прочностные характеристики волокон, что позволит улучшить и оптимизировать производство картона и бумаги из вторичного сырья.

Целью данной статьи является изучение влияния термической и механической обработки растительных волокон на механические свойства картона.

В соответствии с этим были проведены лабораторные эксперименты по изучению влияния термической обработки на бумагообразующие свойства целлюлозных волокон (целлюлоза сульфатная небеленая хвойная) при их многократном использовании.

Исследовались влияния многократной термической и механической обработки волокна на следующие показатели: сопротивление излому (N), разрушающее усилие (Р) и сопротивление продавливанию (П).

Волокно подвергали роспуску и размолу до степени помола 35°ШР в ролле «Валлей». На следующем этапе были изготовлены образцы на листоотливном аппарате (масса 1 м^2 – 125 г). Далее образцы были подвергнуты термической обработке на аппарате «Горка» (для имитации влияния гофровалов образцы нагревают до 165°С).

Результаты экспериментов представлены в таблицах 1–3 и рисунках 1–3.

Таблица 1. Влияние цикличности и температуры на сопротивление излому

	1 цикл	2 цикл	3 цикл	4 цикл	5 цикл	6 цикл
N, ч.д.п	2921	887	1552	412	314	243
	4360	2552	1278	636	227	257
	1340	1286	1103	415	361	241
	797	1078	1306	564	269	179
	1542	1200	1542	602	330	497
	1054	1328	1300	630	366	274
	1119	1358	1142	862	435	265
	1436	1813	1667	763	153	378

Таблица 2. Влияние цикличности и температуры на разрушающее усилие

	1 цикл	2 цикл	3 цикл	4 цикл	5 цикл	6 цикл
P, Н	99,96933	169,6913	99,51533	62,17467	51,51633	68,08567
	99,33333	140,7443	117,9773	72,38467	66,51933	63,07733
	102,5610	133,0663	106,5690	56,67767	59,90267	57,28033
	110,6110	136,4773	90,33033	69,95533	56,19167	71,75000
	104,9273	157,8773	101,6043	59,47733	55,04267	70,47800
	91,68867	157,8187	109,8940	73,11633	54,46833	71,21933
	94,69133	137,3553	98,5500	58,49133	57,11333	74,80533
	102,5273	133,7940	103,6677	62,15533	52,15267	69,33033

Таблица 3. Влияние цикличности и температуры на сопротивление продавливанию

	1 цикл	2 цикл	3 цикл	4 цикл	5 цикл	6 цикл
П, кПа	381,7	666,4	385,3	195,3	206,2	243,2
	422,6	544,6	455,8	216,2	183	236,3
	509,8	467	396,1	240	183,2	184
	401	592,2	324,5	219,3	193,2	193,5
	369,9	620	436,5	221,1	163,7	224,1
	422,3	537,3	409,9	299,4	208,8	208,6
	442,9	613,7	341,7	238,7	185,6	210,7
	463,9	399,2	350,5	223,2	194,7	213,1

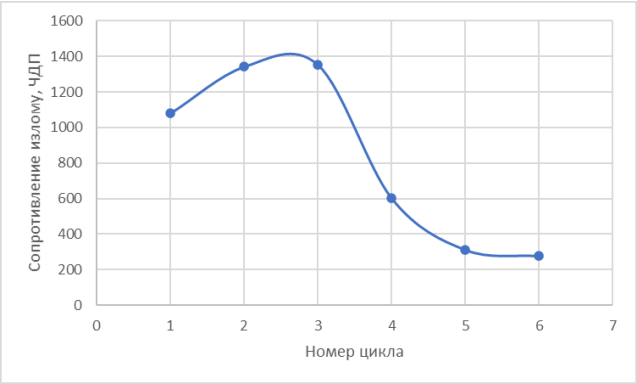


Рис. 1. Зависимость сопротивления излому от количества циклов переработки

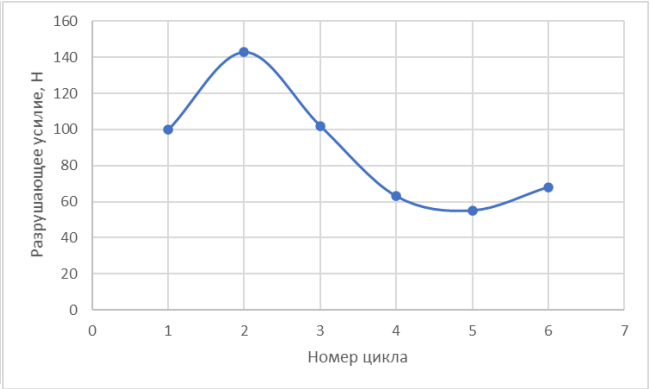


Рис. 2. Зависимость разрушающего усилия от количества циклов переработки

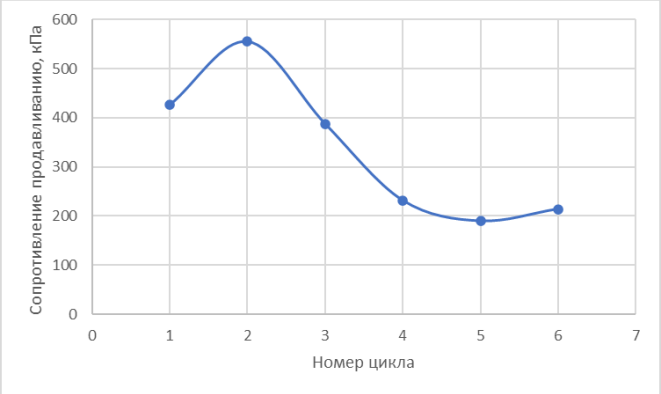


Рис. 3. Зависимость сопротивления продавливанию от количества циклов переработки

Исследования показали следующие тенденции влияния количества циклов переработки картона в условиях повышенной температуры (моделирование гофроагрегата) на свойства готовой продукции:

– снижаются показатели сопротивления излому, разрушающего усилия и сопротивления продавливанию картона;
– при первых двух циклах переработки данные показатели несколько повышаются;
– при последующих циклах показатели снижаются и стабилизируются.

Небольшое первоначальное повышение прочностных показателей возможно связано с тем, что степень ороговения волокон еще не достигает критического уровня.

Снижение прочностных показателей связано с явлением «необратимого ороговения», физический смысл которого заключается в снижение степени полимеризации и повышении кристалличности целлюлозного волокна в условиях повышенных температур. Снижаются степень набухания волокон, силы сцепления между ними, поверхность волокон приобретает более гидрофобные свойства.

Также снижение прочностных показателей связано с явлением термодеструкции полисахаридов в условиях повышенных температур. Поскольку происходит расщепление цепей целлюлозы с образованием щелочерастворимых продуктов и понижением степени полимеризации [3].

Полисахариды древесины и её производные, такие как альфа-целлюлоза, гемицеллюлозы, холоцеллюлоза, при нагревании не разрушаются до температуры 100°С, но при последующем повышении температуры начинают разрушаться со всё возрастающей скоростью, при этом гемицеллюлоза более чувствительна к температурной обработке, нежели целлюлоза. Вследствие присутствия воды в древесине, при температурах до 180...200°С, преимущественно протекают реакции частичного деацетиллирования гемицеллюлоз (гидролиза сложноэфирных группировок) и, как следствие, реакция получения уксусной кислоты – реакция гидролитической деструкции полисахаридов. При повышении температуры выше 200°С начинают идти реакции термической деструкции с гомолитическим разрывом гликозидных связей и С-С-связей в звеньях моносахаридов с образованием промежуточных свободных радикалов.

Явления роспуска и размола также ухудшают прочностные характеристики. Эти процессы сопровождаются разрушением волокнистой структуры, приводящим к увеличению количества обрывков, мелких волокон и увеличению наружных повреждений волокна. В свете данных явлений наблюдается ухудшение фракционного состава целлюлозных волокон – уменьшение длинноволокнистой фракции и увеличение коротковолокнистой фракции.

Исследования показали, что при термической обработке целлюлозных волокон при многократном использовании их прочностные свойства заметно ухудшаются. Это происходит вследствие накопления механических повреждений волокон и их ороговения. Также это связано с явлением термодеструкции полисахаридов в условиях повышенных температур, изучение которого будет продолжено в дальнейших исследованиях.

Список литературы

1. Смолин, А. С. Бумагообразующие свойства растительных волокон при их неоднократном использовании [Текст] / А. С. Смолин, А. В. Кулешов, Е. С. Николаев // Целлюлоза. Бумага. Картон – 2006. — Пилотный научный выпуск. – С. 27 – 31.

2. Фляте, Д. М. Свойства бумаги / Д. М. Фляте. – Изд.4-е. — СПб: НПО «Мир и семья-95», 1999. – 384 с. – Текст: непосредственный.

3. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров [Текст]: учеб. для вузов / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. — СПб.: СПбЛТА. 1999. – 628 с.

УДК 691.178

КСАНТАНОВАЯ КАМЕДЬ – МАТЕРИАЛ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ГРУНТА ПРИ ТЕХНИЧЕСКОЙ МЕЛИОРАЦИИ

Мошков А. И., Осовская И. И.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: moshkov.ai@yandex.ru

XANTHAN GUM AS A MATERIAL FOR SOIL STABILIZATION DURING TECHNICAL RECLAMATION

MoshkovA. I., OsovskayaI. I.
St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design Graduate School of Technology and Energy

Рассматривается применение ксантановой камеди для стабилизации почв при технической мелиорации, направленной на уплотнение и фиксацию грунта. Изучается влияние различных концентраций ксантановой камеди на прочность цементного связующего. Результаты сравнивается с композицией, в составе которой присутствует гуаровая камедь.

Ключевые слова: стабилизация почвы, ксантановая камедь, гуаровая камедь цементные вяжущие, прочность на сжатие

В условиях разнообразных типов грунтов России и больших территорий, тема стабилизации и упрочнения грунтов играет важную роль. Одним из самых распространённых механизмов стабилизации грунтов является использование различных связующих для получения необходимых показателей механических и реологических свойств. Для этой цели чаще всего применяется материалы на цементной основе. Однако эти материалы имеют ряд недостатков: необходимо использовать синетических добавки для получения нужных показателей; смеси имеют высокий уровень pH (более 9); малую прочность в начальный период связеобразования [1-2], часто эколгические проблемы. В связи с этим в настоящее время наблюдаются тенденция применения в качестве добавок полимеров природного происхождения. В качестве таких полимеров используются камеди в качестве загустителей, гелеобразователей и стабилизаторов. Особая потребность применения камеди в строительстве дорожной инфраструктуры проявляется в странах с сухим климатом [3]. Можно заметить: композиции смеси составляются, как правило, эмпирически. В известной нам литературе отсутствуют работы, направленные на исследование влияния различных факторов на совершенствие и оптимизацию состава смеси для упрочнения грунтов.

Целью данного исследования является изучение прочности на сжатие цементного материала с применением ксантановой и гуаровой камедей в различном соотношении к порошкообразному веществу.

Объектом исследования является порошкообразный материал, содержащий в 1 кг: цемента марки М-500 Д0 ЦЕМ I/42,5Н – 99%; формиата кальция – 0,5%; пластификатора С3 – 0,2%; ксантановую или гуаровую камедь в процентном соотношении– 0,3-0,6 %. Характеристика исследуемых образцов и содержание воды, необходимое для получения раствора, содержащего1 кг порошкообразной фракции (В/Т), представлено в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика исследуемых образцов.

Номер образца	Камедь	Содержание камедей, %	В/Т, кг
1	Без добавления	0	0,7
2	Ксантановая камедь	0,3	0,4
3	Ксантановая камедь	0,6	0,7
4	Ксантановая камедь	0,3	0,7
5	Гуаровая камедь	0,3	0,4
6	Гуаровая камедь*	0,3	0,7

* увеличение гуаровой камеди выше 0,3% не может быть использовано, так как вызывает повышенное пенообразование

Важным свойством для материалов с цементным связующим являются механический показатель, а именно, предел прочности при сжатии (МПа). Для его определения были приготовлены водные растворы по рецептуре, указанной в таблице, с использованием технической воды [4]. Приготовленную растворную смесь укладывают в разъемную форму для изготовления образцов, которые представляют призму размерами 160х40х40 мм с последующим уплотнением. Образцы выдерживаются при температуре (20±2) °С и влажности (95±5)% в течение 1, 3 и 7 суток [5].

Определение прочности на сжатие проводилось на гидравлическом испытательном прессе Е160-01N с програмным обеспечением. Предел прочности на сжатие при скорости нарастания нагрузки (2,0±0,5) МПа/с измеряется автоматически и записывается на панели прибора. За результаты испытания приняты среднеарифметическое значение четырех наибольших результатов с точностью ±0,1 МПа [5]. Результаты испытаний представлены на рис. 1, 2.

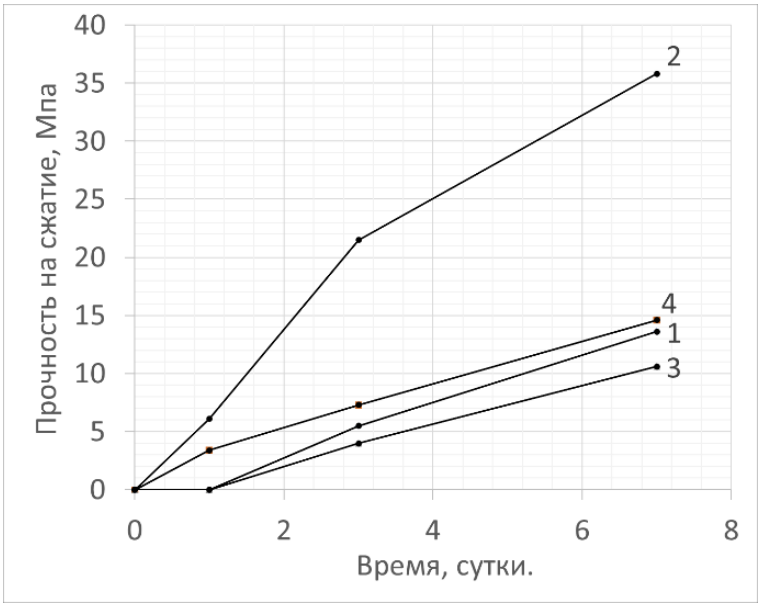


Рис. 1. Зависимость прочности на сжатие образцов от времени для ксантановой камеди:
1 – без добавления камеди - В/Т = 0,7; *2* – Ксантановая камедь, В/Т = 0,4; *3* – Ксантановая камедь в удвоенном процентном содержании, В/Т = 0,7; *4* – Ксантановая камедь, В/Т = 0,7

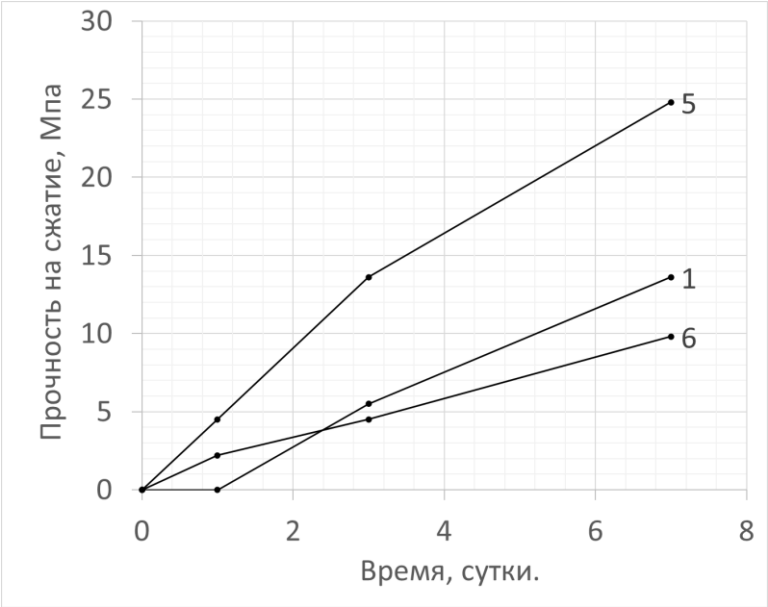


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие образцов от времени для гуаровой камеди: *1* – без добавления камеди, В/Т = 0,7; *5* – гуаровая камедь, В/Т = 0,4; *6* – гуаровая камедь, В/Т = 0,7

Как видно из рис. 1, 2, прочность увеличивается в течение всего времени испытаний. Из рис. 1 видны преимущества применения ксантановой камеди, которая способствует образованию пространственной сетки, связывающей частицы цементного материала, улучшая при этом прочностные свойства.

Прочность сжатия через семь суток при использовании ксантановой составляет 36 МПа, для гуаровой камеди – 25 Мпа (рис. 2). Увеличение содержания ксантановой камеди более 0,3% отрицательно влияет на свойства смеси, по-видимому, вследствие увеличения расстояния между частицами цементной составляющей. Следовательно, оптимальная концентрация ксантановой камеди не должна превышать 0,3% от массы смеси. Отсутствие в составе камедей приводит к пониженным результатам независимо от времени жизни цементной смеси.

В результате исследования цементной смеси при оптиальном содержании ксантиновой камеди прочность на сжатие материала на седьмые сутки составила 36 Мпа, при использовании гуаровой камеди – 25 Мпа. Следовательно, полученный материал, содержащий 0,3% ксантиновой камеди после дополнительных исследований можно рекомендвать для использования в технологии технической мелиорации для укрепления и стабилизации грунтов. Перспективы дальнейших исследований – изучение влияния ксантановой камеди на гидрофильные свойства и старение цементной смеси с привлечением методов электронной микроскопии и сорбции H_2O в различных агрегатных состояниях.

Список литературы

1. Irem Bozyigit, Akbar Javadib, Selim Altuna Strength properties of xanthan gum and guar gum treated kaolin at different water contents // Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering. – 2021. – №13. – P. 1160–1172.

2. Layal Bitar, Optimum Mixing Design of Xanthan and Gellan Treated Soils for Slope Stabilization for Weathered Shales and Glacial Tills in Nebraska. –Lincoln: University of Nebraska – Lincoln, 2020. – 107 p.

3. Sojeong Lee; Moonkyung Chung, Xanthan Gum Biopolymer as Soil-Stabilization Binder for Road Construction Using Local Soil in Sri Lanka // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2019. – №31.

4. ГОСТ 23732-2011 Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия (Переиздание). Утвержден и введен в действие Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии от 01.10.2012: дата введения 31.05.2012.

5. ГОСТ 30744-2001 Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка (с Поправкой, с Изменением N 1). Утвержден и введен в действие от 01.03.2002: дата введения 20.08.2001.

УДК 669.712.1.002.68, 669.712.1.051

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ КРАСНОГО ШЛАМА НА ПРОЧНОСТЬ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО ОКАТЫША

Мусинова П. В.[1], Лебедев А. Б.[2]
[1]*Санкт-Петербургский горный университет*
e-mail: musinovapv@gmail.com

THE EFFECT OF THE ADDITION OF RED MUD ON THE STRENGTH OF IRON ORE PELLETS

Musinova P. V.[1], Lebedev A. B.[2]
[1]*Saint Petersburg Mining University, student*
e-mail: musinovapv@gmail.com

Железорудный окатыш является основным сырьем для доменного процесса. Установлено, что прочность материала обеспечивается фазой феррита кальция, присутствующего в составе железнорудного окатыша с основностью 1,2 – 1,4. Предполагается использовать красный шлам (КШ) в качестве упрочняющей добавки. Природа упрочнения основана на стабилизации двухкальциевого силиката, присутствующего в структуре материала. Предлагается вводить 17,5%-ую добавку КШ с последующим спеканием при температуре 1400°С.

Ключевые слова: двухкальциевый силикат, минерализатор, железнорудный агломерат, красный шлам, феррит кальция, стабилизация

Одним из основных материалов для доменной плавки является железорудный окатыш. Однако, использование приводит к образованию нежелательной фракции – мелочи разрушившихся окатышей, которой является образующая пыль (мельче 0,5 мм). Она выносится из доменной печи, снижая производительность окатыша из-за механических потерь железа, а также снижает срок службы засыпного аппарата от абразивного износа.

Применительно к железорудным окатышам и наиболее эффективным минерализаторам можно отнести феррит кальция ($CaFe_2O_4$). Эта фаза присутствует в составе железорудных окатышей с основностью 1,2-1,4, которые производятся большинством фабрик страны [1; 2].

Феррит кальция в количестве до 25% не стабилизирует двухкальциевый силикат, но в количестве 10-15% резко ускоряют его синтез, снижая температуру начала взаимодействия.

Получение спеков на основе двухкальциевого силиката затруднительно, поскольку температура плавления чистого двухкальциевого силиката выше 2100ºС [3].

Представляется перспективным использование отхода производства глинозема из бокситов красных шламов (КШ) в качестве упрочняющей добавки. Природа основана на стабилизации двухкальциевого силиката, присутствующего в структуре окатыша с основностью выше 1, 2 [4].

Основная задача заключается в том, чтобы небольшое снижение содержания железа в окатыше компенсировать надежным и эффективным его упрочнением. Степень актуальности этой задачи достаточно велика, поскольку КШ и железорудное сырье отечественных и зарубежных месторождений имеют свою специфику и дают различные эффекты упрочнения.

Сложность заключается в том, что КШ, отправляемый в шламохранилище, имеет различное соотношение компонентов. Химический состав варьируется как в зависимости от места-производителя, так и от партии [5].

Новизна работы заключается в установлении границы стабильности β–двухкальциевого силиката и обосновании упрочняющей добавки КШ, что позволяет использовать шлам в качестве минерализатора для стабилизации спекаемого окатыша.

Работа проведена на примере системы C_2S-CF-КШ (УАЗ). Состав шихты при дозировке компонентов отличается тем, что с целью получения надежных результатов по стабилизации красным шламом β–двухкальциевого силиката (β-C_2S), его синтезировали с участием 15% однокальциевого силиката (CF). Спек, после охлаждения, активно рассыпался. Это явление, а также рентгенофазовый анализ, подтвердили полноту синтеза [6; 7].

Таблица 1. Результаты получения спека на примере системы C2S-CF-КШ (УАЗ)

№ опыта	Количество КШ,%	$\frac{T\ max}{T\ пс.ф.}$	tmax, мин	tстаб, мин	$\frac{m+2}{m-0{,}02}$
1	-	1300/-	3	30	-/100
2	-	1300/-	6	30	-/100
3	-	1300/-	9	30	-/100
4	5,0	1300/-	3	30	-/100
5	5,0	1300/-	6	30	-/100
6	5,0	1300/-	9	30	-/100
7	7,0	1300/-	3	30	-/100
8	7,0	1300/-	6	30	-/100
9	7,0	1300/-	9	30	-/100
10	15,0	1300/1300	3	30	-/100
11	15,0	1300/1300	6	30	-/100
12	15,0	1300/1300	9	10-12	-/100
13	17,5	1300/1300	3	10-12	-/83,1
14	17,5	1300/1300	6	10-12	-/85,0
15	17,5	1300/1300	9	10-12	-/84,2
16	20,0	1300/1285	3	стабильный	100/-

Для термообработки образца с была создана специальная лабораторная установка, включающая в себя: устройство регулирования температуры, оптическое устройство, состоящее из оптического пирометра для регистрации температуры, усиленного оптическим фотообъективом для наблюдения за процессом образования и развития жидкой фазы при формировании образца правильной сферической формы. Охлаждение образца регулировалось управлением снижения электрической нагрузки на печь.

Определение предела прочности стабильных спеков при раздавливании производилось опытным путем. Решающее качество – стабилизация или самопроизвольная рассыпаемость спека при охлаждении проявляются визуально. Полнота процесса рассыпания определялась ситовым анализом продукта распада.

В таблице 1 показана фактическая идентичность результатов в случае отсутствия стабилизации, частичной стабилизации и полной стабилизации спека по результатам проведенных испытаний.

При изучении стабилизации спеков в данной системе установлено, что стабилизация спека наступает при 17,5% добавке КШ. Стабилизация β–фазы C_2S установлена оптическим фазовым анализом.

Пересчет состава стабильного спека на состав офлюсованного окатыша позволяет сделать вывод о том, что для достижения стабильности β–двухкальциевого силиката в окатыше должно составлять не менее 1,5-2,0% КШ.

Результаты лабораторных исследований по стабилизации спекаемого окатыша путем введения минерализатора – красного шлама, могут быть практически применены на предприятии «Карельский окатыш» для снижения потерь при транспортировке и загрузке железорудного сырья.

Выводы:

1. В качестве примера изучено влияние минерализатора феррита кальция на стабилизацию спека системы C_2S-CF. Его добавка в количестве 10-15% ускоряют синтез двухкальциевого силиката.

2. Разработана методика и создана лабораторная установка для определения кинетики формирования прочности многофазового спека при температурах термообработки до 1300ºС.

3. Стабилизирующая способность КШ наблюдается при добавлении в материал не менее 1,5-2,0%, что позволяет использовать КШ в качестве минерализатора для стабилизации спекаемого окатыша.

Список литературы

1. Hamid S., Bae S., Lee W. Novel bimetallic catalyst supported by red mud for enhanced nitrate reduction //Chemical Engineering Journal, 2018. – Vol. 348. – P. 877-887.

2. Song Y., Hu J., Liu J., Evrendilek F., Buyukada M. Catalytic effects of CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3, and red mud on Pteris vittata combustion: Emission, kinetic and ash conversion patterns // Journal of Cleaner Production, 2020. – Vol. 252. – Catalytic effects of CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3, and red mud on Pteris vittata combustion. – P. 119646.

3. Feng Y., Yang C. Analysis on Physical and Mechanical Properties of Red Mud Materials and Stockpile Stability after Dilatation // Advances in Materials Science and Engineering, 2018. – Vol. 2018. P. e8784232.

4. Liu S., Li Z., Li Y., Cao W. Strength properties of Bayer red mud stabilized by lime-fly ash using orthogonal experiment //Construction and Building Materials, 2018. Vol. 166, P. 554-563.

5. Ганин Д. Р., Дружков В. Г., Панычев А. А., Шаповалов А. Н., Шевченко Е. А. Исследование влияния добавок серпентинитомагнезитов Халиловского месторождения на показатели агломерационного процесса в АО «Уральская Сталь» // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова, 2017. – Т. 15. – №1. С. 20–26.

6. Krivenko P., Petropavlovskyi O., Kovalchuk O., Lapovska S., Pasko A. Design of the composition of alkali activated portland cement using mineral additives of technogenic origin //Eastern-european journal of enterprise technologies, 2018.– Т. 4.–№ 6 (94). – С. 6–15.

7. Lobanov D. A., Sheshukov O. Yu., Mikheenkov M. A. Red mud recycling with the extraction of iron-bearing concentrate and cement clinker // Science. Business. Society, 2017. Vol. 2. – № 1. P. 13-14.

УДК 620.92

АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИФЛУОРЕНОВЫЕ ЩЕТКИ С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ. КОНФОРМАЦИЯ И САМООРГАНИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ

Непомнящая М. И. [1], Симонова М. А. [2], Зеленцов М. Д.[2], Лудов А. С.[1], Филиппов А. П. [2]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*
Высшая школа технологии и энергетики
[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
e-mail: marinepom@mail.ru

AMPHIPHILIC POLYFLUORENE-GRAFT-(POLYMETHACRYLIC ACID)BRUSHES: SYNTHESIS, CONFORMATION, AND SELF-ASSEMBLY IN SOLUTIONS

Nepomnyashchaya M. I. [1], Simonova M. A. [2], Zelentsov M.D. [1], Ludov A.S. [1], A. P. Filippov [2]

[1] *Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering*
[2]*Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia*

Исследованы процессы самоорганизации в растворах полифлуореновых полимерных щеток с боковыми цепями из полиметакриловой кислоты. Объекты получены путем радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) и активатора, генерируемого переносом электрона (AGET) ATRP трет-бутилметакрилата на полифлуореновом многофункциональном макроинициаторе с последующим протонолизом трет-бутильных групп боковых цепей.

Ключевые слова: молекулярные щетки, полифлуорен, мицеллобразование

Известно, что поведение амфифильных сополимеров в разбавленных растворах сильно зависит от термодинамического качества растворителя по отношению к компонентам [1-3]. Цель работы – исследование процессов самоорганизации в растворах привитых сополимеров с полифлуореновой (ПФ) основной и боковыми цепями поли-трет-бутилметакрилата (ПтбМА) -PB или полиметакриловой кислоты (ПМАК) -APB.

PB молекулярно растворялись в хлороформе, в котором были определены их молекулярно-массовые характеристики методом светорассеяния. Полученные ММ (M_w^{exp}) сопоставлены с вычисленными ММ (M_w^{cal}), которые можно ожидать, исходя из условий синтеза. Значения M_w^{cal}/M_w^{exp} близки к 1 для привитых сополимеров с относительно короткими боковыми цепями, с ожидаемой степенью полимеризации боковых цепей $N_{s.ch.}$ = 50. Следовательно, во время синтеза этих сополимеров боковые цепи полимеризуются от каждой функциональной группы, то есть плотность прививки боковых цепей z равна степени функционализации макроинициатора z^*. При удлинении боковых цепей наблюдается различие в значениях M_w^{cal} и M_w^{exp} тем большее, чем выше ММ боковых цепей (ожидаемая $N_{s.ch.}$ = 200). Соответственно, можно предположить, что с увеличением $N_{s.ch.}$ образуются либо щетки, боковые цепи которых короче, чем ожидалось, исходя из условий синтеза, либо привитые сополимеры с более низкой плотностью прививки ($z < z^*$). Важный структурный параметр молекулярных щеток – отношение $L_{s.ch.}/\Delta L$ длины боковой цепи $L_{s.ch.}$ к расстоянию ΔL между точками прививки. Значение $L_{s.ch.}/\Delta L$ характеризует стерические взаимодействия

боковой цепи: чем больше $L_{s.ch.}/\Delta L$, тем сильнее эти взаимодействия. Значения $L_{s.ch.}/\Delta L$ для исследуемых привитых сополимеров лежат в диапазоне от 8 до 18, то есть для всех образцов РВ боковые цепи достаточно длинные. Это определяет их сильные стерические взаимодействия и обеспечивает хорошее экранирование основной цепи от растворителя. Для растворов АРВ в этаноле распределение интенсивности I по гидродинамическим радиусам R_h рассеивающих объектов было унимодальным. Однако, значения R_h отличались от гидродинамического размера $R_{h\text{-}D}$ молекул РВ в хлороформе. При этом для каждого образца характеристическая вязкость АРВ в этаноле немного выше, чем [η] растворов РВ в хлороформе, что указывает на увеличение размера растворенных объектов в растворах АРВ в этаноле по сравнению с раствором РВ в хлороформе. Кроме того, при переходе от РВ к АРВ обнаружено увеличение ММ. Эти факты указывают на агрегатообразование в растворах АРВ в этаноле. Степень агрегации изменяется от 2 до 10, но при этом не зависит от длины боковых цепей. Выводы о форме агрегатов сделаны при анализе значений так называемого фактора формы, а именно отношения R_g/R_h радиуса инерции R_g к гидродинамическому радиусу R_h. Для исследованных образцов $R_g/R_h > 2$. Такие высокие R_g/R_h характерны для удлиненных частиц, таких как цилиндр или вытянутый эллипсоид вращения.

Удалось получить водные растворы АРВ. К сожалению, метод получения этих растворов не позволяет надежно определить концентрацию полимера. Однако, учитывая, что интенсивность светорассеяния водными растворами АРВ намного меньше, чем I растворов в этаноле, можно предположить резкое уменьшение концентрации полимера в воде по сравнению с таковой в этаноле. Значения радиусов R_h в воде не сильно отличается от R_h в этаноле. Соответственно, можно предположить, что растворы в воде также немолекулярны, и размеры агрегатов, близки к размерам в растворах в этаноле.

Выводы:

В хлороформе (молекулярно-дисперсных) растворах молекулы ПБ синтезированных привитых сополимеров имели компактные размеры.

Размер мицелл АРВ, определенный в этаноле, совпадает с размерами мицелл АРВ, инжектированных в воду. Этот факт подтверждает стабильность макромолекулярной структуры.

Установлено, что такие мицеллы могут включать гидрофобное модельное соединение (куркумин), образуя стабильные коллоидные растворы.

Список литературы

1. Cheng, G.; Böker, A.; Zhang, M.; Krausch, G.; Müller, A. H. E. Amphiphilic cylindrical core-shell brushes via a ‘grafting from’ process using ATRP. Macromolecules, 2001. – 34, 6883–6888 p.

2. Lu, X.; Wei, A.; Fan, Q.; Wang, L.; Chen, P.; Dong, X.; Huang, W. Macroporous foam of reduced graphene oxides prepared by lyophilization. Mater. Res. Bull. 2012. – 47, 4335–4339 p.

3. Zhou, L.; Geng, J.; Wang, G.; Liu, J.; Liu, B. A water-soluble conjugated polymer brush with multihydroxy dendritic side chains. Polym. Chem, 2013. – 4, 5243–5251 p.

УДК 532.135

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА ИЗМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАЗУТА

Никишин Д. В.[1], Пешнев Б. В.[1], Николаев А. И. [1], Воробьев С. И.[2], Соловьёв Н. А.[1]
[1] МИРЭА – Российский технологический университет
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
[2] Первый Московский государственный университет им. И. М. Сеченова
e-mail: nikishin@mirea.ru

INFLUENCE OF HYDRODYNAMIC CAVITATION TREATMENT ON THE CHANGE OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FUEL OIL

Nikishin D. V.[1], Peshnev B. V.[1], Nikolaev A. I. [1], Vorobyov S. I.[2], Solovyov N. A.[1]
[1] MIREA - Russian Technological University
Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies
[2] I.M. Sechenov First Moscow State University

Приводятся результаты исследования влияния гидродинамического кавитационного воздействия при градиенте давления 30 МПа и количестве циклов воздействия от 1 до 5 на физико-химические свойства нефтяного сырья. Показано снижение вязкости прямогонного мазута после его обработки в аппарате «Донор-2» с последующей релаксацией в течение 5 суток.

Ключевые слова: гидродинамическая кавитация, нефтепродукты, физико-химические свойства, релаксация

Увеличение объемов добычи высоковязкой тяжелой нефти является осязаемым вызовом нефтеперерабатывающей промышленности Российской Федерации. Следствием ухудшения физико-химических характеристик нефтяного сырья является снижение глубины переработки и увеличение энергозатрат на его транспортировку. Для решения подобных проблем всё чаще начинают применять нетрадиционные подходы [1-3], например, применение ультразвукового воздействия или воздействия магнитным полем, использование эффектов гидродинамической кавитации.

В связи с этим целью данной работы являлось изучение влияния условий гидродинамического кавитационного воздействия на физико-химические свойства нефтяного сырья.

В качестве сырья для исследования был взят прямогонный мазут, кинематическая вязкость которого при 50 ºС составляла 397,4 сСт, а относительная плотность при 20 ºС – 0,9542. Кавитацию в гидродинамическом потоке сырья создавали посредством обеспечения перепада давления 30 МПа на установке «Донор-2» [4]. Количество циклов обработки составляло от 1 до 5. Кинематическую вязкость исходного и обработанного сырья определяли согласно методическим рекомендациям, приведенным в ГОСТ 33768-2015, при 50 ºС. Относительную плотность исходного и обработанного сырья определяли согласно методическим рекомендациям, приведенным в ГОСТ 3900-85, при 20 ºС. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1. Влияние условий кавитационной обработки на плотность мазута

Время после обработки, сутки	Количество циклов обработки		
	1	3	5
0	0,9544	0,9548	0,9534
5	0,9541	0,9552	0,9543

Видно, что заметных изменений плотности после гидродинамической кавитационной обработки прямогонного мазута выявлено не было, что согласуется с некоторыми литературными данными по кавитационной обработке углеводородного сырья [5-7]. Однако вязкость заметно снижалась. При этом с увеличением количества циклов воздействия снижение значений кинематической вязкости становилось более выраженным.

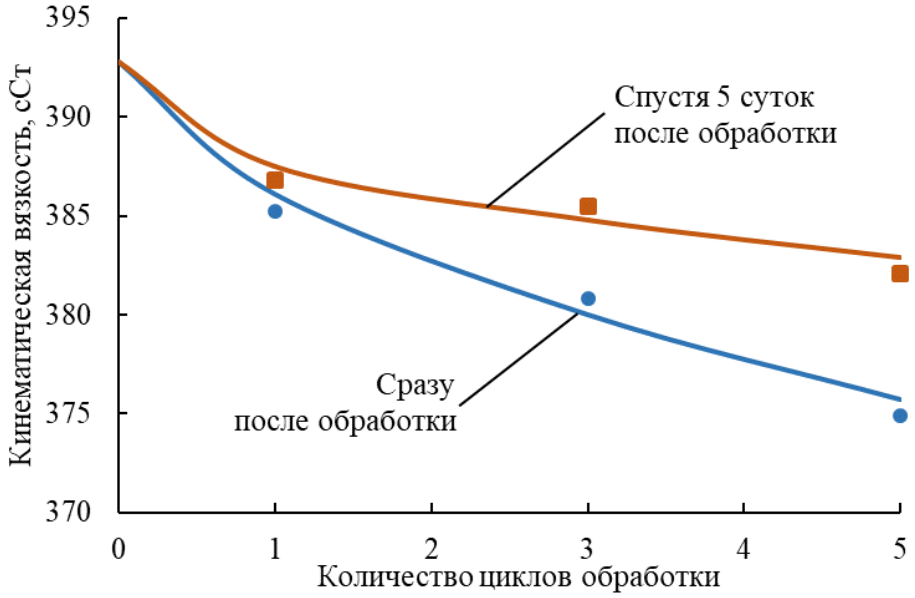


Рис. 1. Влияние условий обработки и времени релаксации на вязкость мазута

Полученные результаты можно объяснить разрушением межмолекулярных связей в нефтяной дисперсной системе [8]. С течением времени разрушенные связи в системе восстанавливаются. Это находит свое подтверждение, вероятно, в релаксации вязкости обработанного сырья. Так, в течение 5 суток после обработки вязкость увеличилась на 0,4, 1,2 и 1,9 % соответственно при однократном, трехкратном и пятикратном воздействии.

Таким образом, по результатам настоящей работы были сделаны следующие выводы:

1. Гидродинамическая кавитационная обработка оказывает влияние на физико-химические свойства нефтяного сырья.

2. Увеличение времени обработки (количества циклов) приводит к более выраженному эффекту от обработки.

3. Наблюдается релаксация физико-химический свойств высоковязкого нефтяного сырья после их изменений, вызванных наложением внешнего воздействия.

Список литературы

1. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев, Р.З. Сафиева, Р.З. Сюняев. – М.: Химия, 1990. – 226 с.

2. Пивоварова, Н. А. Использование волновых воздействий в переработке углеводородного сырья (обзор) / Н. А. Пивоварова // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 7. – С. 727-738.

3. Туманян, Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. – М.: ООО «ТУМА ГРУПП». Издательство «Техника», 2000. – 336 с.

4. Капцов, В. В. Гомогенизатор высокого давления для приготовления дисперсных систем медико-биологического назначения: автореферат дис. … канд. техн. наук: 03.00.02 / Институт биофизики клетки РАН. – СПб., 1996. – 26 с.

5. Аббасов, М. М. Нетрадиционные методы воздействия на углеводородное сырье для интенсификации процессов его переработки / М. М. Аббасов // Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо. – 2015. – № 11(104). – С. 20-28.

6. Пивоварова, Н. А. Улучшение свойств судового топлива ультразвуковой обработкой / Н.А. Пивоварова, Ю. Ш. Байрамова, Г. В. Власова // Вестник государственного университета морского и речного флота им. адмирала С. О. Макарова. – 2021. – Т. 13. – № 6. – С. 842-848.

7. Царюк, Т. Я. Модификация базовых компонентов консервационных материалов ультразвуковой кавитацией / Т. Я. Царюк, В. Н. Сакевич, В. П. Стригуцкий, И. П. Фалюшина // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2015. – № 28. – С. 140-147.

8. Никишин, Д. В. «Пост-эффект» кавитационного воздействия на вязкость тяжелого нефтяного сырья / Д. В. Никишин, Б. В. Пешнев, С. И. Воробьев, А. И. Николаев // в сб. тез. докладов XII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием), 5-9 октября 2021 г., г. Грозный. – М.: ИНХС РАН, 2021. – С. 243-246.

УДК 546.05

РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ РЕЦИКЛИНГА ВСКРЫШНЫХ ПОРОД ЛУЖСКИХ ПЕСЧАНЫХ КАРЬЕРОВ

Николаева А. Д., Мешков Д. Д., Логинов С. В.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
e-mail: nkvitova@list.ru

DEVELOPMENT OF TECHNICAL SOLUTIONS FOR THE RECYCLING OF OVERBURDEN ROCKS OF THE LUGA SAND PITS

Nikolaeva A. D., Meshkov D. D., Loginov S. V.
St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)

Предложены технические решения по производству пигментов, соответствующих масляным краскам «Петербургская серая», «Охра красная» и «Охра тёмная», из суглинков лужских проявлений.

Ключевые слова. Пигменты, суглинки, охра красная, охра темная, Петербургская серая

К основным свойствам пигментов относятся: цвет, дисперсность пигмента, смачивание и маслоемкость, укрывистость, удельная поверхность [1]. Главные характеристики цвета – цветовой тон, насыщенность и светлота [2]. Разработка технологии производства светостойких натуральных пигментов из местного минерального сырья, например, из суглинков лужских проявлений, находящихся в составе вскрышных пород при карьерной добыче строительного песка, является актуальной. С целью повышения рентабельности добычи песка путем получения из вскрышных пород востребованных экономикой материалов проведены исследования образцов суглинков лужских проявлений, предоставленных недропользователем ООО «Корпорация «Сельхозагропром». По колористической оценке одни образцы имели серо-голубой и голубой цвета, другие имели оттенки коричневого и оранжевого цветов. Для исследований отобраны один образец охристого типа и один образец глауконитового типа [3].

Размол образцов проб суглинков провели в лабораторной шаровой мельнице объёмом 3 литра в течении трех часов. Скорость вращения – 60 об/мин, масса шаров – 3 кг, масса породы 1,5 кг. Результатом размола стало почти 100-кратное увеличение степени измельчения и по данным ситового анализа в порошке, главным образом, находится фракция в диапазоне 50-100 мкм.

Определение влажности образцов выполнено сушкой в сушильном шкафу до постоянного веса, удельной поверхности – методом тепловой десорбции азота (табл. 1).

Таблица 1. Влажность и удельная поверхность проб суглинков до прокалки

Проба	Удельная поверхность, $м^2/г$	Влажность W,%
охристого типа	23,7	10,31
глауконитового типа	15,1	10,52

Используемое сырье обладает гигроскопичностью, характерной для пород типа суглинков.

Измерения pH водной вытяжки производились с помощью портативного цифрового PH-Метра TDS EC PPM. Замеры проводились через 1 минуту, 30 минут, 60 минут, 24 часа, 7 дней и 30 дней контакта (табл. 2).

Таблица 2. Значения pH водной вытяжки проб суглинков

Время измерения	Образец №1 (охристого типа)	Образец №2 (глауконитового типа)
0 мин	7,0	7,0
1 мин	7,5	8,0
30 мин	7,9	8,4
60 мин	7,9	8,4
24 часа	7,9	8,4
7 дней	7,9	8,4
30 дней	7,9	8,4

Химический состав образцов по данным рентгено-флуоресцентного анализа представлен в табл. 3.

Таблица 3 – Химический состав образцов охристого и глауконитового типа

Компонент	Содержание, % масс	
	охристый тип.	глауконитовый тип
$Si0_2$	59,936	57,969
Al_20_3	12,821	11,357
Fe_2O_3	11,480	7,905
K_2O	8,475	7,644
P_2O_5	1,769	0,965
SO_3	1,483	1,734
TiO_2	1,852	1,761
CaO	1,291	8,582
MgO	0,830	1,528
MnO	0,264	0,165

Установлено, что в образце охристого типа присутствует фаза кварца, а также фазы каолинита и полевошпатной компоненты, в малом количестве. При этом в образцах присутствуют оксиды железа (хромофоры), отвечающие за цветность пород.

По данным дифференциально-термического анализа сделан вывод, что первый экстремум при температуре 100ºС соответствует испарению остаточной воды (около 2%), а при 500-600ºС происходит удаление структурной воды из суглинка с переходом $2FeO(OH)$ в Fe_2O_3. После термической обработки предварительно измельченных в шаровой мельнице образцов суглинков при температурах, ºС: 500, 600, 700, 800 и 900, в течении1 часа, получена группа пигментов, отличающихся цветом и тоном (рис. 1).

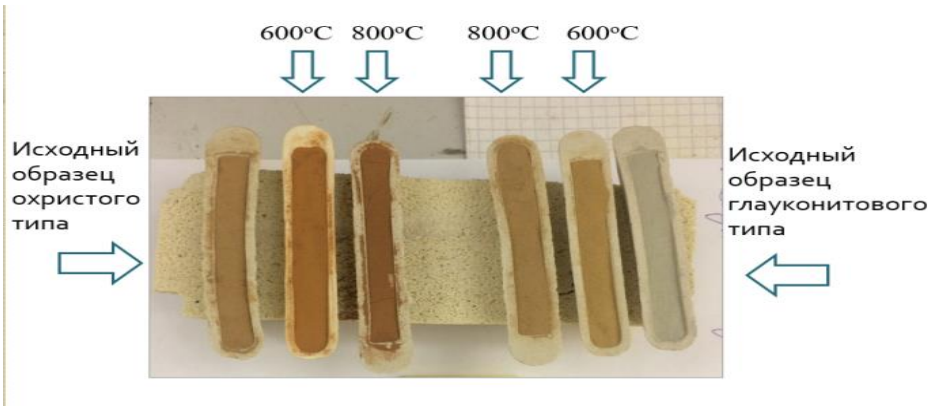


Рис. 1 Оценка цветовых характеристик пигмента

Данные по определению маслоёмкости проб представлены в табл. 4.

Таблица 4. Маслоёмкость проб суглинков

Проба	Маслоёмкость, г/100г	
	До прокалки	После прокалки
охристого типа	42	71
глауконитового типа	55	66

Сопоставление цветовых характеристик полученных после прокалки образцов с каталожными определило тип получаемых пигментов, соответствующих масляным краскам «Петербургская серая», «Охра красная» и «Охра тёмная».

Реализация технических решений по переработке суглинков представлена схемой. После транспортировки сырья проводится первичное дробление в щековой дробилке 1, затем по транспортёру с магнитным сепаратором 2 порода поступает на вибросито 3, металлические включения собираются в бункер 6, включения в виде камней больших размеров, стекла и веток отходят в бункер 7, затем сырье поступает в шаровую мельницу сухого размола 4; для производства пигмента краски типа «Петербургская серая» суглинок отправляется в смеситель для обмешивания со связующим, затем – на трёхвалковую краскотёрочную машину для перетира (а); для производства красок типа «охра красная» и «охра тёмная» перед обмешиванием и перетиром суглинок поступает в прокалочную производственную печь при температурах 600ºС и 800ºС, соответственно (рис. 2).

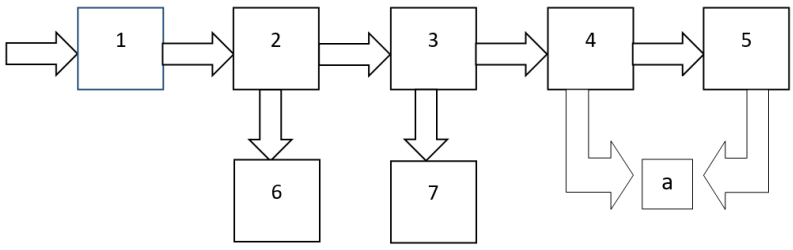


Рис. 2. Принципиальная схема получения художественной масляной краски из суглинков Северо-Западного региона

По данным проведенных исследований установлено, что суглинки лужских проявлений, входящие в состав вскрышных пород при разработке песчаных карьеров, могут быть использованы в производстве натуральных пигментов в результате рециклинга техногенных отходов. Предложенная схема является примером безотходного производства, позволяет получать востребованный и полезный продукт, при этом реализуется концепция комплексной и глубокой переработки сырья.

Список литературы

1. Лившиц М. Л., Пшиялковский Б. И. Лакокрасочные материалы. – Москва: Химия, 1982. – 260 с.

2. Орлова О. В., Фомичева Т. Н. Технология лаков и красок. – Москва: Химия, 1990. – 384 с.

3. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. – Москва: Госхимиздат, 1960. – 757 с.

УДК 544-971

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ H_2S НА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ

Осипов А. С., Черемисина О. В., Пономарева М. А., Болотов В. А., Сваволя А. С.
Санкт-Петербургский горный университет
e-mail: rectorat@spmi.ru

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE H_2S SORPTION PROCESS ON FERROMANGANESE MATERIALS

Osipov A. S., Cheremisina O. V., Ponomareva M. A., Bolotov V. A., Svavolya A. S.
Saint Petersburg Mining University

В работе изучались термодинамические характеристики процесса сорбции сероводорода на железомарганцевой руде, а также на оксиде марганца (IV) и смеси оксидов марганца(IV) и железа(III) при температурах 253 и 298 K. Изотермы сорбции описаны моделями Ленгмюра, Фрейндлиха, Тёмкина и Дубинина-Радушкевича. Рассчитаны значения энтальпии и энтропии сорбции на руде и модельной смеси MnO_4+Fe_2O_3 и MnO_4 при 253 K. Получены значения предельной емкости материалов при температурах 253 и 298 K. Проведен морфологический анализ образцов до поглощения сероводорода и после при 253 K.

Ключевые слова: сорбция, сероводород, железомарганцевая руда, термодинамические характеристики, изотерма адсорбции

Вопрос возможности снижения пагубного влияния на природу промышленных предприятий особенно актуален и важен на сегодняшний день, так как это влияние достигает огромных, а иногда и катастрофических масштабов. Один из способов нивелирования антропогенного воздействия был изучен в данной статье.

Целью данного исследования является определение термодинамических характеристик сорбционного гетерогенного процесса для формирования понимания перспективности использования сорбента на основе железомарганцевой руды в промышленных масштабах.

Сорбционный процесс изучали в статических условиях из модельных газовых смесей. Сероводород синтезировали по химической реакции взаимодействия избытка твердого сульфида натрия (х.ч.) с ортофосфорной кислотой концентрацией 3 М в колбе Вюрца, соединенной через шланг с емкостью, содержащей раствор NaOH 6М, предназначенный для нейтрализации избыточного количества сероводорода. Аликвоты полученного газа объемом от 2 до 26 мл переносили в химический резервуар объемом 260 мл с навеской марганцевого материала 0,050±0,001 г, предварительно отобрав воздух из сосудов в объеме, эквивалентному вносимому H_2S. Контакт фаз осуществляли в течение 60 минут при постоянном перемешивании со скоростью 100 колебаний в минуту и заданной температуре.

После обработки полученных результатов была получена изотерма адсорбции, представленная на рис. 1. По изотерме были определены 2 участка, являющиеся стадиями сорбционного гетерогенного процесса: зона химической реакции и физической адсорбции.

После обработки кинетических кривых были получены линейные формы изотерм адсорбции с использованием четырех моделей описания процесса: Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Результаты обработки прямых, константы равновесия и изменение энергий Гиббса процесса сорбции представлены в таблице 1. Наибольшей точности и достоверности результатов удалось достичь при интерпретации модели Ленгмюра: ΔG^0_{253} = –39.88±1.99 и K = (1.72±0.09)·10^8.

Таблица 1. Результаты термодинамического описания поглощения сероводорода марганцевой рудой при температуре 253 K

Модель	Процесс	Уравнение аппроксимации	Коэффициент корреляции R^2	K	ΔG^0_{253}, кДж/моль
Ленгмюра	Химическая реакция	y = 7E-10x + 0.1202	0.9915	(1.72±0.09)·10^8	– 39.88±1.99
	Физическая адсорбция	y = 2E-10x + 0.1	0.9789	(7.16±·0.36)·10^8	– 42.89±2.14
Фрейндлиха	Химическая реакция	y = 1.0735x + 9.5264	0.9897	(3.36±0.17)·10^9	– 46.14±2.31
	Физическая адсорбция	y = 0.0861x + 1.4784	0.9364	30.09±1.50	– 7.16±0.36
Тёмкина	Химическая реакция	y = 2.73x + 56.065	0.9926	770.12±38.51	– 13.98±0.70
	Физическая адсорбция	y = 0.5436x + 16.174	0.9397	3867.60±193.38	– 17.38±0.87
Дубинина-Радушкевича	Химическая реакция	y = -6E-09x + 10.918	0.9973	(6.00±0.30)·10^{-9}	39.80±1.99
	Физическая адсорбция	y = -5E-10x + 2.6277	0.9399	(5.00±0,25)·10^{-10}	45.03±2.25

Эквивалентную форму изотермы сорбции получили и в процессе поглощения сероводорода смесями оксидов и оксидом марганца (IV) (рис. 2).

В отличие от изотермы сорбции на железомарганцевой руде график сорбции на оксидах имеет только одну кривую, которая соответствует протеканию химической реакции. Описание графиком именно химической реакции и отсутствие физической адсорбции H_2S подтвердили образованием элементарной серы и отсутствием выделения газа с поверхности оксидов при повышении температуры, в отличие от аналогичного процесса на руде, в котором происходила десорбция сероводорода.

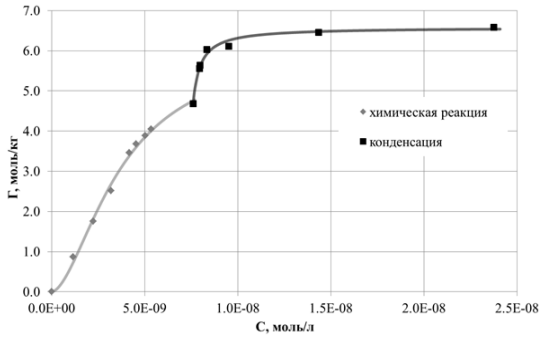


Рис. 1. Изотерма сорбции сероводорода на марганцевой руде при 253 K

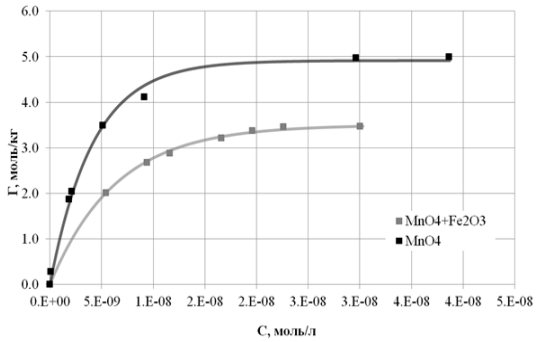
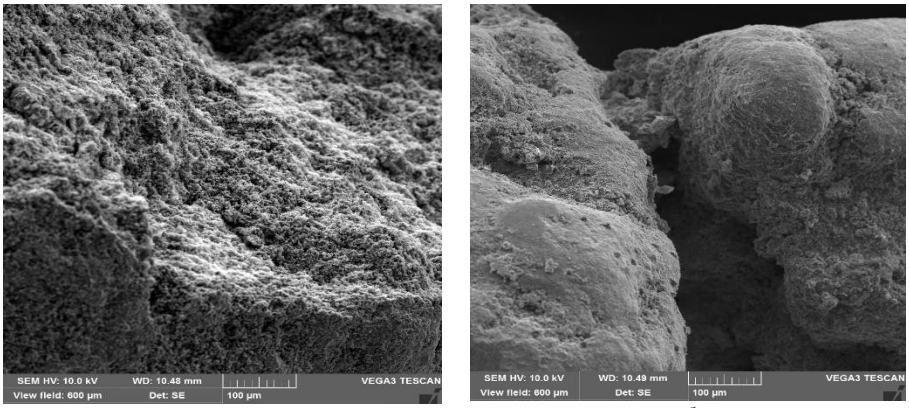


Рис. 2. Изотермы поглощения сероводорода MnO_4+Fe_2O_3 и MnO_4 при температуре 253 K

Сорбционный процесс на смеси оксидов и на оксиде марганца (IV) также был описан четырьмя моделями. Наиболее реальные значения, как и в случае с рудой, получены по модели Ленгмюра: MnO_4+Fe_2O_3 — K = (2.20±0.11)·10^8, ΔG^0_{253} = –40.41±2.02 кДж/моль и MnO_4 — K = (2.48±0.12)·10^8, ΔG^0_{253} = –40.66±2.03 кДж/моль.

Морфология образцов руды до проведения поглощения сероводорода и после при температуре 253 K проанализирована с помощью сканирующего электронного микроскопа фирмы TESCAN фирмы Vega 3 (рис. 3).



а *б*

Рис. 3. Снимки поверхности до (*а*) процесса поглощения сероводорода и после (*б*) на марганцевой руде при температуре 253 K

По результатам морфологического анализа явно заметно изменение поверхности образца «сырой» марганцевой руды, на которой идентифицирована элементарная сера, образованная в процессе поглощения сероводорода путем окисления оксидом марганца (IV).

Рассчитанные значения энтальпии по температурной зависимости констант химического равновесия для руды –68.98±3.45 кДж/моль, MnO_4+Fe_2O_3 –244.03±12.20 кДж/моль и MnO_4 –103.826±5.19 кДж/моль соответствуют величине теплового эффекта, измеренного непосредственно в ходе хемосорбционного процесса сероводорода, сопровождающегося понижением энтропийного фактора.

Значения ёмкости образцов марганцевых материалов при различных температурах представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значение предельной емкости для марганцевых материалов при температурах 253 и 298 K

Материал	T, K	q, mol/kg
Марганцевая руда	253	6.58±0.33
	298	5.19±0.33
MnO_4+Fe_2O_3	253	3.47±0.17
	298	2.54±0.13
MnO_4	253	5.00±0.25
	298	2.89±0.14

С увеличением температуры наблюдается понижение сорбционных характеристик материалов в соответствии со снижением выхода реакции. Марганцевая руда отличается более высоким значением предельной ёмкости по сравнению с оксидами, что объясняется присутствием в ней кристаллических и аморфных фаз силикатов и гидратированного оксида кремния [1]. Именно фазы в составе руды, индифферентные к окислению сероводорода до элементарной серы, обеспечивают сорбционный эффект.

Таким образом, высокие значения констант равновесия процессов поглощения сероводорода, собственно, как химическая реакция, так и сорбция, характеризуют смещение равновесия в сторону продуктов реакции, и как следствие, степень необратимости процесса, что подтверждает эффективность использования ЖМР в качестве промышленного сорбента.

Список литературы

1. Bolotov V. A., Cheremisina O. V., Ponomareva M. A., Alferova D. A. Prospects for the Use of the Sorbent for Purification of Gases from Sulfur-Containing Components on the Basis of Manganese Ore // Key Engineering Materials, 2020. – Vol. 836. – P. 13–18.

УДК 66.081.3

СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА САПОНИТОВОГО СОРБЕНТА

Панкратьева К. А.[1], Зубкова О. С.[2]
Санкт-Петербургский горный университет[1]
kseniapank21001@mail.ru

METHOD OF PRODUCTION OF SAPONITE SORBENT

Pankratieva K. A.[1], Zubkova O. S.[2]
Saint Petersburg Mining University [1]

Основной экологической проблемой металлургического комплекса является загрязнение природы путем превышения предельно допустимой концентрации содержания тяжелых металлов в воздухе, воде и земле, что несет техногенную нагрузку на экологию близлежащих регионов. Решением данной техногенной проблемы является использование природных сорбентов. Мы предлагаем свой собственный сорбент на основе сапонитовой глины. Преимущество сапонитовой глины заключается в том, что она обладает природными сорбционными и фильтрационным качествами, что значительно повышает качество и работоспособность сорбента в борьбе с тяжелыми металлами, адсорбирующимися на поверхности. Исследования по сорбции показали 94% эффективности в очистке модельного раствора медного купороса на основе статического и динамического анализа адсорбции меди с помощью построения изотермы и кривой кинетики.

Ключевые слова: сапонит, сорбент, гидрометаллургия, адсорбция, медь

Загрязнение почвы медью происходит вследствие техногенного рассеяния, осуществляемого разнообразными путями. Основными из них являются выбросы при таких процессах, как черная и цветная металлургия, относящихся к высокотемпературным процессам. Воздушными потоками выбросы рассеиваются на большие расстояния, доходящие до 10 км. Большая часть рассеивается на расстоянии 1–3 км от эпицентра. По данным, полученным за 2019 год, ежегодно выбросы специфических загрязняющих веществ составляют 750–800 т, из них меди – 95 т [1].

Наиболее эффективными методами очистки воды являются адсорбционные, а именно использование природных сорбентов, таких как глинистые материалы и алюмосиликаты [1]. Бентонитовая глина обладает высокой удельной поверхностью, химической и механической стабильностью, поэтому широко используется в качестве основы для создания сорбента. Также бентонит отличается низкой стоимостью [2]. Сапонитовая глина так же, как и бентонитовая глина, относятся к минералам из подкласса слоистых силикатов группы монтмориллонита, является разновидностью бентонита. Глина обладает сорбционными и фильтрационными свойствами, также хорошо адсорбирует на своей поверхности тяжелые металлы [3].

Целью работы является исследование и разработка технологий извлечения меди, с использованием разработанного сорбента на основе минерала сапонита.

Согласно исследованиям, проведенным по определению минерального и химического состава сапонитовой основы, основными минеральными компонентами являются следующие минералы, масс.%: доломит – 20, каолинит –22, сапонит – 45, бейделлит – 14.

Перед процедурой формовки глинистая основа подвергалась следующей обработке: кислотная активация серной кислотой, ингибированию, цементации, сушке, термообработке при 550 ℃, с целью сохранения сорбционных свойств и механической прочности сорбента. Формирование гранул производилось экструзионным методом с выходным значением диаметра гранул 6 мм.

После был проведен анализ химического состава сапонитовой основы до и после обжига, кислотной активации и введения ингибитора, рентгенофлуорисцентном методом на приборе EDX-7000 (таблица 1).

Таблица 1. Химический состав сапонитовой основы до и после обработки, масс.%

	SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	SO_3	Al_2O_3
Глинистая основа	52,73	22,14	4,58	9,91	1,52	1,68	-	5,73
Сформованный сорбент	41,10	17,89	28,55	1,999	0,37	0,91	1,01	5,68

По полученным данным можно сделать вывод, что основными сорбционными центрами являются MgO и CaO. Оксиды после обработки сохраняют начальное массовое содержание, тем самым сохраняя сорбционные свойства сапонитовой глины.

На рис. 1 представлены измерения удельной поверхности обработанного сорбента, используя анализатор удельной поверхности Quantachrome NOVA 1000, среда азотная.

Удельная поверхность полученного сорбента составляет $S_{уд}$, $м^2/г$=41,357.

По данным рисунка видно, что в сорбенте преобладают мезопоры, согласно полученной гистограмме можно сделать вывод, что кривая изотермы относится к 3 типу.

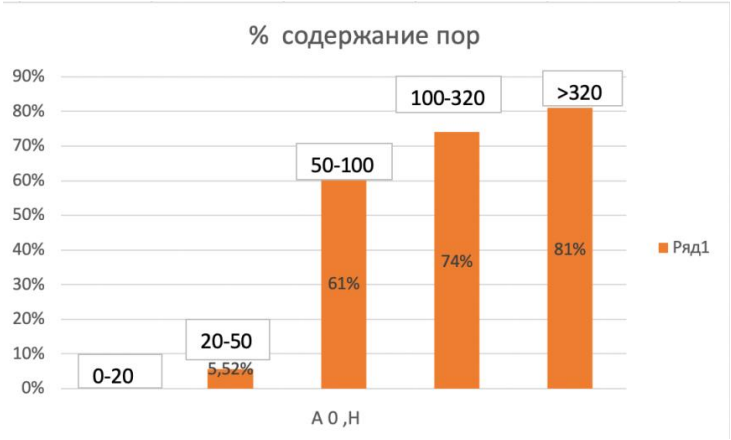


Рис. 1. Распределение пор по размерам в сорбенте

Исследование сорбционных свойств сапонитового сорбента проводилось согласно ГОСТ 4388-72 [4]. Начальная концентрация модельного раствора –10 мг/л, соотношение сорбент-модельный раствор составило 1:25, время воздействия – 14 суток, данная зависимость представлена на рис. 2.

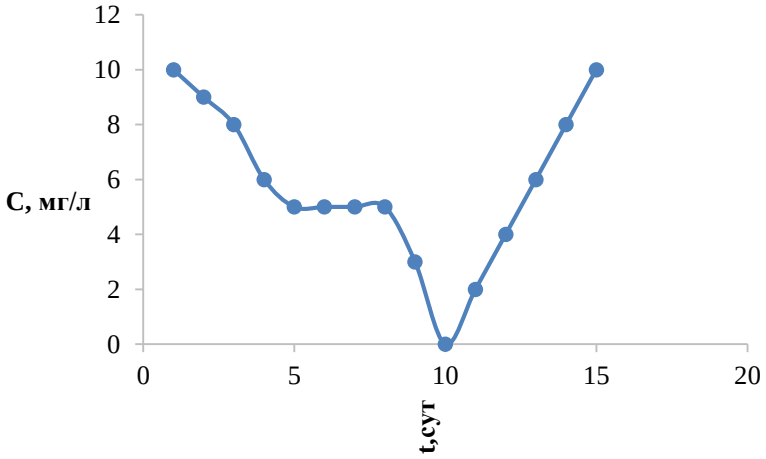


Рис. 2. Зависимость концентрации от времени

По полученным данным можно сделать вывод, что с течением времени сорбент забирает на себя медь, сорбируя ее на своей поверхности. На 9–10 день можно наблюдать полное насыщение сорбента. Эффективность очистки составила 97%. В ходе исследования было выявлено, что сорбент стабилизируется до pH=8 на протяжении 4 дней. С течением времени значение поднимается до pH=10 за счет гидратации минералов, входящих в цементный клинкер.

Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} в интервале концентраций 0,25 мг/л, 0,5 мг/л, 1,25 мг/л, 1,75 мг/л, 2,1 мг/л представлены на рис. 3. Исследования проводились в статических условиях, соотношение 1:50, время эксперимента составило 50 минут.

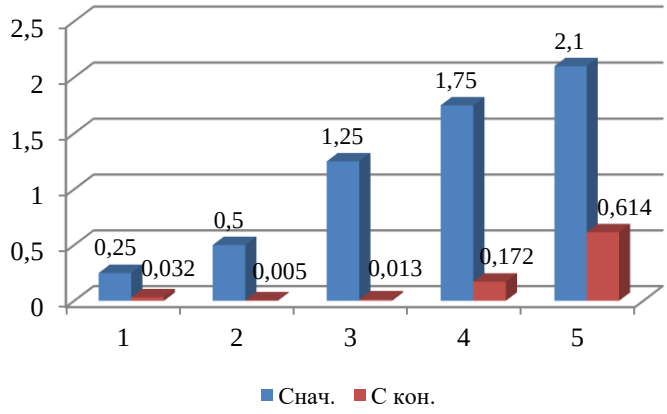


Рис. 3. Концентрация ионов меди до и после сорбции

По полученным данным, представленным на гистограмме, видно, что эффективность очистки по катиону меди в среднем составила 93%. Изотерма имеет вид классической изотермы Френдлиха с коэффициентом корреляции (r) равным 0,993, что позволяет отнести ее к изотерме 3 типа [5].

Сапонитовую глину можно использовать в качестве основы для сорбента, а именно для очистки стоков от тяжелых металлов, что поможет решить техногенную проблему выбросов тяжелых металлов и образования стоков. Данные показывают, что процент эффективности очистки сорбента от тяжелого металла-Cu составляет 93%.

Список литературы

1. Юсупалиева, Д. Б. Очистка промышленных стоков гидрометаллургических производств / Д. Б. Юсупалиева, С. З. Арифджанов. — Текст: непосредственный // Молодой ученый. – 2016. – № 3 (107). – С. 356–359.

2. Тарасевич Ю. И. / Природные сорбенты в процессах очистки воды // Киев: Наукова думка, 1981. – 207 с.

3. Никитина Н.В., Комов Д. Н., Казаринов И. А., Никитина Н. В. / Физико-химические свойства сорбентов на основе бентонитовых глин, модифицированных полигидроксокатионами железа (III) и алюминия методом «соосаждения» // ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского», Саратов. Поступила в редакцию 14.09.2015 г.

4. Федотова К. А., Петрова Т. М. / Изучение адсорбционной активности сорбентов различной природы/ Федотова К. А., Петрова Т. М. // МАОУ «Гимназия №37» Авиастроительного района г. Казани.

5. Облицов А. Ю. Утилизация отходов обогащения алмазоносной руды месторождения имени М. В. Ломоносова: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.36 / Облицов Антон Юрьевич // Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего

профессионального образования национальный минерально-сырьевой университет «Горный». – Санкт-Петербург, 2012. – С. 162.

6. Сорбция координационных соединений редкоземельных элементов / О. В. Черемисина, Е. Черемисина, М. А. Пономарева, А. Т. Федоров // Записки Горного института. – 2020. – Т. 244. – С. 474-481. – DOI: 10.31897/ PMI.2020.4.10.

УДК 547.386

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ 1-АЛЛИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛ БРОМИДА И САХАРИДОВ

Пасичник Д. Н., Пошвина Т. А., Петрова Ю. А., Липин В. А.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: dashamorozova99@mail.ru

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF AQUEOUS TWO-PHASE SYSTEMS OF 1-ALLYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BROMIDE AND SACCHARIDES

Pasichnik D. N., Poshvina T. A., Petrova Yu. A., Lipin V. A.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering

В работе исследовались термодинамические свойства водных систем ионной жидкости и сахаридов. Вискозиметрическим методом установлено, что в присутствии сахаридов вязкость водного раствора ионной жидкости увеличивается. Численные значения термодинамических параметров показали, что процесс ассоциации является спонтанным и имеет экзотермический характер, а наибольший вклад в процесс ассоциации вносит энтропийный фактор.

Ключевые слова: *ионная жидкость, сахариды, термодинамические свойства, ассоциация*

Органические растворители сахаридов, используемые в высокотехнологических процессах, не удовлетворяют экологическим требованиям в силу их высокой токсичности. Ионные жидкости представляют собой экологически чистые растворители, не выделяющие токсичных веществ при нагревании. В нескольких исследованиях показано, что образующиеся двухфазные водные системы «сахарид–ионная жидкость» повышают активность ферментов при синтезе сложных эфиров сахаридов, а также могут быть использованы в процессе разделения белков [1, 2].

Изучение термодинамических свойств этих систем становится актуальным в связи с расширением областей применения сахаридов в среде ионной жидкости. Целью работы являлось исследование термодинамических свойств водных растворов ионной жидкости 1-аллил-3-метилимидазол бромид в отсутствии и присутствии сахаридов (D-глюкозы и L-арабинозы).

Ионную жидкость получали путем смешения аллилбромида и 1-метилимидазола в среде изопропилового спирта при температуре 25 °С. Водные растворы чистой ионной жидкости и с добавлением сахаридов были исследованы вискозиметрическим и кондуктометрическим методом. Молярная концентрация c_m водных растворов ионной жидкости составляла 0,2 и 0,4 моль/л, а молярная концентрация сахаридов – 0,3 моль/л.

Увеличение вязкости в присутствии сахаридов (рис. 1) по сравнению с чистым водным раствором ионной жидкости свидетельствует об ассоциации, происходящей в водной

двухфазной системе. Повышение концентрации ионной жидкости (рис. 2) не приводит к значительным изменениям в вязкости растворов. Вязкость исследуемых водных растворов увеличивалась с повышением температуры, что свидетельствует об усилении ассоциации молекул веществ. Можно отметить, что природа сахарида не влияет вязкость водных растворов ионной жидкости.

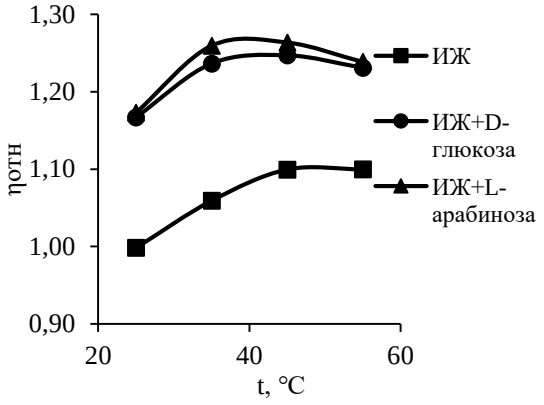


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости водных систем ионной жидкости c_m=0,2 моль/л с от температуры

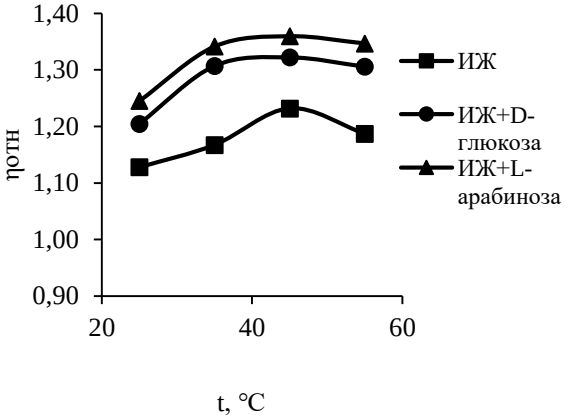


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости водных систем ионной жидкости c_m=0,4 моль/л с от температуры

Таблица 1. Термодинамические параметры водных растворов ионной жидкости

Система	T, ℃	$-\Delta G_a°$, кДж/моль	$-\Delta H_a°$, кДж/моль	$\Delta S°$, кДж/моль*К
ИЖ (c_m=0,2 моль/л) + H_2O	25	2,87	56,83	0,18
	35	1,07		
	45	1,92		
	55	2,98		
ИЖ (c_m=0,4 моль/л)+ H_2O	25	4,53	59,04	0,19
	35	1,64		
	45	2,49		
	55	0,29		
ИЖ (c_m=0,2 моль/л) + H_2O + D-глюкоза	25	4,50	71,71	0,23
	35	2,12		
	45	0,25		
	55	2,24		
ИЖ (c_m=0,4 моль/л)+ H_2O + D-глюкоза	25	5,73	111,84	0,36
	35	3,35		
	45	1,58		
	55	4,46		
ИЖ (c_m=0,2 моль/л) + H_2O + L-арабиноза	25	4,40	71,42	0,23
	35	1,38		
	45	4,52		
	55	2,26		
ИЖ (c_m=0,4 моль/л) + H_2O + L-арабиноза	25	5,47	70,10	0,22
	35	3,07		
	45	2,46		
	55	1,54		

На основании экспериментальных данных, полученных кондуктометрическим методом, были рассчитаны термодинамические параметры (табл. 1). Значения $\Delta G_a^\circ < 0$ указывают на спонтанность процесса ассоциации сахаридов и ионной жидкости. Практически во всех случаях свободная энергия уменьшается с увеличением температуры, что может быть связано с возникающими затруднениями в ассоциации из-за увеличения расстояния между молекулами.

Из табл. 1 следует, что энтропия всех систем имеет положительное значение. Это может быть связано с ослабеванием сольватации отдельных ионов при образовании ионных пар. Отрицательные значения энтальпии исследуемых систем показывают, что процесс ассоциации ионной жидкости и сахаридов носит экзотермический характер. Сравнивая численные значения энтальпии и энтропии можно сделать вывод, что наибольший вклад в процесс ассоциации вносит энтропийный фактор.

Присутствие сахаридов в водном растворе ионной жидкости оказывает значительное влияние на численные значения термодинамических функций, по сравнению с чистыми водными растворами ионной жидкости. Это может свидетельствовать об образовании ионных пар между молекулами веществ [2].

Полученные результаты исследования показали, что ионная жидкость 1-аллил-3-метилимидазол бромид образует ассоциаты с сахаридами различной природы, о чем свидетельствуют данные вязкости и значения термодинамических параметров.

Список литературы

1. Shekaari H., Kazempour A. Solution Properties of Ternary D-Glucose + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate + Water Solutions at 298.15 K // J.Solution Chem. – Vol. 40. – 2011.–1582–1595 pp.

2. Shekaari H., Kazempour A. Ion association constants of ionic liquids, 1-hexyl-3-methylimidazolium halide, in aqueous d-fructose solutions.// Electrochimica Acta. – Vol.80.–2012. –196-201 pp.

УДК 630.866

ПЕРСПЕКТИВА ПЕРЕРАБОТКИ ХВОИ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА

Петрова Е. А., Демьянцева Е. Ю., Смит Р. А., Якубова О. С.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: kateri.petrova2018@yandex.ru

OPPORTUNITIES OF SOFT WOOD NEEDLES EXTRACTION FOR ARABINOGALACTAN RECEIVING

Petrova E. A., Demiantseva E. Yu., Smith R. A., Yakubova O. S.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering

Перспективным направлением биорефайнинга является получение водных экстрактов древесной зелени хвойных пород древесины. Обнаружено, что водные экстракты обладают поверхностно-активными свойствами. Определены критические концентрации мицеллообразования. В работе исследовано влияние ПАВ – твин-80 на извлечение арабиногалактана из различных видов хвои. Обнаружено образование комплексов мицеллы ПАВ – арабиногалактан в водных экстрактах.

Ключевые слова: комплексное использование, арабиногалактан, поверхностно-активные свойства, комплексы ПАВ-арабиногалактан

В современной промышленности эффективное развитие лесохимического и деревообрабатывающего производства обеспечивается, прежде всего, увеличением комплексного использования древесного сырья, предполагающего технологическую переработку всей биомассы дерева, в том числе древесной зелени, для получения целевых продуктов. Основную массу древесной зелени составляют нерастворимые полисахариды и лигнин, но наибольшую ценность представляют экстрактивные вещества, многие из которых обладают биологически активными свойствами, в их число входит арабиногалактан. Арабиногалактан – водорастворимый полисахарид растительного происхождения, обладающий высокой биологической активностью (иммуностимулирующей, пребиотической, антимутагенной, митогенной, гиполипидемической и др.), низкой токсичностью и хорошими антибактериальными свойствами [1].

Основные критерии, определяющие выбор объекта исследования в данной работе – доступность и возобновляемость сырья, экологическая безопасность, достаточные резервы на территории России.

Цель данной исследовательской работы – определить содержание арабиногалактана в водных хвойных экстрактах, изучить влияние поверхностно-активного вещества (ПАВ) твина-80 на его извлечение и получить комплекс ПАВ – арабиногалактан древесной зелени хвойных пород в качестве перспективной мицеллярной системы для транспортировки лекарственных препаратов.

В работе были получены водные экстракты хвои ели, сосны и лиственницы. Экстрагирование проводилось в течение 3-х часов в горячей воде в отсутствие и присутствии ПАВ. Количественное содержание арабиногалактана в экстрактах определяли осаждением ацетоном в присутствии хлорида натрия [2]. Было изучено влияние неионогенного ПАВ – твина-80 на извлечение арабиногалактана.

На рис. 1 представлены зависимости степени извлечения арабиногалактана из различных видов хвои.

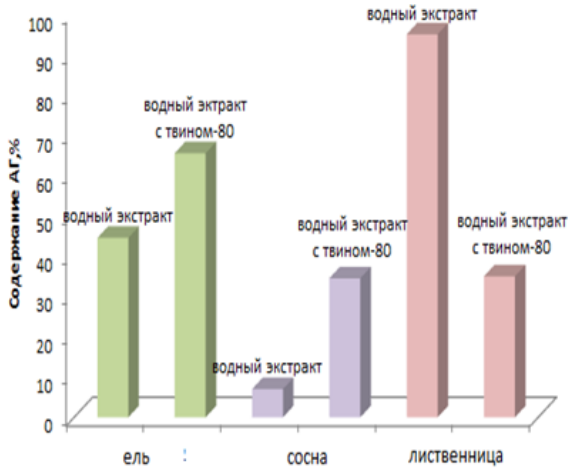


Рис. 1. Содержание арабиногалактана в экстрактах

Наибольшее количество арабиногалактана (90%) содержится в водном экстракте лиственницы. Присутствие твина-80 при экстрагировании повышает содержание арабиногалактана в растворе ели и сосны. При этом предложенным методом полностью извлечь арабиногалактан из экстракта лиственницы не представляется возможным. По-видимому, данный полисахарид находится в растворе в виде устойчивого комплекса арабиногалактан-мицеллы ПАВ.

Тензиометрическим методом отрыва кольца получены концентрационные зависимости поверхностного натяжения водных экстрактов. Данные представлены на рис. 2.

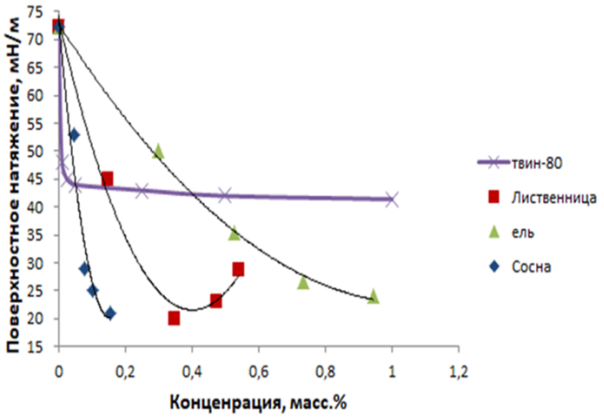


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения экстрактов, полученных в присутствии твина-80

Как видно из полученных зависимостей, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) экстрактов в присутствии твина-80 смещается в сторону больших концентраций свидетельствует об образовании адсорбционных комплексов мицеллы ПАВ – макромолекула арабиногалактана. По-видимому, взаимодействие идет по механизму «жемчужное ожерелье» [3]. Образованием данного комплекса можно объяснить сложность извлечения полисахарида из экстрактов в присутствии ПАВ. Данные экстракты с образованными мицеллярными системами перспективны для использования в качестве трансдермальных систем, обладающих биологически активными свойствами.

Таким образом, добавление твина-80 при экстрагировании увеличивает выход арабиногалактана на 30% из хвои сосны и ели. Полученная мицеллярная система твин-80 – арабиногалактан может быть использована для транспортировки лекарственных препаратов. Результаты исследовательской работы могут быть использованы для оптимизации процессов комплексной переработки древесного сырья в лесохимическом производстве с перспективой получения ценных биологически активных веществ для медицины, сельского хозяйства, косметической и пищевой промышленностей.

Список литературы

1. Медведева, Е. Н. Арабиногалактан лиственницы – свойства и перспективы использования / Е. Н. Медведева, В. А.Бабкин, Л. А.Остроухова // Химия растительного сырья. – 2003. – №1. – С. 27-37.

2. Патент РФ № 2040268. Способ получения арабиногалактана / Н. А. Тюкавкина, Ю А. Колесник, В.В. Наумов, И. А. Руленко и др. // БИ., 1995. – №21.

3. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йенсон, Б. Кронберг, Б. Линдман / Пер. с англ. Ямпольской Г.П. – М.: Бином/ Лаб.Знаний, 2007. – 528 с.

УДК 547.564

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРНОГО СОСТАВА БИС-α-ГИДРОКСИФОСФИНОКИСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ 1,10-БИС(2-ФОРМИЛФЕНИЛ)-1,4,7,10-ТЕТРАОКСОДЕКАНА СО ВТОРИЧНЫМИ ФОСФИНОКСИДАМИ

Пономарева Н. А., Александрова Е. А., Рудаков А. С.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: natalya.ponomareva.99@mail.ru

DETERMINATION OF THE STEREOISOMERIC COMPOSITION OF BIS-α-HYDROXYPHOSPHINE OXIDES OBTAINED BY THE INTERACTION OF 1,10-BIS(2-FORMYLPHENYL)-1,4,7,10-TETRAOXODECANE WITH SECONDARY PHOSPHINE OXIDES

Ponomareva N. A., Aleksandrova E. A., Rudakov A. S.

Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering

Взаимодействием 1,10-бис(2-формилфенил)-1,4,7,10-тетраоксодекана со вторичными фосфиноксидами синтезированы ранее неизвестные бис-α-гидроксифосфиноксиды в виде смеси двух диастереомеров. Стереоизомерный состав продуктов определен путем комплексного применения спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{31}P, ^{13}C и $^{13}C_{DEPT}$, а также корреляционных спектров ^{1}H-^{13}C HMQC, ^{1}H-^{13}C HMBC и ^{1}H-^{1}H COSY.

Ключевые слова: дикарбонильные соединения, вторичные фосфиноксиды, бис-α-гидроксиалкилфосфиноксиды, стереоизомеры

Синтез и исследование свойств α-гидроскиалкилфосфиноксидов, имеющих в своем составе группировку P(O)C(OH), является актуальной задачей фосфорорганической химии. Среди этих соединений обнаружены вещества, проявляющие антибактериальную, противовирусную, противоопухолевую [1], а также гербицидную и инсектицидную [2] активность. Кроме того, известна их эффективная комплексообразующая способность по отношению к урану и лантаноидам [3]. В последнее время повышенный интерес проявляется к бис-α-гидроксифосфорильным соединениям, которые имеют в своем составе две группировки P(O)C(OH) и в отличие от моно-α-гидроксифосфорильных соединений предполагают специфическое проявление биологически активных и комплексообразующих свойств.

В связи с этим в настоящей работе осуществлен синтез новых бис-α-гидроксифосфинокисидов **1a-c** и установлен их стереоизомерный состав. Соединения **1a-c** (рис. 1) получены присоединением вторичных фосфиноксидов (2 экв.) к связи C=O 1,10-бис(2-формилфенил)-1,4,7,10-тетраоксодекана (1 экв.) путем кипячения реакционной смеси (9-25 часов) в атмосфере аргона в хлороформе. Выход целевых продуктов **1a-c** по спектральным данным составляет 85-93%.

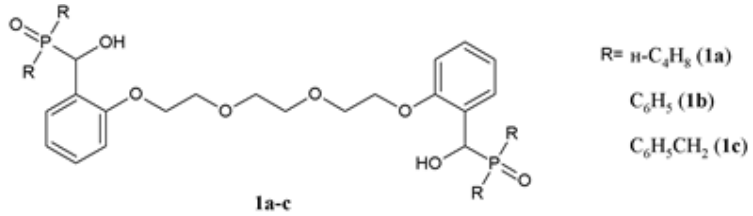


Рис. 1. Бис-α-гидроксифосфиноксиды **1a-c**

Так как возникающие в ходе проведенных реакций бис-α-гидроксиалкилфосфиноксиды приобретают два хиральных атома углерода, то возможно образование нескольких стереоизомеров. С помощью спектроскопии ЯМР нами установлено образование двух диастереомеров, о чем свидетельствует удвоение сигналов атома фосфора, соответствующих протонов и атомов углерода в спектрах ЯМР ^{31}P, ^{1}H и ^{13}C ($^{13}C_{DEPT}$). Так, в спектре ЯМР ^{1}H неперекристаллизованного соединения **1a** протоны группы CH-P представлены двумя дублетами с одинаковой интенсивностью с δ 5.48 м.д. (J_{PH} 5.75 Гц) и 5.57 м.д. (J_{PH} 7.34 Гц), а атом фосфора в спектре ЯМР ^{31}P (рис. 2) – двумя сигналами с δp 51.3 м.д. и 51.9 м.д. В результате перекристаллизации соединения **1a** из смеси бензол-гексан (80:20) полученный продукт обогащается одним из изомеров, о чем свидетельствует наличие в спектре ЯМР ^{1}H (рис. 3) двух дублетных сигналов различной интенсивности протонов группы CH-P с δ 5.47 м.д. (J_{PH} 5.75 Гц) и 5.59 м.д. (J_{PH} 7.95 Гц), а в спектре ЯМР ^{13}C имеются сигналы углерода этой группы в виде двух дублетов с δc 65.01 м.д. (J_{PC} 40.2 Гц), 66.74 м.д. (J_{PC} 39.2 Гц). В спектре ЯМР ^{31}P (рис. 3) атом фосфора проявляется в виде двух сигналов с δp 51.2 м.д. (более интенсивный) и 51.9 м.д. На основании этих данных можно полагать, что соотношение выделенных диастереоизомеров составляет 30:70. В то же время из маточного раствора выделен продукт, который представляет собой смесь диастереомеров с преобладанием другого изомера в соотношении 70:30. Об этом свидетельствует наличие в спектре ЯМР ^{1}H (рис. 4) сигналов протона группы CH-P в виде двух дублетов [δ 5.51 м.д. (J_{PH} 5.62 Гц) и δ 5.61 м.д. (J_{PH} 7.82 Гц)], из которых более интенсивным является сигнал при δ 5.61 м.д. В спектре ЯМР ^{31}P атом фосфора также представлен двумя сигналами δp 51.5 м.д. и 52.2 м.д. (более интенсивный).

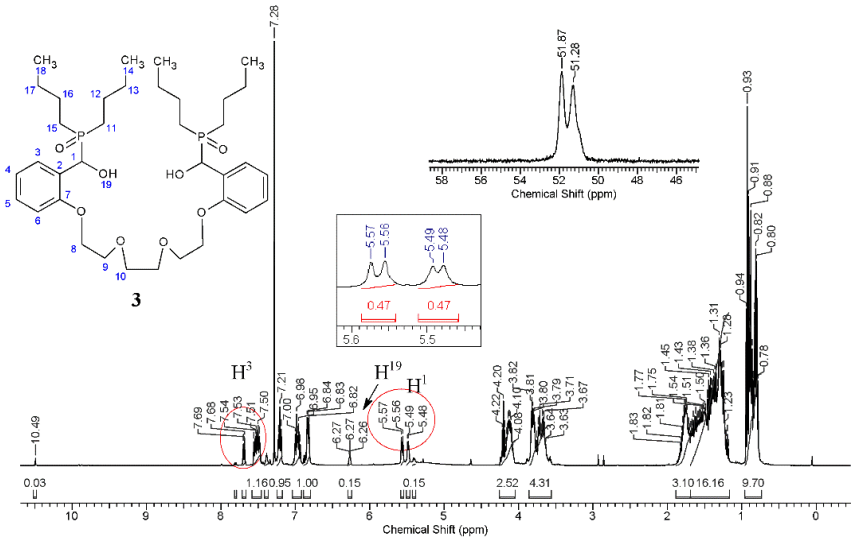


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{1}H и ^{31}P реакционной смеси соединения **1a**

Соединение **1c,** как и соединение **1a,** образуется также в виде двух диастереомеров, что подтверждается наличием в спектре ЯМР ^{1}H двух сигналов протона группы CH-P в виде дублетов примерно одинаковой интенсивности с δ 5.47 м.д. (J_{PH} 6.22 Гц) и 5.51 м.д. (J_{PH} 7.26 Гц) м.д. В спектре ЯМР ^{31}P наблюдаются также два сигнала атома фосфора с δp 44.76 м.д. и 45.24 м.д. Перекристаллизация соединения **1c** позволила выделить индивидуальный стереоизомер, в спектрах которого присутствуют сигналы атомов группы CH-P в единственном числе: δ_H 5.37 м.д. (J_{PH} 6.52 Гц), δp 42.16 м.д., δ_C 63.56 м.д. (J_{PC} 39.6 Гц).

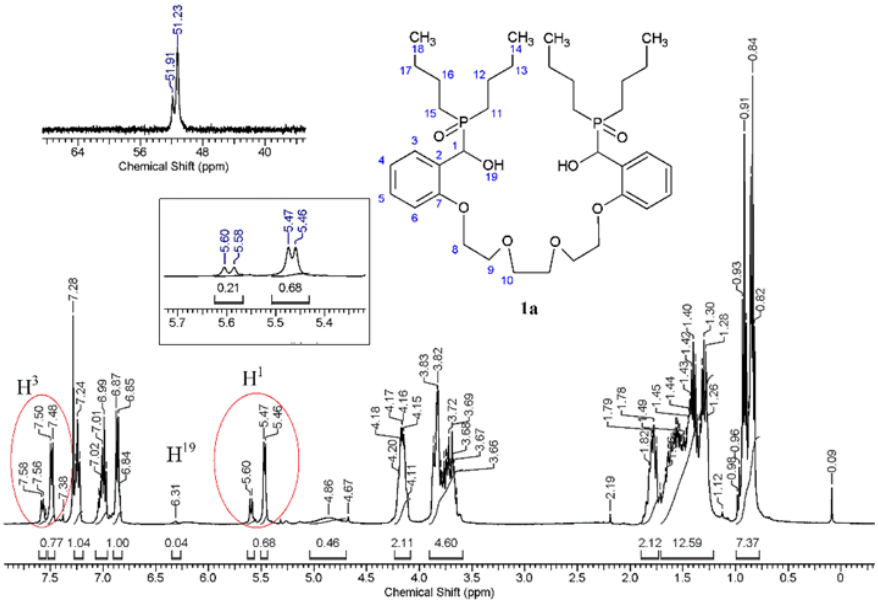


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{1}H и ^{31}P соединения **1a** после перекристаллизации

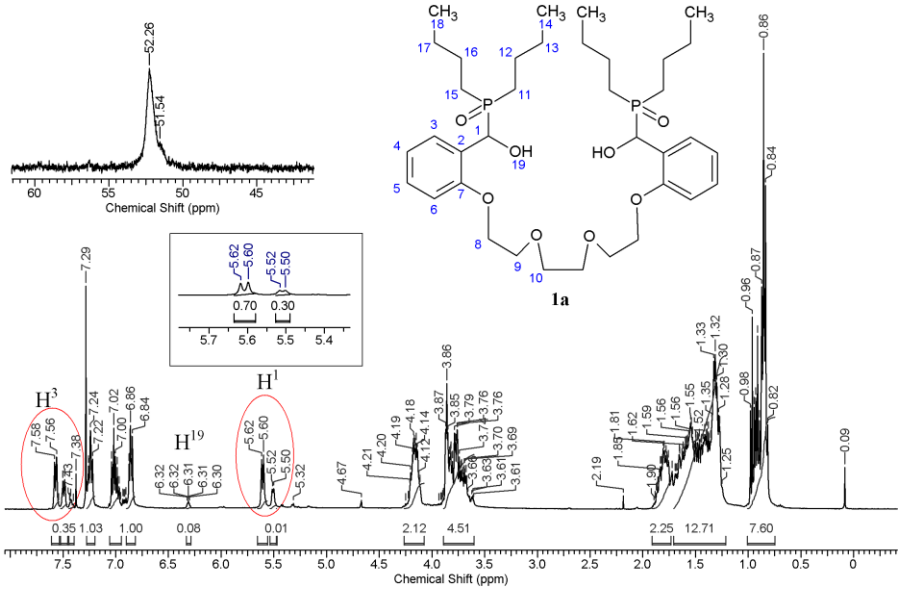


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{1}H и ^{31}P маточного осадка соединения **1a**

При получении соединения **1b** охлаждением реакционной смеси до 4ºС удалось сразу выделить индивидуальный диастереомер (выход 42%).

Таким образом, взаимодействием 1,10-бис(2-формилфенил)-1,4,7,10- тетраоксодекана со вторичными фосфиноксидами нами синтезированы ранее неизвестные бис-α-гидроксифосфиноксиды **1a-c** и установлен их стереоизомерный состав. Полученные соединения могут найти применение в качестве биологически активных веществ и эффективных комплексообразователей.

Авторы статьи благодарят научного руководителя Тришина Ю. Г.

Список литературы

1. Koszelewski, D. Biocatalytic promiscuity of lipases in carbon–phosphorus bond formation / D. Koszelewski, R. Ostaszewski // ChemCatChem. – 2019. – Vol. 11. N 10. – P. 2554-2558.

2. Olszewski, T. K. Environmentally Benign Syntheses of α-Substituted Phosphonates: Preparation of α-Amino- and α-Hydroxyphosphonates in Water, in Ionic Liquids, and under Solvent-Free Conditions / T.K. Olszewski // Synthesis. – 2014. – Vol. 46. N 4. – P. 403-429.

3. Krea, M. Liquid–liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA–TOPO mixture / M. Krea, H. Khalaf // Hydrometallurgy. – 2000. – Vol. 58. N 3. – P. 215-225.

УДК 635.24

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПЕРЕРАБОТКУ ВЕГЕТАТИВНОЙ ЧАСТИ ТОПИНАМБУРА

Ромашева М. М., Семакина Н. А., Смит Р. А., Демьянцева Е. Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: rita.romasheva@gmail.com

THE EFFECT OF SURFACTANTS ON THE VEGETATIVE PART OF JERUSALEM ARTICHOKE TREATMENT

Romasheva M. M., Semakina N. A., Smit R. A., Demyantseva E. Yu.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design Higher School of technology and engineering

Топинамбур является многолетним травянистым растением, разные части которого служат сырьём для производства многих ценных продуктов. Вегетативная часть используется в основном как корм для скота. Однако, данная часть пригодна для получения целлюлозы и сахаров. Данная работа рассматривает влияние поверхностно-активных веществ на вегетативную часть топинамбура для извлечения экстрактивных веществ.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, топинамбур, солюбилизация, экстрактивные вещества, сахара

Топинамбур имеет колоссальное значение для многих отраслей промышленности, поскольку результатом его глубокой переработки являются биотопливо, спирт, инулинсодержащие медицинские препараты, пектин, ацетон, бутанол, глицерин, корм для животных и др. [1,2]. Помимо этого, сердцевина топинамбура может сорбировать ионы тяжелых металлов из водных растворов за счёт сольватационно-координационного механизма [3]. Для переработки растительного сырья могут применяться различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые могут быть объектом антропогенного воздействия на природу. Поэтому целью настоящей работы является исследование возможности сорбции поверхностно-активных веществ на топинамбуре.

Топинамбур представляет собой многолетнее травянистое растение, поэтому для него характерна сезонность состава вегетативной части (табл. 1) [4].

Для проведения исследований образцы стеблей топинамбура были собраны в октябре 2021 года в черте города Санкт-Петербурга. Согласно литературным источникам [4], в этот период стебли имеют примерно 35% целлюлозы, 38% трудногидролизуемых полисахаридов и 17% веществ лигнинной природы. Сердцевина содержит сахара, целлюлозы и вещества лигнинной природы и имеет наиболее развитую структуру.

Таблица 1. Химический состав и значения площади поверхности корки и сердцевины Helianthus tuberosus [1]

Объект	Содержание,%			Площадь поверхности, $м^2/г$
	α-целлюлоза	гемицеллюлоза	лигнин	
Корка стебля	54,1±0,9	16,3±0,4	12,5±0,6	6,5
Сердцевина стебля	67,6±1,0	4,6±0,3	67,6±0,6	37,6

В качестве исследуемых поверхностно-активных веществ были выбраны: анионные ПАВ додецилсульфат натрия ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$), а также неионогенное ПАВ неонол 9-9 (оксиэтилированный моноалкилфенолана основе тримеров пропилена $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_9H$) [5].

Образцы сердцевины измельчали без предварительной экстракции дистиллированной водой и фракционирования. Навески 0,250 г обрабатывали 50 $см^3$ раствора ПАВ (в диапазоне концентраций 2,46-9,60 $мг/см^3$ в случае додецилсульфата натрия и неонола 9-9) в течении 30 минут при комнатной температуре. Для установления влияния ПАВ на количественное содержание экстрактивных веществ в водном растворе исследование проводили фотоколориметрическим методом (на приборе СФ-2000) и кондуктометрическим (на приборе Эксперт-002). Аналитической длиной волны для неонола 9-9 выбрали 288,8 нм.

Был проведен сравнительный анализ содержания экстрактивных веществ при обработке сердцевины топинамбура водой в отсутствие и присутствие додецилсульфата натрия. На рис. 1 и 2 представлены зависимости оптической плотности полученных фильтратов от концентрации ПАВ в растворе. Как видно из рисунков, в обоих случаях происходит увеличение оптической плотности фильтратов в присутствии ПАВ, что свидетельствует о выделении экстрактивных веществ (сахаров, гемицеллюлоз, веществ лигниной природы). Наибольший эффект наблюдается при водной экстракции в присутствии додецилсульфата натрия. Вероятно, данный ПАВ гидрофилизирует поверхность, тем самым обеспечивает дополнительную диффузию экстрактивных веществ из образцов. В случает неиногенного ПАВ (неонол 9-9) способность их десорбции по сравнению с анионным меньше за счет возникновения водородных связей между оксиэтилированными группами ПАВ и гидроксильными группами целлюлозного материала, поэтому такого эффекта при экстрагировании не наблюдается.

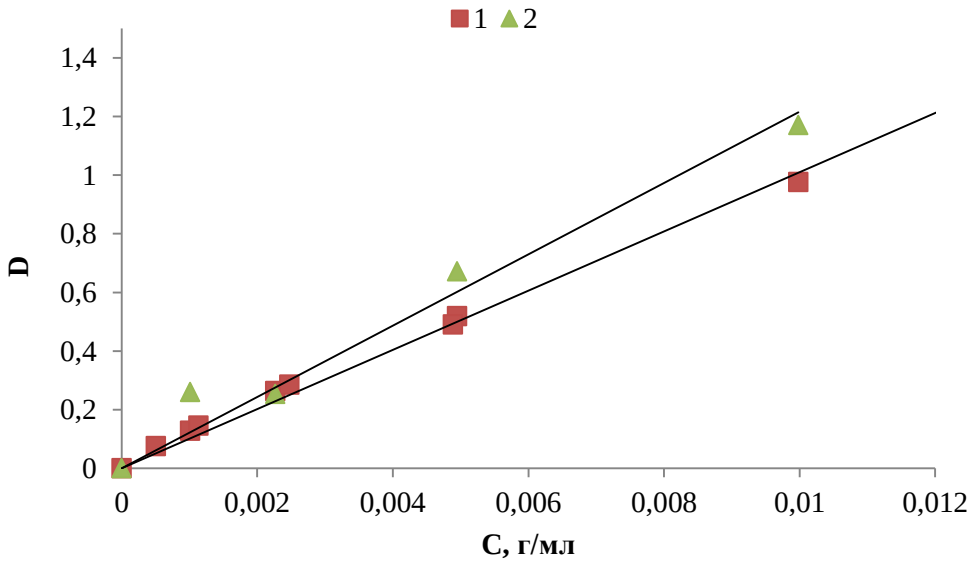


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов додецилсульфата натрия от концентрации до и после обработки ими сердцевины топинамбура:
1 – фильтрат после экстракции топинамбура водой;
2 – при экстракции водой в присутствии ПАВ

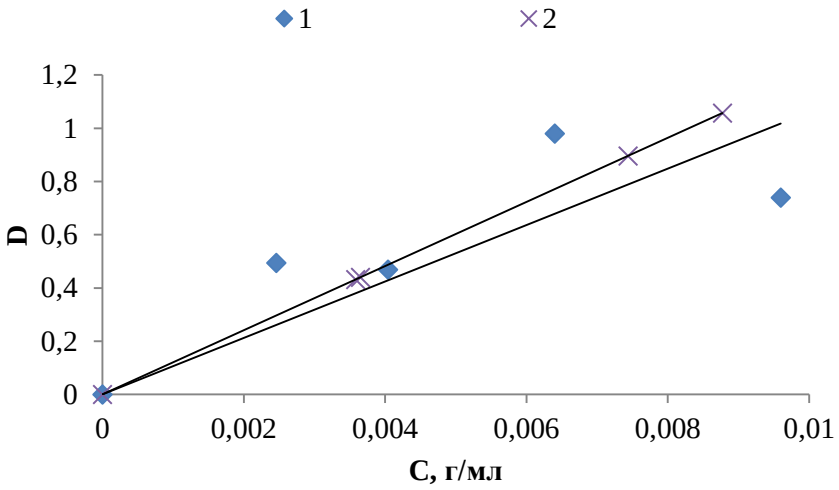


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов неонола 9-9
от концентрации до и после обработки ими образцов сердцевины топинамбура:
1 – фильтрат после экстракции топинамбура водой;
2 – при экстракции водой в присутствии ПАВ

Для установления влияния ПАВ на экстракцию низкомолекулярной фракции гемицеллюлоз из стеблей предварительно были удалены вещества лигнинной природы обработкой пероксидом водорода (10%) при температуре 80ºС в течение 3 часов. Впоследствии данный материал был обработан 50 см^3 раствора додецилсульфата натрия разной концентрации (0,22 – 2,06 мг/см^3) в течение 30 минут. На рис. 3 представлены зависимости электропроводности водных экстрактов от концентрации ПАВ, и в этом случае также наблюдается увеличение электропроводности, что свидетельствует о выделении низкомолекулярной фракции гемицеллюлоз в раствор.

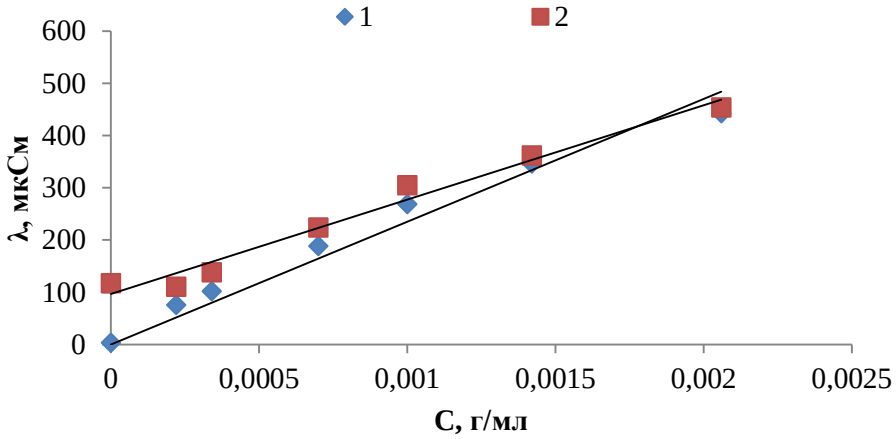


Рис. 3. Зависимость электропроводности растворов додецилсульфата натрия
от концентрации до и после обработки ими стеблей топинамбура:
1 – фильтрат после экстракции топинамбура водой;
2 – при экстракции водой в присутствии ПАВ

Таким образом, при обработке целлюлозного сырья (стеблей топинамбура) растворами поверхностно-активных веществ происходит повышение оптической плотности и электропроводности растворов, присутствие ПАВ способствует увеличению эффективности экстракции веществ разной природы.

Список литературы

1. Шайхиев И. Г., Садыкова В. П. Использование биомассы топинамбура в качестве сорбционного материала ионов тяжёлых металлов из водных сред. // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды – фундаментальные и прикладные исследования: Сборник докладов Всероссийской научной конференции. Белгород, 2020. – 6 с.

2. Старовойтов В. И., Старовойтова О. А., Звягинцев П. С., Мандрыка Е. А., Лазунин Ю. Т. Топинамбур – уникальное растительное сырье // Пищевая промышленность, 2015. – №8. – С. 16–20.

3. Никифорова Т. Е., Козлов В. А., Модина Е. А. Сольватационно-координационный механизм сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред // Химия растительного сырья, 2010. – № 4. – С. 23-24.

4. Рязанова Т. В., Чупрова Н. А., Дорофеева Л. А., Богданов А. В., Шалина Ж. В. Химический состав вегетативной части топинамбура и ее использование // Лесной журнал, 1997. – №4. – С. 72-75.

5. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества. Справочник / А. А. Абрамзон, В. В. Бочаров, Г. М. Гаев. – Л: Химия, 1979. – 376 с.

УДК 661.183.124

СИНТЕЗ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ

Свахина Я. А., Титова М. Е., Пягай И. Н.
Санкт-Петербургский горный университет
e-mail: y_svakhina@mail.ru

SYNTHESIS OF LOW-MODULUS ZEOLITES USING ALUMINUM FLUORIDE PRODUCTION WASTE

Svakhina Ya. A., Titova M. E., Pyagay I. N.
Saint-Petersburg mining university

Исследована возможность получения жидкого стекла, близкого по своим характеристикам к существующему товарному продукту из отходного сырья – кремнегеля. Полученное по предлагаемой авторами технологии жидкое стекло опробовано в качестве сырья в синтезе низкомодульных цеолитов структурного типа NaA. Изучено влияние соотношения компонентов в реакционной смеси на размер частиц и структуру полученных образцов цеолитов.

Ключевые слова: цеолит, кремнегель, жидкое стекло, аморфный диоксид кремния, синтетический цеолит

Побочным продуктом промышленного производства фторида алюминия является кремнегель, содержащий более 60% масс. аморфного диоксида кремния. Данный отход производства является перспективным материалом в плане исследования в качестве источника кремния в различных процессах целенаправленного синтеза [1]. Одним из интересных направлений исследования является изучение возможности использования кремнегеля при синтезе низкомодульных цеолитов через промежуточную стадию получения жидкого стекла. Данный тип цеолитов считается альтернативной заменой триполифосфату натрия, применяемого в качестве модификатора моющих средств и способствующий явлению эвтрофикации водоемов. Благодаря высокой способности к катионному обмену, цеолиты эффективно связывают ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}, что способствует смягчению воды. В результате этого, целью работы было оценить возможность использования отходов производства AlF_3 в

процессе получения низкомодульных цеолитов из раствора жидкого стекла на основе кремнегеля.

Используемый промышленный кремнегель содержал более 25% масс. и более 4 масс.% примесей фтора и алюминия соответственно. Соединения фтора были представлены ионами F^- и SiF_6^{2-}. Известно, что примеси фторид-ионов не оказывают значительного влияния на процесс получения жидкого стекла из кремнегеля, однако в присутствии кремнефторид-ионов этот процесс прекращается [2].

Авторами работы был проведен ряд экспериментов, схематично показанный на рис. 1.

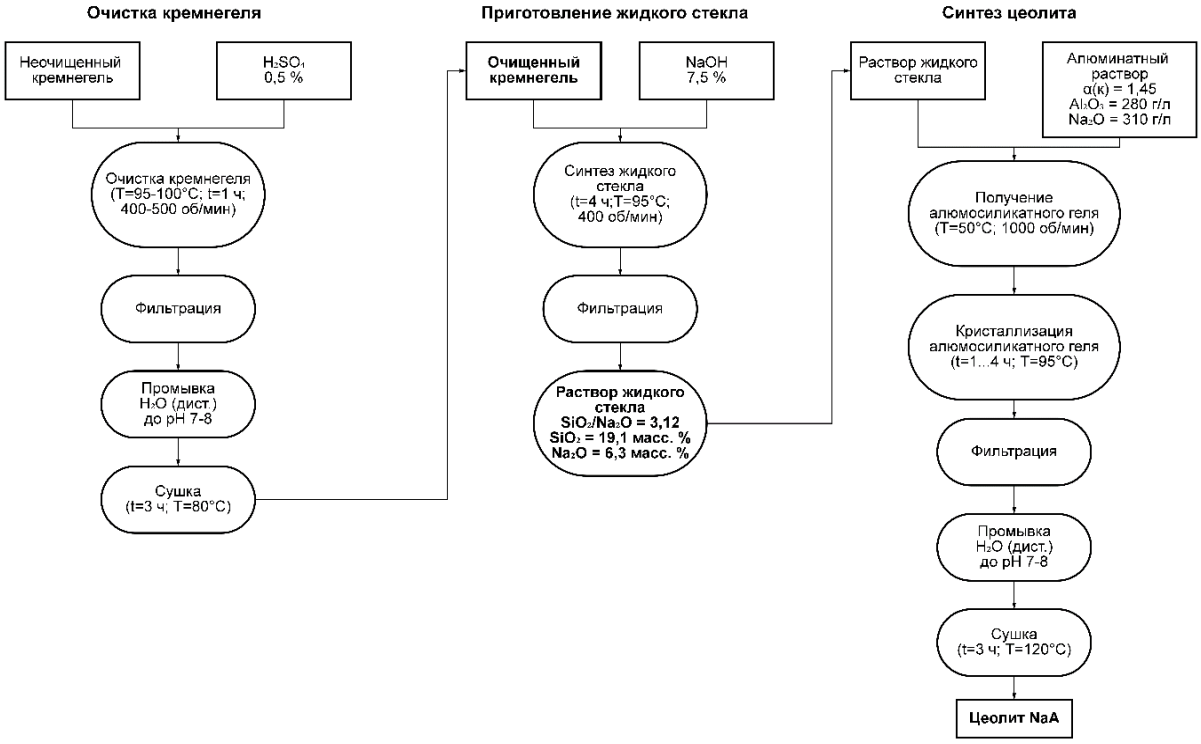


Рис. 1. Общая схема получения потенциальных продуктов из кремнегеля

Очистка исходного сырья от сторонних примесей была проведена до стадии приготовления жидкого стекла с использованием низкоконцентрированного раствора серной кислоты, в результате которой очищенный продукт содержал более 99,8% масс. аморфного диоксида кремния. Из полученного диоксида кремния путем растворения в щелочном растворе было получено жидкое стекло с кремниевым модулем μ = 3,12 и содержанием компонентов SiO_2 = 19,1% масс. и Na_2O = 6,3% масс. В конечном итоге были получены цеолиты NaA. Время кристаллизации алюмосиликатного геля составляло от 1 часа при температуре процесса 95 °C. Молярные соотношения исходных компонентов в смеси представлены в табл. 1.

Таблица 1. Молярные соотношения компонентов в исходном алюмосиликатном геле

Образец	SiO_2/Al_2O_3	H_2O/SiO_2	Na_2O/Al_2O_3
a	2,09	100	3,98
b	2,24	90	4,15
c	2,13	80	4,03
d	2,03	60	3,92
e	2,12	40	2,38

Рентгенофазовый состав цеолитов изучался с использованием порошкового дифрактометра с излучением CuKα при 40 кВ и 30 мА в диапазоне 2θ = 8-55° при скорости сканирования 2 °/мин. Рентгенограммы полученных цеолитов из жидкого стекла на основе кремнегеля сравнивали с рентгенограммой стандартного образца [3]. Наличие чистой фазы цеолита структурного типа NaA для образцов (c), (d) и (e) подтверждалось

характеристическими пиками в области следующих углов дифракции: 10,2, 12,5, 16,18, 21,76, 24,1,27,24 и 30,1.

Морфология полученных образцов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа фирмы TESCAN фирмы Vega 3. По результатам морфологического анализа структура частиц полученных образцов цеолитов (c), (d) и (e) совпадала со структурой стандартного образца, а частицы имели правильную кубическую форму и высокую степень кристалличности. При увеличении соотношения H_2O/SiO_2 от 80 до 100 образование цеолита типа А идет менее эффективно, а образцы (a) и (b) представляли собой преимущественно аморфную фазу алюмосиликата (рис. 2).

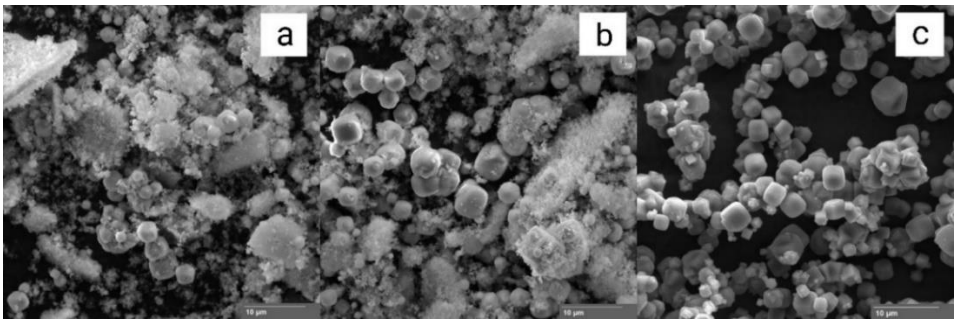


Рис. 2. Морфологическая картина образцов цеолитов

Гранулометрический состав образцов проводился на лазерном анализаторе размера частиц «Микросайзер200С». По результатам гранулометрического анализа было получено, что диаметр основной фракции частиц цеолитов находится в диапазоне от 2 до 10 мкм. Увеличение соотношения H_2O/SiO_2 в реакционной смеси приводило к уменьшению общего количества частиц основной фракции, а количество частиц размером от 10 до 25 мкм возрастало.

Таким образом, была подтверждена возможность использования кремнегеля для получения раствора жидкого стекла и впоследствии для синтеза цеолитов. Дальнейшее изучение ионообменных и адсорбционных свойств позволит оценить возможность применения полученных цеолитов в качестве компонентов моющих средств.

Список литературы

1. Фоменко, А. И. Использование кремнеземсодержащего отхода производства фторида алюминия / А. И. Фоменко // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. – 2014. – Т. 2. – № 6(11). – С. 215-218.

2. Мамченков, Е. А. Исследование температурно-временных характеристик взаимодействия модифицированного кремнегеля с гидроксидом натрия / Е. А. Мамченков, О. П. Акаев, Т. К. Акаева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т. 23. – № 1. – С. 97-102.

3. Treacy, M. M. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition. / M. M. Treasy, J. B. Higgins. – Elsevier, 2007. – p. 586.

УДК 541.64

СИНТЕЗ СУСПЕНЗИЙ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЧАСТИЦ МИНИЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА

Серхачева Н. С., Мустафаев Э. Т., Прокопов Н. И.
МИРЭА-Российский Технологический Университет
e-mail: natalia-serkhacheva@yandex.ru

SYNTHESIS OF SUSPENSIONS OF COMPOSITE PARTICLES BY MINIEMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE IN THE PRESENCE OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES

Serkhacheva N. S., Mustafaev E. T., Prokopov N. I.
MIREA-Russian Technological University

Исследованы закономерности миниэмульсионной полимеризации стирола в присутствии наноразмерного TiO_2, показано, что местом нуклеации частиц выступали капли миниэмульсии. Изучено влияние концентрации наночастиц на кинетические закономерности миниэмульсионной полимеризации стирола в присутствии смесей анионактивных ПАВ и со-ПАВ различной природы и показано, что при увеличении концентрации TiO_2 в большинстве случаев наблюдается падение скорости полимеризации.

Ключевые слова: полимеры, миниэмульсионная полимеризация, нанокомпозиты, диоксид титана, анионактивные поверхностно-активные вещества

На протяжении длительного времени полимерные композиционные материалы стали настолько распространены, что уже сложно представить какую-либо область техники и технологии, в которой эти материалы не применяют. Такая тенденция прежде всего обусловлена желанием создавать материалы, обладающие определенными характеристиками или свойствами, что может проявляться, например, в улучшении механических или термических свойств по сравнению с чистым полимером, в применении в качестве датчиков, в появлении каталитической активности или в реакции на приложенное магнитное поле и др. Особый интерес в области полимерной химии получили суспензии нанокопозиционных частиц.

Получение композиционных частиц обычно достигается с помощью двух основных подходов: 1) введение предварительно синтезированных органических или неорганических наночастиц на стадии проведения реакции полимеризации или 2) использование прекурсора или вспомогательного сомономера для образования композита на следующем этапе. Оба подхода для синтеза коллоидных нанокомпозитов имеют преимущества и недостатки, например, использование предварительно сформированных наночастиц требует контроля химии поверхности для обеспечения эффективного инкапсулирования. Часто оба подхода больше подходят для определенного типа гетерофазной полимеризации.

Среди различных вариантов проведения гетерофазной полимеризации, для получения композиционных частиц, особое распространение получили эмульсионная, миниэмульсионная и дисперсионная полимеризации. Миниэмульсионная полимеризация является особенно привлекательным способом получения полимерных наночастиц однородного размера. В основе иммобилизации в процессе миниэмульсионной полимеризации лежит получение высокодисперсной эмульсии мономерной фазы, представляющей устойчивую суспензию наночастиц в мономере, и ее дальнейшая полимеризация. За счет того, что в этом случае предполагается формирование полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) из микрокапель мономера, в зависимости от природы поверхности наночастиц каждая мономерная капля будет содержать их либо в объеме, либо на поверхности

будущей полимерной частицы. Взаимодействие полимера с неорганическим компонентом играет важную роль в получении неорганических/полимерных гибридных микросфер [1-3].

Целью нашей работы было изучение иммобилизации неорганических наночастиц миниэмульсионной полимеризацией стирола на примере наноразмерного диоксида титана (TiO_2) модификации «анатаз» и изучение миниэмульсионной полимеризации стирола в высокодисперсных эмульсиях мономера, стабилизованных смесями анионактивных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и со-ПАВ различного состава. В качестве стабилизирующих систем использовали смеси: додецилсульфат натрия/цетиловый спирт (ДСН/ЦС); додецилсульфат натрия/гексадекан (ДСН/ГД); олеат калия/гексадекан (ОК/ГД).

TiO_2 обычно применяют в покрытиях, пластмассах и бумаге, поскольку он обладает высоким показателем преломления и способностью отражать, преломлять или рассеивать свет более эффективно, чем любые другие пигменты. TiO_2 известен как фотокатализатор для разложения органических загрязнителей, медицинского лечения и фотолиза микроорганизмов. Кроме того, TiO_2 способен сорбировать ионы тяжелых металлов.

Для получения устойчивой суспензии гидрофильного наноразмерного TiO_2 в гидрофобном мономере к навеске TiO_2 (от 1 до 15% масс.) добавляли 10 мл раствора стабилизатора, Span 80, в стироле с концентрацией (от 1 до 5% масс.). После перемешивания смеси на магнитной мешалке в течение 30 минут проводили ультразвуковое (УЗ) воздействие: амплитуда УЗ обработки 25% от 70 кГц, длительность УЗ от 30 до 120 с.

Для получения миниэмульсии отдельно готовили водную фазу и мономерную фазу. При использовании ДСН и ЦС воду нагревали до 70 ºС и растворяли в ней ДСН (3% масс.), затем плавили ЦС (6 – 10% масс.). Далее добавляли инициатор (персульфат калия – ПК). Стирол (объемное соотношение стирол: вода = 1 : 10 – 1 : 5) приливали к водной фазе, эмульсию перемешивали в течение 10 минут при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке и применяли ультразвуковую обработку в течение одной минуты. В стеклянную трехгорлую круглодонную колбу объемом 100 мл, помещенную в масляную баню, температура которой поддерживалась на уровне 70 ± 0.5 °С, была загружена эмульсия, после чего включали перемешивание (300 об/мин), полимеризацию проводили в течение 3 часов в атмосфере инертного газа – азота. При использовании ДСН или ОК и ГД в воде при комнатной температуре растворяли ДСН или ОК (3% масс.). Добавляли ПК. Для получения мономерной фазы ГД (0 – 2% масс.) растворяли в стироле. Затем приливали к водной фазе, эмульсию перемешивали в течение 10 минут при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке и применяли УЗ.

Методом динамического рассеяния света было установлено, что почти во всех исследуемых системах в процессе миниэмульсионной полимеризации стирола в присутствии наночастиц TiO_2 местом нуклеации частиц выступали капли миниэмульсии, которые сохраняли свой размер на протяжении всей реакции. Изучено влияние концентрации наночастиц на кинетические закономерности миниэмульсионной полимеризации стирола в присутствии смесей анионактивных ПАВ и со-ПАВ различной природы и показано, что при увеличении концентрации TiO_2 в большинстве случаев наблюдается уменьшение скорости полимеризации. С большей скоростью протекает реакция, в которой в качестве со-ПАВ использовали ЦС, а в качестве ПАВ – ДСН (рис. 1а). Полученные суспензии имели унимодальное распределение частиц по размерам (РЧР), средний диаметр нанокомпозиционных частиц не превышал 95 нм. При применении в качестве ПАВ ОК на кинетических кривых наблюдали появление небольшого индукционного периода (рис. 1б). Было показано, что использование ОК приводит к образованию полимерной нанокомпозиционной суспензии с бимодальным РЧР со средним диаметром 86 нм и 232 нм. Наличие коагулюма, содержащего наполнитель, свидетельствует о формировании межфазного адсорбционного слоя недостаточной прочности.

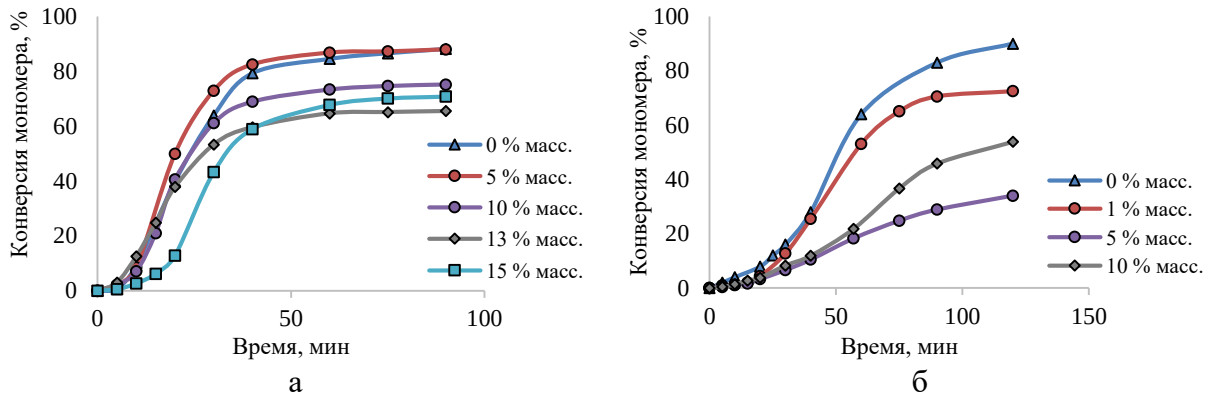


Рис. 1. Зависимость конверсии стирола от времени при различной концентрации TiO_2. Объемное соотношение стирол: вода = 1 : 5. ПК – 1.5% масс. а: ДСН – 3% масс., ЦС – 6% масс., б: ОК – 3% масс., ГД – 2% масс. Span 80 – 2% масс. Длительность УЗ – 1 минута. 70 °С

Из работы можно сделать следующие выводы: увеличение концентрации TiO_2 приводит к уменьшению конверсии мономера, более выражено этот эффект проявляется при использовании ОК/ГД. Частицы с унимодальным РЧР получены при применении ДСН/ЦС. Суспензии даже при содержании 15% TiO_2 на протяжении 8 месяцев при 10 °С сохраняли средний диаметр частиц менее 100 нм, что подтверждает агрегативную устойчивость. Полученные частицы будут высушены и использованы для оценки способности к сорбции ионов металлов.

Список литературы

1. Landfester, K. Synthesis of colloidal particles in miniemulsions / K. Landfester // Annual Review of Materials Research. – 2006. – Vol. 36. – P. 231–279.

2. Zhang, S.W. Synthesis of SiO_2/polystyrene nanocomposite particles via miniemulsion polymerization / S.W. Zhang, S.X. Zhou, Y.M. Weng, L.M. Wu // Langmuir. – 2005. – Vol. 21, № 6. – P. 2124–2128.

3. Yao, J. Preparation of polymeric/inorganic nanocomposite particles in miniemulsions: II. Narrowly size-distributed polymer/SiO_2 nanocomposite particles / J. Yao, Z. Cao, Y. Shang, Q. Chen, L. Yang, Y. Zhang, D. Qi // Colloids and Surfaces A. – 2017. – Vol. 530. – P. 104–116.

УДК 678.7

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СКИ-3

Сигунова А. А., Мищенко Е. С.
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина
e-mail: sigunova.2002@gmail.com
Научный руководитель: ведущий инженер Карпов А. Б.

EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF USING MODIFYING ADDITIVES IN THE PRODUCTION OF SKI-3

Sigunova A. A., Mischchenko E. S.
Scientific director: lead engineer, Karpov A. B.
National University of Oil and Gas «Gubkin University»

На основе проведенного анализа литературных данных о малеинизации как способа модификации была предложена альтернативная модифицирующая добавка, а именно жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ). Проведена сравнительная оценка двух методов. В результате было выявлено, что применение ЖКТМ – наиболее эффективный, а также экономически выгодный способ модификации.

Ключевые слова: модификация СКИ-3, малеиновый ангидрид, ЖКТМ, когезионная прочность, экономическая эффективность

Объектом исследования был выбран цис-1,4-полиизопреновый каучук, который наиболее близок по свойствам к натуральному, однако, обладает пониженной когезионной прочностью. Известна модификация с добавлением малеинового ангидрида (МА), которая позволяет улучшить прочностные свойства каучука [1].

Первостепенной задачей являлся поиск сырья, которое будет обладать схожими химическими свойствами, то есть содержать функциональные группы и непредельные связи. Этим критериям соответствуют ЖКТМ, содержащие в своем составе непредельные кислоты C_{18}-C_{20}, которые будут присоединяться к α-метиленовому атому углерода полимера.

Новая технология заключается в прививке ЖКТМ в процессе окислительной деструкции в углеводородном растворителе при температуре 90–95℃ в течение 4-х часов при барботировании через реакционную массу воздуха. Перед процессом окисления каучука предлагается вводить инициатор, перекись бензоила, и катализатор окисления, нафтенат кобальта, в качестве растворителя следует использовать толуол.

Для оценки эффективности применения модифицирующих добавок в соответствии с ГОСТ [2] были приготовлены резиновые смеси, рецептура которых отображена в табл. 1.

Таблица 1. Состав резиновых смесей

Компоненты	Количество, мас. ч.
Каучук	100
Стеариновая кислота	1
Оксид цинка	5
Ацетонанил Р	0,5
Технический углерод П-803	40

Резиновые смеси готовились из СКИ-3 (I), натурального каучука (II), СКИ-3 с добавлением модификатора на основе ЖКТМ (III) и СКИ-3 с добавлением модификатора на основе МА (IV). Испытания для оценки показателей когезионной прочности проводились с помощью учебной машины испытательной МИ-20 УМТ. Были получены значения напряжений при разрыве, при этом показатель для смеси (I) составил 0,6 МПа. Для сравнения

прочностных свойств построена диаграмма, отраженная на рис. 1, на которой значение напряжения при разрыве резиновой смеси (I) было принято за 100%.

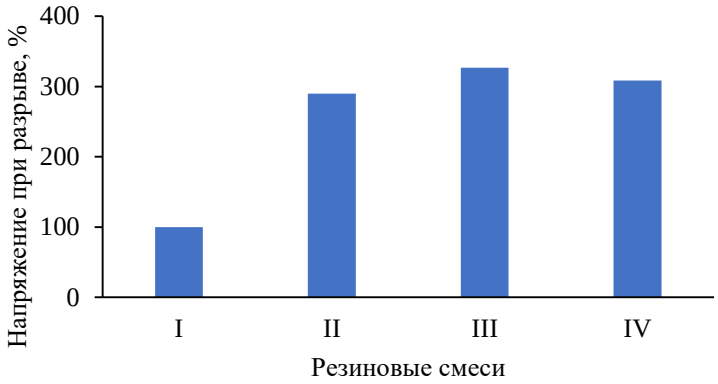


Рис. 1. Сравнительная диаграмма резиновых смесей

Рассмотрена возможность интегрирования новой разработки в промышленный оборот. Предлагаемая технологическая схема данного процесса изображена на рис. 2. В смеситель 1 поступают СКИ-3, свежий и рециркулирующий растворитель. После растворения смесь подается в реактор 3, также туда вводят раствор катализатора, инициатор и ЖКТМ. Продукты реакции поступают в блок отгонки растворителя 5, из которого выходит модифицированный олигомер и растворитель. В промышленной интерпретации данной технологии предлагается замена толуола на фракцию, выкипающую в пределах 110-140℃.

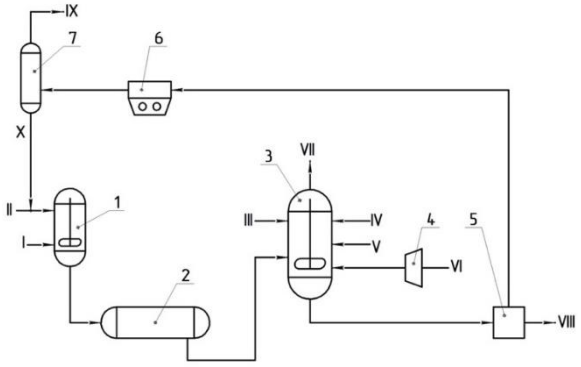


Рис. 2. Принципиальная схема модификации каучука СКИ-3:
1 – смеситель, *2* – емкость, 3 – реактор, *4* – компрессор, *5* – узел отгонки растворителя, *6* – АВО, *7* – сепаратор. Потоки: I – СКИ-3, II – свежий растворитель, III – ЖКТМ, IV – инициатор, V – катализатор, VI – воздух, VII – реакционные газы, VIII – модифицированный олигомер, IX – отходящие газы, X – рециркулирующий растворитель

Произведен экономический расчет эффективности внедрения ЖКТМ в производство СКИ-3 в соответствии с методикой [3]. При реализации проекта возможно увеличение чистой прибыли вследствие повышения цены на модифицированный каучук, обладающий высокими прочностными свойствами. При добавлении 0,25% масс. ЖКТМ к объему закупаемого СКИ-3 и реализации модифицированного СКИ-3 по средней цене, взятой как 75% от цены натурального каучука, возврат инвестиций будет происходить уже на первый год после внедрения проекта, что отражено на рис. 3.

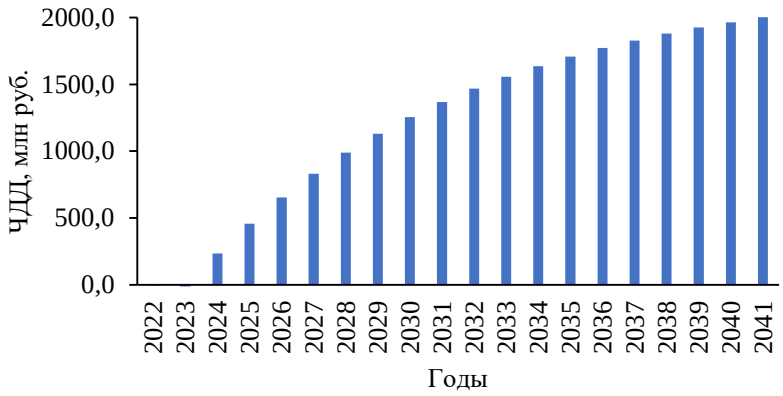


Рис. 3. Накопленный чистый дисконтированный денежный поток

Анализ чувствительности был произведен для выявления влияния изменения исходных данных на конечные характеристики, а именно ЧДД. Результаты расчета анализа чувствительности представлены на рис. 4.

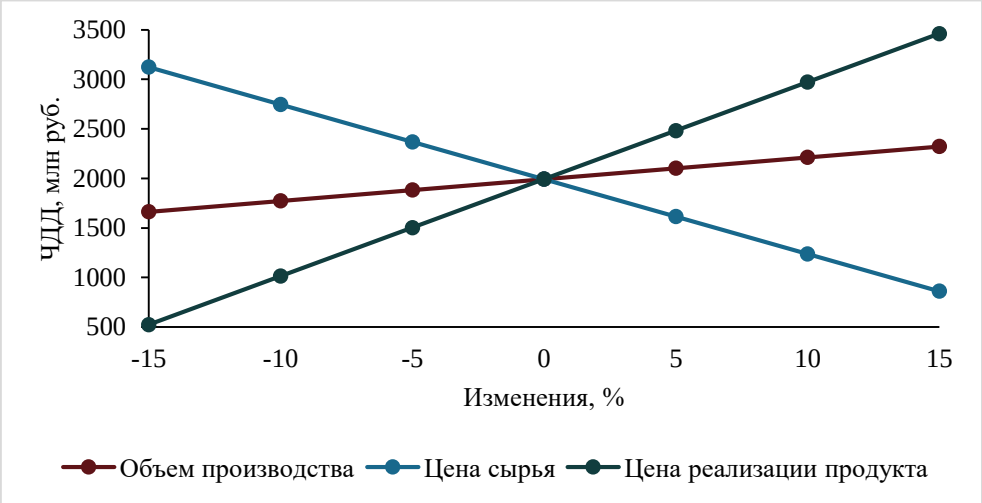


Рис. 4. Анализ чувствительности

Было выявлено, что даже при уменьшении объема СКИ-3 для модификации, снижения цены реализуемого СКИ-3, а также при увеличении цены закупки СКИ-3 для модификации в пределах 15%, ЧДД находится на достаточно высоком уровне.

В настоящее время на территории России потребляется большое количество импортированного натурального каучука, который можно заменить модифицированным СКИ-3. Показатели низкой себестоимости (19,1 млн руб.), быстрых сроков реализации (2 года) и окупаемости проекта (2,08 года), а также успешных проведенных лабораторных испытаний (улучшение напряжения при разрыве на 12,6% по сравнению с натуральным каучуком), указывают на целесообразность его использования при внедрении технологии в производстве.

Список литературы

1. Чернов К.А. Модификация каучука СКИ-3 и резиновых смесей на его основе полифункциональным кислородсодержащим олигоизопреном: дис…. канд. техн. наук: 05.17.06. – КГТУ, Казань, 2005. – 145 с.

2. ГОСТ 30263-96 (ИСО 2393-94) Смеси резиновые для испытания. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и методы. – Москва: Изд-во стандартов, 1998. – 20 с.

3. СТО ГАЗПРОМ РД 1.12-096-2004. Внутрикорпоративные правила оценки эффективности НИОКР. – Введ. 2004-09-01. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. – 54 с.

УДК 669.054.8

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, pH И ВРЕМЕНИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА

Скалкин А. В., Лебедев А. Б.
Санкт-Петербургский Горный университет, НЦ «Переработки ресурсов»
e-mail: ar.skalkin@gmail.com; 2799957@mail.ru

INFLUENCE OF TEMPERATURE, pH AND EXTENSION TIME ON IRON EXTRACTION FROM RED SLUDGE

Skalkin A. V., Lebedev A. B.
St. Petersburg Mining University, Research Centre «Resource Processing»

В металлургической промышленности образуется большое количество отходов. В данной работе предлагается использование отхода металлургической промышленности красного шлама (КШ) для извлечения из него таких продуктов, как железо. Определено, что извлечение железа более 80% возможно только после удаления из фильтрата глинозема. Установлено, что процесс проходит при температуре 90°C, pH 3,5 в течение 2 часов.

Ключевые слова: красный шлам, сульфат аммония, выщелачивание, сульфирование, трехвалентное железо

На сегодняшний день стоит стратегическая задача утилизации накопившегося отхода глиноземного производства КШ. В данной работе предлагается использование отхода металлургической промышленности для извлечения из него таких продуктов, как железо. Железо усложняет процесс выведения других компонентов и требуется его удаление из состава образца. В качестве метода удаления железа был введен процесс корректировки pH. Процесс контроля pH исследован для удаления трехвалентного железа в выщелачивающем растворе [1, 2].

В эксперименте в качестве образца использовался КШ. Результаты химического анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты химический анализ КШ,%

Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	SiO_2	TiO	MgO	R_2O
32,56	22,46	20,37	17,12	4,29	1,23	5,57

Поскольку оксид железа присутствует в КШ, считается, что он также образует двойную соль железа (уравнение 1) [3, 4].

$$Fe_2O_3 + 4NH_4HSO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 + 2NH_3 + 3H_2O \quad (1)$$

По результатам исследования установлены временные изменения в скорости выщелачивания железа (рис. 1А).

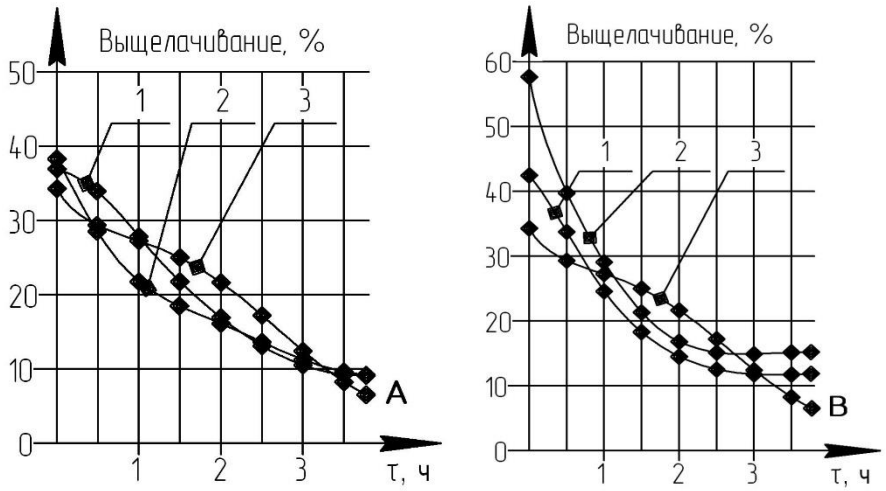


Рис. 1. Кривые выщелачивания КШ сульфированные при 450°С.
Условия выщелачивания: температура 100°С; давление кислорода 10 кг/см^2;
скорость перемешивания 300 об/мин; 1 – 0,1 моль/л H_2SO_4; 2 – 0,2 моль/л H_2SO_4; 3 – H_2O;
A – $Fe_2O_3/(NH_4)_3SO_4$ = 1:4; B – $Fe_2O_3/(NH_4)_3SO_4$ = 1:6

Количество серной кислоты при выщелачивании увеличивается, а также увеличивается ее концентрация [5]. Концентрация серной кислоты не влияет на скорость выщелачивания, а время выщелачивания составляет более 2 часов. Далее на рисунках 1В показаны кривые времени выщелачивания железа соответственно при сульфировании с молярным соотношением 1:6 в тех же условиях выщелачивания.

Раствор, который выщелачивался из КШ, доводили до pH 3, а температуру до 90°С, изменяя условия процесса сульфирования и обжига

Для системы Fe^{3+} - Fe_2O_3 - H_2O установлено, что изменение pH на гидролитическое разложение железа очень велико. При снижении концентрации железа увеличивается pH, а при достижении pH 4 зависимость от времени исчезает, и концентрация уменьшается до 1%.

Когда железо осаждается в процессе корректировки pH, начальная концентрация железа, содержащегося в растворе с добавлением воды, влияет на реакцию. Влияет на концентрацию железа разбавление при осаждении железа в условиях pH 3,5 и температуры 90°С.

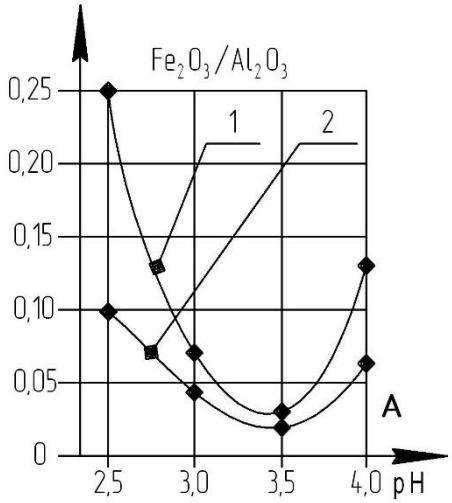


Рис. 2. График молярного отношения: Fe_2O_3/Al_2O_3 к pH при температуре осаждения 90°С
и скорости перемешивания 100 об/мин; *1* – в начальный момент времени; *2* – после 5 ч.

На рис. 2 представлено изменение молярного соотношения Fe_2O_3/Al_2O_3 при увеличении pH.

При температуре 90°С значение Fe_2O_3/Al_2O_3 уменьшается с увеличением pH и показывает минимальное значение при pH 3,5, а затем демонстрирует тенденцию к

повторному увеличению [6]. Исходя из этих результатов, оптимальное значение pH для получения алюминия с хорошей чистотой составляет около pH 3,5, а отношение Fe_2O_3/A_2O_3 составляет 0,018. Всего около 98,2%.

Результаты эксперимента показали, что время активного выщелачивания железной фракции уменьшается до 2 часов. С повышением продолжительности выщелачивания повышается качество отстоя.

В этом эксперименте значение температуры обработки для удаления железа является сравнительно низким, и поэтому растворение железа в воде является недостаточным по сравнению с обработкой при температуре выше 100°C.

Основные результаты исследования представлены ниже:

1) Гидролиз железа ускоряется при повышении температуры, но эффект невелик при температурах ниже 90°C. Кроме того, временная зависимость реакции водорастворимости невелика, но влияние pH заметно.

2) Оптимальные условия для удаления железа из фильтрата следующие: температура 90°C, pH 3,5, время 2 часа, а степень извлечения алюминия составляет более 80%.

Список литературы

1. Rivera, R. M. Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching / R. M. Rivera, B. Ulenaers, G. Ounoughene, K. Binnemans, T. Van Gerven // Minerals Engineering. – 2018. – Vol. 119 – P. 82–92 – doi:10.1016/j.mineng.2018.01.023.

2. Zhang, X. Separation and recovery of iron and scandium from acid leaching solution of red mud using D201 resin / X. Zhang, K. Zhou, Y. Wu, Q. Lei, C. Peng, W. Chen // Journal of Rare Earths. – 2020. – Vol. 38 – № 12 – P. 1322–1329 – doi:10.1016/j.jre.2019.12.005.

3. Александров, В. И. Гидротранспорт сгущенных хвостов обогащения железной руды на Качканарском ГОКе по результатам опытно-промышленных испытаний системы гидротранспорта / В. И. Александров, М. А. Васильева // Записки Горного института. – 2018. – Т. 233 – № 5 – С. 471 – doi: 10.31897/pmi.2018.5.471.

4. Омельченко И. Н. Новые тенденции на рынке железорудного сырья / И. Н. Омельченко, А. А. Кузнецов // Гуманитарный вестник. – 2017. – № 8 (58) – С. 7

5. Павловец В. М. Использование порообразующих добавок растительного происхождения при производстве железосодержащего окускованного сырья // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2019. – № 3 (29) – С. 14–20.

6. Li, L. Fluoride removal from liquid phase by Fe-Al-La trimetal hydroxides adsorbent prepared by iron and aluminum leaching from red mud / L. Li, Q. Zhu, K. Man, Z. Xing // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – Vol. 237 – P. 164–172 – doi:10.1016/j.molliq.2017.04.097.

УДК 661.18

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРМЕНТНОГО ПРЕПАРАТА ЛИПАЗЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО КОМПОНЕНТА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ МОЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

Смит Р. А., Ганева Д. С., Демьянцева Е. Ю., Якубова О. С.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: zz1234567@yandex.ru

INVESTIGATION OF LIPASE ENZYMATIC AGENT AS ADVANCED COMPONENT OF INDUSTRIAL DETERGENT COMPOSITIONS

Smit R. A., Ganeva D. S., Demyantseva E. Yu., Yakubova O. S.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design Higher School of technology and engineering

Повышение экологичности используемых продуктов является важной задачей, реализация которой возможна применением синтетических моющих средств, в состав которых входят ферменты. В работе исследованы коллоидно-химические характеристики композиций на основе додецилсульфата натрия и ферментного препарата липазы. Оптимальной является смесь с содержанием фермента не более 10%. При этом солюбилизирующая способность такой композиции относительно ПАВ увеличивается на 15%, что прогнозирует её лучшее моющее действие.

Ключевые слова: детергенты, фермент липаза, синергизм, солюбилизация

Синтетические моющие средства (СМС) в настоящее время представляют собой незаменимый класс продукции, без которой не обходится жизнь ни одного современного человека. Всё возрастающий спрос и притязательность к качеству СМС, а также требования к их экологической безопасности вынуждают производителей создавать инновационные рецептуры. Помимо поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые являются основой любого моющего средства, перспективным является добавление в них ферментов, катализирующих определённый тип реакций. Так, наиболее широкое применение в данной области нашли ферменты группы гидролаз (липазы, эстеразы, целлюлазы, амилазы, протеазы) [1].

Основной характеристикой, используемой при оценке действия любых детергентов, является критическая концентрация мицеллообразования – ККМ (влияет на расход и, соответственно, цену продукции), поверхностная активность и солюбилизация (ответственны уже за моющее действие). Данные характеристики являются базовыми при рассмотрении действия любых ПАВ. Поскольку ферменты обладают поверхностно-активными свойствами, то коллоидно-химический подход распространяется и на композиции, в состав которых входят энзимы. Поэтому целью настоящей работы является определение по коллоидно-химическим характеристикам состава синергетической смеси додецилсульфата натрия (ДДСН) и липазы содержащего ферментного препарата Buzyme 2517 с оценкой их солюбилизирующей способности относительно канифоли. ККМ (масс.%) и поверхностную активность (G, мДж·м/кг) определяли тензиометрически на приборе дю Нуи при разных соотношениях. Результат представлен на рис. 1. Прямыми линиями обозначены аддитивные значения.

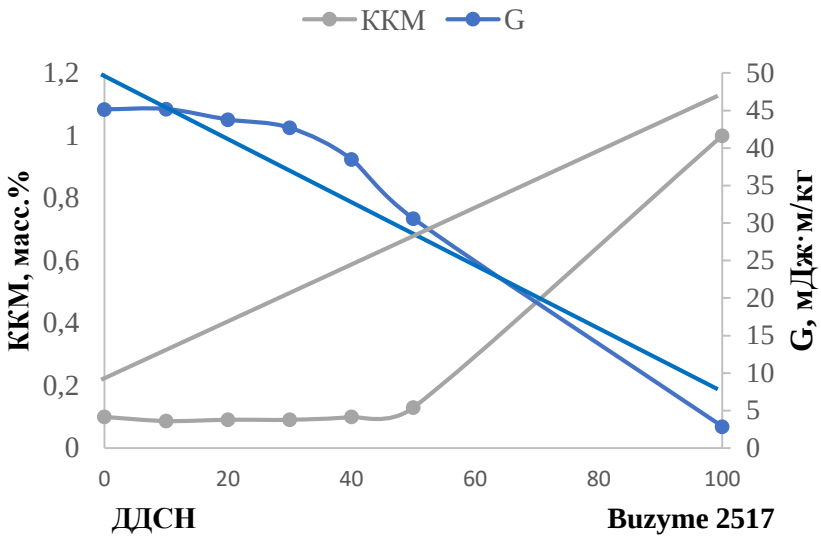


Рис. 1. Зависимость ККМ и G от процентного содержания компонентов в смеси ДДСН и Buzyme 2517

Добавка липазного препарата не оказывает влияния на мицеллообразующие характеристики ДДСН. Наибольшее отклонение от аддитивных значений в случае поверхностной активности наблюдается у смеси ДДСН и Buzyme 2517 в соотношении 90:10. Минорное содержание энзима в композиции не будет существенно влиять на цену моющей композиции, однако возможное удорожание её стоимости скомпенсировано улучшенным солюбилизирующим действием относительно различных гидрофобных веществ, в частности канифоли.

Исследование солюбилизации канифоли в индивидуальных веществах и их оптимальной смеси проводили спектрофотометрически, как описано в [2].

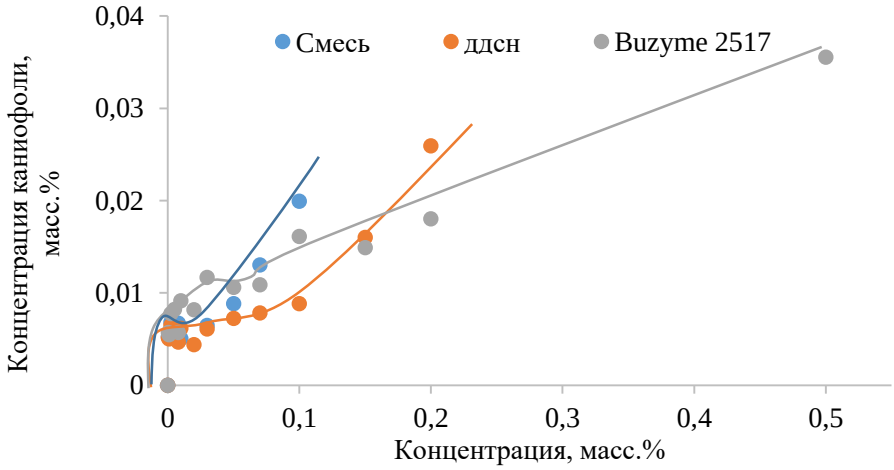


Рис. 2. Зависимость количества солюбилизированной канифоли от концентрации солюбилизатора

Согласно рис. 2, по тангенсу угла наклона постмицеллярной области были рассчитаны солюбилизационные ёмкости (г/г), которые составили для: ДДСН – 0,171, Buzyme 2517 – 0,055; смеси – 0,196. Введение липазного препарата к ДДСН в небольшом количестве увеличивает его солюбилизационнную ёмкость на 15%, что приведёт к лучшему очищающему действию такой композиции.

Полученные результаты позволяют заключить, что коммерческий ферментный препарат липазы Buzyme 2517 и классическое анионное поверхностно-активное вещество додецилсульфат натрия при содержании в композиции энзима до 10% представляют собой

перспективную основу моющих средств, действие которых направлено на борьбу с липидными загрязнениями на различных поверхностях.

Список литературы

1. Толкачева А. А., Черенков Д. А., Корнеева О. С., Пономарев П. Г. Ферменты промышленного назначения – обзор рынка ферментных препаратов и перспективы его развития // Вестник ВГУИТ, 2017. – Т. 79. – № 4. – С. 197–203.

2. Смит Р. А., Демьянцева Е. Ю., Андранович О. С., Филиппов А. П. Особенности солюбилизирующего действия амфифильных соединений при обессмоливании целлюлозы // Лесной журн. – 2021. – № 1 . – С. 180-191.

УДК 546.81; 546.47; 546.72

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ШЛАКА

Смороков А. А., Брянкин Д. В.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
e-mail: wolfraum@yandex.ru

DEVELOPMENT OF A DESILICONIZATION METHOD FOR THE POLYMETALLIC SLAG

Smorokov A. A., Bryankin D.V.
National Research Tomsk Polytechnic University

Эксплуатация месторождений цветных металлов сопровождается накоплением значительного количества отходов. Развитие технологий позволяет увеличить степень извлечения целевых компонентов, что дает возможность для рентабельной переработки руд с все меньшим и меньшим содержанием ключевых элементов. Однако стоит отметить, что накопленные отходы содержат ценные металлы в концентрациях, позволяющих рассматривать данные отходы в качестве полноценного сырья. Вместе с тем стоит отметить наличие проблем, не позволявших ранее осуществлять более полное извлечение целевых компонентов. К подобного рода проблемам стоит отнести наличие существенных количеств диоксида кремния в виде силикатной матрицы, которая оказывает блокирующий эффект для потенциального выщелачивающего реагента, а также является высокотемпературным барьером для осуществления пирометаллургической переработки. В работе предложен метод удаления кремния из полиметаллических шлаков Нерчинских сереброплавильных заводов, действовавших с XVII до XIX века на территории современного Забайкальского края. По результатам работы выявлено, что в ходе выщелачивания кремний селективно переходит в раствор. После удаления кремния твердый остаток направляют на пирогидролиз с получением продукта, который может быть подвергнут магнитной сепарации с получением концентрата железа и концентрата цветных металлов, которые в дальнейшем могут быть направлены на извлечение цинка, свинца, серебра и т. д.

Ключевые слова: гидродифторид аммония, полиметаллический шлак, диоксид кремния, низкотемпературное обескремнивание

Вопрос переработки техногенного сырья, сформированного деятельностью химических и металлургических предприятий, становится актуальным в связи со снижением качества рудного материала. С учетом необходимости добычи, обогащения данного сырья, техногенное сырье прошлых лет становится приемлемым сырьем для действующих производств. Так по

итогам 2020 года более 4 100 тонн свинца и 31 400 тонн цинка России было добыто из техногенных месторождений [1].

Сложность переработки техногенного сырья во многом связано с его измененной структурой, которая не позволяет проводить классические обогатительные процессы, используемые для минерального сырья.

Примером техногенного сырья являются полиметаллические шлаки Нерчинских сереброплавильных заводов, функционировавших с 1704 по 1853 годы на территории Юго-Восточного Забайкалья (Забайкальский край). Из данных окисленных и полуокисленных руд полиметаллических выплавлялось в основном серебро, а в конце деятельности предприятия – свинец.

Переработка рассматриваемого сырья классическими методами не позволяют извлечь свинец, цинк и другие цветные металлы. Основным фактором, затрудняющим вовлечение данных шлаков в переработку, является сложная минералогическая структура материала, связанная с наличием силикатной матрицы, затрудняющей количественное извлечение цветных металлов. Помимо этого, при извлечении цветных металлов становится вопрос об утилизации новых отходов. В связи с описанным становится актуальным разработка способа удаления кремния из полиметаллического шлака с минимальным образованием новых отходов и последующим получением полезной продукции.

Было решено исследовать зависимость степени обескремнивания полиметаллического шлака от концентрации раствора гидродифторида аммония и времени реакции. Эксперименты проводили в тефлоновых стаканах, при постоянном перемешивании и температуре 80–90 °С. Концентрации раствора гидродифторида аммония варьировались в диапазоне от 10% до 40%. Время экспериментов – от 1 до 4 часов. После реакции проводили фильтрацию и остаток сушили при температуре 80 °С до постоянной массы. Затем образцы прокаливали при температуре 700 °С.

Концентрации элементов в образцах определяли с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL QUANT’X. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000S.

Рентгенограмма полиметаллического шлака представлена на рис. 1.

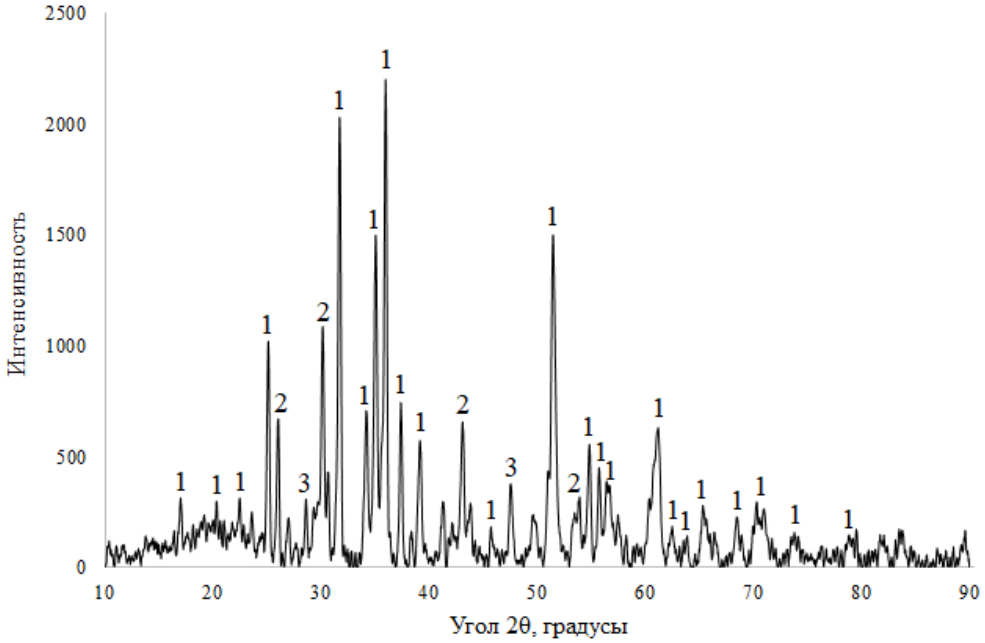


Рис. 1. Рентгенограмма исходного полиметаллического шлака
1 – $FeSiO_4$ (фаялит); *2* – PbS (галенит); *3* – ZnS (сфалерит)

Исходный состав используемого сырья представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав исходного сырья в пересчете на оксиды

Компонент	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	ZnS	PbS	MnO
Содержание,%	35,71	25,29	6,78	7,85	4,87	3,99
Компонент	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	Ag	П.п.п.
Содержание,%	4,16	2,45	1,51	0,63	72 г/т	6,76

По результатам анализов было установлена максимальная степень вымывания кремния, которая составила 95%. Последующий пирогидролиз твердого остатка позволил перевести ряд фтораммонийных комплексных соединений в оксиды. Состав полученного продукта представлен в табл. 2.

Таблица 2. Состав конечного продукта после пирогидролиза

Компонент	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	ZnO	PbO	MnO
Содержание,%	52,11	1,16	8,23	9,68	6,93	5,43
Компонент	CaF_2	MgF_2	KF	TiO_2	Ag	П.п.п.
Содержание,%	10,30	3,80	0,30	0,43	97 г/т	1,63

Данные элементного анализа подтверждаются спектрами рентгенофазового анализа полученных образцов. Рентгенограмма образца после прокаливания представлена на рис. 2.

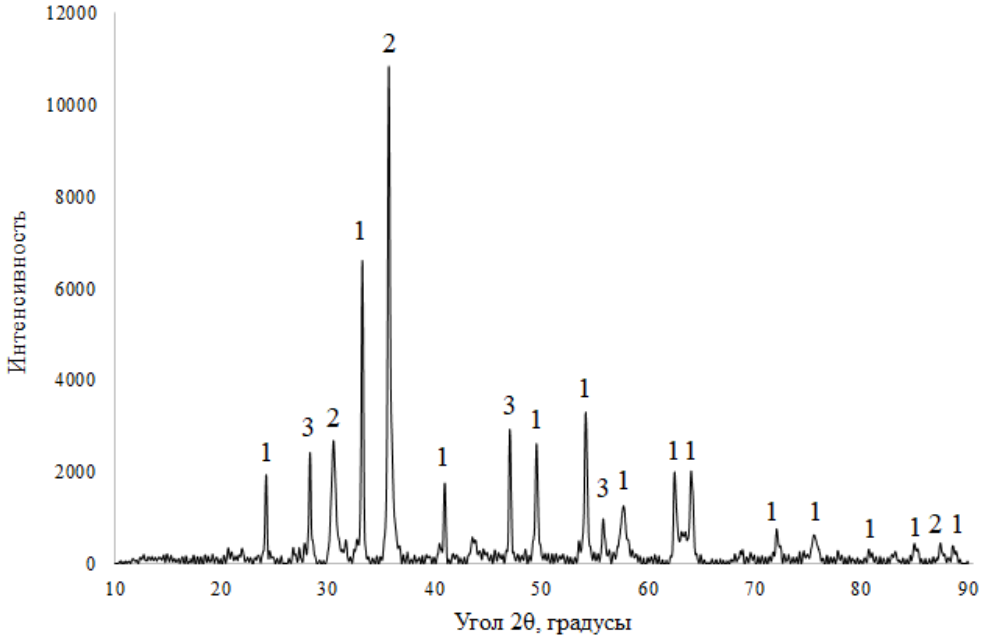


Рис. 2. Рентгенограмма обожженного полиметаллического шлака (700 °С)
1 – Fe_2O_3 (гематит); *2* – Fe_2O_3 (маггемит); *3* – CaF_2 (флюорит)

Исчезновение линий, характерных для диоксида и фтораммонийных соединений кремния, свидетельствует от том, что данный элемент выщелачивается из твердой фазы, переходя в раствор. Полученный твердый продукт характеризуется магнитными свойствами, который может быть подвергнут магнитной сепарации с получением концентратов железа и цветных металлов.

Проведенная работа показывает эффективность метода жидкофазного обескремнивания полиметаллического шлака с получением полезной продукции.

Список литературы

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году». Под ред. Л.И. Ремизова. М.: ВИМС, 2020. 426 с.

УДК 669.712.1.002.68, 669.712.1.051

ВЛИЯНИЯ ГЛИНОЗЕМА НА СТАБИЛЬНОСТЬ ФЕРРИТНО-КАЛЬЦИЕВОГО СПЕКА

Соколов М. В.[1], Лебедев А. Б.[2]
[1]*Санкт-Петербургский горный университет*
e-mail: matveysokolov2001@mail.ru

EFFECTS OF ALUMINA ON THE STABILITY OF FERRITE-CALCIUM SINTER

Sokolov M. V.[1], Lebedev A. B.[2]
[1]*Saint Petersburg Mining University*

Аглофабрики определяют высокие требования к прочностным характеристикам окатышей. Подтверждено, что стабилизация спеков происходит при взаимодействии оксида алюминия и двухкальциевого силиката с образованием геленита. Определено, что ферритно-кальциевый спек, стабилизированный глиноземом, практически не содержит свободного оксида кальция, при этом обладает высокой механической прочностью и стойкостью к разрушению при транспортировке.

Ключевые слова: окатыши, термообработка агломерата, влияние глинозема, стабилизация ферритно-кальциевого спека, двухкальциевый силикат.

При изучении физико-химических свойств высокоосновных бокситовых агломератов лабораторными опытами было определено, что из минеральной шихты, предназначенной для доменного передела, возможно получение прочных высокоосновных окатышей, что позволило бы полностью исключить из неё известняк и экономить вследствие этого около 18 тыс. т кокса в год [1].

При получении высокоосновного (CaO/SiO_2 = 3,5) агломерата была отмечена его самопроизвольная рассыпаемость. Это объясняется плохим усвоением оксида кальция и полиморфизмом двухкальциевого силиката. Мелкие зерна двухкальциевого силиката не видны в изломе спеченного окатыша. Их часто можно обнаружить при микроскопическом анализе вместе с микротрещинами, рожденными в результате возникновения локальных внутренних напряжений.

Целью данной работы является определение влияния Al_2O_3 на стабильность ферритно-кальциевого спека, содержащего в своем составе Ca_2SiO_4.

Исходными материалами для получения образцов служили предварительно приготовленные ферриты кальция, двухкальциевый силикат и оксиды алюминия марки «ЧДА».

Смесь оксида железа, углекислого кальция и водной кремнекислоты составлялись в соответствии со стехиометрическим составом ферритов кальция или двухкальциевого силиката. Стабильность спеков систем определяли визуально и с помощью высокочастотного метода. Принцип основан на регистрации изменений емкости конденсатора, в котором диэлектриком служит исследуемое вещество (в состав его входит двухкальциевый силикат), а также изменение диэлектрических потерь в колебательном контуре, посредством этого же конденсатора. Измерения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь не взаимозаменяемы, но отражают различные стороны единого явления.

Диэлектрическая проницаемость характеризует способность частиц диэлектрика ориентироваться или смещаться вслед за изменением знака поля при данной частоте и температуре. Поэтому диэлектрическая проницаемость реагирует на структурные изменения, такие как изменение числа поляризуемых частиц в единицу объема и изменение плотности

(при β→γ переходе двухкальциевого силиката плотность образца уменьшается на 10-12%) [2-3].

Результаты опытов иллюстрируются на диаграммах (рис. 1). Образцы по составу шихты, расположенные выше пограничной линии АВ, при охлаждении рассыпаются. Линия границы, направленная в сторону Al_2O_3-Ca_2SiO_4, свидетельствует о том, что с увеличением количества глинозема в стабильном спеке возрастает отношение $Ca_2SiO_4/CaFe_2O_4+Al_2O_3$ и $Ca_2SiO_4/Ca_2Fe_2O_5+Al_2O_3$. Увеличение количества оксида алюминия до 33-35% позволяет получать стабильные спеки с содержанием двухкальциевого силиката в исходной шихте до 60%.

Граница стабильности спеков располагается по линии, близкой к геленииту по молярному отношению (Ca_2SiO_4/Al_2O_3=1). Как показано на рис. 1а, в рассыпавшихся спеках системы $Ca_2Fe_2O_5$-Ca_2SiO_4-Al_2O_3 с содержанием глинозема до 10% (выше линии АВ) наблюдались феррит, алюмоферрит, геленит и две модификации двухкальциевого силиката (β и γ).

В стабильных образцах выше линии АВ (рис. 1б) практически не наблюдается силиката и очень мало β–Ca_2SiO_4, но заметно увеличивается количество геленита и алюмоперрита. Спек состава 63% Ca_2SiO_4 и 37% Al_2O_3 состоит из чистого геленита. Это свидетельствует о том, что стабилизация спеков происходит в результате взаимодействия оксида алюминия с двухкальциевым силикатом с образованием геленита [4, 5].

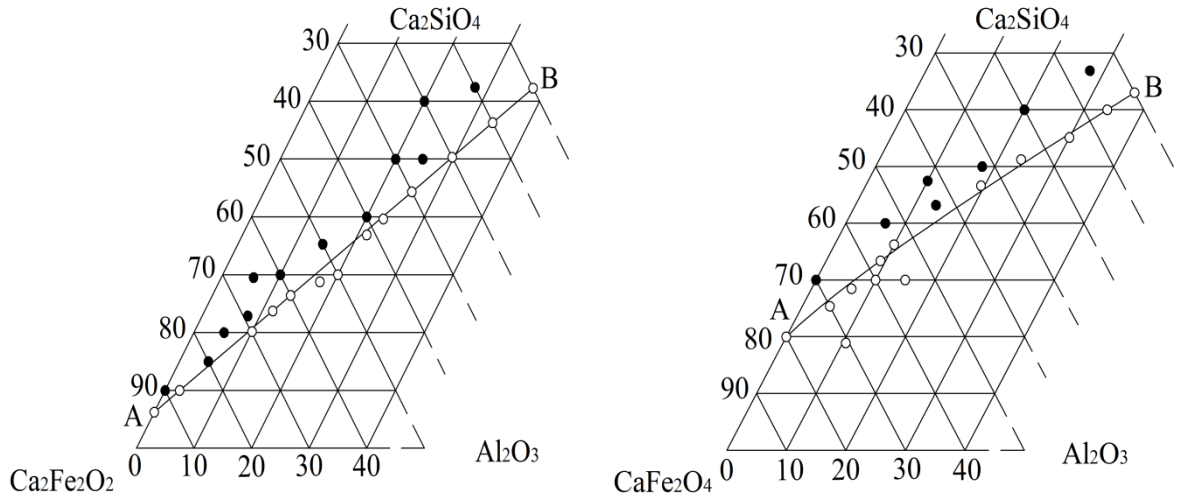


Рис. 1. Положение стабильных (белые) и саморассыпающихся спеков (черные) в системе: а) $Ca_2Fe_2O_5$ - Ca_2SiO_4 - Al_2O_3; б) $CaFe_2O_4$ - Ca_2SiO_4 - Al_2O_3

Спеки, лежащие на стороне составов $2CaO{\cdot}Fe_2O_3$-$2CaO{\cdot}SiO_2$, не рассыпаются, если количество двухкальциевого силиката в них не превышает 5%.

Таким образом, опыты показали, что в условиях широкого развития расплава двухкальциевый феррит способен стабилизировать значительно меньшее количество двухкальциевого силиката (5%) по сравнению со спеканием при температуре размягчения (25%).

При сравнении диаграмм точка А на рисунке 1б располагается значительно выше, чем на рисунке 1а. Механическая прочность определялась при сбрасывании с высоты 2 м. Более прочный (на 15%) по сравнению с двухкальциевым, однокальциевый феррит способен стабилизировать большее количество двухкальциевого силиката (уравнение 1):

$$\frac{P_{1,2}}{P_{\text{общ}}} * 100\% = C_{1,2};\ C_1 < C_2 \qquad (1)$$

где P_1 – вес материала крупностью больше 0,5 мм; $P_{\text{общ}}$ – общий вес материала; C_1– спек с двукальциевым силикатом, г; C_2 – спек с однокальциевым силикатом, г.

Максимальное количество двухкальциевого силиката в шихте, при котором спеки не разрушаются в обоих случаях, отвечает составу геленита, лежащего на прямой А–В. Это связано с тем, что однокальциевый феррит не образует новых соединений с оксидом алюминия, который полностью взаимодействует с двухкальциевым силикатом, с последующим образованием геленита.

Выводы:

1. Определено, что с увеличением количества оксида алюминия до 33–35% позволяет получить стабильный спек.

2. Получен образец однокальциевого ферритного спека, стабилизированного глиноземом, который имеет механическую прочность на 15% выше, чем у двухкальциевого. При этом он не содержит свободного оксида кальция.

Список литературы

1. Izmaylova A. S. Analysis of the domestic market of metallurgical briquets// Innovacii i investicii, 2017. – №12. – P. 275–278.

2. Нурман Е. А., Альжанов М.К. Исследование возможности получения формовочных изделий на основе шламов обогащения железорудного // Наука и техника Казахстана. – 2020. – № 1 – С. 67–74.

3. Сидорова Н.А., Трофимова С.А. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2017. – Т. 7 – № 2 (21) – С. 89–97.

4. Kabakov Z. K., Bazhanov P. I., Malygin L. L., Harakhnin K. A. Analytical model of the profile of filling charge materials in the blast furnace // Cherepovets State University Bulletin, 2019. – Vol. 89. – №2. – P. 23–31.

5. Gur'ev A. A. Sustainable development of crude ore resources and benefication facilities of JSC «Apatit» based on best engineering solutions // Journal of Mining Institute, 2017. – Vol. 228. – P. 662–673.

УДК 665.642.4

ТЕРМОЛИЗ И ТЕРМООКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Старков М.[1], Самигуллин А. Р. [2], Габдулхаков Р. Р.[3]
[1,2,3]*Санкт-Петербургский горный университет*
e-mail: starkmm@yandex.ru

THERMOLYSIS AND THERMAL OXIDATION OF PHENOLIC RESIN TO PRODUCE CARBON MATERIALS

Starkov M.[1], Samigullin A. R. [2], Gabdulkhakov R. R.[3]
[1,2,3]*Saint Petersburg Mining University*

В данной работе представлены способы переработки фенольной смолы, отхода кумольного производства фенола и ацетона, в углеродные материалы. Был проведен термолиз смолы при температуре от 360 до 505 °С избыточном давлении от 0,35 до 0,70 МПа и термоокисление кислородом воздуха. Получены углеродные материалы: пористый с развитой удельной поверхностью, высокотемпературные пеки с различной температурой размягчения и среднетемпературный пек с низким содержанием веществ, нерастворимых в толуоле.

Ключевые слова: фенольная смола, углеродные материалы, кумольное производство фенола, высокотемпературный пек, среднетемпературный пек, пористый углеродный материал

Производство фенола и ацетона кумольным способом сопряжено с большим выходом (около 10-15% на тонну производимого фенола) отхода, фенольной смолы. Вследствие увеличения спроса на фенол и нарастания мощностей по его производству [1] появляется необходимость утилизации фенольной смолы, что делает ее переработку актуальной задачей нефтехимической промышленности.

Фенольная смола имеет сложный химический состав, состоящий из фенола, ацетофенона, кумилфенола, диметилфенилкарбинола и димеров α-метилстирола. Кроме того, в ее состав входит большое число компонентов, содержащихся в незначительных концентрациях, тяжелые компоненты, минеральные соли в количестве от сотых долей до единиц процентов, а также механические примеси [2]. В основном соли представлены в виде сульфатов или фенолятов натрия и железа, а также натриевых солей органических кислот, которые образуются на стадии кислотно-каталитического разложения образующейся гидроперекиси и последующей нейтрализации основанием всех побочных продуктов кислотного характера. Неорганические соли типа сульфата натрия кристаллизуются и вызывают забивку технологических линий, теплообменной аппаратуры, кузов колонн и т.п. Кроме того, возникает необходимость предотвращения коррозии оборудования за счет разложения солей в зонах высоких температур. Помимо этого, данные соли отравляют катализаторы при гидрогенизационных или других способах переработки фенольной смолы. Вместе с тем предварительное обессоливание смолы необходимо и при ее термодеструкции, поскольку с обессоленной смолой продолжительность межремонтного периода реакторов увеличивается [3].

В настоящей работе для удаления механических примесей была проведена горячая фильтрация фенольной смолы с использованием фильтрующих материалов различной пористости (5 мкм и 8–12 мкм) и вакуумного насоса. Исходное содержание механических примесей в фенольной смоле составляло 0,28% масс., после фильтрации – 0,02% масс.

Для получения углеродных материалов различного назначения был проведен процесс термолиза фенольной смолы при температуре от 360 до 505 °С и избыточном давлении от 0,35 до 0,70 МПа и термоокисление кислородом воздуха. Выработка высокоповерхностного (пористого) углеродного материала производилась в следующих технологических параметрах термолиза: температура 495-505 °С и избыточное давление 0,35 МПа (опыт №1); высокотемпературного пека: температура 390-400 °С и избыточное давление 0,35 МПа, 0,50 МПа и 0,70 МПа в различных опытах (№2-4); среднетемпературного пека: температура 360-370 °С и избыточное давление 0,5 МПа в двух опытах (№5-6). Материальный баланс термолиза фенольной смолы с получением углеродных материалов представлен в табл. 1.

Таблица 1. Материальный баланс термолиза фенольной смолы

№ опыта	Взято		Получено							
	Фенольная смола		Углеродный материал		Дистилляты		Газ и потери		Итого	
	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%
1	250,00	100,00	38,00	15,20	201,47	80,59	10,53	4,21	251,00	100,00
2	251,00	100,00	87,00	34,66	161,60	64,38	2,40	0,96	251,00	100,00
3	251,00	100,00	75,00	29,88	174,34	69,46	1,66	0,66	251,00	100,00
4	250,00	100,00	53,00	21,20	182,86	73,14	14,14	5,66	250,00	100,00
5	250,00	100,00	95,70	38,28	150,21	60,08	4,09	1,64	250,00	100,00
6	250,20	100,00	87,50	34,97	158,92	63,52	3,78	1,51	250,20	100,00

Углеродный материал опыта №1 был подвергнут активации в присутствии КОН (соотношение фенольная смола к КОН 1:3) при температуре 750 °С в среде азота в течение 60

минут, затем был исследован на Quantachrome nova 1000E, в результате удельная поверхность образца составила 1960 $м^2$/г. Данный высокопористый образец потенциально может быть использован в качестве сорбента.

Более мягкий температурный режим термолиза: температура 390–400 °С и избыточное давление 0,35-0,70 МПа направлен на получение высокотемпературного пека. Образец №2, полученный при избыточном давлении термолиза 0,70 МПа, соответствует всем требованиям ГОСТ Р 59045-2020: температура размягчения составляет 141 °С, зольность после фильтрации исходной смолы – менее 0,1%, вода отсутствует. Углеродные материалы, полученные при температуре термолиза 390–400 °С и избыточном давлении 0,50 МПа и 0,35 МПа, не соответствуют требованию ГОСТ Р 59045-2020 вследствие высокой температуры размягчения: 163 °С и >180 °С соответственно.

Выработка среднетемпературного пека сопровождалась изменением технологического режима термолиза фенольной смолы. Температура была уменьшена до 360-370 °С, избыточное давление в двух опытах составляло 0,50 МПа. Однако полученные образцы пеков не соответствовали таким показателям качества согласно ГОСТ 10200-2017, как массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (α-фракции), и выход летучих веществ.

Для увеличения содержания фракции, нерастворимой в толуоле, был проведен процесс термоокисления кислородом воздуха с расходом 1 мл/с. Данный процесс характеризуется температурой и временем выдержки при достижении необходимой температуры. Для опыта №1 вышеописанными параметрами являются 340–345 °С и 1 час, для опыта №2 – 345–355 °С и 5 часов, для опыта №3 – 343–353 °С и 8 часов соответственно. В последнем эксперименте присутствует периодическое повышение температуры до 380 °С с целью увеличения α-фракции. Определение веществ, нерастворимых в толуоле, проводилось в соответствии с ГОСТ 7847-2020. Термоокисление фенольной смолы не увеличило содержание α-фракции в пеке до необходимого его количества в соответствии с ГОСТ 10200-2017. Так, например, содержание веществ, нерастворимых в толуоле, в опыте №3 составляет 3,03%.

В результате исследования способов получения углеродных материалов различного назначения из фенольной смолы, отхода кумольного производства фенола, были сделаны следующие выводы. Процесс термолиза при температурах 495–505 °С, 390–400 °С, 360–370 °С и избыточных давлениях 0,70 МПа, 0,35 МПа, 0,50 МПа способствует выработке высокопористого углеродного материала, высокотемпературного пека, соответствующего всем требованиям ГОСТ Р 59045-2020. Варьирование температуры и избыточного давления процесса термолиза, а также процесс термоокисления не позволили получить электродный пек требуемого качества согласно ГОСТ 10200-2017 для марки $Б_1$ вследствие высокого выхода летучих и незначительного количества веществ, нерастворимых в толуоле (α-фракция).

Список литературы

1. Анализ рынка фенола в России-2022. Показатели и прогнозы [Электронный ресурс]. URL: https://tebiz.ru/mi/rynok-fenola-v-rossii (Дата обращения: 08.03.2022).

2. Зиненков А. В. Углубленная переработка фенольной смолы: 05.17.04 : автореф. дис. … канд. техн. наук / А. В. Зиненков ; СПбГТИ (ТУ). – СПб, 2003. – 20 с.

3. Дыкман А. С., Сарже Е. Н., Сарже В. И. Способ переработки фенольной смолы производства фенола и ацетона кумольным методом: пат. РФ 2083546 C1 USA. 1997.

УДК 54.05

ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Стовпец Д. Е.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
des30@tpu.ru

SILICONE CARBIDE ARC PLASMA SYNTHESIS

Stovpets D. E.
National Research Tomsk Polytechnic University

Карбид кремния является материалом с уникальными химическими и физическими свойствами, которые применяются во многих отраслях промышленности. Широкая область потенциального применения карбида кремния определяет значительный спрос на материалы на его основе. В данной работе проведены экспериментальные исследования по получению карбида кремния с использованием атмосферной плазмы дугового разряда постоянного тока. По результатам рентгеновской дифрактометрии в продукте синтеза идентифицированы фазы кубического карбида кремния, графита и кремния.

Ключевые слова: карбид кремния; синтез; дуговой разряд постоянного тока; рентгеновская дифрактометрия; реализация в открытой воздушной среде

Карбид кремния (SiC) является материалом с уникальными химическими и физическими свойствами, такими как высокая твердость при относительно невысокой плотности, коррозийная стойкость [1], стойкость к окислению и радиационная стойкость [2]; также материалы на основе карбида кремния характеризуются высокими теплопроводностью и электропроводимостью [3]. Такой набор свойств определяет применение материалов на основе карбида кремния в ядерной энергетике, аэрокосмической отрасли и во многих других отраслях промышленности [4].

Существует несколько способов синтеза карбида кремния SiC: с помощью лазерно-индуцированной плазмы [5], методом горячего прессования [2], метод синтеза в низкотемпературной плазме в условиях вакуума [6] и др. Для синтеза SiC данными способами нужно создавать условия вакуума либо использовать инертный газ, что требует вложения большого количества средств и усилий. В настоящей работе рассмотрен метод синтеза карбида кремния в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока. Основным преимуществом данного способа синтеза является его реализация в открытой воздушной среде.

Серия экспериментов проводилась на лабораторном электродуговом реакторе постоянного тока. Перед началом каждого эксперемента в графитовый тигель помещалась смесь порошков Si и C в эквимолярном соотношении. Рабочий цикл реализовывался в ходе горения дугового разряда постоянного тока в полости графитовго катода в присутствии кремния и углерода. Разряд инициировался путём перемещения анода вдоль оси тигля (катода) в его полости. Сила тока поддерживалась постоянной (200 А). Время синтеза изменялось и составляло, как правило, несколько секунд. Синтезированный продукт собирался со дна и стенок тигля. Для идентификации фазового состава была проведена рентгеновская дифрактометрия.

На рис. 1 представлена типичная картина рентгеновской дифракции полученного материала, на которой можно идентифицировать наличие трех кристаллических фаз: графита, исходного кремния, а также фазы кубического карбида кремния. Фазе карбида кремния соответствуют 5 явно выраженных дифракционных максимума на 35,67 град, 45,45 град, 60,07 град, 71,78 град, 75,53 град. Судя по положениям дифракционных максиумумов, параметр решетки фазы карбида кремния составляет 4,36 Å.

Формирование фазы карбида кремния в рассматриваемоей системе возможно при нагревании исходного сырья, а именно, порошков кремния и углерода, током разрядного контура, а тажке плазмой дугового разряда.

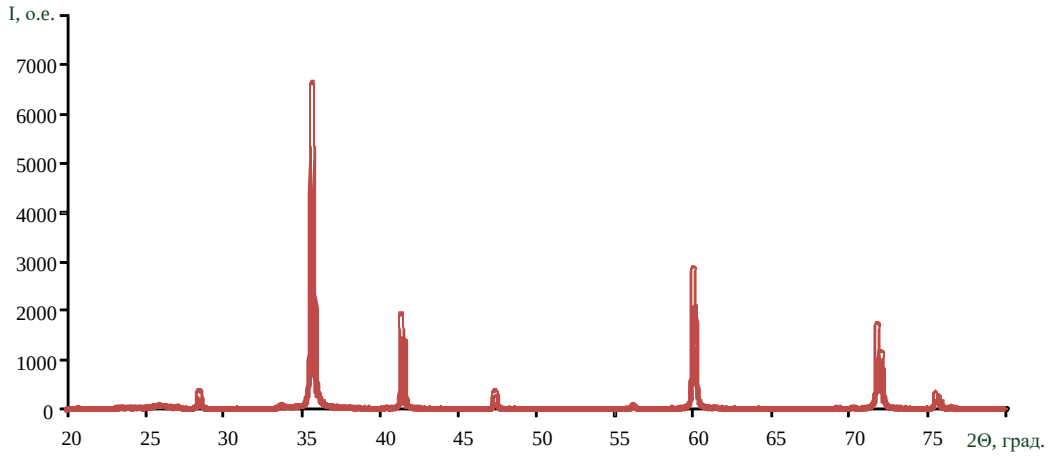


Рис. 1. Типичная картина рентгеновской дифракции продукта синтеза

В работе представлены результаты экспериментальных исследований, показывающие возможность получения кубической фазы карбида кремния оригинальным электродуговым методом в открытой воздушной среде, для идентификации фазового состава полученного в результате синтеза карбида кремния была проведена рентгеновская дифрактометрия. При этом в продукте синтеза помимо карбида кремния присутствуют графит и исходный кремний. Повышение выхода искомой фазы карбида кремния является предметом дальнейших исследований.

Список литературы

1. The mechanical, thermophysical and electromagnetic properties of UD SiC_f/SiC composites in different directions / N. Li, Y. Wei, F. Ye, L. Cheng, J. Zhou, S. Yang, Q. Zhang, L. Zhang.

2. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed SiC nanofiber reinforced SiC composites / J. Yang, R. Ma, M. Zhu, Y. Xiong, J. Shi, X. Li, H. Li, J. Chen.

3. Cubic SiC nanowire synthesis by DC arc discharge under ambient air conditions / A. Pak, A. Ivashutenko, A. Zakharova, Y. Vassilyeva.

4. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials / R. Wu, K. Zhou, C.Y. Yue, J. Wei, Y. Pan.

5. Etching of SiC–SiC-composites by a laser-induced plasma in a reactive gas / K. Zimmer, M. Ehrhardt, P. Lorenz, X. Wang, P. Wang, S. Sun.

6. The thermal, electrical and mechanical properties of porous α-SiC ceramics bonded with Ti32 and β-SiC via low temperature *in-situ* reaction sintering / Z. Zhong, B. Zhang, J. Ye, Y. Gao, Q. Liu, Z. Zhang, F. Ye.

УДК 678.7

ПУТИ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ СКИ-3 ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КОГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ

Столярова П. С., Буранбаева М. М.
Научный руководитель: ведущий инженер Карпов А. Б.
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
e-mail:stolyarpolina@icloud.com

WAYS TO CHEMICALLY MODIFY THE SKI-3 TO IMPROVE COHESIVE PROPERTIES

Stolyarova P. S., Buranbaeva M. M.
Scientific director: lead engineer, KarpovA. B.
National University of Oil and Gas «Gubkin University», Moscow, Russia

Рассмотренные пути модификации синтетического цис-1,4-полиизопренового каучука основаны на прививке кислородсодержащих функциональных групп, благодаря которой повышается когезионная прочность. За основу был взят процесс малеинизации СКИ-3. Предложены альтернативные модифицирующие добавки, такие как кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов (КОРБС) и жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ). Была проведена модификация с использованием ЖКТМ. В результате было выявлено, что применение ЖКТМ – наиболее эффективный способ, который позволит решить проблему повышения когезионной прочности СКИ-3.

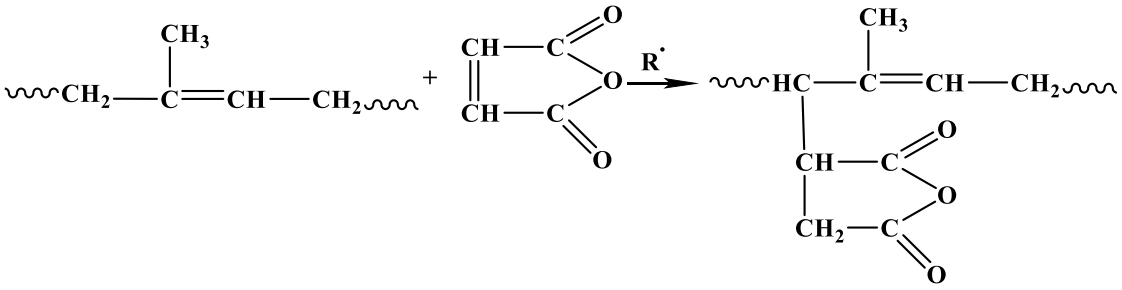
Ключевые слова: модификация СКИ-3, малеиновый ангидрид, КОРБС, ЖКТМ, когезионная прочность

С каждым годом проблема доведения свойств синтетических каучуков до свойств натурального привлекает все большее внимание. Главный акцент делается на сниженных когезионных свойствах СКИ-3. Модификации каучука СКИ-3 привлекательна тем, что позволяет решить множество задач, прежде всего – создание композиций, обладающих высокой стабильностью к действию тепла, хорошими упругогистерезисными свойствами, достаточным уровнем когезионной прочности и также повышение адгезии резин к металлокорду [1]. Можно выделить следующие пути повышения когезионной прочности, а именно: совершенствование микроструктуры, уменьшение содержания некаучуковых примесей, повышение молекулярной массы, сужение молекулярно-массового распределения и прививка функциональных групп.

В настоящей работе рассматривается наиболее эффективный способ из предложенных – введение в молекулярную цепь каучука функциональных групп, которое стоит проводить вместе с окислительной деструкцией.

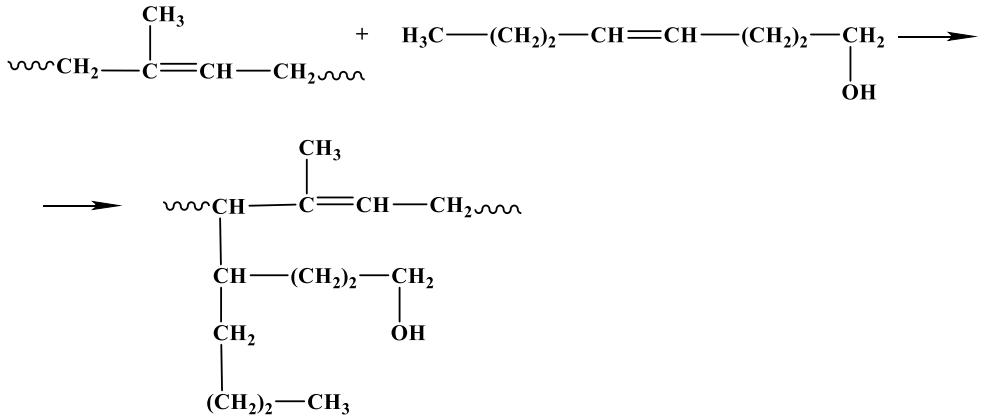
Окислительную деструкцию проводят в присутствии катализатора, нафтената кобальта, и инициатора, перекиси бензоила. В ходе параллельного протекания данного процесса будет образовываться дополнительное количество кислородсодержащих групп, таких как гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и эпоксидные. Окислительная деструкция является неселективной реакцией окисления и протекает по радикально-цепному механизму.

В Казани проводились исследования по модификации с использованием малеинового ангидрида с целью повышения когезионной прочности, который основан на малеинизации СКИ-3[1]. Малеиновый ангидрид (МА) содержит ангидридную группу, которая, прививаясь к каучуку, способствует возникновению водородных связей. Водородные связи, обратимо разрушаясь при переработке резиновых смесей, не ухудшают их технологических свойств, к тому же способствуют появлению эффекта ориентации и кристаллизации каучука при растяжении [1]. В основе процесса лежит следующее химическое превращение:

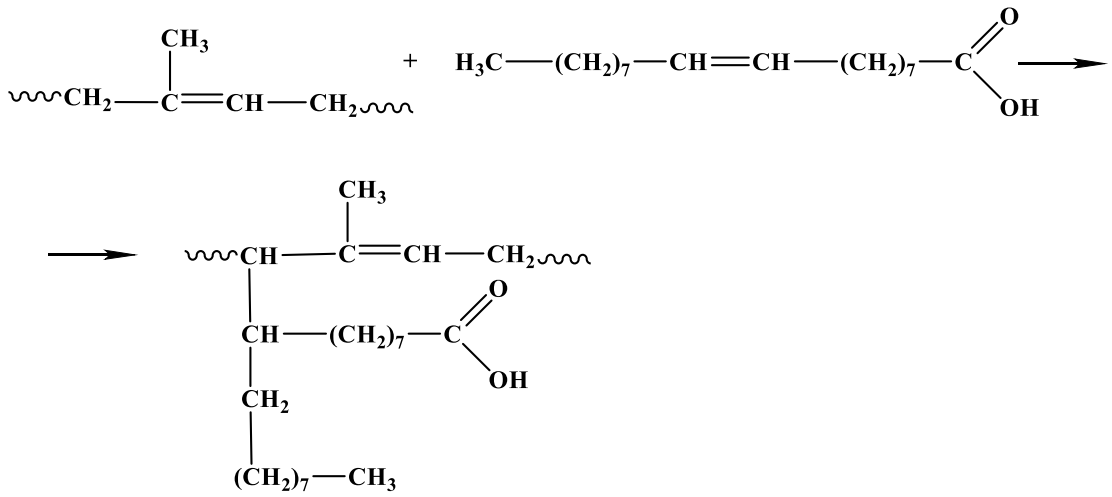


Реакция присоединения МА происходит не по двойным связям в каучуке, а путем замещения атома водорода в α-метиленовых группах [1].

Предложенный способ основан на использование кубового остатка ректификации бутиловых спиртов (КОРБС), в состав которого входят н-бутанол, изобутилизобутират, н-бутилбутират, 2-этилгексанол, непредельные спирты C_8, ацетали и моногликолевые эфиры [3]. Модификация с использованием КОРБСа протекает аналогично. В составе кубового остатка содержаться непредельные спирты C_8-C_9, которые также как и непредельные кислоты могут присоединяться к полимеру. Содержание непредельных спиртов в остатке невелико, в связи с этим количество водородных связей будет меньше, что делает данный способ менее эффективным. Химизм модификации КОРБСом рассмотрен на примере присоединения к октен-4-олу:



Наиболее перспективным способом для повышения когезионной прочности представляется использование в качестве модификатора жирных кислот таллового масла (ЖКТМ). Это маслянистая жидкость, которая состоит из смеси высокомолекулярных ненасыщенных органических кислот: олеиновой, линолевой, линоленовой, пальметиновой и стеариновой, а также содержатся примеси смоляных кислот (до 2%) и неомыляемых веществ (до 2%) [2]. Кислоты, в составе которых имеется двойная связь в углеродной цепи, будут присоединяться к метиленовому атому углерода полимера. Продукт модификации ЖКТМ на примере взаимодействия с олеиновой кислотой представлен ниже:



Была проведена модификация с использованием ЖКТМ. Для этого измельчённый каучук был предварительно растворен в толуоле. Синтез проводили на установке, состоящей из четырехгорлой колбы с погружёнными воздухоподводящей трубкой, мешалкой и термометром, а также подключённым обратным холодильником. В колбу загрузили набухший каучук, включили мешалку и добавили ЖКТМ. Каучук и ЖКТМ взяты в соотношении 8 : 2. Концентрация смеси каучука и ЖКТМ в растворителе 10% мас. Затем в колбу добавили нафтенат кобальта в количестве 0,5-1% мас. от массы каучука. Температуру процесса поддерживали в пределах 90-100 ºС и подавали воздух. В реакционную массу добавили 0,5% мас. от каучука перекиси бензоила. Реакцию проводили на протяжении четырёх часов.

Был проведён анализ исходного и модифицированного каучуков на ИК-спектрометре. В результате сравнения были обнаружены новые пики в ИК-спектре модифицированного СКИ-3, а именно: в области 3400-3450 $см^{-1}$, характерной гидроксильным группам; в области 1740-1780 $см^{-1}$, отвечающей за карбонильный атом кислорода; в области 1020-1140 $см^{-1}$, определяющей эфиры; в области 875-890 $см^{-1}$, которая характерна эпоксидному атому кислорода.

Сравнительная характеристика модифицирующих добавок показывает, что наиболее эффективным является использование ЖКТМ, это требует меньших объемов добавки в сравнении с КОРБСом, так как концентрация непредельных спиртов в КОРБСе невелика. Более того, при использовании ЖКТМ повышается количество именно карбоксильных групп, благодаря которым повышается адгезия к металлокорду, искусственным и синтетическим волокнам. Для наибольшей эффективностипроцесс модификации проведен совместно с окислительной деструкцией, приводящей к большему количеству водородных связей, а, следовательно, увеличению когезионной прочности. Этот способ может быть успешно интегрирован в производство шин с целью повышения когезионных свойств СКИ-3.

Список литературы

1. Чернов К. А. Модификация каучука СКИ-3 и резиновых смесей на его основе полифункциональным кислородсодержащим олигоизопреном: дис…. канд. техн. наук: 05.17.06 – КГТУ, Казань, 2005. – 145 с.

2. Жирные кислоты таллового масла [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://utgrus.com/specialnaya-i-obshhaya-ximiya/specialnye-kisloty-i-aldegidy/zhirnye-kisloty-tallovogo-masla/ (дата обращения: 16.01.2022).

3. Комплексная переработка КОРБС [Электронный ресурс]. – Режим доступа:https://lakeevsn.ru/tekhnologii/kompleksnaya-pererabotka-korbs/ (дата обращения: 26.02.2022).

УДК 547.775 + 667-12

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ДЛЯ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОПИРАЗОЛОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФОНОВЫЕ И СУЛЬФАМИДНЫЕ ГРУППЫ

Стрельникова А. К. [1], Васильева М. И. [1], Ковальчукова О. В. [1,2],
Полянская Н. А. [2], Ву Тхи Нгок Ань[3]
[1]Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)
[2]Российский университет дружбы народов
[3] Университета Буон Ма Туот, Вьетнам
E-mail: 202236@stud.rguk.ru

COMPLEX FORMATION IN SOLUTIONS OF AZOPYRAZOLONE DERIVATIVES CONTAINING SULFONE AND SULFAMIDE GROUPS

[1]Strelnikova A. K., [1]Vasileva M. I., [1,2]Kovalchukova O. V.,
[2]Polyanskay N. A., [3]Wu Tchi Ngok An
[1] Russian State University named after A.N. Kosygin (Technology. Design. Art),
[2] Peoples' Friendship University of Russia,
[3]Pharmaceutical Department of Buon Ma Thuot University, Vietnam

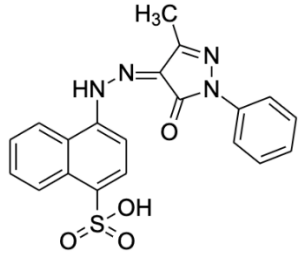
Изучен процесс комплексообразования азосоединений, содержащих азопиразолоновый цикл, а также замещённые и незамещённые сульфаниламидные и сульфоновые фрагменты с рядом d-металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}). Определены таутомерные и ионные формы существования органических молекул в условиях комплексообразования, состав и константы образования комплексных соединений. На основании совокупности экспериментальных (ЭСП, ЯМР) и теоретических (квантово-химическое моделирование) методов анализа предложено строение комплексных соединений в растворах. Изучены колористические свойства органических молекул и их металлокомплексов.

Ключевые слова: производные азопиразолона-5, комплексообразование в растворах, константы устойчивости, спектральные характеристики, колористические свойства

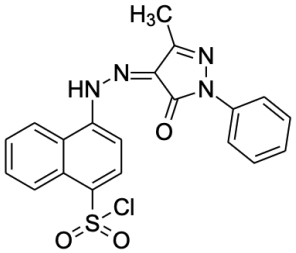
Азопиразолоновые красители относятся к давно и широко используемому классу органических синтетических красителей. Для производных азопиразолона-5 характерно образование прочных хелатных комплексов с катионами металлов, что вызывает большой интерес. Введение в состав молекул дополнительных электронодонорных фрагментов (SO_3H, SO_2Cl, OH, NOH, CO) приводит к расширению набора возможных типов координации органических молекул и к появлению дополнительных полезных свойств соединений (усиление биологической активности, колористических и прочностных характеристик и др.).

Целью настоящего исследования являлось изучение комплексообразования азопиразолоновых красителей, содержащих SO_3H, SO_2Cl, SO_2NH_2 фрагменты, с некоторыми d-металлами в растворах.

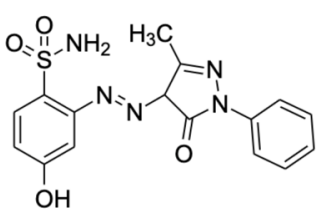
Объектами исследования являются азопиразоловновые красители, с электронодонорными фрагментами (SO_3H, SO_2Cl, SO_2NH_2):



H_2L^1



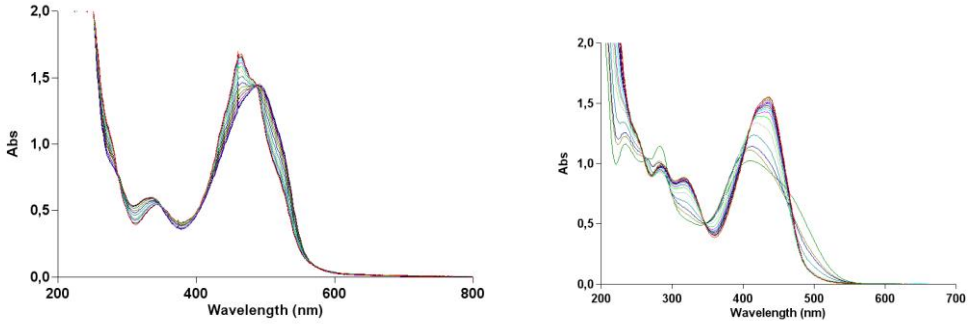
HL^2



H_4L^3

В результате проведенных квантово-химических расчетов установлено, что растворитель не влияет на энергию таутомерной формы H_2L^1 и HL^2, а формы NH-таутомеров органических молекул энергетически более выгодна, чем формы OH-таутомеров: на 7.15 ккал/моль в H_2L^1 и на 7.59 ккал/моль в HL^2 [1,2]. Это подтверждается ^{1}H ЯМР спектрами H_2L^1, HL^2 и H_4L^3в ДМСО, в которых наблюдаются сигналы в области 14.39, 14.37 и 14,51 м.д., отнесённые к N-H группам гидразо-таутомеров. В спектрах ^{1}H ЯМР комплексных соединений H_2L^1, HL^2 и H_4L^3 с рядом d-металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}), записанных в ДМСО, сигналы в области 14.32–14.51 м.д. отсутствуют, что свидетельствует об ионизации гидразонной группы.

При постепенном прибавлении растворов солей некоторых d-металлов к растворам H_2L^1, HL^2 наблюдается гибсохромное смещение длинноволновой полосы поглощения и батохромное при добавлении к H_4L^3 (рис. 1, табл. 1).



а б

Рис. 1. Изменения в электронных спектрах поглощения этанольных растворов H_2L^1 (а) и H_4L^3 (б) при постепенном добавлении раствора $NiCl_2$

Таблица 1. Параметры и константы образования металлокомплексов

Лиганд	M^{n+}	λ_{max} (нм)	Δλ	ε	$lg\varepsilon$	$K_{обр}$	n(L:M)
H_2L^1	–	434	–	–	–	–	–
	Ni (II)	405	29	7 586	3.88	$2.75*10^{10}$	2:1
	Cu (II)	375	59	3 467	3.54	$2.69*10^{12}$	2:1
HL^2	–	421	–	–	–	–	–
	Ni (II)	335	86	7 601	3.88	$4.27*10^{9}$	2:1
	Cu (II)	376	45	9 550	3.98	$5.25*10^{9}$	2:1
	Co (II)	334	87	4 677	3.67	$5.50*10^{6}$	1:1
H_4L^3	–	408	–	–	–	–	–
	Ni (II)	434	26	30 617	4.49	$3.55*10^{7}$	2:1
	Cu (II)	440	32	19 704	4.29	$8.99*10^{6}$	2:1
	Co (II)	410	2	28 685	4.46	$1.27*10^{11}$	3:1
	Zn (II)	440	32	42 143	4.62	$8.88*10^{33}$	3:1

По результатам спектрофотометрического титрования построены кривые насыщения и рассчитаны состав и константы образования некоторых металлокомплексов H_2L^1, HL^2 и H_4L^3. Показано, что константы устойчивости комплексов H_2L^1 примерно на два порядка больше, чем соответствующие константы устойчивости комплексов HL^2 и H_4L^3, что можно объяснить образованием дополнительных координационных связей с участием сульфоновой группы.

Было проведено тестовое крашение холодным способом образцов мультиткани, состоящей из шести основных типов ткани, используемых в текстильной промышленности растворами H_2L^1, HL^2. Полученные желто-оранжевые выкраски устойчивы к облучению ультрафиолетовой лампой в течение 6 часов.

Список литературы

1. By Тхи Нгок Ань, Утенышев А. Н., Полянская Н. А., Нгуен В. А., Ковальчукова О. В. // Журнал общей химии, 2020. – 90 (11). – 1758–1764. – DOI: 10.31857/S0044460X20110177.

2. By Тхи Нгок Ань. Синтез, строение и свойства комплексных соединений металлов с азосоединениями, содержащими β-дикарбонильные и пиразолоновые фрагменты. Автореферат, 2021. – С. 22.

УДК 676.02.21

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ В РЕГИСТРОВОЙ ЧАСТИ БДМ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОФСЕТНОЙ БУМАГИ

Тверитина А. В.,[1] Клюшкин И. В. [1], Александрова Т. Н. [1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики*

e-mail: ta2901@mail.ru

MODELING OF DEWATERING IN THE WET END OF BDM FOR OFFSET PAPER PRODUCTION

Tveritina A. V., [1]Klushkin I. V. [1] Alexandrova T. N. [1]

[1]*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering*

Целлюлозно-бумажная промышленность сталкивается с проблемами рационального использования ресурсов. Способом решения является моделирование, позволяющее спрогнозировать свойства выпускаемой продукции. Процесс формования бумажного полотна оказывает существенное влияние на качество бумажного полотна. Реализация данного процесса выполнена программно для БДМ №11 (г. Сыктывкар) для производства офсетной бумаги. На основании расчета созданы рекомендации по увеличению эффективности процесса обезвоживания

Ключевые слова: обезвоживание бумажной массы; моделирование; гидропланка, офсетная бумага

В настоящее время целлюлозно-бумажная промышленность сталкивается с проблемами продуктивного использования капиталозатрат и одновременно рационального использования ресурсов и коммунальных услуг, стремясь повысить экологичность производства. На данный момент технологический процесс на многих предприятиях не отвечает современным требованиям экологичности, в виду сложной динамики производства. Офсетная бумага является одним из массовых видов бумаги и предназначена для печатания иллюстрационно-текстовых, художественных многокрасочных изданий длительного срока хранения, содержащих сложные полутоновые иллюстрации, а также для изданий изобразительной продукции. Изготавливается офсетная бумага на несколькими российскими производителями, в том числе АО «Монди СЛПК» (г. Сыктывкар, БДМ №11). Совершенствование технологии производства данного вида бумаги, направленное на повышение качества бумажного полотна за счет более плавного обезвоживания на сеточном столе БДМ, при котором достигается улучшение связеобразования, а также энергосбережения за счет повышения сухости полотна в регистровой части и, следовательно, снижение расхода пара в сушильной части является актуальной задачей, решение которой возможно частично на основе применения данных моделирования.

Применение методов моделирования позволяет отрегулировать производственный процесс [1].

Формование бумажного полотна – это сложный процесс, влияние на который оказывает множество факторов. Моделирование обезвоживания на сеточном столе позволяет спрогнозировать свойства выпускаемой продукции, подобрать оптимальные параметры для снижения колебаний качества полотна и сохранение его свойств при изменении расхода волокнистой суспензии без проведения физического эксперимента [2].

Обезвоживание на сеточном столе делится на 3 основные зоны: регистровую часть, отсасывающие ящики и гауч-вал. Наибольшее влияние на свойства бумажного полотна оказывается в начале сеточного стола (в регистровой части). Эта зона состоит из 9 участков, представленных на рис. 1.

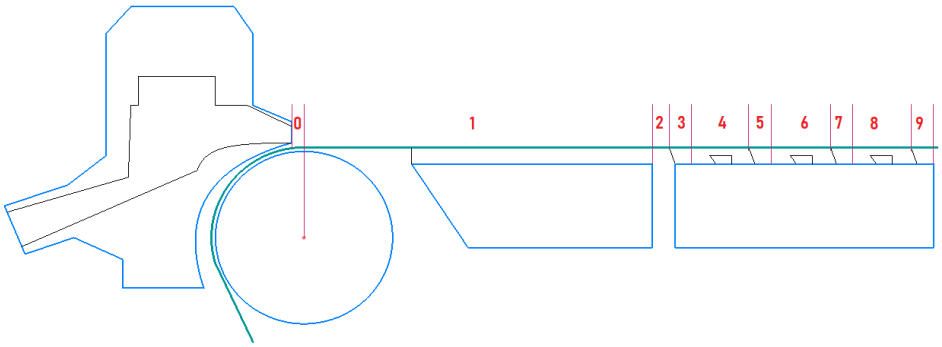


Рис. 1. Схема для расчета обезвоживания в начале сеточного стола:
0 – зона напуска; *1* – зона грудной вал + грудная доска; *2* – открытый участок сетки;
3, 5, 7, 9 – зона обезвоживание на гидропланке;
4, 6, 8 – открытые участки сетки внутри пакета гидропланок.

Реализация расчета обезвоживания осуществляется программно по заданным данным для каждого участка.

С применением данной программы был произведен расчет обезвоживания в регистровой части сеточного стола БДМ №11 (г. Сыктывкар). Исходные данные приведены в таблице 1 и на рис. 2.

Таблица 1. Исходные данные

Параметр	Значение	Ед. изм.
Скорость сетки	751	м/с
Концентрация в напорном ящике	0,66	%
Концентрация подсеточной воды	0,109	%
Вес на накате	80	г/м^2
Температура массы поступающей на сетку	58	°С
Коэффициент фильтрации	0,000007	м/с

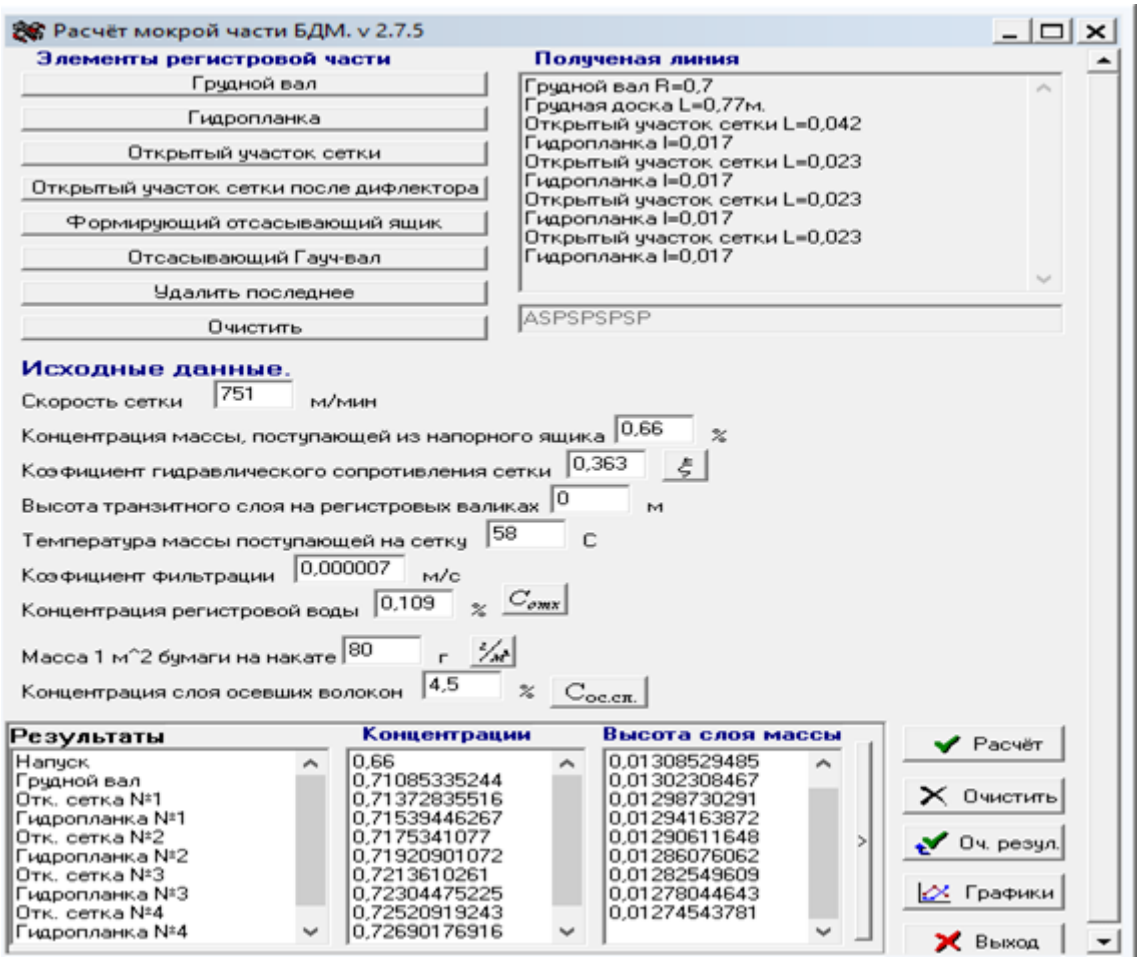


Рис. 2. Программа для расчета обезвоживания в сеточной части БДМ

По результатам расчета созданы графики зависимости концентрации (рис. 3.) и высоты слоя массы (рис. 4), в зависимости от угла наклона гидропланки. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что наиболее оптимальным углом наклона гидропланки на протяжении всего исследуемого участка является значение, равное 3°, так как при нем достигается максимальная концентрация бумажной массы. Эффективность обезвоживания при изменении угла наклона с 1° до 3° улучшается на 0,21%.

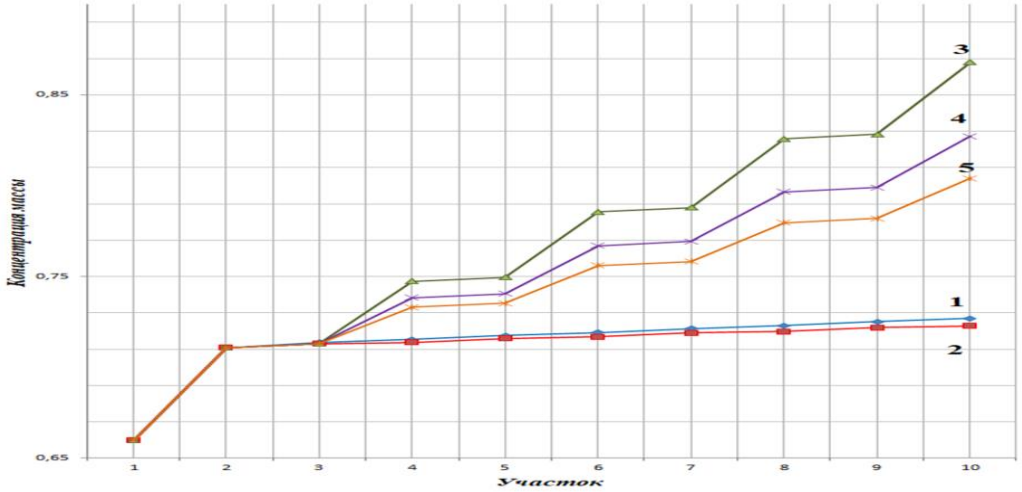


Рис. 3. Изменение концентрации массы вдоль сеточного стола.
Номер кривой соответствует углу наклона гидропланки

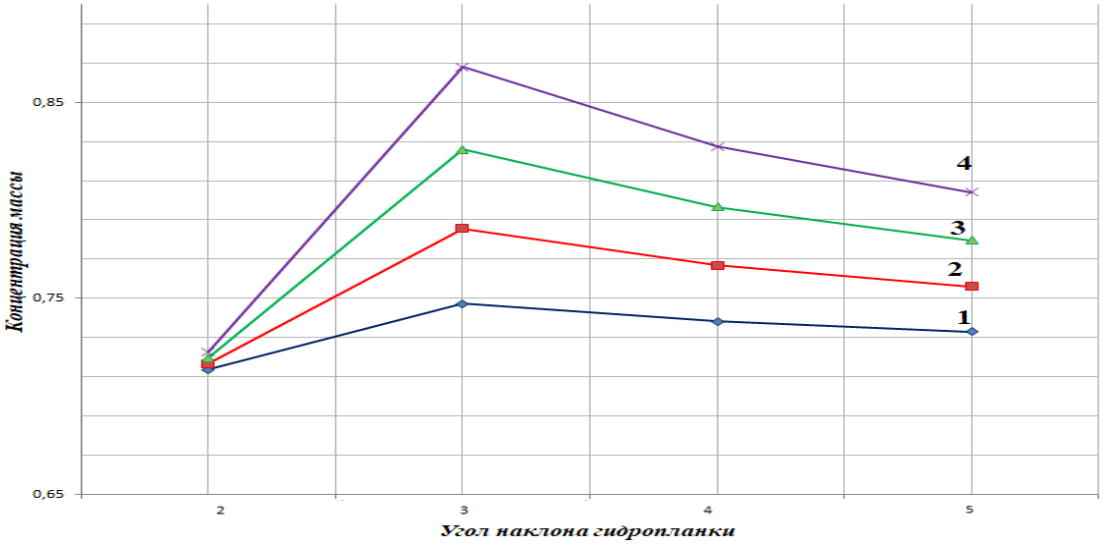


Рис. 4. Влияние угла наклона гидропланки на концентрацию массы
1 – гидропланка №1 (уч. 3), *2* – гидропланка №2 (уч. 5), *3* – гидропланка №4 (уч. 7), *4* – гидропланка №4 (уч. 9)

Таким образом, реализация разработанных решений позволит достичь более равномерного процесса формования на сеточном столе БДМ и снизить затраты на раход пра в сушильной части БДМ.

Список литературы

1. Blanco A. , Dahlquist E., Kappen J., Manninen J., Negro C. & R. Ritala (2009). Use of modelling and simulation in the pulp and paper industry, Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems. – 15:5. – 409-423, DOI: 10.1080/13873950903375387.

2. Кокушин Н. Н. Теория и расчет процессов отлива бумажного полотна: дисс. … докт. техн. наук. – Л. – 1987. – 209 с.

УДК 547.914.7

СИНТЕЗ 30-ТРИОКТИЛФОСФОНИЙ БРОМИДА 3,28-БИСТРИФТОРАЦЕТАТА БЕТУЛИНА

Терентьев Д. А., Вахрушева Е. Д., Дягилева А. Б.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: terentev.denis.99@mail.ru

SYNTHESIS OF BETULIN 30-TRIOCTYLPHOSPHONIUM BROMIDE 3,28-BISTRIFLUOROACETATE

Terentiev D. A., Vakhrusheva E. D., Diaghileva A. B.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering

Получение биологически активных веществ является одной из актуальных задач современной органической химии. Получение этих веществ сопряжено с изменением структуры молекулы путем введения в его молекулу различных элементов, таких как фтор, фосфор. Введение в структуру бетулина, фосфорсодержащих групп не только увеличивает их биологическую активность, но и повышает его растворимость и проницаемость мембран, что определяет их потенциальное использование в медицине и фармацевтике. Однако любой

процесс, который претендует на опытно-промышленное производство, требует оценки экологической и промышленной безопасности при его обосновании. Первым этапом работы в этом направлении является понимание и описание самого процесса синтеза. В данной работе приведены результаты синтеза 30-триоктилфосфонийбромида 3β,28-бис-О-трифторацетата бетулина.

Ключевые слова: бетулин, синтез 30-триоктилфосфонийбромида 3β,28-бис-О-трифторацетата бетулина

В данной работе приведены и рассмотрены способы получения бетулина и его производных, а также синтезирован 30-триоктилфосфонийбромид 3β,28-бис-О-трифторацетата бетулина из березы бородавчатой (Betula pendula Roth).

Бетулин, он же бетуленол – пентациклический тритерпеновый спирт лупанового ряда, имеет химическую формулу $C_{30}H_{50}O_2$. Является бело-желтым кристаллическим веществом, которое, как правило, не растворимо в воде, а также в большинстве органических растворителях. Температура плавления бетулина 250-259°С [1]. Впервые бетулин выделен Ловицем в 1788 году, путём сублимации (нагревание коры), а своё название, которые используется по сей день, бетулин (от лат. Betula-береза) получил в 1831 г. от химика Мэзона. Одним из основных источников бетулина является береста или кора берёзы. В России в основном применяются береза бородавчатая (Betula pendula Roth.), а также берёза пушистая.

Спектры ЯМР ^1H, ^{31}P и ^{19}F полученных веществ регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 на частотах 400.13, 100.61 и 375.50 МГц, в качестве растворителя использовали дейтерированный хлороформ ($CDCl_3$). Химические сдвиги ядер фтора приведены относительно фтортрихлометана ($CFCl_3$).

Бетулин получен путём экстракции коры берёзы в аппарате Сокслета по патенту [2]. Исходный бетулин получали с помощью экстракции внешнего слоя коры берёзы, с последующем его размолом до состояния порошка. В качестве растворителя использовали смесь толуола с петролейный эфиром (т. кип. 70-100 ℃) в пропорции 1:1. Очищен с помощью перекристаллизации из изопропилового спирта. Т.пл. 254°С. Достоверность полученного продукта подтверждена спектром ЯМР ^1H.

Получение 3β,28-бис-О-трифторацетата бетулина **(1)** из бетулина осуществляли по методу [3] (схема 1). Для этого полученный бетулин взаимодействовал с $(CF_3CO)_2O$. Достоверность полученного соединения (**1)** подтверждено с помощью ЯМР ^1H ,^{19}F спектроскопии.

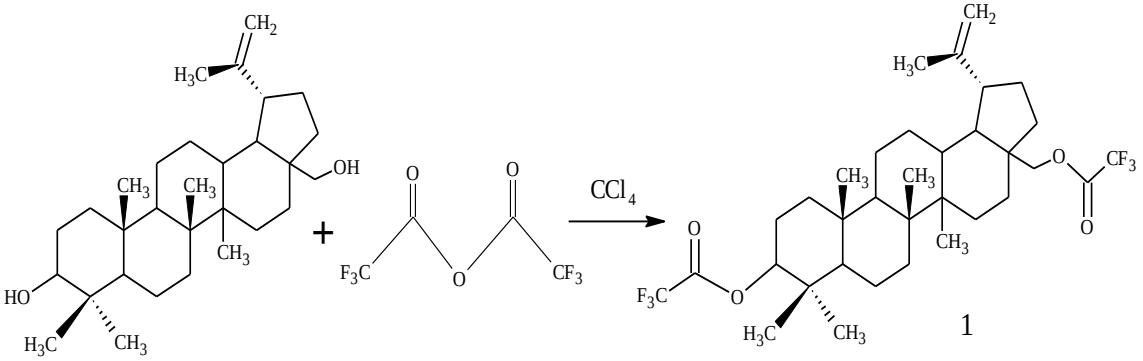


Схема 1. Получение 3β,28-бис-О-трифторацетата бетулина **(1)**

Получение 3β,28-бис-О-трифторацетокси-30-бромлуп-20(29)-ена (**2)** проводили по методу [4]. Исходный 3β,28-бис-О-трифторацетат бетулина (**1)** взаимодействовал с двукратным избытком N-бромсукцинимида (схема 2). Реакцию проводили в растворе четырёххлористого углерода при температуре кипения (80℃) под действием ультрафиолетового излучения.

Достоверность полученного соединения **2** подтверждено с помощью ЯМР ^1H ,^{19}F спектроскопии.

В спектре ЯМР ^{1}H наблюдается сигнал в области δ 4.00 м.д., который является характерным для метиленовой группы, при атоме углерода в положении C^{30}, которая образуется вместо метильной группы. Также наблюдается отсутствие сигнала метильной группы в области δ1.70 м.д., который является характерным для атома водорода при положении атома углерода при C^{30}. В спектре ЯМР ^{19}F сохраняется наличие двух высокоинтенсивных синглетов, которые подтверждает сохранение трифторацетоксильных групп у атома углерода при C^{3} и C^{28}.

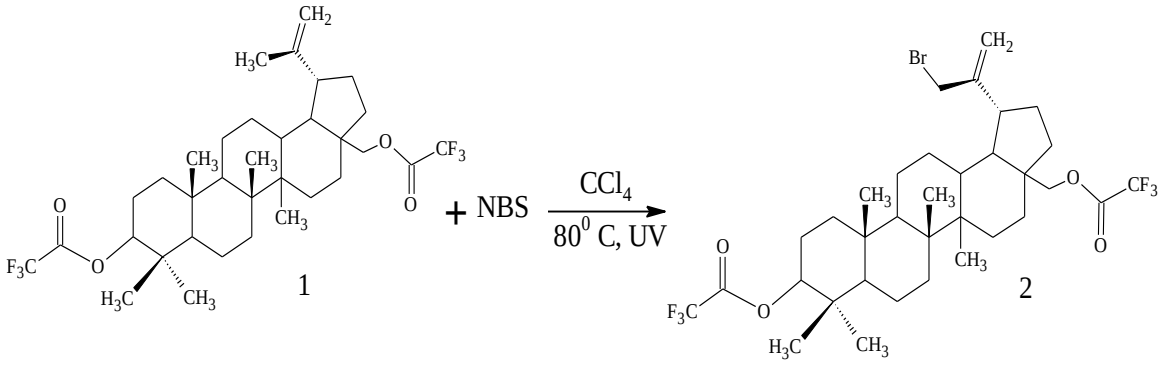


Схема 2. Бромирование 3β,28-бис-О-трифторацетата бетулина (**1)**

Синтез 30-триоктилфосфоний бромида 3,28-бистрифторацетата бетулина осуществлялся при взаимодействием 3β,28-бис-О-трифторацетокси-30-бромлуп-20(29)-ена (**2) с** триоктилфосфином (схема 3).

Продукт реакции бромирования, 3β,28-бис-О-трифторацетокси-30-бромлуп-20(29)-ен (**2)** разбавили абсолютным бензолом, после этого добавили 20% избыток триоктилфосфина, со степенью чистоты 99%. Реакцию проводили при постоянном кипячении, в атмосфере аргона, для того, чтобы избежать окисление воздухом.

Исходя из данных ЯМР спектроскопии, следует вывод о том, что в результате взаимодействия 3β,28-бис-О-трифторацетокси-30-бромлуп-20(29)-ена (**2**) с триоктилфосфином, образовалась смесь фосфониевых солей (**3, 4)**. Строение полученных соединений подтверждено с помощью спектров ЯМР ^{1}H, ^{19}F ^{31}P спектроскопии.

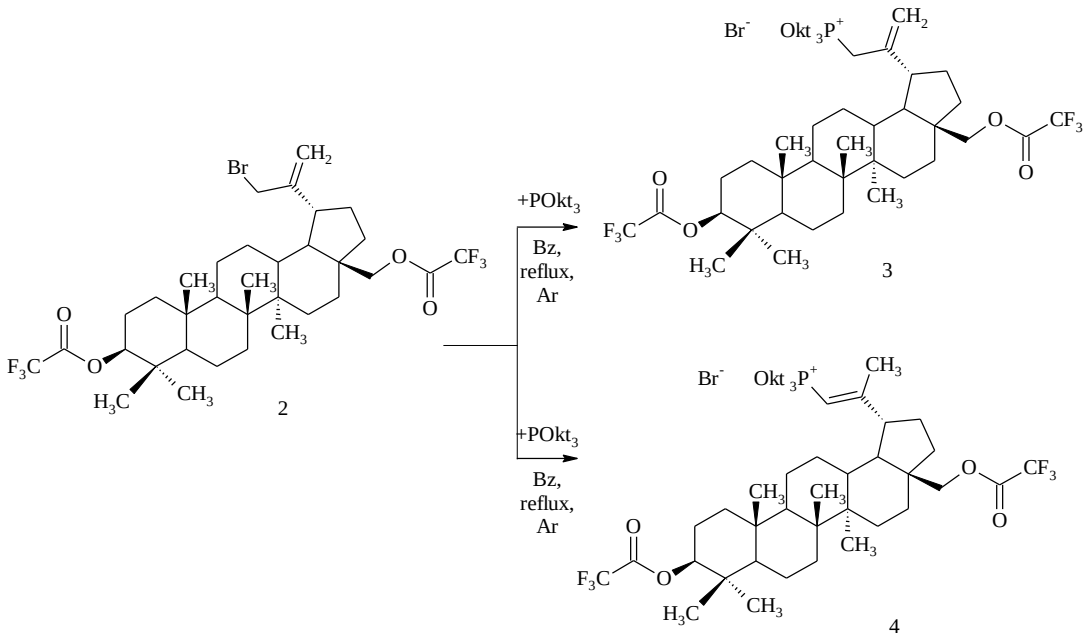


Схема 3. Получение фосфониевых солей 3β,28-бис-О-трифторацетокси-30-бромлуп-20(29)-ена (**3, 4**)

В спектре ЯМР ^{1}H наблюдается появление сигналов протонов, принадлежащих октильным группам триоктилфосфина: δ 0.79, 0.81, 0.91, 1.19 м.д., что говорит об успешном образовании фосфониевой соли. Также подтверждением этого являются сигналы группы $^{30}CH_2$ δ 3.52-3.53 м.д. и $^{29}CH_2$ δ 5.05 и 5.14 м.д. О наличии в реакционной смеси продукта аллильной перегруппировки свидетельствует сигнал в области 1.95 м.д., принадлежащий метильной группы у C^{29} и сигнал в области δ 6.22 м.д., характерный для группы ^{30}CH. В спектре ЯМР ^{19}F появился дополнительный сигнал в области δ_F -76.13 м.д., что говорит о возможном частичном отщеплении трифторацетоксильных групп. В спектре ЯМР ^{31}P наблюдается наличие сигнала в области 31.55 м.д., что говорит о том, что произошла перегруппировка двойной связи и при присоединении триоктилфосфониевой группы получилась фосфониевая соль (**4)**, сигнал в области 21.10 м.д говорит о присоединение триоктилфосфониевой группы к бромированному 3β,28-бис-О-трифторацетату бетулина.

Таким образом, взаимодействием 3β,28-бис-О-трифторацетокси-30-бромлуп-20(29)-ена (**2**) с триоктилфосфином синтезированы новые 30-аллилфосфониевые и 30-пропенилфосфониевые соли бромпроизводного 3β,28-бис-О-трифторацетата бетулина.

Список литературы

1. Жученко, А. Г. Химический состав бересты берез / А. Г Жученко, А. И Черкасова // Сб. Тр. СвердНИИП древесины. – М., – 1969. – №4. – С. 6–9.

2. Патент 2184120 Российская Федерация Способ получения бетулина / В. И. Рощин, Н. Ю. Шабанова, Д. Н. Ведерников //2002. – http:spbftu.ru.

3. Тришин, Ю. Г. 3,28-Бис-О-трифторацетат бетулина: синтез и молекулярная структура. / Ю. Г. Тришин, Г. Г. Чернявский, М. В. Шафеева, Ю. В. Нелюбина // Журн. орган. химии. – 2010. – Т. 46, вып. 10. – С. 1485-1487.

4. Uzenkova, N.V. Synthesis of 30-Amino Derivatives of Lupane Triterpenoids / N. V. Uzenkova, N. I. Petrenko, M. M. Shakirov, E. E. Shul′ts, and G. A. Tolstikov // Chemistry of Natural Compounds, 2005. – V. 41. № 6. – P. 692-700.

УДК 541.64:547.458:547.91

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ХИТИНА ИЗ ПАНЦИРЕЙ СЕВЕРОМОРСКОЙ КРЕВЕТКИ

Терехова Е. А.[1], Буслаев Д. Л.[2], Зубров И. В.[1], Сапрыкина Н. Н.[1],
Иванькова Е. М.[1], Бочек А. М.[1]
[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
[2]Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
e-mail: diza97@bk.ru

OBTAINING CHITIN NANOPARTICLES FROM THE SHRIMP SHRIMP

Terekhova E. A.[1], Buslaev D. L.[2], Zubrov I. V.[1], Saprykina N. N.[1],
Ivankova E. M.[1], Bochek A. M.[1]
[1]Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences
[2]Higher School of Technology and Energy St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design

Изучена кинетика изменения размеров нанофибрил хитина в процессе кислотного гидролиза. С помощью электронной микроскопии определены геометрические характеристики (диаметр, длина) нанофибрилл, выделенных через разное время гидролиза.
Ключевые слова: хитин, кислотный гидролиз, размеры нанофибрилл

Полимерные нанокомпозиты относятся к многофазным материалам, состоящим из полимерной матрицы и нанонаполнителя. Свойства этих систем по сравнению с индивидуальными полимерами или микрокомпозитами являются следствием наноразмерного эффекта [1]. Необходимым условием улучшения физических свойств нанокомпозитов является гомогенное распределение наполнителя в матрице, но этому препятствует сильная агрегация частиц. Достоинствами природных полисахаридов по сравнению с неорганическими наночастицами являются их воспроизводимость в природе, широкая распространенность, биосовместимость, биоразлагаемость, относительно простой способ изготовления, низкая стоимость, высокая прочность и модуль упругости, а также простота их химической модификации. Целлюлоза и хитин – наиболее широко распространенные природные полимеры, которые входят в группу структурных полисахаридов, так как выполняют опорные и защитные функции. Структурные полисахариды в нативном состоянии имеют форму фибрилл, где часть полимера находится в кристаллической фазе, а часть – в аморфной. Кристаллические области более устойчивы к гидролизу по сравнению с аморфными, которые могут быть удалены при определенных условиях.

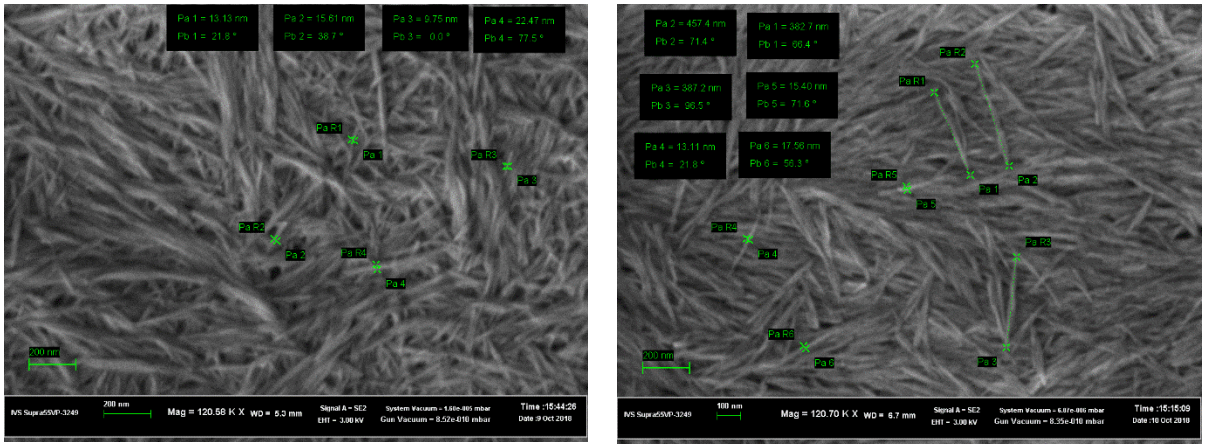
В зависимости от источника сырья (размер частиц, степень их очистки, т.е. условия выделения и очистки) размеры частиц, их форма и морфология могут существенно различаться. Для получения нанокомпозиционных материалов на основе полисахаридов необходимо отработать условия получения (выделения) наночастиц полисахарида (хитина) из конкретного источника.

Цель настоящей работы – исследование геометрических размеров наночастиц, получаемых в процессе гидролиза хитина.

Кинетику гидролиза исследовали на образце хитина, выделенном из панцирей североморской креветки со степенью полимеризации 1350. Молекулярную массу полисахарида определяли вискозиметрическим методом по вязкости его растворов в комплексном растворителе диметилацетамиде с добавками LiCl (ДМАА/LiCl) по методике,

описанной в работе [2]. Для расчетов использовали соотношение $[\eta] = 2.4 \cdot 10^{-3} \cdot MM^{0.69}$. В процессе кислотного гидролиза хитина отбирали пробы через 1, 2, 3 и 4 ч, отмывали до нейтральной реакции, сушили и снимали электронные микрофотографии образцов. Анализ размеров (по диаметру и длине) нанофибрилл проводили с помощью программы “ImageJ” [3] и вручную (больше 100 измерений по каждому образцу).

Анализ нанофибрилл по диаметру (толщине) и длине позволил проанализировать распределение полученных нанофибрилл по диаметру и длине в зависимости от времени гидролиза.

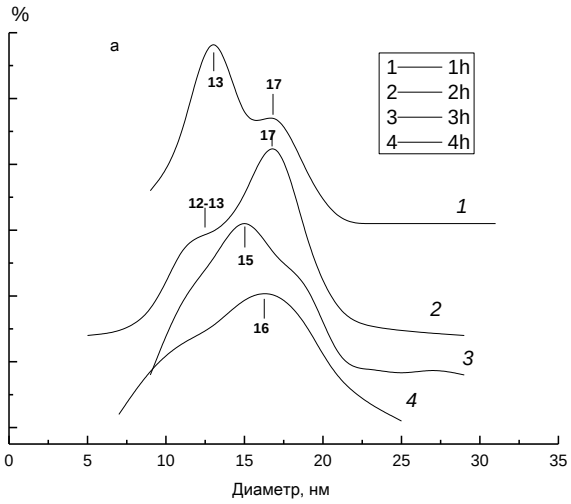


1 ч 4 ч

Рис. 1. Электронные микрофотографии нанофибрилл хитина,
выделенные из реакционной смеси через 1 (1) и 4 часа (2)

В качестве примера на рис. 1 представлены электронные микрофотографии образцов через 1 и 4 ч кислотного гидролиза хитина, а на рис. 2 – кривые распределения по диаметру и длине нанофибрилл в процессе гидролиза.

В течение первых двух часов реакции гидролиза наблюдается бимодальное распределение нанофибрилл хитина по толщине (рис. 2а). В образцах преобладают нанофибриллы с диаметром 13 и 17 нм. После 3 ч гидролиза в основном наблюдаются нанофибриллы с диаметром 15-16 нм, но еще остаются образцы с диаметром больше 20 нм. Только через 4 ч реакции гидролиза получены нанофибриллы толщиной 15–16 нм и при этом отсутствуют нанофибриллы большего диаметра.



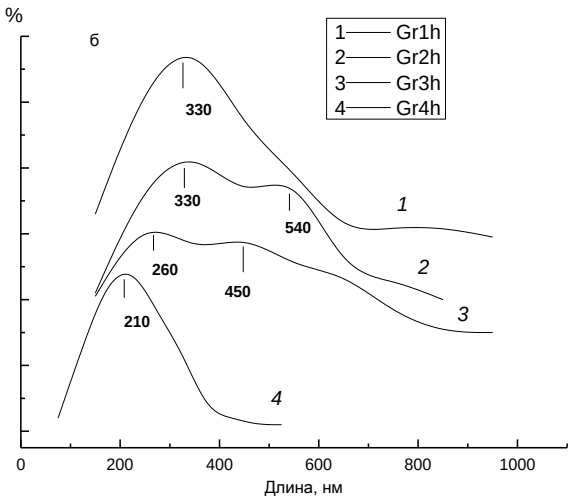


Рис. 2. Изменение по диаметру (а) и длине (б) нанофибрилл хитина
в зависимости от времени гидролиза

В случае изменения длины нанофибрилл (рис. 2б) наблюдается аналогичная картина, что и при анализе диаметра. В образцах, полученных через первые два часа гидролиза, наблюдается бимодальное распределение нанофибрилл хитина по длине: основная часть нанофибрилл имеет длину в интервале от 350 до 600 нм. Присутствуют также и «слипшиеся» нанофибрилы с длиной до 1000 нм. Через 3 ч гидролиза количество длинных нанофибрилл снижается (длина уменьшается от 540 до 450 нм), но также слипшиеся нанофибриллы остаются в продукте. Лишь через 4 ч гидролиза наблюдается исчезновение длинных (более 500 нм) нанофибрилл и основная доля имеет длину около 200 нм.

Таким образом, при гидролизе хитина в течение 4 ч, выделенного из панцирей североморской креветки с СП 1500, получены нанофибриллы хитина диаметром 10–20 нм и длиной 150-300 нм. Полученные экспериментальные данные соответствуют литературным данным (табл. 1) [4, 5].

Список литературы

1. Bordes P. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems/ Bordes P., Pollet E., Averous L. // Prog. Polym. Sci. –2009. –V. 34. – № 2. – P. 125–155.

2. Terbojevich M. Solution studies of the chitin-lithium chloride-N,N-Dimethylacetamide system / Terbojevich M., Carraro C., Cosani A., Morsano E. // Carbohydr. Res. – 1988. – 180(1). – P.73–86.

3. Vaganov G., Lasota I. Development of new polyimide powder for selective laserSintering / Vaganov G., Didenko A., Ivan'kova E., Popova E., Yudin V., Elokhovskii V. // J. Materials Reseach. – 2019. –P. 2895–2902.

4. Богданова О. И. Природные и синтетические нанокомпозиты на основе полисахаридов / Богданова О. И., Чвалун С. Н // Высокомолекулярные соединения. – 2016.– Сер. А. – Т. 58.– № 5. – С. 407– 438.

5. Zeng J.-B. Chitin Whiskers: An Overview/ Zeng J.-B., He Y.-S., Li S.-L., Wang Y.-Z. // American Chemical Society. –2011. – № 13. – P. 1–3.

УДК 661.728.7

МОДИФИКАЦИЯ ВОЛОКОН СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КАТИОННОГО ПАВ

Уваров П. Э., Демьянцева Е. Ю., Кузнецов А. Г.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: demyantseva@mail.ru

MODIFICATION OF SULFATE CELLULOSE FIBERS UNDER THE INFLUENCE OF CATIONIC SURFACTANT

Uvarov P. E., Demyantseva E. Yu., Kuznetsov A. G.
St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design Higher School of Technology and Energy
e-mail: demyantseva@mail.ru

В работе было исследовано влияние катионных ПАВ на морфологические свойства волокон сульфатной целлюлозы. Обработка выбранным ПАВ способствует увеличению количества изогнутых волокон и уменьшению содержания мелких волокон в исследованных суспензиях волокнистых полуфабрикатов.

Ключевые слова: целлюлоза, бумага, картон, упаковка, покрытие, барьерные свойства, цетилтриметиламмония хлорид, антимикробный, катионное ПАВ

Свойства и структура получаемой бумаги зависят от фибриллированности целлюлозных волокон [1]. Фибрилляция волокна, заключающаяся в отделении от волокна фибрилл, способствует увеличению наружной поверхности волокон и числа свободных гидроксильных групп на их поверхности. Фибрилированное волокно имеет способность образовывать сетчатую структуру, разделяясь на трехмерную сеть из микрофибрилл с большой площадью поверхности, что приводит к высокой влагоудерживающей способности. Вместе с тем внешняя фибрилляция ослабляет прочность самого волокна. Гибкость волокна определяет его способность к сохранению прочности во время обработки, при осуществлении которой волокно поддается изгибам и кручению. Большое количество мелочи в большей степени влияет на печатные свойства продукции [1, 2]. Поверхностная обработка целлюлозных волокон поверхностно-активными веществами (ПАВ) позволяет получить модифицированные материалы, обладающими улучшенными свойствами для дальнейшей переработки. Обработка волокон КПАВ будет препятствовать накоплению и распространению болезнетворных бактерий, что позволит уменьшить количество дополнительно вводимых в систему биоцидов, воздействующих на отложения микроорганизмов на производственном оборудовании. Цель работы – оценка влияния катионного ПАВ на морфологические свойства волокон из сульфатной целлюлозы.

В качестве катионного ПАВ был выбран цетилтриметиламмоний хлорид (CTAC), представляющий из себя синтетическое органическое химическое соединение. Обработка данным веществом позволит придать целлюлозным волокнам барьерные свойства распространению болезнетворных бактерий [3]. Тензиометрическим методом отрыва кольца были получены изотермы поверхностного натяжения, на основании которых определены величины критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и поверхностной активности цетилтриметиламмония хлорида, Спектрофотометрический методом получены значения адсорбции данного катионного ПАВ на целлюлозных волокнах. Адсорбция на целлюлозных волокнах происходит как из гомогенных, так и мицеллярных растворов. Вид изотермы характерен для бимолекулярной адсорбции. Изотермы десорбции свидетельствуют о прочном удерживании ионов ПАВ целлюлозными волокнами.

Композиции волокнистых полуфабрикатов различного состава (100% хвойная целлюлоза; 80% хвойной и 20% лиственной) были обработаны растворами ПАВ в диапазоне концентраций 0–1,5%. Волокна были исследованы на анализаторе волокна MorFi Compact с фотокамерой высокого разрешения (1360 x 1024 пикселей). Результаты измерения представлены в таблице.

Таблица 1. Морфологические свойства волокон сульфатной целлюлозы

Концентрация ПАВ,%	Состав композиции волокнистой суспензии		
	100% Хвойная целлюлоза		
	Изогнутые волокна,%	Индекс макрофибрилляции,%	Количество мелочи,%
0	54,8	0,464	5,39
0,5	59,6	0,459	4,08
1	58,2	0,426	3,82
1,5	56,6	0,465	3,08
	80% Хвойная целлюлоза / 20% Лиственная целлюлоза		
0	48,3	0,377	3,98
0,5	58,5	0,463	3,19
1	56,9	0,48	2,43

Таким образом, добавление катионного ПАВ на 25–40% снижает содержание мелочи в исследованных композициях. Однако, скорее всего, оно практически не отразится на физико-механических свойствах продукции, поскольку среднее содержание мелочи в суспензии колеблется в диапазоне 3–5%. При этом наблюдаемое повышение количества изогнутых волокон и увеличение их внешней фибрилляции может положительно сказаться на прочностных свойствах бумаги.

Список литературы

1. Особенности деформирования структуры формованных изделий из целлюлозных волокон / Structure Deformation Features of Molded Pulp Products / А. В. Поташев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. –-2019. –№2. – с. 119–129.

2. Гораздова В. В., Дернова Е. В., Дулькин Д. А., Окулова Е. О. Влияние фибриллирования и укорочения волокон при размоле на характеристики прочности, реформативности и трещиностойкости целлюлозных материалов // Известия вузов. Лесной журнал.– 2018.– №2.– (262).

3. Овсянникова Е. А. Микроорганизмы в производстве бумаги и картона / Е. А. Овсянникова, Дулькин Д. А., Спиридонов В. А., Канарский А. В. // Вестник Казанского технологического университета. –2014. – Т. 17.– №9. – С. 205–209.

УДК 544.723:546.302:547.458.5

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ БИОАДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Фуфаева В. А., Никифорова Т. Е.
Ивановский государственный химико-технологический университет
e-mail: victoriafufaeva@gmail.com

PROSPECTS FOR THE APPLICATION OF CHITOSAN BASED BIOADSORBENTS FOR WASTEWATER PURIFICATION FROM HEAVY METALS

Fufaeva V. A., Nikiforova T. E.
Ivanovo State University of Chemistry and Technology

В работе были получены и охарактеризованы гидрогелевые биоадсорбенты на основе хитозана различного объемного состава в количественном отношении. Адсорбенты на основе хитозана были протестированы в условиях статической очистки водных растворов, содержащих ионы меди (II). Рассчитаны важнейшие адсорбционные характеристики полученных биоадсорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов.

Ключевые слова: хитозан, биосорбция, адсорбент, тяжелые металлы, адсорбция, сорбционная емкость

Вода является основным технологическим и жизненным ресурсом, и степень ее чистоты имеет решающее значение для людей и экосистемы в целом. Тем не менее, в течение последних десятилетий на качество воды отрицательно влияет постоянный рост населения, интенсивная индустриализация, растущая урбанизация и нерациональное использование природных ресурсов. По суммарному потреблению воды, гальваническая и нефтехимическая промышленности занимают лидирующие позиции среди обрабатывающих отраслей. В результате облагораживания нефтяного сырья с использованием нанесенных катализаторов на основе d-металлов (тяжелых металлов) происходит загрязнение стоков тяжелыми металлами [1], а гальваническое производство вносит вклад в загрязнение воды за счет многократной промывки изделий и реагентной очистки. Ионы тяжелых металлов относятся к числу наиболее распространенных загрязнителей, на элиминацию содержания которых отводится передовой научно-технический потенциал. Согласно государственному докладу «О состоянии и об охране окружающей среды РФ в 2019 году», более 50% загрязняющих веществ в сточных водах приходится на соли тяжелых металлов. Таким образом, эффективное удаление тяжелых металлов из сточных вод до сих пор остается актуальной задачей ввиду использования для этих целей материалов и технологий, не обеспечивающих достаточную степень очистки. Перспективными сорбентами для извлечения ионов тяжелых металлов являются материалы на основе хитозана, который обладает такими свойствами, как биоразлагаемость, возобновляемость и нетоксичность [2]. Главным достоинством данного биополимера является возможность разноплановой модификации, в результате которой кратно возрастают сорбционные свойства материала при сохранении постоянства структурных характеристик.

Цель работы – разработка биоадсорбентов на основе хитозана и изучение их сорбционных характеристик по отношению к ионам тяжелых металлов.

В работе были получены биоадсорбенты на основе хитозана путем поверхностной модификации гидрогелевых гранул сшитого хитозана мезопористым 2-этилимидазолатном никеля (образец Ni-ZIF/CS) и с помощью объемного наполнения гидрогелевых гранул сшитого хитозана не суспендированным пирогенным диоксидом кремния с последующей обработкой композита в условиях низких температур $T < 0$ ºC (образец CS/SiO_2).

Микрофотографии поверхностей биоадсорбентов, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, показаны на рис. 1.

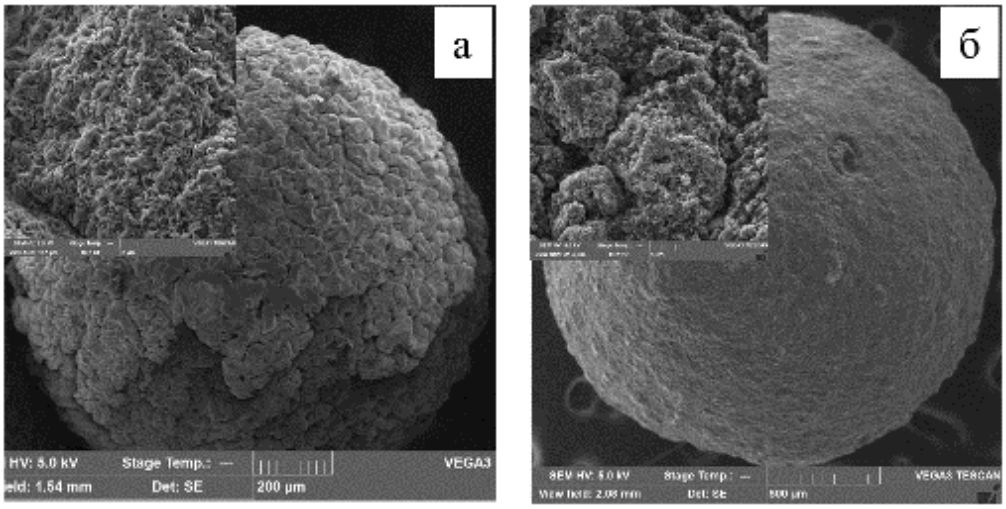


Рис. 1. Микрофотографии биоадсорбентов: а – Ni-ZIF/CS (содержание Ni-ZIF 9%) и б –CS/SiO_2 (соотношение CS:SiO_2 = 1:2.5)

Изучение сорбционных характеристик полученного композита проводили в статических условиях при использовании растворов $CuSO_4$ различной концентрации. Изотермы адсорбции ионов меди(II) представлены на рис. 2.

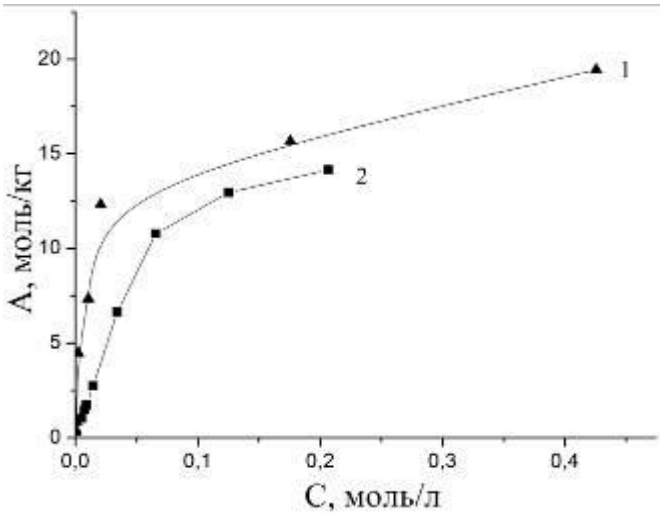


Рис. 2. Экспериментальные изотермы адсорбции ионов меди(II) в присутствии 1 – Ni-ZIF/CS и 2 – CS/SiO_2. T = 298 K, модуль раствор/сорбент = 100, pH = 5.3

Величины предельной адсорбции (A_m), значения характеристической энергии адсорбции (E_a, кДж/моль) и энергии Гиббса (ΔG_a кДж/моль), максимальную степень заполнения поверхности адсорбента (θ) определяли по методикам, описанным в [3] по экспериментальным изотермам адсорбции. Поверхностная модификация мезопористым 2-этилимидазолатом никеля гидрогелевых гранул сшитого хитозана привела к значительному увеличению A_m ионов меди до 19.4 моль/кг (по Лэнгмюру).

Энергия адсорбции, равная 10.26 кДж/моль, указывает на преимущественно ковалентные взаимодействия катионов металлов с функциональными группами Ni-ZIF/CS биоадсорбента. Энергия Гиббса и максимальная степень заполнения поверхности составили -16.42 кДж/моль и 0.99 соответственно. Главным результатом сочетания метода ice-segregation

(обработка при температурах (T < 0 ºC) и жидкофазной молекулярной сшивки, при получении композита CS/SiO_2, является увеличение предельной адсорбции по ионам меди(II) до 14.01 моль/кг (в 2.98 раза, по сравнению с гидрогелевыми гранулами хитозана, и в 10 раз, по сравнению с необработанным порошком хитозана [4]). Величины характеристической энергии адсорбции и энергии Гиббса для композита CS/SiO_2 составили 5.87 и 15.08 кДж/моль соответственно, а максимальная степень заполнения поверхности – 0.96. Следует отметить, что при наполнении гидрогелевых гранул хитозана пирогенным диоксидом кремния происходит изменение энергетики процесса адсорбции, и движущая сила представлена, в основном, физическими взаимодействиями. Были проведены расчеты степени эффективности очистки. Установлено, что полученные сорбенты Ni-ZIF/CS и CS/SiO_2 и удаляют ионы тяжелых металлов на 97 и 95% соответственно, что можно отнести к эффективности снижения ущерба, причиняемого водным объектам. Таким образом, полученные биоадсорбенты на основе хитозана являются перспективными сорбционными материалами для извлечения d-металлов из сточных вод различного происхождения, например, гальванических предприятий и вод участков по каталитическому облагораживанию углеводородного сырья и может быть использован для глубокой очистки указанных отходов.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы

1. Соснин Г. А. Каталитический паровой крекинг гудрона в присутствии дисперсных катализаторов на основе различных металлов / Г. А. Соснин, О. О Заикина, П. М. Елецкий // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т 329. – № 12. – С. 145-154.

2. Dinu M. V. Analysis of Copper (II), Cobalt (II) and Iron (III) Sorption in Binary and Ternary Systems by Chitosan-Based Composite Sponges Obtained by Ice-Segregation Approach / M. V. Dinu, D. Humelnicu, M. M. Lazar // Gels. – 2021. – Т 7. – № 3. – С. 103-120.

3. Филиппов Д. В. Сорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов мезопористым 2-этилимидазолатом никеля / Д. В. Филиппов, В. А. Фуфаева, М. В. Шепелев // Журнал неорганической химии. – 2022. –Т. 67. – С. 397–402.

4. Chakraborty R. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review / R. Chakraborty, A. Asthana, A.K. Singh // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2022. – Т. 102. – №. 2. – С. 342-379.

УДК 54.057+547.831.9+547.77+546-04+541.49

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АРИЛГИДРАЗОНОВ 4-ОКСОПИРАЗОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ 4-ХИНОЛИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Хан Зуи Линь[1], Лозовская Ю. Д.[2], Авраменко О. В.[1], Кузнецов Д. Н.[2]
[1]Российский университет дружбы народов
[2]Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина
e-mail: avramenko-ov@rudn.ru

SYNTHESIS AND COMPLEX FORMATION OF ARYLHYDRAZONES 4-OXOPYRAZOLES CONTAINING 4-QUINOLINECARBOXYLIC ACID FRAGMENT

Han Duy Linh[1], Lozovskaya Y. D.[2], Avramenko O. V.[1], Kuznetsov D. N.[2]
[1]Peoples Friendship University of Russia (RUDN University)
[2]The Kosygin Russian State University

Разработаны методы получения неописанных ранее арилгидразонов 4-оксопиразолов, содержащих фрагмент 4-хинолинкарбоновой кислоты, методом спектрофотометрии определены их константы ионизации. Изучено комплексообразование полученных соединений в водно-этанольных растворах с рядом катионов металлов.

Ключевые слова: арилгидразоны, синтез, спектрофотометрическое титрование, константа ионизации, комплексные соединения

Полиазотсодержащие гетероциклические соединения, содержащие в своем строении фрагменты хинолина и пиразола, проявляют широкий спектр фармакологических свойств, в частности, проявляют противомикробную, противомалярийную, противоопухолевую, антибактериальную и фунгицидную активность [1–4]. Показано, что их биологическая активность коррелирует со способностью к образованию комплексных соединений с катионами металлов [5]. Поэтому изучение процессов комплексообразования подобных соединений является актуальной задачей.

Из соответствующего 2-арилгидразоно-1,3-дикарбонильного соединения и гидразингидрата осуществлен синтез новых потенциально биологически активных полиазотсодержащих гетероциклических соединений, содержащих в своем строении фрагменты хинолина и пиразола: 2-(4-((3-метил-5-метилен-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-4-ил)диазенил)фенил)хинолин-4-карбоновая кислота (L^1); 2-(4-(2-(3-метил-5-метилен-1,5-дигидро-4*H*-пиразол-4-илиден)гидразинил)фенил)хинолин-4-карбоновая кислота (L^2) (рис. 1).

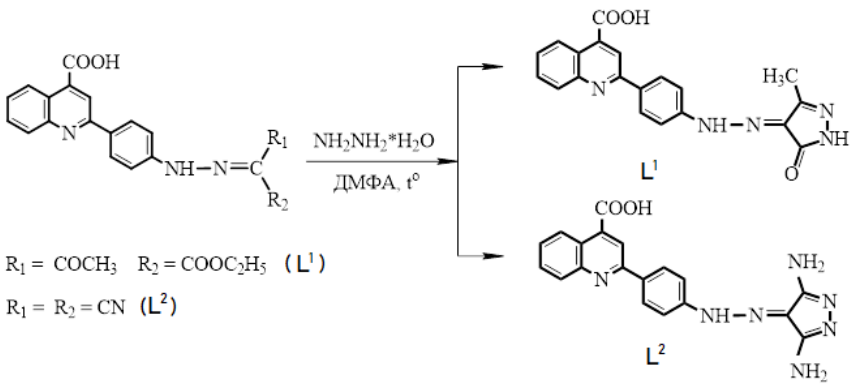
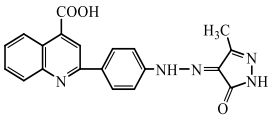
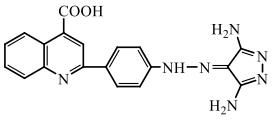


Рис. 1. Схема реакции гетероконденсации 2-арилгидразоно-1,3-дикарбонильных соединений с гидразином

Ход реакции гетероконденсации контролировался методом тонкослойной хроматографии (табл. 1). Строение и частота полученных соединений подтверждены с помощью хромато-масс-спектрометрии (LC-MS), ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Таблица 1. Выходы и некоторые физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула соединения	Выход,%	Тпл, ◦C	Rf	LC-MS (APCI): m/z	λ_{max}, нм
 L^1	$C_{20}H_{15}N_5O_3$	80	300	0,57	373,12 $[M]^+$	407; 239
 L^2	$C_{19}H_{15}N_7O_2$	84	240	0,58	373,13 $[M]^+$	439; 259

Для характеристики кислотно-основных свойств полученных соединений и изучения процессов комплексообразования в растворах было проведено спектрофотометрическое титрование L^1 и L^2 растворами NaOH, HCl и неорганическими солями металлов (рис. 2).

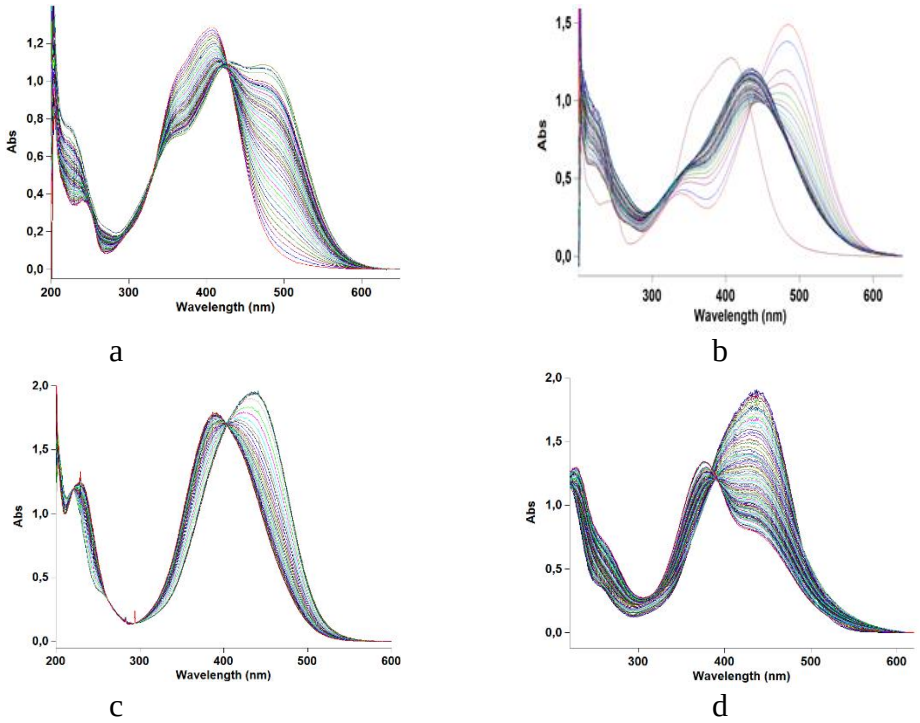


Рис. 2. Спектрофотометрическое титрование этанольных растворов L^1 (a, b) и L^2 (c, d) растворами NaOH (a), HCl (c), $CoCl_2$ (b) и $CuCl_2$ (d).

По результатам спектрофотометрического титрования по методикам, описанным в работах [6, 7], рассчитаны константы ионизации органических молекул: pKa (L^1) = 9.46 ± 0.11; pKb (L^2) = 11.76 ±0.45 и константы образования металлокомплексов (табл. 2).

Таблица 2. Рассчитанные константы образования металлокомплексов L^1 и L^2

M^{n+}	n (ML_n)	lg β	lg β/n	M^{n+}	n(ML_n)	lg β	lg β/n
L^1							
Ag^+	3	15,64	5,21	Pb^{2+}	2	11,96	5,98
Co^{+2}	3	16,69	5,57	Sn^{2+}	2	12,22	6,11
Zn^{2+}	2	12,29	6,15		3	15,92	5,31
Ni^{2+}	2	12,58	6,29	Cd^{2+}	2	11,87	5,94
Cu^{2+}	2	11,76	5,88	Fe^{3+}	2	11,46	5,73
Hg^{2+}	3	16,03	5,34	Cr^{3+}	2	11,77	5,88
Mg^{2+}	2	11,80	5,90		3	16,16	5,39
Mn^{2+}	3	16,07	5,36				
L^2							
Ag^+	1	6,065	6,07	Mn^{2+}	1	7,779	7,78
Co^{+2}	1	6,380	6,38	Cd^{2+}	3	16,337	5,45
Ni^{2+}	1	6,325	6,32	Fe^{3+}	1	8,810	8,81
Cu^{2+}	1	6,808	6,81				

Таким образом, синтезированы новые арилгидразоны 4-оксопиразолов, содержащие фрагмент 4-хинолинкарбоновой кислоты. Исследованы физико-химические характеристики полученных соединений. Методом спектрофотометрии определены их константы ионизации. В водно-этанольных растворах изучены процессы комплексообразования полученных соединений с рядом катионов металлов. Рассчитаны константы образования металлокомплексов.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

Список литературы

1. Charris J. E., Lobo G. M., Camacho J., Ferrer R., Barazarte A., Domınguez J., Gamboa N., Rodrigues J.R., Angel J. E. Synthesis and antimalarial activity of (E) 2-(20 -Chloro-30-Quinolinylmethylidene)-5,7- Dimethoxyindanones // Letters in Drug Design Discovery. – 2007. V.4. – P. 49–54.

2. Parekh N., Maheria K., Patel P., Rathod M. Study on antibacterial activity for multidrug resistance stain by using phenyl pyrazolones substituted 3-amino 1h-pyrazolon (3,4-b) quinoline derivative in vitro condition // *International Journal* of *Pharm. Tech. Research.* – 2011. V. 3. – P. 540-548.

3. Ryu C. K., Lee J. Y., Jeong S. H., Nho J. H. Synthesis and antifungal activity of 1H-pyrrolo[3,2-g]quinoline-4,9-diones and 4,9-dioxo4,9-dihydro-1H-benzo[f]indoles // *Bioorganic Medicinal Chemistry Letters.* – 2009. V.19. – P. 146–148.

4. Hemal B. Mehta, Priyank K. Patel, Bharat C. Dixit, Ritu B. Dixit Synthesis and antimicrobial activities of new mono and bisphenyl linked bispyrazole and bispyrazolone derivatives // Arabian Journal of Chemistry. – 2017. V. 10. – P 1901–1912.

5. Na Lei, Qing-Ling Ren, Ya-Ping Liu, Peng Cong, Jie Qin, Hai-Liang Zhu Synthesis, structure, and properties of Cd(II) complexes generated from 2-phenylquinoline derivaties // Journal of Molecular Structure. – 2014. – V. 1067. – P 220–224.

6. Зайцев Б. Е. Спектрохимия координационных соединений – Москва: Изд-во Университета дружбы народов, 1991. – 274с.

7. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексооброзования новейшими методами. – Москва: Мир, 1989. – 413 с.

УДК 544-971; 669.85./.86

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ, ИМПРЕГНИРОВАННЫХ И ИММОБИЛИЗИРОВАННЫХ Д2ЭГФК

Черемисина О. В., Пономарева М. А., Машукова Ю. А., Матвеева С. А.
Санкт-Петербургский горный университет
mya55mail.ru

THERMODYNAMIC PARAMETERS OF SOLID-PHASE EXTRACTION OF RARE-EARTH METALS ON POLYMER MATERIALS IMPREGNATED AND IMMOBILIZED WITH D2EHPA

Cheremisina O. V., Ponomareva M. A., Mashukova Y. A., Matveeva S. A.
Saint-Petersburg Mining University

В работе предложен способ извлечения РЗЭ из растворов фосфорной кислоты с использованием сорбентов, содержащих неподвижный слой экстрагента – ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК). Установлено, что модель линеаризованного закона действующих масс может быть использована для описания экстракционных равновесий. Определены термодинамические и технологические характеристики твердофазной экстракции РЗЭ полимерными материалами, а также возможность регенерации твердых экстрагентов.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, твердофазная экстракция, константы экстракционного равновесия

В настоящий момент апатитовые концентраты перерабатываются по сернокислотной технологии, не подразумевающей попутного извлечения редкоземельных металлов, которые распределяются между осадком выщелачивания (фосфогипсом) и экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК), идущей на производство минеральных удобрений. Разработка эффективного метода извлечения редкоземельных металлов из растворов экстракционной фосфорной кислоты позволит использовать её в качестве источника РЗМ без нарушения существующей технологической схемы производства.

Исследования по извлечению РЗМ из фосфорнокислых растворов проводили с использованием двух типов сорбентов. Один из них представляет собой полимерную смолу, импрегнирован Д2ЭГФК путем длительного смачивания до насыщения, содержание экстрагента в сорбенте 58,8-60,5%. Другой сорбент [1], полученный путем сополимеризации Д2ЭГФК в смеси со стиролом и дивинилбензолом, имеет макропористую структуру, содержание экстрагента в сорбенте 35,7–36,3%.

Твердофазное извлечение РЗМ осуществляли из фосфорнокислых растворов, моделирующих состав технологической фосфорной кислоты, получаемой в процессе переработки апатитового сырья на предприятиях «ФосАгро». Эксперимент проводили в статических условиях при температуре 298 K методом переменных концентраций при соотношении твердой и жидкой фазы 1:5, постоянном перемешивании и времени контакта фаз 3 часа.

По полученным экспериментальным данным были построены изотермы экстракции иттербия, гольмия и европия на полимерных материалах, импрегнированных (SIR) и иммобилизированных (ERE) Д2ЭГФК, представленные на рисунке 1.

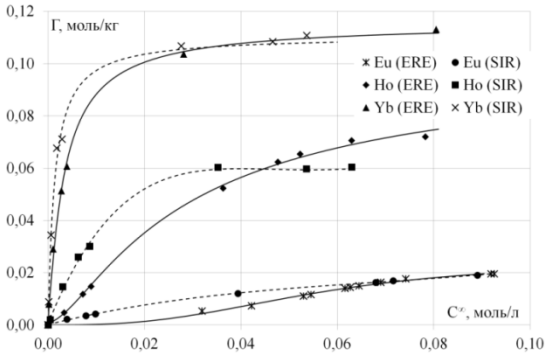


Рис. 1. Изотермы экстракции катионов РЗЭ на твердых экстрагентах из фосфорнокислых растворов

Учитывая формы нахождения лантаноидов в виде дигидрофосфат-ионов в концентрированных растворах фосфорной кислоты и экстрагента в димеризованной форме [2], процесс экстракции выразили следующим уравнением для сорбента импрегнированного типа:

$$Ln(H_2PO_4)^{2+} + \overline{\left(\frac{2+S}{2}\right)(HR)_2} \rightarrow \overline{Ln(H_2PO_4)_2R_2(HR)_s} + 2H^+ \quad (1)$$

где s – количество сольватирующих молекул органической кислоты.

При сшивке Д2ЭГФК со стиролом и дивинилбензолом вследствие наличия электронных эффектов происходит нарушение димеризованной формы органической кислоты, поэтому процесс экстракции РЗМ протекает только по катионообменному механизму и описывается следующим уравнением:

$$Ln(H_2PO_4)^{2+} + \overline{2HR} \rightarrow \overline{Ln(H_2PO_4)R_2} + 2H^+ , \quad (2)$$

Для описания термодинамических равновесий использовали закон действующих масс, адаптированный к экстракционным процессам, линейная форма которого может быть представлена выражением (1) для импрегнированного полимера:

$$\frac{1}{\Gamma_{Ln(H_2PO_4)R_2(HR)_S}} = \frac{1}{K^{1/\left(\frac{2+S}{2}\right)}\cdot\Gamma_\infty} \cdot \frac{a_{H^+}^{2/\left(\frac{2+S}{2}\right)}\cdot\Gamma_{Ln(H_2PO_4)R_2(HR)_S}^{\left(\frac{2+S}{2}\right)}}{a_{Ln(H_2PO_4)^{2+}}^{1/\left(\frac{2+S}{2}\right)}} + \frac{1}{\Gamma_\infty}, \quad (3)$$

где $\Gamma_{Ln(H_2PO_4)R_2(HR)_S}$ – концентрация комплексных ионов РЗМ в твердой фазе смолы, моль/кг; Γ_∞- величина предельной сорбции, моль/кг; K – константа экстракционного равновесия; $a_{H^+}, a_{Ln(HPO_4)^{2+}}$ – активности ионов водорода и комплекса РЗМ с фосфорной кислотой, соответственно, моль/кг; $\left(\frac{2+S}{2}\right)$ – значение сольватных чисел РЗЭ [3];

И уравнением (2) для иммобилизированного полимера:

$$\frac{1}{\Gamma_{Ln(H_2PO_4)R_2}} = \frac{1}{K^{1/2}\cdot\Gamma_\infty} \cdot \frac{a_{H^+}\cdot\Gamma_{Ln(H_2PO_4)R_2}^{-1/2}}{a_{Ln(H_2PO_4)^{2+}}^{1/2}} + \frac{1}{\Gamma_\infty} \quad (4)$$

Графическим решением линейных форм уравнения действующих масс являются значения эффективных констант термодинамического равновесия и энергий Гиббса, приведённые в таблице 1:

Таблица 1. Значения эффективных констант экстракционного равновесия, предельных величин сорбции РЗЭ и энергий Гиббса процесса экстракции

РЗМ	ТВЭКС	Γ_∞, моль/кг	K	$-\Delta_rG^o_{298}$, кДж/моль
Yb	SIR	0,1107±0,0055	1968,64±98,43	18,79±0,94
	ERE	0,1132±0,0057	1129,07±56,45	17,42±0,87
Ho	SIR	0,0604±0,0030	104,41±5,07	11,52±0,58
	ERE	0,0720±0,0036	60,93±3,05	10,18±0,51
Eu	SIR	0,0191±0,0009	18,67±0,93	7,25±0,36
	ERE	0,0195±0,0010	18,67±0,93	8,33±0,42

Экстракция РЗМ жестко закрепленной Д2ЭГФК в твердой фазе сорбента, по сравнению с импрегнированным экстрагентом, характеризуется незначительно меньшими значениями термодинамических констант ввиду особенностей химических взаимодействий в твердой фазе полимерной смолы. Согласно полученным результатам, в полном соответствии с закономерностью процесса жидкостной экстракции, величина константы экстракционного равновесия возрастает с ростом эффективного заряда на атоме РЗЭ и его сольватного числа, что объясняется образованием прочных химических комплексов лантаноидов с Д2ЭГФК.

Экстракцию в динамических условиях исследовали с использованием двух типов сорбентов на примере извлечения $Yb(H_2PO_4)^{2+}$ из фосфорнокислых растворов.

После насыщения смолы ионами иттербия регенерацию проводили раствором серной кислоты 2 моль/кг. Зависимости концентрации иттербия на выходе из колонки от объема пропущенного раствора представлены на рис. 2 для импрегнированного и на рис. 3 для иммобилизированного Д2ЭГФК полимера до и после регенерации раствором H_2SO_4 2 М.

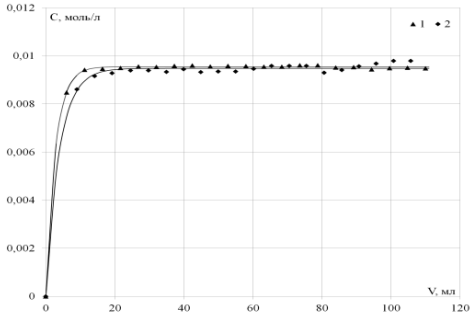


Рис. 2. Кривые насыщения полимера импрегнированного типа катионами $Yb(H_2PO_4)^{2+}$ из фосфорнокислых растворов 1 – новый полимер; 2 – полимер после регенерации раствором H_2SO_4 2 М

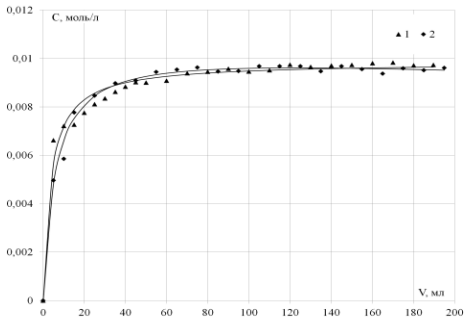


Рис. 3. Кривые насыщения полимера иммобилизированного типа катионами $Yb(H_2PO_4)^{2+}$ из фосфорнокислых растворов 1 – новый полимер; 2 – полимер после регенерации раствором H_2SO_4 2 М

Значение полной емкости при насыщении нового сорбента импрегнированного типа составило 0,1320±0,0066 моль/кг и 0,0950±0,0048 моль/кг после регенерации. Снижение емкости экстрагента происходит только за счет частичной потери Д2ЭГФК в процессе обработки раствором серной кислотой. Количество поглощенного компонента $(1,32±0,07)\cdot10^{-4}$ моль иттербия в пределах удовлетворительной погрешности совпало со значением извлеченного компонента в водную фазу $(1,24±0,06)\cdot10^{-4}$ моль.

Для полимера, иммобилизированного Д2ЭГФК, динамическая емкость на порядок ниже по сравнению с полимером, импрегнированным экстрагентом, однако не отличается от емкости регенерированного материала.

Более низкое значение динамической емкости по сравнению со статической емкостью объясняется кинетическими особенностями, заключающимися в ограничении массопереноса иттербия в слое экстрагента, жестко закрепленного на стадии синтеза полимера.

Список литературы

1. ТВЭКС-D2EHPA (Ди-2-этилгексил-фосфат) [Электронный ресурс]: URL: https://gp-smoly.ru/tveks-d2ehpa-di-2-etilgeksil-fosfat. (Дата обращения 24.01.2022).

2. Wang L. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid / L. Wang, Z. Long, X. Huang, Y. Yu, D. Cui, G. Zhang // Hydrometallurgy. – 2010 – № 1-2. – V. 101. – P. 41–47.

3. Cheremisina O. V., Specific features of solvent extraction of REM from phosphoric acid solutions with DEHPA / O. V. Cheremisina, V. V. Sergeev, A. T. Fedorov, A. P. Iliyna // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 2019. – DOI: 10.1080/25726641.2019.1626658.

УДК 544.723.21; 546.723

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Чечерина А. Ю., Бочарова А. И., Кошелева А. В., Стоянова А. Д.
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
e-mail: nyra.chery@gmail.com

COMPARISON OF THE ADSORPTION CAPACITY OF GRANULAR COALS WITH RESPECT TO TRIVALENT IRON IONS

Chicherina A. Yu., Bocharova A. I., Kosheleva A. V., Stoyanova A. D.
Mendeleev University of Chemical Technology

Проведены исследования адсорбционного извлечения ионов железа (III) на гранулированных активированных углях МеКС и АГ-3. Установлены оптимальные параметры процесса (время процесса, масса навески угля).

Ключевые слова: адсорбция, ионы трехвалентного железа, водные растворы

Водные объекты промышленных предприятий часто содержат антропогенные загрязнители, которые могут оказывать вредное воздействие на водные экосистемы. Очистка водных объектов до сих пор является актуальной научной и практической задачей, решение которой определяется требованиями к качеству очистки, объемами очищаемой воды, а также ее химическим составом.

Значительные количества железа поступают с подземным стоком и со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и сельскохозяйственными стоками. Производственные стоки часто содержат ионы металлов, концентрации которых превышают предельно допустимые. Так, в составе кислотных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, присутствуют ионы трехвалентного железа.

Для очистки таких сточных вод применяют различные физико-химические методы: химическое осаждение, фильтрация, ионный обмен, ультрафильтрация, нанофильтрация и др. Наиболее часто применяется адсорбционных метод.

Одними из распространенных, эффективных и недорогостоящих адсорбентов, которые применяются очистки сточных вод, благодаря своим уникальным механическим и сорбционным свойствам, являются активированные угли [1].

Цель данной работы заключалась в исследовании и сравнении эффективности извлечения ионов железа (III) из водных растворов на гранулированных активированных углях (АГ-3, МеКС) сорбционным методом.

В качестве адсорбентов в работе использовались гранулированные активированные угли (АУ) марок АГ-3 и МеКС. Текстурные характеристики образцов (табл. 1) рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Удельная поверхность была рассчитана по модели Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении P/P_0=0,2.

Таблица 1. Текстурные характеристики адсорбентов

№	Адсорбент	$S_{уд}$, $м^2/г$	V_{Σ}, $см^3/г$	$V_{микро}$, $см^3/г$	$D_{ме}$, нм
1	МеКС	1559	0,872	0,796	3,95
2	АГ-3	757	0,417	0,400	3,95

Лабораторные исследования адсорбции ионов железа (III) на АУ проводили в статическом режиме на магнитной мешалке с якорем. Значение pH доводили до заданного значения с помощью pH-метра pH410. При постоянном перемешивании (200 об/мин) добавляли навеску АУ и осуществляли контакт фаз в течении определенного метода. По истечению указанного времени пробу отфильтровывали на фильтре марки «Синяя лента». Концентрацию железа измеряли спектрофотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой (ПНД Ф 14.1:2.50-96).

Величину сорбции A (мг/г) и эффективность сорбционного извлечения α (%) ионов железа (III) рассчитывали по формулам:

$$A = \frac{(c_0 - c_1) * V}{m}, \qquad \alpha = \frac{c_0 - c_1}{c_0} * 100\%.$$

где c_0 и c_1 – начальная и конечная концентрация Fe^{3+}, мг/л; V – объем анализируемого раствора, л; m – масса навески АУ, г.

Были проведены исследования по определению оптимальной массы навески активированных углей, при которой сорбционная очистка водных растворов, содержащих ионы железа (III) проходит наиболее эффективно (табл. 2).

Таблица 2. Влияние массы навески активированных углей на сорбционное извлечение ионов железа (III) из водных растворов

m (АУ), г	АГ-3		МеКС	
	α,%	А, мг/г	α,%	А, мг/г
0,05	46	24	83	43
0,1	72	18	90	23
0,2	91	10	97	13
0,3	93	8	98	8
0,4	94	6	98	6
0,5	94	5	98	5

Условия проведения процесса: $V_{р\text{-}ра}$ = 25 мл; pH 2,0; τ = 90 мин; c_0 (Fe^{3+}) = 100 мг/л. Было установлено, что эффективность процесса растет с увеличением массы навески. При добавлении 0,2 г навески степень сорбционного извлечения ионов железа за 90 минут достигала 91–97% для обоих образцов активированных углей. При повышении массы навеки степень извлечения увеличивалась незначительно.

Таким образом, для проведения дальнейших экспериментов была выбрана оптимальная масса навески АУ – 0,2 г.

Также была исследована зависимости сорбции ионов трехвалентного железа от времени процесса на образцах АУ (рис. 1).

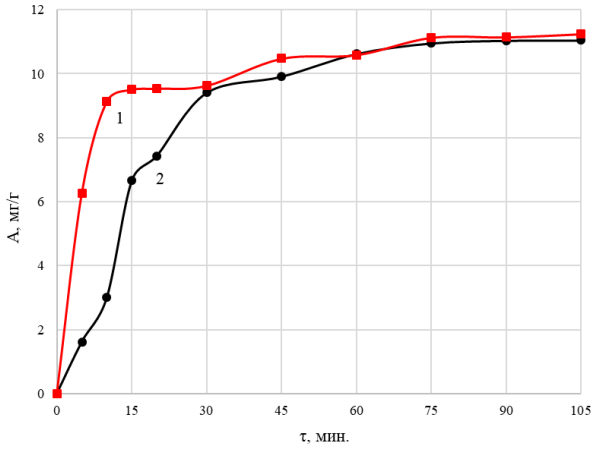


Рис. 1. Кинетическая зависимость адсорбционного извлечения ионов железа (III) на гранулированных активированных углях: 1 – МеКС; 2 – АГ-3. Условия процесса: $V_{р\text{-}ра}$ = 25 мл; pH 2,0; m (АУ) = 0,2 г; c_0 (Fe^{3+}) = 100 мг/л

Исходя из данных рисунка, было установлено, что равновесие в процессе адсорбционного извлечения Fe^{3+} устанавливается после 75 минут для обоих образцов углей. Кроме того, необходимо отметить, что адсорбция на активированном угле МеКС в первые 30 минут идет эффективнее, чем на угле АГ-3. Данное явление можно объяснить большей удельной поверхностью и, соответственно, большей поверхностью контакта у угля МеКС.

Экспериментальные исследования позволили заключить, что оба образца АУ являются эффективными сорбентами для извлечения ионов железа (III). Также были определены оптимальные параметры адсорбции железа на углях АГ-3 и МеКС: масса навески – 0,2 г, время контакта – 75 минут.

Список литературы

1. Мухин В. М., Клушин В. Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 305 с.

УДК 676.254.22

ИССЛЕДОВАНИЕ ВПИТЫВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ БУМАГИ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫМ СОСТАВОМ «SOFEXIL»

Шарапова К. И., Малютина Д. И., Смирнова Е. Г.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
E-mail: elmaltienealas@gmail.com

STUDY OF THE ABSORBING ABILITY OF PAPER WITH SOFEXIL ELECTRICAL INSULATING COMPOSITION

Sharapova K. I., Malyutina D. I., Smirnova E. G.
St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design
Higher School of Technology and Energy

Исследована впитывающая способность различных образцов электроизоляционной бумаги по отношению к новому синтетическому электроизоляционному составу «Sofexil». Установлено, что данная электроизоляционная жидкость обладает лучшими показателями поверхностной впитываемости по сравнению с маслом ГК, но хуже проникает в бумагу и картон по капиллярам.

Ключевые слова: электроизоляционная бумага, трансформаторная жидкость, капиллярная впитываемость, поверхностная впитываемость

Электроэнергетика признана фундаментальной отраслью развития человечества. Наиболее ответственными и дорогостоящими элементами энергосистем являются силовые трансформаторы. Базовым и не имеющим конкурентоспособных аналогов видом изоляции в трансформаторах до настоящего времени остаются пропитанные диэлектрическими составами целлюлозные материалы: бумага и картон.

В качестве диэлектрических составов в бумажно-пропитанной изоляции используются минеральные масла, основным недостатком которых является высокая пожароопасность. Наиболее часто для пропитки в отечественной электроэнергетике используется минеральное масло марки ГК.

«Sofexil» является силиконовым негорючим диэлектрическим составом. Его можно использовать в большом диапазоне температур (от – 50ºС до + 400ºС). «Sofexil» обладает хорошими диэлектрическими свойствами, пригоден для изготовления новых экономически

эффективных, пожаро и экологически безопасных трансформаторов [1]. Использование «Sofexil» позволяет уменьшить общий объем жидкости в трансформаторе и его размеры [2]. Недостатком такой жидкости является более высокая цена и недостаточно изученная совместимость с другими компонентами изоляции. Когда речь идет о бумажно-пропитанной изоляции, то одной из важнейших характеристик жидкого диэлектрика является способность пропитывать бумагу и картон.

Цель данной работы – сравнительное исследование впитывающей способности электроизоляционных образцов бумаги трансформаторным минеральным маслом марки ГК и составом «Sofexil».

Для проведения исследований были задействованы 5 образцов электроизоляционной бумаги:

№ 1 – Промышленный образец трансформаторной бумаги (Китай);

№ 2 – Промышленный образец кабельной бумаги марки К-140 (Малинская БФ);

№ 3 – Лабораторный образец двухслойной электроизоляционной бумаги из сульфатной небеленой хвойной целлюлозы марки ЭКБ, содержащий 10% бактериальной целлюлозы (БЦ) в верхнем слое [3];

№ 4 – Лабораторный образец трехслойной электроизоляционной бумаги из сульфатной небеленой хвойной целлюлозы марки ЭКБ, содержащий 5% бактериальной целлюлозы (БЦ) в среднем слое [3];

№ 5 – Промышленный образец электроизоляционного картона (Вьетнам).

В качестве образца сравнения использовали трансформаторное минеральное масло марки ГК (Ангарский завод трансформаторных масел).

У образцов бумаги определяли массу бумаги площадью 1 м^2 по ГОСТ Р ИСО 536–2013, толщину и плотность по ГОСТ 27015–86 (табл.1), капиллярную впитываемость по ГОСТ 12602–93 (табл. 1, рис. 1), поверхностную впитываемость определяли по методике института ПАТРА (табл. 1, рис. 2), [4].

Таблица 1. Капиллярная и поверхностная впитываемость образцов электроизоляционной бумаги

Образец №	Масса м^2, г	Плотность, г/см^3	Капиллярная впитываемость. мм		Поверхностная впитываемость, г/м^2	
			Трансформаторное масло ГК	Диэлектрический состав «Sofexil	Трансформаторное масло ГК	Диэлектрический состав «Sofexil
1	110±2	0,78±0,05	12	8	0,4	1,6
2	110±2	0,78±0,05	31	30	0,3	2,2
3	90±5	0,78±0,05	7	4	0,9	1,4
4	90±5	0,78±0,05	64	27	0,3	5,6
5	1200±7	17,5± 0,1	34	5	0,92	0,48

Впитывающую способность бумаги оценивают по капиллярной и поверхностной впитываемости. Каждый из этих показателей характеризует одну из сторон сорбционной способности бумаги. Капиллярная впитываемость зависит от эффективного радиуса пор бумаги и гидрофильности волокон, поверхностная – от степени гидрофобности и гладкости поверхности бумажного полотна.

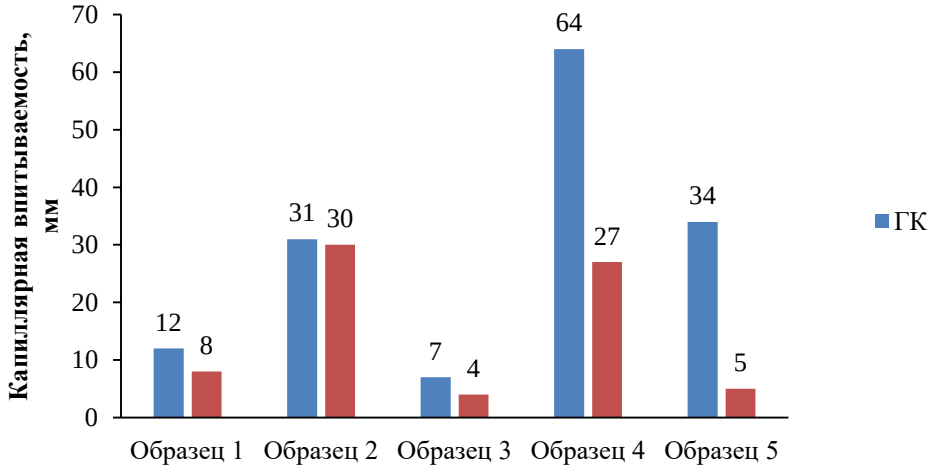


Рис. 1. Капиллярная впитываемость образцов бумаги/картона

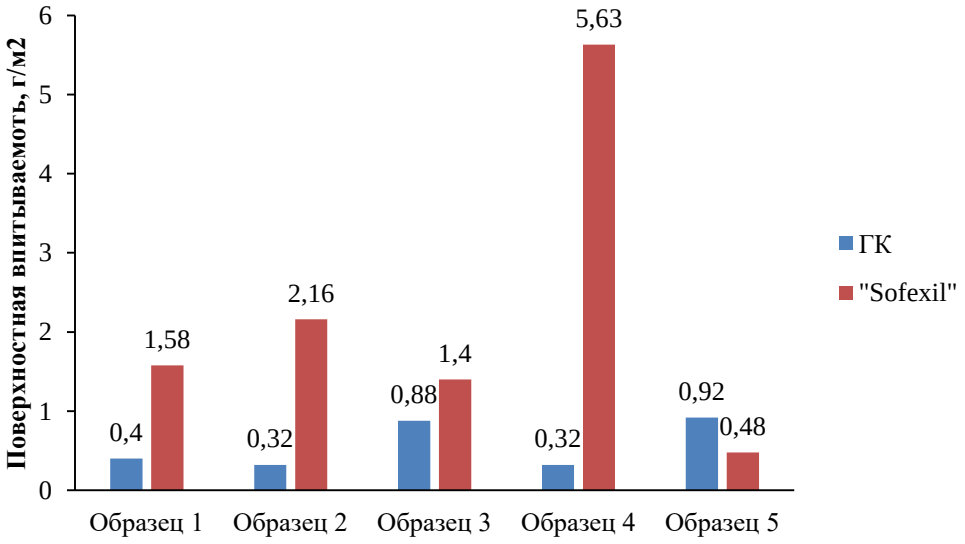


Рис. 2. Поверхностная впитываемость образцов бумаги/картона

Вывод: Как видно из рис. 1, более высокую капиллярную впитываемость исследованные образцы обнаруживают по маслу ГК. С поверхности (рис. 2) лучше впитывается «Sofexil» для образцов бумаги (№ 1–4).

Таким образом, можно заключить, что диэлектрический состав «Sofexil» по сравнению с минеральным трансформаторным маслом ГК хуже проникает в бумагу/картон по капиллярам, но лучше пропитывает бумагу с поверхности.

Список литературы

1. Софэксил Силикон: [Электронный ресурс]. URL: http://www.sofex-silicone.ru. (дата обращения: 06.03.2022).

2. Kharchenko V., Vasant P. Handbook of Research on Smart Computing for Renewable Energy and Agro-Engineering. – IGI Global, 2019. – 537 p.

3. Способ получения электроизоляционной бумаги: пат. 2415221 Российская Федерация: МПК D 21 H 27/12/ Н. М. Журавлева, Б. И. Сажин, Е. Г. Смирнова, А. К. Хрипунов, Т. В. Ткаченко. – заявл. 30.04.2010; опубл. 27.03.2011. Бюл. № 9 – 4 с.

4. Пузырев С. А. Испытание бумаги и картона / С. А. Пузырев, М. Д. Инщаков, Е. Я. Балмасов и др., М: Лесная промышленность –1966. – 410 с.

УДК 676.16.022.6.034

ВЛИЯНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ МИСКАНТУСА В КОМПОЗИЦИИ БУМАГИ НА ЕЕ ПРОЧНОСТЬ

Шевелькова Л. А., Малютина Д. И.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: obabobaoba@yandex.ru

THE EFFECT OF THE USE OF MISCANTHUS CELLULOSE IN THE COMPOSITION OF PAPER ON ITS STRENGTH

Shevelkova L. A., Malyutina D. I.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering

Статья посвящена изучению влияния целлюлозы из мискантуса на прочностные свойства бумаги для производства тары и упаковки. Было установлено, что наиболее высокими прочностными свойствами обладают образцы, содержащие в своем составе наибольшее количество целлюлозы из мискантуса, экспериментально подобрана оптимальная композиция бумаги.

Ключевые слова: мискантус, целлюлоза, композиция, разрушающее усилие, лиственная целлюлоза, макулатура

«Зеленая» экономика рассматривается в целом ряде авторитетных международных документов как вариант новой социально-экономической модели, которая нацелена на принципы устойчивого развития и активно использует инновационные «зеленые» технологии. «Зеленый» рост предполагает мотивирование экономики при сохранении природных активов и непрерывном предоставлении ими ресурсов и экосистемных услуг, от которых зависит уровень жизни людей как в данный промежуток времени, так и в будущем.

Лесной сектор занимает лидирующее положение в переходе к «зеленой» экономике. Одна из задач на ближайшие годы – создание на базе ЦБК (целлюлозно-бумажного комбината) биохимических лесоперерабатывающих комплексов.

Биорефайнинг – это комплексная глубокая химическая переработка древесины (и однолетних растений) превращением их основных компонентов в товарные продукты с высокой добавленной стоимостью.

Большой спрос на продукты из целлюлозы потребует существенного расширения лесосырьевой базы. Мискантус содержит высокое количество целлюлозы, особенно в стебле растения. Это растение является неприхотливым, поскольку переносит как зимние морозы, так и летнюю жару. Выращивается на одном и том же поле в течение двух десятилетий.

На сегодняшней день мискантус рассматривают как одну из наиболее перспективных культур для производства лигнино-целлюлозной биомассы для использования в качестве возобновляемого источника топлива и производства композитных материалов (заменителей дерева и пластмасс).

Цель данного исследования – определение потенциала применения мискантуса в качестве альтернативного источника целлюлозы и оценка влияния композиции бумаги на физико-механические свойства тароупаковочных материалов.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Определить влияние добавления мискантуса на физико-механические показатели продукции.

2. Подобрать оптимальные композиции с использованием макулатуры и мискантуса для упаковочных видов бумаги и картона.

Мискантус – это род многолетних легковозобновляемых травянистых растений семейства мятликовых, который может составить достойную конкуренцию древесине по такому параметру, как скорость роста биомассы [1]. Целлюлоза из мискантуса близка к лиственным породам древесины по длине волокон и ряду других свойств. Мискантус является перспективным целлюлозосодержащим сырьем для производства волокнистых полуфабрикатов. Однако с точки зрения использования его в качестве компонента композиции упаковочных материалов является малоизученным [2].

Изготавливались и испытывались образцы из лиственной целлюлозы и макулатуры марки МС-5Б с разным содержанием целлюлозы из мискантуса 90; 70;50% от общей массы отливки (рис 1).

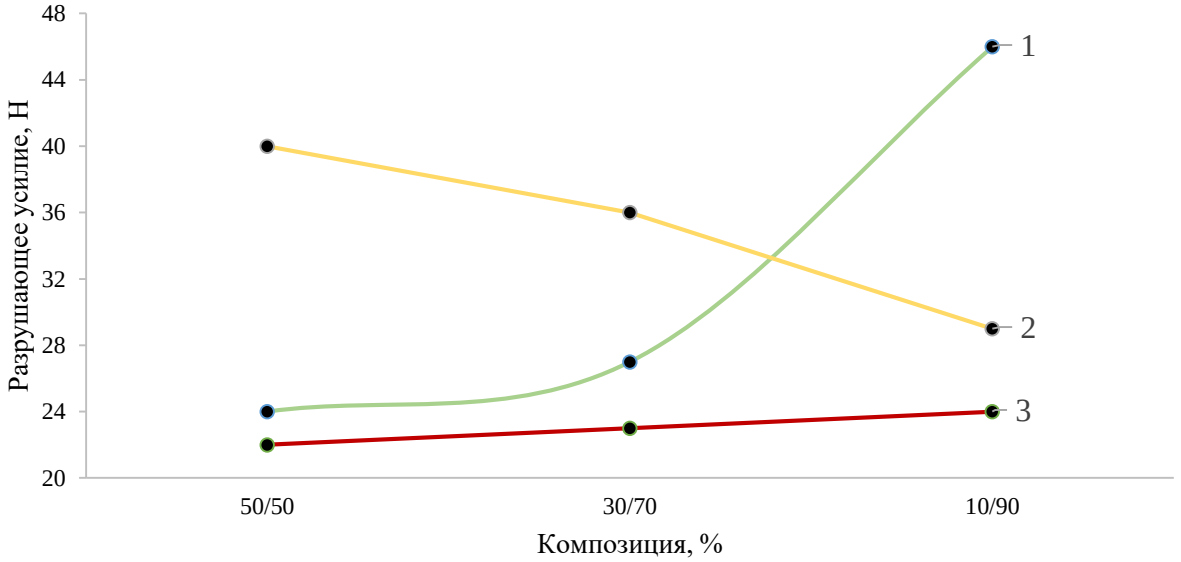


Рис.к 1. Зависимость композиции на разрушающее усилие исследуемых образцов:
1 - макулатура/мискантус, *2* - мискантус/лиственная целлюлоза,
3 – макулатура/лиственная целлюлоза

Анализ данных показал разрушающее усилие образца с составом 50% мискантуса и 50% СФАЛБ в два раза выше, чем у образца, состоящий из 50% мискантуса и 50% макулатуры марки МС-5Б. Помимо этого видно, что при использовании лиственной целлюлозы в паре с мискантусом также повышаются прочностные свойства, нежели при использовании целлюлозы и макулатуры.

Выводы:

1. Добавление целлюлозы из мискантуса в бумагу повышает ее прочностные характеристики.

2. При 90% содержании мискантуса в бумаге наблюдается самое большое разрушающее усилие, также из графика видно, что замена древесного волокна на травянистое возможно.

Список литературы

1. Гисматулина Ю. А. Исследование химического состава мискантуса сорта Сорановский урожая 2013 года // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 1. – С. 47–50.

2. Булыгина С. В., Севастьянова Ю. В., Коваленко М. В. Технологии волокнистых полуфабрикатов различного назначения из мискантуса // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2020. Вып. 231. – С. 238–251. DOI: 10.21266/2079-4304.2020.231.238-251.

УДК 620.197.3

РАЗРАБОТКА «ЗЕЛЕНОГО» ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА

Шевченко И. Н., Чэнь Сюань
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
shevchenko.russan@mail.ru

DEVELOPMENT OF A «GREEN» CORROSION INHIBITOR BASED ON SUSPENSIONS OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES

Shevchenko I. N., Chen Xuan
National research Tomsk polytechnic university

В работе предложен ингибитор коррозии стали на основе наночастиц оксида цинка и экстракта (масла) пихты. Гравиметрические испытания демонстрируют уменьшение потери массы на 3% при использовании экстракта, на 25% – масла; добавление ZnO увеличивает эффективность на 18 и 0,2%, соответственно. Потенциометрические испытания показывают увеличение электродного потенциала стали в среднем на 200 мВ в растворах 0,1 М HCl и NaOH.

Ключевые слова: ингибитор коррозии, наночастицы, оксид цинка, пихта

В последние годы для решения проблемы коррозии металла сформировалось два новых направления: разработка новых ингибиторов на основе «зеленых» технологий и наночастиц металлов и их соединений (НЧ) [1, 2].

Ингибирующие покрытия с использованием наночастиц привлекли значительное внимание и интерес исследователей, ввиду уникальности их свойств. Они повышают эффективность ингибирования коррозии благодаря эффективному распределению по поверхности металла, особенно в дефектах и порах, и могут быть использованы в составе покрытий и суспензий [3–5].

В настоящей работе мы решили совместить два направления: разработать ингибитор на основе растительного сырья и наночастиц. Нами были выбраны экстракт (масло) пихты и наночастицы оксида цинка, полученные методом распылительной сушки. В качестве объектов исследования была выбрана инструментальная сталь марки У8А.

Нанопорошок ZnO получали методом распылительной сушки на установке Nanospray Drying B-90 из суспензий гидроксида цинка, которые готовили методом прямого осаждения гидроксидом натрия из 1 М раствора $ZrO(NO_3)_2$.

Ингибитор готовили, смешивая 100% эфирное масло пихты (ООО «Натуральные масла») (МП) или водного экстракта хвои пихты сибирской (ООО «БИОЛИТ») (ЭП) с различными концентрациями НЧ ZnO (0,05–0,2%, масс.).

Перед испытанием образцы протирали тканью, пропитанной раствором ингибитора, затем высушивали при комнатной температуре.

Измерение потери массы стальных образцов проводили в смеси концентрированных азотной и соляной кислот через равные промежутки времени.

Электродные потенциалы измеряли методом потенциометрии (мультиметр VC98 0CA+) в растворах 0,1 М HCl и NaOH. Стальной образец использовали как рабочий электрод, насыщенный хлоридсеребряный электрод – как противоэлектрод.

Гравиметрические испытания проводили в модельной среде концентрированных кислот. Такой подход позволяет быстро оценить эффективность используемого ингибитора, исключая влияние образование оксидов на поверхности образца (рис. 1).

Из рис. 1 (а) видно, что использование экстракта пихты незначительно увеличивает коррозионную устойчивость. При добавлении НЧ ZnO наблюдается значительное уменьшение скорости потери массы: образец теряет не более 5% в агрессивной среде.

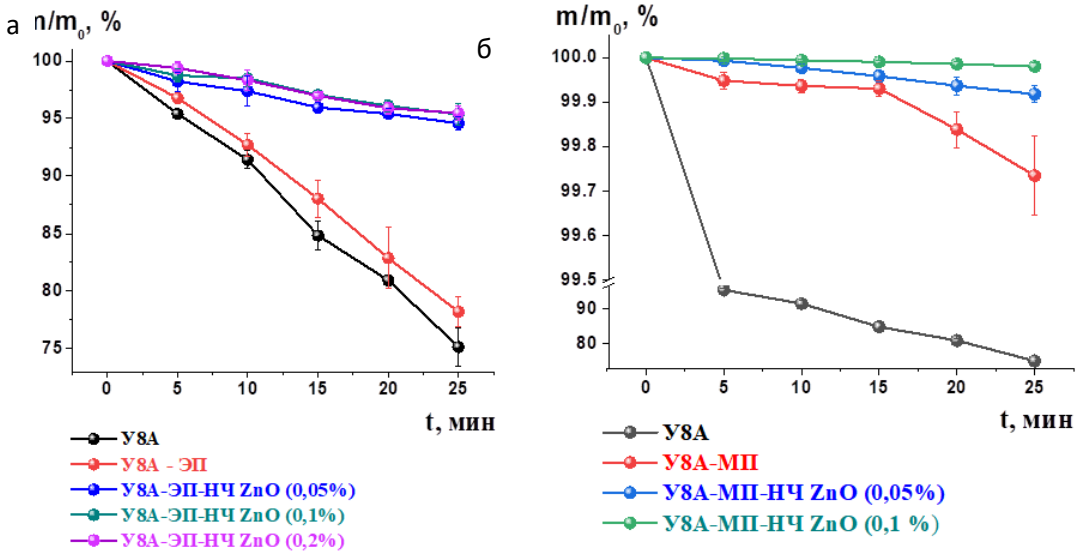


Рис. 1. Потеря массы для стали У8А, обработанной ингибитором на основе экстракта пихты (а) и масла пихты (б) в смеси HCl – HNO_3

В свою очередь, масло пихты является эффективным ингибитором (рис. 1, б), позволяя на 25% снизить количество растворяемого металла, благодаря образованию пассивационной пленки на поверхности. Добавление в масло НЧ позволяет увеличить эффективность ингибирования: концентрация НЧ 0,05% масс. позволяет снизить скорость потери массы еще на 0,2%, 0,1% масс. – на 0,25% в течение 25 мин. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц оказывает незначительное влияние на скорость окисления металла.

При проведении потенциометрических испытаний в разбавленных растворах сильных электролитов для образцов, обработанных экстрактом пихты с содержанием частиц оксида цинка и без, наблюдается иная закономерность.

Все составы ингибиторов также позволяют увеличить значение электродного потенциала, а соответственно, и коррозионной устойчивости (табл. 1). Однако, в данном случае экстракт пихты демонстрирует значительную эффективность, как индивидуальный ингибитор, позволяя в среднем на 100 мВ увеличить значение электродного потенциала. Увеличение эффективности данного вещества связано с тем, что органические молекулы, содержащиеся в экстракте, адсорбируются на поверхности стали и удерживаются на ней значительно дольше в растворах разбавленных электролитов, чем в агрессивной среде, где они диффундируют в раствор в первые секунды (рис. 1, а), так как на гравиметрической кривой отсутствует соответствующее «плато».

Таблица 1. Равновесные электродные потенциалы У8А ($E_{равн}$), мВ. С (НЧ ZnO = 0,1% масс.).

Ингибитор	0,1 М HCl	0.1 М NaOH
–	-426	-369
ЭП	-329	-248
ЭП + НЧ ZnO	-310	-234
МП	-318	-248
МП + НЧ ZnO	-235	-235

В пользу этого предположения свидетельствует и характер потенциометрической кривой в кислой среде (рис. 2, б). Значения электродного потенциала мало меняются в процессе выдержки электрода в электролите до установления равновесного значения.

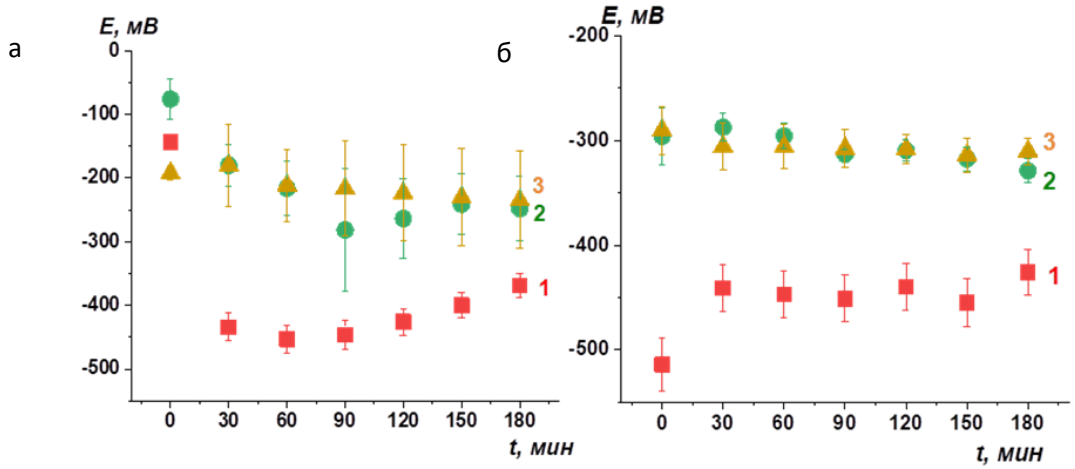


Рис. 2. Результаты потенциометрические испытаний в щелочной (а) и кислой средах (б): *1* – сталь У8А; *2* – сталь У8А, обработанная экстрактом пихты; *3* – сталь У8А, обработанная экстрактом пихты с 0,1% масс НЧ ZnO

Добавление частиц оксида цинка в этом случае незначительно увеличивает коррозионную устойчивость. Очевидно, что в растворах, позволяющих органическим молекулам формировать пленку на поверхности, эффект от наночастиц будет нивелирован.

В щелочной среде изменения электродного потенциала более значительны в процессе установления равновесного значения, что можно объяснить частичным растворением пассивирующей пленки ингибитора с поверхности. Однако, на конечных значениях электродного потенциала это сказывается незначительно.

В случае масла пихты наблюдается схожая закономерность. Как в щелочной (рис. 2, а), так и в кислой (рис. 2, б) среде добавление наночастиц приводит к увеличению значения электродного потенциала. Это свидетельствует об увеличении коррозионной устойчивости стали, обработанной ингибитором, содержащим наночастицы для всего диапазона исследуемых концентраций.

В результате гравиметрических испытаний в смеси HNO_3–HCl установлено, что сталь У8А, обработанная суспензией НЧ ZnO с экстрактом пихты или маслом пихты, медленнее теряет массу по сравнению с необработанной поверхностью в 5 и 25 раз, соответственно. На основании потенциометрических измерений в растворах разбавленных электролитов показано, что суспензия НЧ ZnO с экстрактом пихты позволяет увеличить электродный потенциал стали У8А в 1,37 раза в кислой среде, в 1,58 раз – в щелочной среде, а с маслом в 1,35 раза – в кислой среде, в 1,06 раза – в щелочной среде.

Список литературы

1. Umoren S. A., Solomon M. M., Obot I. B., Suleiman R. K. A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2019. – Vol. 76. – P. 91–115

2. Jain P., Patidar B., Bhawsar J. Potential of Nanoprticles as a Corrosion Inhibitor: A Review // Journal of Bio- and Tribo-Corrosion (2020) 6:43, [https://doi.org/10.1007/s40735-020-00335-0].

3. Odusote J. K., Asafa T.B., Oseni J.G., Adeleke A.A., Adediran A.A., Yahya R.A., Abdul J.M., Adedayo S.A. Inhibition efficiency of gold nanoparticles on corrosion of mild steel, stainless steel and aluminium in 1M HCl solution // Materials Today: Proceedings. – 2020.

4. Lakshmi R.V., Aruna S.T., Sampath S. Ceria nanoparticles vis-à-vis cerium nitrate as corrosion inhibitors for silica-alumina hybrid sol-gel coating Applied Surface // Science. – 2017. – Vol. 393. – P. 397-404.

5. Akvarez D., Collazo A., Novoa X.R., Perez C. Assesment of ZnO nanoparticles as anticorrosive pigment in hybrid sol-gel films // Progress in Organic Coating – 2016. – Vol. 96. – P. 3–12.

УДК 628.3364:577.15

ВОЗДЕЙСТВИЕ ФЕРМЕНТА ЛИПАЗА НА ЛИГНИН И ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Шитова Е. И., Тараченкова М. Н., Федоскин И. А., Демьянцева Е. Ю.,
Деркачева О. Ю., Липин В. А.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: katiafreidin@gmail.com

THE EFFECT OF THE LIPASE ENZYME ON LIGNIN AND HEMICELLULOSES

Shitova E. I., Tarachenkova M. N., Fedoskin I. A., Demyantseva E. U.,
Derkacheva O. U., Lipin V. A.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering

Было проведено исследование по влиянию фермента липаза на удаление гемицеллюлоз, в частности, гексенуроновых кислот. Удаление гексенуроновых кислот осуществляли путем совместной обработки ферментом и кислотным гидролизом. В этом случае наблюдался синергетический эффект. ИК-спектральный анализ показал, что после гидролиза наблюдается формирование новых С=О групп.

Ключевые слова: целлюлоза, липаза, ферменты, ИК-спектроскопия, гексенуроновые кислоты, гидролиз, гемицеллюлозы, биоотбелка

Биотехнология дает весьма многообещающие результаты в области делигнификации или отбеливания целлюлозы. Биоотбелка направлена на сокращение расхода химических реагентов, прежде всего, хлорсодержащих. Микроорганизмы продуцируют широкий спектр ферментов, катализирующих гидролиз различных компонентов, содержащихся в растительном материале. Эти ферменты могут быть направлены на определенные компоненты древесного волокна, что позволяет упростить удаление лигнина и гемицеллюлоз. Ферменты рассматриваются как частичная замена химических веществ. Биоотбелка включает обработку крафт-целлюлозы ферментами, выделенными из встречающихся в природе бактерий и грибов.

Содержащиеся в целлюлозном сырье гемицеллюлозы и лигнин действуют как естественный барьер, и их комбинационное действие является основным препятствием, ограничивающим эффективность использования ферментативного гидролиза. Ферменты с различной специфичностью способны разлагать гемицеллюлозы и лигнин. Так ксиланаза и лакказа являются наиболее часто используемыми ферментами для разложения гемицеллюлозы и лигнина на целлюлозно-бумажных производствах при отбелке крафт-целлюлозы. Имеется положительный опыт применения ксиланазы и лакказы как по отдельности, так и в результате последовательного применения этих ферментов [1].

В отбелке также могут быть использованы ферменты класса эстераз, которые по ряду параметров имеют преимущества по сравнению с ксиланазами и лакказами [2–4].

Индивидуальные и последовательные ферментативные обработки сталкиваются с рядом проблем из-за различных условий эксплуатации, высоких специфических свойств фермента-субстрата и сложности взаимодействия ферментов с лигноуглеводным комплексом, что приводит к трудоемким процессам обработки в процессе отбелки и др. Недостаток информации о механизме взаимодействия ферментов с целлюлозой в настоящее время затрудняет практическое применение ферментов в целлюлозно-бумажной промышленности. Следовательно, необходимо дальнейшее изучение воздействия ферментов на структурные особенности целлюлозного материала в процессе биоотбелки.

Целью данной работы было исследование характера влияния фермента липаза на делигнификацию древесной целлюлозы. Были поставлены задачи провести удаление гексенуроновых кислот из хвойной крафт-целлюлозы, с дальнейшей обработкой различным количеством фермента, и определить зависимость числа Каппа целлюлозы, которое представляет собой совокупность количества гексенуроновых кислот и лигнина.

В качестве фермента использовалась липаза марки Lipex 200L, полученная из Aspergillus с активностью 28,3 ед/г (Novozymes, Дания). Пероксид водорода использовали как отбеливающий агент. В качестве объектов исследований использовались небеленая хвойная сульфатная целлюлоза Марийского ЦБК.

Удаление гексенуроновых кислот было проведено с помощью кислотного гидролиза. Навески изначальной небеленой сухой крафт-целлюлозы и целлюлозы после обработки рабочим раствором фермента в количестве 3, 5 и 9% помещались в круглодонную колбу. Из сухой целлюлозы готовили суспензию концентрацией 10% по массе путём добавления 0,1Н соляной кислоты (pH=2). Полученную суспензию выдерживали на водяной бане при температуре 95℃ в течение 90 минут. Затем образцы целлюлозы промывались дистиллированной водой и высушивались до воздушно-сухого состояния при температуре 20 ℃ в течение суток для определения числа Каппа. Измерение числа Каппа как показателя степени делигнификации целлюлозы проводилось в соответствии с ISO 302-2015 (рис. 1).

Для исследования возможных изменений состава и структуры небеленых целлюлоз на разных стадиях делигнификации были записаны ИК-спектры поглощения образцов воздушно-сухой целлюлозы на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201 в диапазоне частот 4000-400 $см^{-1}$ с разрешением сканирования 2 $см^{-1}$ и количеством накоплений сигнала 16. Образцы для измерения спектров готовили в виде таблеток, полученных в результате прямого прессования волокон в пресс-форме без использования порошка KBr (рис. 2).

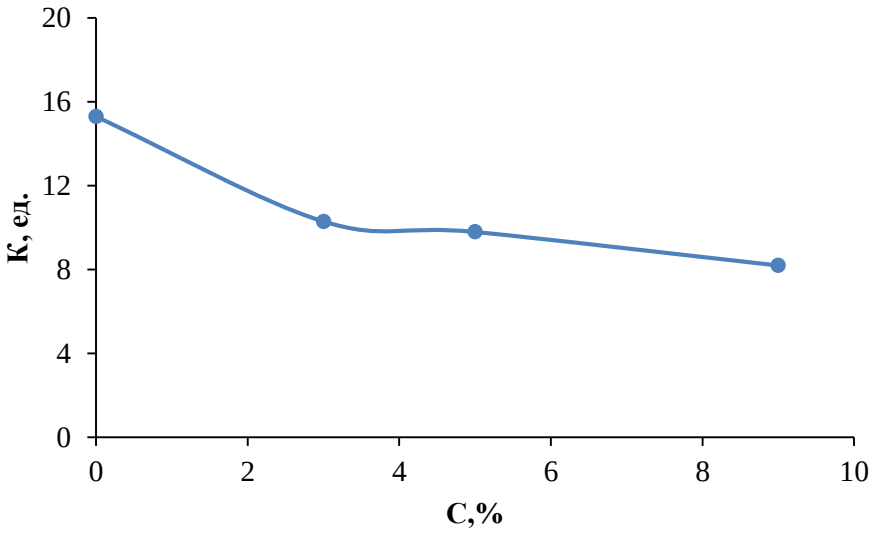


Рис. 1. Зависимость числа Каппа хвойной целлюлозы, обработанной различным количеством фермента после удаления гексенуроновых кислот

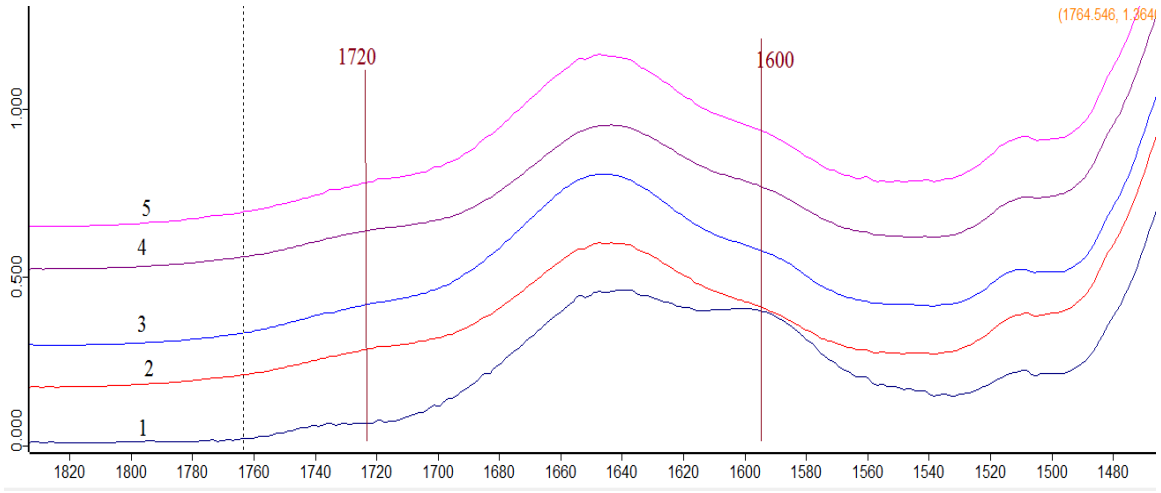


Рис. 2. ИК -спектры исходной небеленой целлюлозы до (1) и после гидролиза (2), исходной небеленой целлюлозы, обработанной различным количеством фермента с последующим гидролизом: 3% фермента (3), 5% фермента (4), 9% фермента (5)

Из рис. 1 следует, что с увеличением количества фермента степень удаления гексенуроновых кислот возрастает. На рис. 2 наблюдается уменьшение интенсивности полосы при 1600 $см^{-1}$, что говорит об удалении гексенуроновых кислот и появлении новой полосы в области 1720 $см^{-1}$ (формирование новых C=O групп) после гидролиза. Снижение интенсивности полос поглощения коррелирует с экспериментально полученными степенями делигнификации (числами Каппа).

Было также установлено, что предварительный гидролиз перед ферментативной обработкой целлюлозы также уменьшает количество гексенуроновых кислот, что приводит к уменьшению числа Каппа за счет более легкого удаления лигнина. Причем при совместной обработки ферментом липаза и гидролизе наблюдается синергетический эффект.

Список литературы

1. Yingkamhaenga N., Nimchuab T, Pinmaneeab P., Suwanprateepb J., Rungmekaratd S., Sukyai P. Synergistic effect of xylanase and laccase on structural features of energy cane // Industrial Crops and Products, 2022. – Vol. 176. – 114410.

2. Rashedi H., Amoabediny Gh., Eskandary S., Shirkolaee Y.Z. Application of a commercial lipase enzyme on biobleaching of kraft bagasse pulp // Cellulose Chemistry and Technology, 2008. – - Vol. 42. – No. 7. – P. 397–402.

3. Nguyen D., Zhang X., Jiang Z.H., Tsang A. Bleaching of kraft pulp by a commercial lipase: Accessory enzymes degrade hexenuronic acids // Enzyme and Microbial Technology, 2008. – Vol. 43. – No. 2. – P. 130–136.

4. Lipin V. A., Fedoskin I. A., Demyantseva E. Yu. Delignification of craft cellulose with lipases // Fibre Chemistry, 2021. – Vol. 53. – No. 3. – P. 149 – 154.

УДК 532+536

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ МАССООБМЕНА В ОБЪЕМЕ ГЕЛЕЙ ПРИ СОЗДАНИИ СЕТИ МИКРОКАНАЛОВ

Шумова Н. В., Волкова Е. Д.
МИРЭА – Российский технологический университет
Московский политехнический университет
e-mail: donatra@yandex.ru

INTENSIFICATION OF MASS TRANSFER IN THE VOLUME OF GELS BY CREATING A NETWORK OF MICROCHANNELS

Shumova N. V., Volkova E. D.
MIREA - Russian Technological University
Moscow Polytechnic University

Для интенсификации массообменных процессов подачи питательной среды и кислорода к клеткам, интегрированным в объеме гелей, предложена методика создания сети разветвленных каналов. Опытным путем подтверждено, что сеть каналов остается стабильной во времени и может быть использована для подачи необходимых веществ в объем гелевого матрикса. Установлен тренд протекания диффузии в смесевом геле на основе агарозы и желатина по сравнению с массообменном в чистом агарозном и желатиновом гелях.

Ключевые слова: массобмен, гели, биопечать, сеть каналов, агароза, желатин

Идея печати органов и тканей с использованием стволовых клеток стала осуществима благодаря технологии 3D-биопечати. Ткани и органы, изготавливаемые путём 3D-биопечати, в будущем смогут выступать альтернативной заменой донорских, нехваткой которых озабоченны все страны мира [1]. Основной особенностью данной технологии является условие обеспечения жизнеспособности клеток во время и после печати. Гидрогели – дисперсные системы, дисперсионная фаза которых образует пространственную структурированную сетку за счет межмолекулярного взаимодействия [2]. Наличие наноканалов делает гели подходящими материалами для выращивания биологических объектов и культивирования стволовых клеток in vitro [3, 4].

Основной проблемой при выращивании клеток в гелях является их низкая диффузионная массопроводность [5]. Рост клеток в объеме геля локализуется вблизи поверхности, через которую поступают питательные вещества и кислород [6]. В начале концентрация интегрированных в гель клеток невелика, и скорость диффузионной подачи питания в объем превышает скорость его поглощения клетками. Затем концентрация клеток вблизи границы, через которую подается питание, увеличивается, что приводит к пропорциональному увеличению усвоения ими питательных веществ. Клетки, находящиеся дальше от поверхности, не получают питательных веществ. В итоге они перестают делиться, и большая их часть погибает.

Для интенсификации массообмена необходимых веществ для роста и жизнеспособности клеток по всему объему нами была разработана методика создания искусственного проточного канала. В качестве гелеобразующих веществ были выбраны агароза и желатин. Данные вещества широко применяются в технологии 3D-биопечати как основа природных биочернил. Гидрогели натурального происхождения нецитотоксичны, биодеградируемы, схожи по структуре с природным внеклеточным матриксом (ВКМ) [7]. В качестве модельного вещества в полученный микроканал был подан фуксин. Фуксин обладает ярко-малиновым окрасом, что облегчает визуализацию его диффузии.



Рис. 1. Фотографии образцов гелей с вертикальным каналом, заполненным фуксином: a – образец геля с диаметром канала 1 мм сразу после заполнения фуксином, b – агарозный гель с концентрацией 0,6% спустя 3 ч., c – желатиновый гель с концентрацией 8 % спустя 3 ч., d – смесевой гель с концентрацией агарозы 0,6% и желатина 8% спустя 3 ч

Как видно из представленных на рисунке 1 фотографий, быстрее всего диффузия из канала в объем геля происходила в желатиновом геле с массовой концентрацией 8%. Медленнее всего в агарозном геле с концентрацией 0,6%. В смесевом геле интенсивность диффузий фуксина представляла среднее значение по отношению к чистым агарозному и желатиновому образцам. Для еще большей интенсификации массообменных процессов по аналогии с кровеносной системой сосудов, благодаря которой органы получают кислород и питательные вещества, нами была предложена методика создания сети разветвленных микроканалов, которая позволит обеспечить необходимый массообмен по всему объему гелевого матрикса [8].

Метод формирования сети каналов заключалась в следующем. Заготовку структуры сети каналов выполняли из капроновых нитей необходимого диаметра и заданной формы, которую смачивали раствором перфтордекалина и помещали в кювету. Перфтордекалин – органическое вещество и основной компонент перфторана – эмульсии, которая была разработана для доставки кислорода [9]. Концы нитей закреплялись на дне крышки кюветы, после чего ее заполняли гелеобразующим раствором необходимой концентрации и с температурой в диапазоне 50–60 °C. Далее гель охлаждали до температуры его затвердевания, удаляли крепления нитей на дне кюветы и извлекали нить, а на ее месте оставалась сеть каналов нужной формы и диаметра. В качестве иллюстрации представлены фотографии полученных образцов гелей, фиксирующие диффузию фуксина из сети каналов в различные временные промежутки.

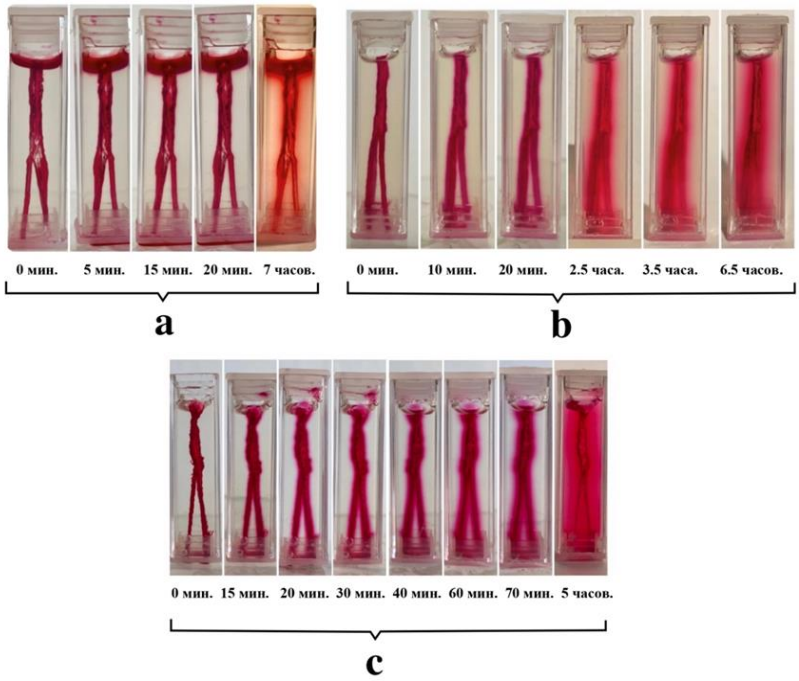


Рис. 2. Диффузия фуксина в различные временные промежутки из сети разветвленных каналов. a – агарозный гель с концентрацией 0,6%, b – желатиновый гель с концентрацией 8%, c – смесевой гель с концентрацией агарозы 0,6% и желатина 5%

Фотографии образцов гелей, представленные на рис. 2, подтверждают возможность использовать полученную по вышеописанной методике сеть разветвлённых проточных каналов для подачи питательных веществ и кислорода по всему объему гелевого матрикса.

Выводы:

Предложен способ создания сети разветвленных, устойчивых во времени каналов, который позволяет интенсифицировать массообменные процессы по всему объему гелевых матриксов. Подтверждена возможность использования данной системы на модельных образцах агарозного, желатинового и смесевого гелей, что позволит при интегрировании клеток в гель обеспечить их питанием и кислородом. Установлено, что для смесевых гидрогелей на основе агарозы и желатина массообмен можно интенсифицировать подбором необходимой концентрации желатина.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерация в рамках Государственного задания (регистрационный № АААА 20-120092190052-9) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-38-90240).

Список литературы

1. World overview in transplantation activities [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.transplant-observatory.org/ (Дата обращения: 01.03.2022).

2. Tokita M. et al. Gels: structures, properties, and functions // Fundamentals and applications, Progress of Colloid and Polymer Science. – 2009. - Vol. 136. № 1.

3. Westrin B. A. et al. Diffusion in gels containing immobilized cells: a critical review // Biotechnology and Bioengineering. – 1991. – Vol. 38. № 5. P. 439-446.

4. Pokusaev B. G. et al. Diffusion phenomena in gels // Chemical Engineering Transactions. – 2015. - Vol. 43. № 3. P. 1681-1686.

5. Pluen A. et al. Diffusion of Macromolecules in Agarose Gels: Comparison of Linear and Globular Configurations // Biophysical Journal. – 1999. – V.77. – № 1. – P. 542–552.

6. Pokusaev B. G. et al. Unsteady mass transfer of nutrients in gels with channels of different spatial structures // Theoretical Foundation Chemical Engineering. – 2020. – V. 54. № 2. – P. 277-288.

7. Kreimendahl F. et al. Three-dimensional printing and angiogenesis: tailored agarose-type I collagen blends comprise three-dimensional printability and angiogenesis potential for tissue-engineered substitutes // Tissue Eng Part C: Methods. – 2017. – Vol. 23. – № 10. – 15 p.

8. Merceron T. K. Hydrogels for 3D bioprinting applications. S.V. // Essentials of 3D Biofabrication and Translation. – 2015. – Vol. 1. – P. 249-270.

9. Amaral P. et al. Optimization of oxygen mass transfer in a multiphase bioreactor with perfluorodecalin as a second liquid phase // Biotechnology and Bioengineering. – 2008. – Vol. 99. – № 3. – P. 588-598.

УДК 676.273.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБОРОТНОЙ ВОДЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ТАРНОГО КАРТОНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ

Щербакова А. А., Синчук А. В.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
E-mail: anya_werbakova@bk.ru

STUDY OF THE DEPENDECT ON THE QUALITATIVE CHARACTERISTICS OF RECYCLED WATER ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL INDICATORS OF THE CONTAINER BOARD FROM WASTE PAPER

Shcherbakova A. A., Sinchuk A. V.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design Higher School of technology and engineering

Статья посвящена исследованию и изучению влияния качественных характеристик оборотной воды на физико-механические показатели тарного картона, полученного из макулатуры. Были изготовлены образцы бумаги с массой 125±3 г/м^2 на воде с различной степенью загрязнения. Определена концентрация ХПК и взвешенных веществ. Замерены физико-механические показатели бумаги (ФМП).

Ключевые слова: макулатура, оборотная вода, ХПК, взвешенные вещества, разрывной груз, абсолютное сопротивление продавливанию, SCT

В настоящее время макулатура является одним из основных видов сырья для производства бумаги и картона. За счет своих преимуществ она стоит наравне с первичным волокном и очень активно используется в современной бумажной промышленности. Наряду с этим, целлюлозно-бумажные комбинаты для производства продукции стараются уменьшить расход свежей воды, используя при этом большее количество оборотной воды. В статье рассмотрено производство тарного картона из макулатуры на воде различной загрязненности.

Целью данных экспериментов является исследование ФМП бумаги в зависимости от качества оборотной воды.

Исследования выполнялись на одной партии макулатуры МС-5Б. Было проведено два эксперимента, в которых использовалась оборотная вода, взятая из технологического потока бумажной фабрики компании «РЭМОС-АЛЬФА». Уровень загрязнения оборотной воды достигался путем разбавления водопроводной водой в лаборатории.

Исследования проводились на базе лабораторий Высшей школы технологии и энергетики и компании Рэмос-Альфа в соответствии с ГОСТ.

Эксперимент 1

Было подготовлено пять составов воды:

- 100% чистой (водопроводной) воды (ЧВ)
- 100% оборотной воды из технологического потока БФ Рэмос-Альфа (ОВ)
- 50% оборотной воды БФ и 50% чистой воды
- 100% фильтрованной воды БФ (ФОВ)
- 50% фильтрованной воды БФ и 50% чистой воды

В каждом составе определена концентрация ХПК [1] и взвешенных веществ (ВВ) [2]. Далее приготовлено пять вариантов макулатурной массы (ММ) с одинаковой степенью помола – 27±3^{0}ШР и изготовлены отливки – 5 шт. по каждому варианту. Здесь необходимо отметить,

что навески макулатурной ММ для изготовления отливок брали одинаковые, для чего использовали аналитический стакан. Затем были определены ФМП полученных отливок. Результаты эксперимента собраны в табл. 1.

Таблица 1. Сводная таблица по первому эксперименту

№	Вид воды	Концентрация		Масса $м^2/г$	Индекс		
		ХПК, мг О2/дм3	ВВ, мг/дм3		Разрывного груза	АСП[1]	SCT
1	100% ЧВ	0	0	125	0,054	1,95	0,021
2	100% ОВ	4333	1600	132	0,061	2,74	0,023
3	50% ОВ/50% ЧВ	1560	1575	125	0,052	1,94	0,020
4	100% ФОВ	1466	300	128	0,056	2,17	0,025
5	50% ФОВ/50%ЧВ	800	150	127	0,054	2,02	0,021

Наилучшие показатели разрывного груза [3] и АСП [4] получены на воде БФ. Можно предположить, что здесь на ФМП оказали влияние электрокинетические свойства ММ, полученной на воде БФ, также какое-то влияние оказало мелкое волокно, присутствующее в воде. Наибольшее значение SCT [5] было получено на чистой воде, поскольку здесь более стабильные морфологические свойства массы.

Эксперимент 2

Приготовили ММ на свежей воде, изготовили партию отливок из 5 штук. Далее собрали всю воду и на этой воде приготовили ММ и изготовили следующую партию из пяти отливок. Далее изготовили еще 4 партии отливок, в качестве технологической воды брали воду от предыдущей партии. Данные собраны в табл. 2.

Таблица 2. Сводная таблица по второму эксперименту

№	Вид воды	ХПК, мг $О2/дм^3$	ВВ $мг/дм^3$	Масса отливок, г	Разрывной груз, кгс	АСП, кПа	SCT, кН/м
0	чистая вода	-	0	3,96	7,230	262,7	3,206
1	вода, после 1-й партии	16	1050	3,91	6,408	275,4	2,903
2	вода, после 2-й партии	18	1600	3,83	7,164	261,3	3,097
3	вода, после 3-й партии	20	2400	3,91	8,036	286,7	3,048
4	вода, после 4-й партии	24	1350	3,97	7,458	284,7	3,004

Здесь также наибольшее значение SCT получено на чистой воде, более высокие значения разрывного груза получены при концентрации ВВ от 1350, 1600 и 2400 мг/л, а АСП при 1050, 1600, 2400 мг/л.

В этом эксперименте обратили внимание на интересный факт – в результате второго и третьего опытов получили рост ВВ в воде относительно предыдущих, за счет накопления мелкого волокна и достижения 1600 и 2400 (мг/л) соответственно. Одновременно с ростом ВВ росла масса отливок (3-й и 4-й опыты), но в результате 4-го опыта резко, почти в два раза снизилась концентрация ВВ, что позволяет предположить, мелкое волокно адсорбировалось на отливках, а вот, что явилось причиной, пока ответа не нашли. Следует отметить, что ХВВ в массу добавлены не были.

Выводы:

1) При содержании взвешенных веществ до 2000 $мг/дм^3$ значения физико-механических показателей изменяются незначительно, что отражается в первом опыте.

[1] АСП – абсолютное сопротивление продавливанию

2) При содержании взвешенных веществ более 2000 мг/дм^3 АСП и SCT имеют также незначительное изменение относительно других образцов, однако величина разрывного груза увеличивается, что можно заметить в таблице 2. Данный показатель в опыте №3 увеличился на 20,3% по сравнению с образцами, полученными на воде после 1 партии, с наименьшим показателем разрывного груза.

Список литературы

1. МВИ 00253497-030-2009. Методика выполнения измерений. Технологическая среда. Определение химического потребления кислорода. – Святогорск: ЗАО «Интернешнл Пейпер», 2009. – 7 с.

2. ПНД Ф 14.1:2:4.254-09. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций, взвешенных и прокаленных взвешенных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом. – М.: ЗАО «РОСА», 2009. – 9 с.

3. ГОСТ 13525.1-79. Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Методы определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении. – М.: Стандартинформ, 2007. – 4 с.

4. ГОСТ 13525.8-86. Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Метод определения сопротивления продавливанию. – М.: Стандартинформ, 2007. – 5 с.

5. ГОСТ Р ИСО 9895-2013. Бумага и картон. Определение сопротивления сжатию. Метод испытания на коротком расстоянии между зажимами. – М.: Стандартинформ, 2014. – 10 с.

УДК 544.77.032.1

ПОВЫШЕННАЯ КОЛЛОИДНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ

Юдникова А. А., Годымчук А. Ю.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Отделение материаловедения
e-mail: aay25@tpu.ru

INCREASED COLLOID STABILITY OF NANOPARTICLES

Yudnikova A. A., Godymchuk A. Yu.
Tomsk Polytechnic University
Department of Materials Science

Большое значение имеет влияние природных органических веществ, таких как гуминовые кислоты, на коллоидные и тем самым биологические свойства наночастиц. Поэтому в данной работе мы исследовали агрегативные свойства наночастиц ZnO со средним размером 25 нм в растворе гуминовых кислот разной концентрации. Показано, что при добавлении гуминовых кислот агрегация ослабляется. Установлено, что даже после 18 часов выдерживания в покое частицы проявляют коллоидную стабильность.

Ключевые слова: наночастицы, агрегация, гуминовая кислота, размер частиц, дзета-потенциал, распределение по размерам

Наночастицы ZnO находят свое применение при изготовлении резиновых изделий, высококачественной краски, солнцезащитных кремов [1], пьезоэлектрических устройств, дисплеев, солнечных батарей и других изделий [2], в оптоэлектронике, фотокатализе, в качестве биологических меток и сенсоров [3]. При этом возросшее количество применений привело к увеличению объемов их производства, и вместе эти два фактора формируют условия для выделения наночастиц в окружающую среду и, следовательно, потенциального

воздействия на биологические объекты [4]. Поэтому изучение и прогнозирование токсичности промышленных наночастиц является важной междисциплинарной задачей.

Известно, что в водных средах наночастицы ZnO могут подавлять жизнеспособность гидробионтов [5] и гидрофитов [6], а их токсичность зависит от коллоидных свойств наночастиц, определяемых концентрацией и размером частиц [6, 7], а также концентрацией гуминовых кислот [8]. Несмотря на высокую актуальность, в литературе недостаточно экспериментальных результатов влияния внешних условий на коллоидные свойства частиц, что не позволяет прогнозировать биологические свойства наночастиц в поверхностных водах.

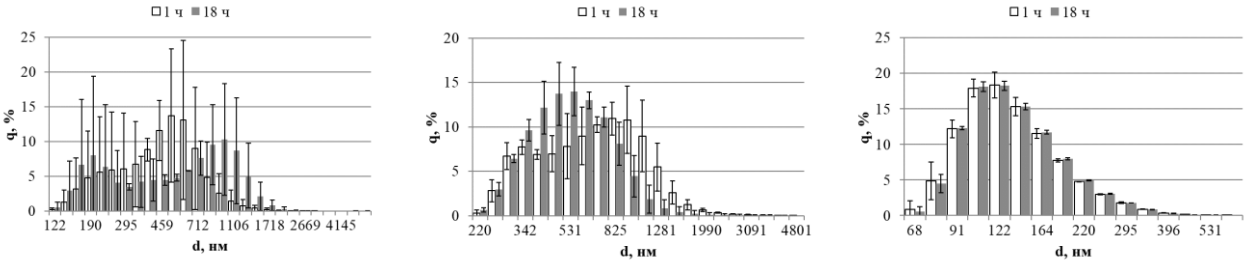
Целью данной работы являлось показать влияние времени выдерживания и концентрации гуминовых кислот на свойства наночастиц ZnO в поверхностных водах.

В качестве объектов исследования были выбраны промышленные плазмохимические наночастицы ZnO, обозначенные как ZnO-25 (PlasmaChem, Германия), имеющие номинальный размер 25 нм, соответственно.

В качестве источника гуминовых кислот использовали торфяной гуминовый препарат «Гумостим» [9], в котором содержание гуминовых кислот составляло 40,8±4,1 мг/л. Водные растворы гуминовых кислот готовили последовательным разбавлением дистиллированной водой. Итоговая концентрация гуминовых кислот в растворах составила 10^{-6}…$0{,}5\cdot10^{-3}$…10^{-2} мг/л. Все эксперименты проводили при 22±2°С.

В эксперименте готовили суспензии с концентрацией наночастиц 100 мг/л (весы GR-202, AND, Япония, точность ±0,01 мг) с последующей обработкой в ультразвуковой ванне в течение 15 мин (HS-7000 T, VARIOUS, SOS Electronic s.r.o., Тайвань, 50 Вт). Полученную суспензию отстаивали 20 часов. Аликвоту суспензии (1 мл) брали из верхнего слоя суспензии через 1 и 18 ч для измерения размера и ξ-потенциала частиц (Zetasizer Nano ZS, Malvern, США, He-Ne лазер, 4 мВт, 633 нм). Эксперимент повторяли три раза, суспензии перед каждым повтором изготавливали заново.

Результаты показали, что независимо от времени выдерживания суспензии, с увеличением концентрации гуминовых кислот (от 10^{-6} до 10^{-2} мг/л) происходит ослабление агрегации наночастиц, о чем свидетельствует уменьшение размеров агрегатов. Так, в ряду концентраций гуминовых кислот от 10^{-6}…$0{,}5\cdot10^{-3}$…10^{-2} мг/л размер и ξ-потенциал частиц через 1 ч составили, соответственно, 885…740…142 нм (рис. 1) и +14,7…+5,5…-16,4 мВ. Через 18 ч не наблюдается изменений в размере наночастиц, что свидетельствует об их коллоидной стабильности (рис. 1). При этом значения ξ-потенциала частиц составили +14,6…+8,1…-17,0 мВ, соответственно в ряду концентраций гуминовых кислот от 10^{-6}…$0{,}5\cdot10^{-3}$…10^{-2} мг/л. Полученные данные не противоречили результатам изучения агрегации наночастиц ZnO с исходным размером 50 нм [8] и 52 нм [10] в диапазоне концентраций гуминовых кислот 1...10 мг/л, а скорее, дополнили концентрационный диапазон гуминовых кислот.



а б в

Рис. 1. Распределение по размерам наночастиц ZnO-25 в растворах гуминовой кислоты разной концентрации; а) 10^{-6} мг/л; б) $0{,}5\cdot10^{-3}$ мг/л; в) 10^{-2} мг/л

Таким образом, проведенное исследование показало, что концентрация гуминовых кислот уменьшает скорость агрегации. При этом даже после 18 часов выдерживания частицы проявляют агрегационную стабильность.

Список литературы

1. Shaikhina A. K., Aimakova A.A. Technology of the future: use of nanopowers. Nano settings process // Theoretical and Applied Science. – 2017. – Vol.54 (10). – P. 54–58.

2. Klingshirn C. F., Meyer B.K., Waag A., Hoffmann A. Zinc oxide from fundamental properties towards novel applications. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. – 359 p.

3. Шаляпина А. Я., Полякова Л. А., Запорожец М. А., Хохлов Э. М., Губин С. П. Реакционная способность наночастиц; взаимодействие наночастиц оксидов цинка и меди с ионами железа в щелочной среде // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т.56(8). – С.1253–1258.

4. Khan M., Khan M. S. A., Borah K. K., Goswami Y., Hakeem K. R., Chakrabartty I. The potential exposure and hazards of metal-based nanoparticles on plants and environment, with special emphasis on ZnO NPs, TiO_2 NPs, and AgNPs: A review // Environmental Advances. – 2021. – Vol. 6. – P. 100128.

5. Tavabe K. R., Kuchaksaraei B. S., Javanmardi S. Effects of ZnO nanoparticles on the Giant freshwater prawn (*Macrobrachium rosenbergii*, de Man, 1879): Reproductive performance, larvae development, CHH concentrations and anti-oxidative enzymes activity // Animal Reproduction Science. – 2020. – Vol.221. – P.106603.

6. Saxena P. Toxicity assessment of ZnO nanoparticles to freshwater microalgae *Coelastrella terrestris* // Environmental Science and Pollution Research. – 2019. – Vol. 26. – № 26. – P. 26991–27001.

7. Peng Y.- H., Tso C.- P., Shiung C.- E., Shih Y.- H. The effect of electrolytes on the aggregation kinetics of three different ZnO nanoparticles in water // Science of the Total Environment. – 2015. – Vol. 530–531. – P.183–190.

8. Dai H., Sun T., Han T., Guo Z., Wang X. Aggregation behavior of zinc oxide nanoparticles and their biotoxicity to Daphnia magna: influence of humic acid and sodium alginate // Environmental Research. – 2020. – Vol. 191. – P. 110086.

9. Касимова Л. В. Способ получения стимулятора роста растений. Патент РФ 2213452, приоритет от 06.06.2001.

10. Han Y., Kim D., Hwang G., Lee B., Eom I., Kim P. J., Tong M., Kim H. Aggregation and dissolution of ZnO nanoparticles synthesized by different methods: Influence of ionic strength and humic acid //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – Vol. 451. – P. 7–15.

УДК 676.085.2

ТЕРМОДИНАМИКА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА

Якубова О. С., Демьянцева Е. Ю., Смит Р. А.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: ilonichka3377@mail.ru

MICELLIZATION THERMODYNAMICS OF SULPHATE SOAP COMPONENTS

Yakubova O.S., Demyantseva E.Yu., Smit R.A.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design Higher School of technology and engineering

Сульфатное мыло как важный вторичный продукт переработки древесного сырья нуждается в интенсификации технологии извлечения, так как представляет собой источник ценных веществ, в том числе биологически активных (в частности β-ситостерина). Детальное исследование термодинамики мицеллообразования модельных компонентов сульфатного мыла – абиетата натрия и β-ситостерина – позволило расширить представление об их механизмах взаимодействия, что является базисом разработки технологии выделения коллоидно-растворённой части сульфатного мыла из черного щёлока.

Ключевые слова: сульфатное мыло, биологически активные вещества, ситостерин, термодинамика мицеллообразования

Перспективным направлением биорефайнинга древесины является переработка черного щелока с максимально возможным извлечением в составе сульфатного мыла солей органических кислот, неомыляемых веществ, в том числе β-ситостерина, обладающих биологически активными свойствами [1–3]. Применяемая технология выделения сульфатного мыла основана на преимущественном извлечении грубодисперсной фракции, что приводит к потерям ценных веществ. В настоящее время процесс мицеллообразования сульфатного мыла изучен лишь на основе взаимодействия некоторых его компонентов. Ранее не рассматривалось влияние неомыляемых веществ и растворителя на агрегацию компонентов сульфатного мыла, что не в полной мере отражает природу его мицеллообразования, а соответственно невозможно повысить его выход из чёрного щёлока при реализации существующих технологий на отечественных предприятиях [4 – 7]. Целью данной работы является изучение влияния неомыляемых веществ на процесс агрегации компонентов сульфатного мыла с применением расчёта термодинамики мицеллообразования.

В качестве объектов исследования были выбраны один из основных компонентов сульфатного мыла – абиетат натрия и модельный компонент неомыляемых веществ – β-ситостерин.

Тензиометрическим методом были получены зависимости критической концентрации мицеллообразования, на основании которых по формулам (1–3) были рассчитаны термодинамические параметры (рис. 1).

$$\Delta H_m = \mathrm{R} \cdot \frac{\mathrm{d}\ln \mathrm{C_{ккм}}}{\mathrm{d}(1/\mathrm{T})} \quad (1)$$

где ΔH_m – теплота мицеллообразования (энтальпия)

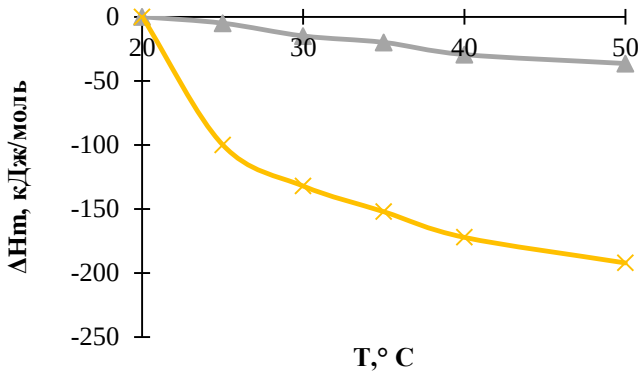
$$\Delta G_m = \mathrm{R} \cdot \mathrm{T} \cdot \ln \mathrm{C_{ккм}} \quad (2)$$

где ΔG_m – энергия Гиббса мицеллообразования, Сккм – ККМ в молярных долях.

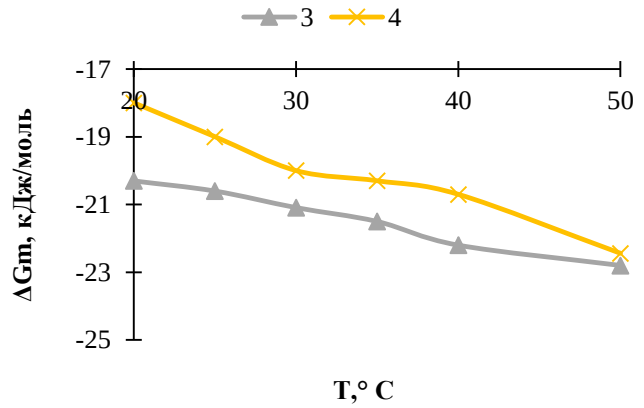
$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m - \Delta G_m}{T} \quad (3)$$

где ΔS_m – энтропия мицеллообразования.

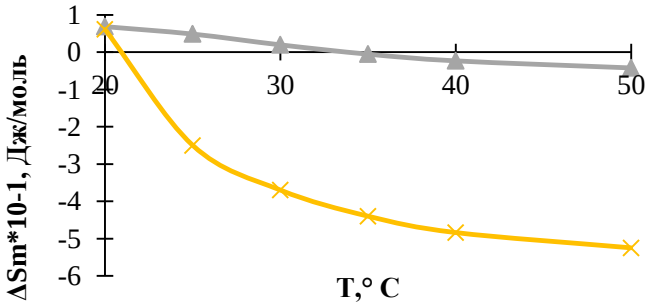
Термодинамический расчет процесса мицеллообразования при соотношении абиетата натрия:β-ситостерина 3:1 и 4:1 показал, что включение неомыляемого вещества в мицеллы абиетата натрия происходит за счет гидрофобного эффекта. С ростом температуры происходит снижение степени связывания противоионов с поверхностью мицеллы вследствие увеличения электростатического отталкивания между полярными частями молекул абиетата натрия, что вызывает встраивание молекул β-ситостерина в мицеллу.



а



б



в

Рис. 1. Зависимость термодинамических параметров (ΔH_m – а, ΔG_m – б, ΔS_m – в) от температуры смесей абиетат натрия с β-ситостерином в соотношении 3:1 и 4:1

Таким образом, проведённое в работе исследование расширяет представление о взаимодействии в системах, моделирующих сульфатное мыло. Компонент неомыляемых веществ (β-ситостерин) ухудшает мицеллообразование абиетата натрия, что приводит к сложностям с выделением сульфатного мыла из отработанных варочных растворов производства сульфатной целллюлозы.

Список литературы

1. Солодкий Ф.Т., Петрова Н.П., Ларина Э.И. К вопросу о новых путях использования бета– ситостерина и о приемах повышения его биологической активности. Сборник статей «Использование живых элементов». – Л.: ЛоЛТА им. С. М. Кирова. – 1969 г.

2. Патент СССР 2363465/28–13 С11 D 13/04 Способ очистки сульфатного мыла неомыляемых веществ / И. П. Жукова, В. Б. Коген, А. Н. Трофимов, А. М. Чащин, Г. А. Узлов, И. В. Дойзенрот – № 745929, заявл. 18.02.76.; опубл. 07.07.80. – Бюл. № 25.

3. Ковалев В. Е. Экстракция неомыляемых веществ из сульфатного мыла лиственных пород. Реф. инф. «Лесохимия и подсочка», ВНИПИЭИлеспром. – 1977. – № 9. – С. 9–11.

Головин А. И., Трофимов А.Н., Узлов Г.А. Лесохимические продукты сульфат–целлюлозного производства. – М.: ВНИПИЭИ Леспром. – 1988. – 288 с.

4. Маркина З. Н., Бовкун О. П., Левин П. А, Ребиндер П. А О роли энтропийных и энтальпийных измерений при мицеллообразовании и солюбилизации в системах вода–ПАВ. Коллоидный журнал. – 1973. – Т. 35. – №5. – С. 881–886.

5. Патент 2020112083 РФ, МПК С 11В13/00 Способ получения мыла из черного щелока сульфатного производства № 2744382 заяв. 23.03.20 опубл. 9.03.21/ Е. Ю. Демьянцева, О. С. Андранович, Р. А. Смит, В. С. Пугаев.

6. Якубова О. С., Смит Р. А., Демьянцева Е. Ю. Разработка оптимальной технологии извлечения сульфатного мыла, обогащенного биологически активными веществами из отработанных щелоков. Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности Всероссийская научно–практическая конференция студентов и молодых ученых / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб. – 2021. – С. 272–274.

УДК 547.789

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ АЗОПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛИДИН-4-ОНА

[1]Янбарисова Я. Ф., [1,2]Ковальчукова О. В., [2]Полянская Н. А.
[1]Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина
[2]Российский университет дружбы народов
E-mail: yyanbarisova@mail.ru

METAL COMPLEXES OF DYES BASED ON AZO-THIAZOLIDIN-4-ONE DERIVATIVES

[1]Ianbarisova I. F., [1,2]Kovalchukova O. V., [2]Polyanskaya N. A.
[1]Kosygin Russian State University
[2]RUDN University

Синтезированы новые азосоединения на основе тиазолидин-4-она. На основании совокупности экспериментальных (ЭСП, ЯМР, ИК, масс-спектроскопия) установлено строение полученных соединений. Изучено поведение полученных соединений при добавлении 0,1 М растворов гидроксида натрия и соляной кислоты. Проведено титрование солями рядом d-металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}). Определены таутомерные и ионные формы существования органических молекул в условиях комплексообразования, предложено строение комплексных соединений в растворах.

Ключевые слова: производные тиазолидин-4-она, комплексообразование в растворах, спектральные характеристики

Использование тиазолилазокрасителей в промышленности и повседневной жизни имеет большие преимущества благодаря широкому спектру цветов и относительно низким ценам. Тиазолилазокрасители с нафтильной частью широко используются в хроматографических колонках, в технологиях хранения данных, в окрашивании одежды, кожи, продуктов питания, косметики и пластмасс. В спектрофотометрических анализах тиазолилазокрасители используются в качестве высокочувствительных и селективных органических реагентов. Благодаря наличию нескольких гетероатомов, служащих нуклеофильными центрами, тиазолилазокрасители – чрезвычайно интересные комплексоны и используются в качестве реагентов для спектрофотометрических и экстракционно-фотометрических определений различных переходных металлов [1].

Металлокомплексные красители относятся к важному классу хромофоров. Некоторые виды хромофорных лигандов применяются в качестве хелатных индикаторов для обнаружения ионов металлов, измененяя их цвета при комплексообразовании. Но, несмотря на практическую важность металлокомплексных красителей, базовое физико-химическое понимание все еще находится на недостаточном уровне. Анализ свойств электронных переходов все еще остается важной проблемой, требующей решения [2].

В связи с этим синтез новых металлокомплексных красителей является актуальным.

Впервые были синтезированы азосоединения на основе тиазолидин-4-онов по следующей методике.

1. Диазотирование амина

В фарфоровый стакан на 50 мл внесли навеску 0,5 г амина, 10 мл дистиллированной воды и 0,6 мл раствора 27,5% соляной кислоты. Раствор диазотировали при 3-5^{o}C, приливая в течение 10 минут 0,87 мл раствора нитрита натрия (200г/л). После добавления нитрита натрия раствор интенсивно перемешивали в течение ещё 30 минут при температуре 3-5^{o}C.

2. Азосочетание

В круглодонную колбу на 100 мл взвесили 0,36 г 2-цианометилен-4-тиазолидинона и растворили в 15 мл 96% этанола при нагревании. Раствор охладили до 0-5^{o}C при помощи ледяной бани и добавили к нему 0,210 г безводного ацетата натрия

Схема синтез азосоединения 1:

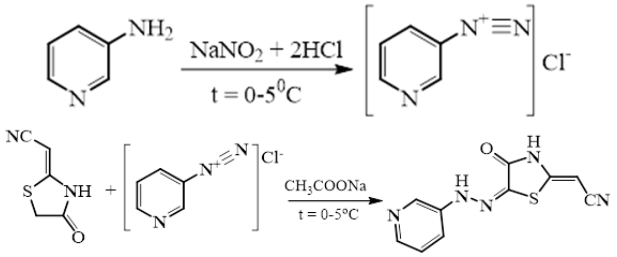


Схема синтез азосоединения 2:

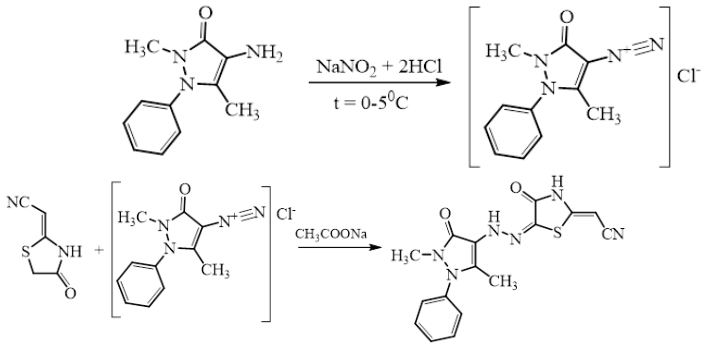
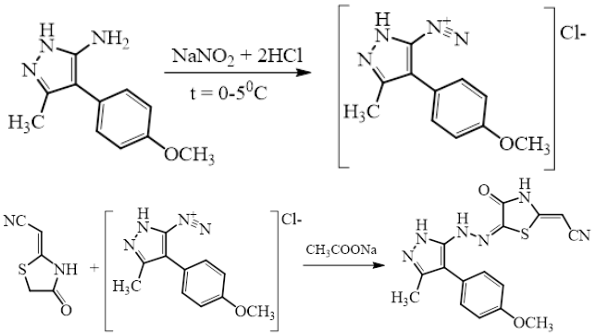


Схема синтез азосоединения 3:



Изучено поведение синтезированных соединений в растворах при различных значениях pH (рис. 1, рис. 2).

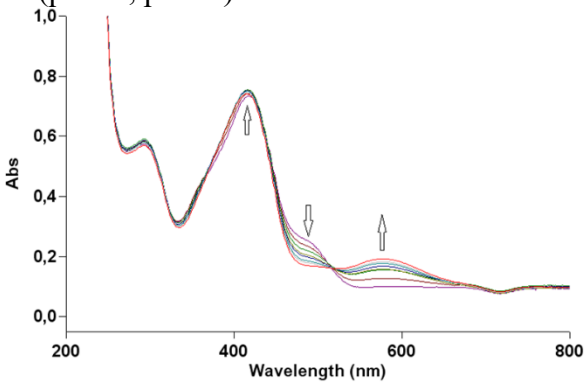


Рис. 1. Электронные спектры поглощения водно-диметилсульфоксидного раствора азосоединения 1 С = 2×10-5моль/л при титровании 0,1моль/л NaOH

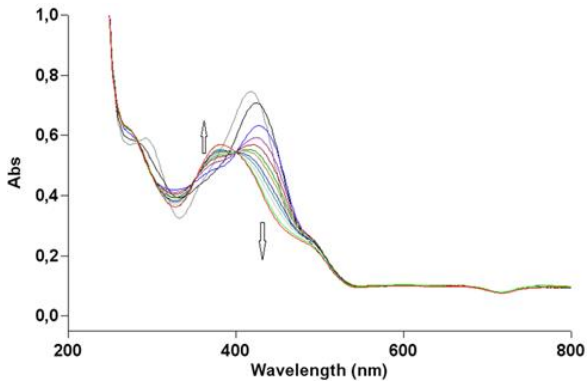
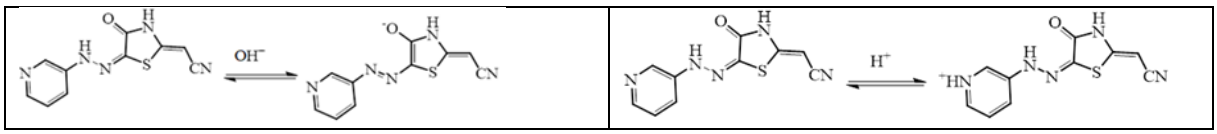


Рис. 2. Электронные спектры поглощения водно-диметилсульфоксидного раствора азосоединения 1 С = 2×10^{-5}моль/л при титровании 0,1моль/л HCl

При добавлении гидроксида натрия полоса поглощения претерпевает сдвиг в область больших длин волн, что связано с диссоциацией гидразо-группы и переходом молекул в форму аниона.

Добавление раствора соляной кислоты смещает полосу поглощения в коротковолновую область. Изменение в спектре подкисленных растворов азосоединения можно объяснить протонированием пиридинового атома азота.



Впервые изучены взаимодействия синтезированных красителей с катионами двухвалентных металлов методом спектрофотометрического титрования. В работе показано, что при постепенном добавлении растворов солей двухвалентных металлов к растворам красителей происходит смещение длинноволновой полосы поглощения и появление изобестических точек (рис. 3, рис. 4).

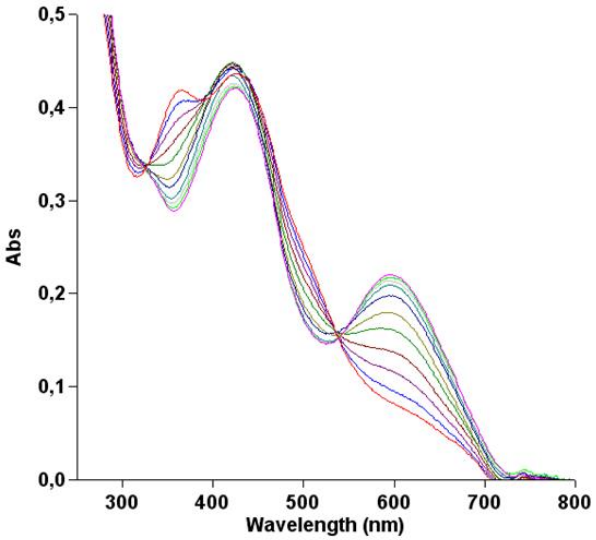


Рис. 3. Титрование азосоединения 3 с концентрацией 2×10^{-5} моль/л раствором

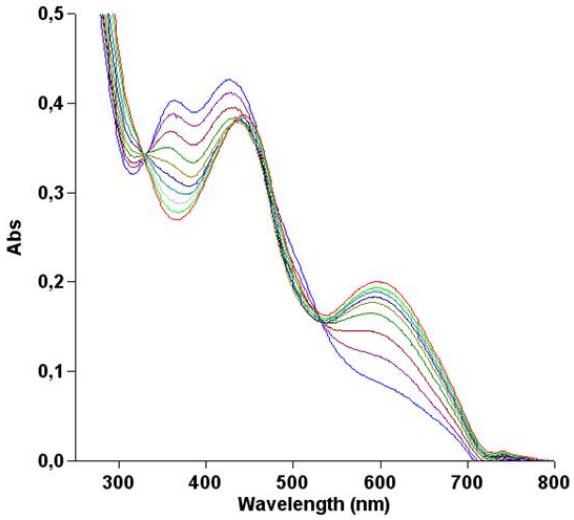


Рис. 4. Титрование лиганда 3 с концентрацией 2×10^{-5} моль/л раствором 10^{-2} моль/л $NiCl_2$

Список литературы

1. Fizer M., Sidey V., Tupys A., Ostapiuk Y., Tymoshuk O. & Bazel Y. On the structure of transition metals complexes with the new tridentate dye of thiazole series: Theoretical and experimental studies //Journal of Molecular Structure. – 2017. V. 1149. – P. 669-682. doi:10.1016/j.molstruct. 2017.08.037

2. Adachi M., Bredow T., Jug K. What is the origin of color on metal complex dyes? Theoretical analysis of a Ni-coordinate azo dye //Dyes and pigments. – 2004. V. 63. №. 3. – P. 225–230. doi:10.1016/j.dyepig. 2004.02.013

СЕКЦИЯ 4. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАМКНУТЫХ ЦИКЛОВ

УДК 504.064

ПРИМЕНЕНИЕ БИОТЕСТИРОВАНИЯ В ОЦЕНКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПОЧВОГРУНТОВ НЕСАНКЦИОНИРОВАННЫХ СВАЛОК С СОДЕРЖАНИЕМ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД

Бардина В. И.
Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр РАН» (НИЦЭБ РАН – СПб ФИЦ РАН)
vicula128@mail.ru

APPLICATION OF BIOTESTING IN THE ASSESSMENT OF SOIL SAFETY IN UNAUTHORIZED DISPOSAL CONTAINS OF WASTEWATER SLUDGE

Bardina V. I.
St Petersburg Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences

Проведено исследование воздействия малообъемной несанкционированной свалки с присутствием осадка сточных вод (ОСВ) на почвенный покров с применением методов биотестирования. В качестве тест-культур применялись организмы из разных систематических групп. Дана оценка экотоксичности почвогрунта при бесконтрольном загрязнении окружающей среды несанкционированными свалками с органическими отходами.

Ключевые слова: почвогрунт, биотестирование, несанкционированная свалка, тест-культура, экотоксикологические показатели, токсичность

Проблема стихийных (несанкционированных) свалок стоит очень остро. Известно, что формирование таких свалок является одной из экологических проблем, сопровождающих развитие урбоэкосистем. Свалка способствует загрязнению почвы, поверхностных водоемов, грунтовых и подземных вод, что приводит к угнетению растительности и организмов, обитающих в почве и в водоемах. В Ленобласти в 2021 году было ликвидировано 143 000 кубометров нелегальных свалок. Это на 29% больше, чем в 2020 году. Особую опасность представляют несанкционированные свалки, расположенные в водоохранной зоне. Согласно ст. 65 Водного кодекса РФ от 03.06.2006 N 74-ФЗ (п. 15), в границах водоохранных зон запрещается размещать токсичные отходы, чтобы обеспечить охрану водных объектов от загрязнения. Негативное влияние усиливают органосодержащие отходы, присутствующие в несанкционированных свалках. Однако, в настоящее время весьма слабо изучено влияние несанкционированных свалок на почвенный покров урбанизированных территорий. Под влиянием несанкционированных свалок бытовых отходов участки почвенного покрова становятся либо антропогенно-измененными почвами, в ряде случаев визуально слабо нарушенными, либо претерпевают настолько глубокие изменения и превращаются в природно-техногенные почвоподобные субстраты. [1].

Экотоксикологические показатели качества природной среды помогают выявлять экологическую опасность, вызванную попаданием органосодержащих отходов в несанкционированные свалки. [2]

Объект исследования: почвогрунт малообъемной свалки. Свалка представляет собой смешанные бурты, содержащие строительный грунт, строительные инертные твердые отходы, осадки сточных вод, незначительное присутствие поликомпонентных твердых коммунальных отходов (ТКО). Свалка относится к объектам накопленного экологического ущерба (НЭУ).

Мелкобугристая (высота около 2 м) площадь 0.2 га, возраст около 4 лет. Расположена в Верховье долины р. Святки (левый приток р. Нева, Кировский район).

Цель исследования: исследование токсичности почвогрунта малообъемной несанкционированной свалки с присутствием осадка сточных вод.

Результаты физико-химических исследований показали, что почвогрунт имеет нейтральную реакцию среды (Ph вод. 6,0), не имеет засоления (0,16 ms). Химические исследования образца почвогрунта не выявили загрязнения нефтепродуктами, валовыми формами тяжелых металлов (Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Cr, Mn) и мышьяка (As).

Изучение экотоксикологических показателей включало элюатное (водное) биотестирование с использованием двух тест-культур: зеленой протококковой водоросли хлорелла – *Chlorella vulgaris Beijer* и инфузории – *Paramecium caudatum.* Эти тест-культуры широко применяются для оценки качества объектов окружающей среды, относящихся к объектам НЭУ [3]. Элюатное биотестирование позволяет оценить токсичность почвенных и грунтовых вод, обусловленную наличием растворимых форм загрязняющих веществ. Биотестирование было проведено инструментальными методами с применением приборов, что делает эти методы определения достаточно быстрыми, точными и удобными.

Определение токсичности пробы с использованием в качестве тест-культуры водоросли проводилось по ПНД Ф Т 14.1:2:4.10- 04 на фотоэлектроколориметре ИПС-03 [4]. Методика определения острой токсичности проб основана на регистрации различий в оптической плотности тест-культуры водоросли хлорелла, выращенной на среде, не содержащей токсических веществ (контроль) и в тестируемых водных вытяжках (опыт), в которых эти вещества могут присутствовать. Критерием токсичности пробы является снижение на 20% и более (подавление роста) или увеличение на 30% и более (стимуляция роста) величины оптической плотности культуры водоросли, выращиваемой в течение 22 часов световой экспозиции на тестируемой вытяжке по сравнению с ее ростом на контрольной среде, приготовленной на дистиллированной воде. Степень ингибирования роста водоросли в неразбавленной водной вытяжке пробы составляла 61% от контроля (эффект стимуляции), что свидетельствовало о токсичности пробы.

Метод определения токсичности водной среды с помощью инфузорий основан на их способности реагировать на присутствие в водной среде веществ, представляющих опасность для их жизнедеятельности, и направленно перемещаться по градиенту концентраций (в направлении изменения концентраций) этих веществ (хемотаксическая реакция), таким образом избегая их вредного воздействия. Биотестирование проводилось с использованием прибора Биотестер-2. Критерием токсичности при тесте на инфузориях служит индекс токсичности (Т) – безразмерная величина, принимающая значения от 0 до 1, в соответствии со степенью токсичности анализируемой пробы. По величине индекса токсичности Т пробы классифицируются на 3 группы по степени токсичности: I – допустимая степень ($0 < T \leq 0{,}40$), II – умеренная степень ($0{,}40 < T \leq 0{,}70$), III – высокая степень ($T > 0{,}70$). Токсичность пробы на инфузориях не была выявлена (Т=0,04).

Чувствительность примененных биотестов оказалась разной. Наибольшей чувствительностью к присутствующим токсикантам обладала хлорелла.

Для оценки острой токсичности почвогрунтов, загрязненных осадками сточных вод, должны применяться стандартизированные методы элюатного биотестирования на нескольких тест-культурах, находящихся на различных трофических уровнях.

Список литературы

1. Иванова Ю. С. «Вопиющая» проблема. Мусор как информационное загрязнение среды урбоэкосисгемы / Ю. С. Иванова// Экология и жизнь. – 2010. – №3. – С. 39–42.

2. Терехова В. А. Биотестирование в оценке безопасности искусственных почвогрунтов из органосодержащих отходов //Экология производства, 2010. –№2. – С. 56–58.

3. Bardina T. V., Chugunova M. V., Kulibaba V. V., Polyak Yu. M., Bardina V. I., & Kapelkina L. P. (2017). 519 Applying Bioassay Methods for Ecological Assessment of the Soils from the Brownfield Sites. Water, Air, & Soil.
520 Pollution, 228(9), 351. https://doi.org/10.1007/s11270-017-3521-3

4. Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris Beijer*) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления. ПНД ФрТ 14.1:2:3:4.10-04 Т.16,1:2:2.3:3.7-04 ФР.1.39.2015.20001. М (издание 2014 г.) 36с.

5. ПНД Ф Т 16.2:2.2-98 (ред. 2015 г.) ФР.1.39.2015.19243. Методика определения токсичности проб почв, донных отложений и осадков сточных вод экспресс-методом с применением прибора серии «биотестер».

УДК 57.013

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ И ОРГАНИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ В ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ВОД

Гордеева М. Э., Калайда М. Л., Хамитова М. Ф.
Казанский государственный энергетический университет
e-mail: Maria.Galeeva@gmail.com

USE OF TOTAL ANTIOXIDANT ACTIVITY AND ORGANIC POLLUTION IN WATER QUALITY ASSESSMENT

Gordeeva M. E., Kalayda M. L., Khamitova M. F.
Kazan state power engineering university

Для экономического развития регионов необходим значительный водный фонд, который используется комплексно. В связи с этим вопросы оперативного комплексного определения качества вод и классификации вод с позиции комплексного использования остаются приоритетными направлениями исследования на сегодняшний день. В работе предложен инновационный показатель – суммарная антиоксидантная активность в качестве одного из определяемых параметров в комплексном индексе качества вод и основного параметра при классификации вод при комплексном использовании.

Ключевые слова: антиоксидантная активность, качество воды, индекс качества воды, водные ресурсы, мониторинг

С 90-х лет прошлого столетия пришло понимание, что сохранение биоразнообразия окружающей природной среды [1] – одно из главных условий выживания человечества, а развитие воспроизводства водных биоресурсов – важная стратегическая задача, относящаяся к продовольственной безопасности и экологической устойчивости страны. Сохранение биоразнообразия невозможно без сохранения разнообразия биотического [2].

Живые водные экосистемы активно трансформируются в ответ на изменения параметров среды, которые могут быть связаны с деятельностью человека. По статистическим данным в водные объекты республики ежегодно сбрасывается около 700 млн. $м^3$ сточных вод, с которыми поступает свыше 600 тыс. т. загрязняющих веществ [3, 4]. Важно проводить регулярный мониторинг параметров водных экосистем [5, 6] и оперативно реагировать на возникающие изменения, а также целесообразна разработка классификации вод при их комплексном использовании, включая задачи аквакультуры.

Для проведения мониторинга водных экосистем полный перечень контролируемых параметров приведен в нормативно-технических документах водно-санитарного

законодательства [7]. Значения данных показателей лежат в основе разработанных комплексных индексов для определения качества воды. Количество времени, затрачиваемое на определение значений индексов качества вод, значительное, что не всегда позволяет оперативно реагировать на них. Внедрение новых инновационных показателей или индексов, которые легки в использовании с технической стороны, оперативны в определении позволит минимизировать отрицательные последствия в будущем и сохранить биологическое разнообразие.

Кафедрой «Водные биоресурсы и аквакультура» (далее ВБА) было предложено использовать для определения качества вод инновационный показатель – суммарная антиоксидантная активность (САОА [8-11]). Данный показатель может использоваться как самостоятельная характеристика качества вод и как характеристика-компонента разработанного индекса качества вод ($И_{кв}$). Индекс позволяет управлять состоянием водной экосистемы, прогнозировать необходимые мелиоративные направленные изменения параметров водной среды. Возможная область применения широка: от муниципальных структур, проводящих мониторинг водных объектов по физико-химическим показателям до частных фермеров, занимающихся выращиванием товарной рыбной продукции как в естественных водоемах, так и в искусственных. Данный индекс отличает оперативное получение данных о качестве воды (1–2 часа).

В основу данного индекса качества вод ($И_{кв}$) было положено полученное уравнение баланса САОА воды и абиотических параметров среды [12]:

$$И_{кв} = \frac{-18{,}96-0{,}32*Тпов-0{,}33*Co_2+4{,}6*pH+0{,}19*ОВП}{САОА},$$

где: Тпов – температура поверхностного слоя воды (°С); Co_2 – концентрация растворенного кислорода (мг/дм^3); pH – pH среды; ОВП – окислительно-восстановительный потенциал (мВ).

В соответствии с санитарно-микробиологическим анализом качества вод значения $И_{кв}$ характеризуют следующие «зоны качества»: если значения индекса лежат в пределах (-1;1), то зона олигосапробная; в промежутке от ±1 до ±3 включительно – зона мезосапробная; при значениях меньше -3 и больше +3 – зона полисапробная.

Кластерная структура воды позволяет судить о «сложности» воды с позиций ее состава. «Сложность» или структура воды характеризуется количеством выделенных кластеров и частотой их встречаемости. В связи с тем, что частота встречаемости может зависеть от тщательности измерения, предложен индекс структуры воды [13]:

$$И_{св} = \frac{(Ч_в*САОА)*К_т}{К},$$

где: Чв – частота встречаемости кластера воды (в долях); САОА – значение суммарной антиоксидантной активности (мг*Ru/дм^3); Кс – коэффициент структуры (для природных водоемов: 0,5 – дистрофные водоемы; 1 – олиготрофные водоемы; 2 – мезотрофные водоемы; 3 – эвтрофные водоемы); К – количество выделенных кластеров в анализируемом образце.

Определение качества воды возможно как с позиции физико-химических характеристик водной среды, так и с позиции биотических характеристик. С данных позиций кафедрой ВБА разработан Индекс оценки органического загрязнения водоемов (Y) по сообществам макробеспозвоночных для принятия управленческих решений по мелиорации. Индекс позволяет оценить состояние донного биоценоза по среднесезонным показателям бентоса [14]:

$$Y = \frac{P_{пв}+0{,}5P_{дрк}}{P_{дав}+1},$$

где Рп.в – доля (%) от общей численности зообентоса первично водных организмов не относящихся к насекомым; Рдрк – доля (%) дышащих растворенным кислородом в воде от общей численности вторичноводных насекомых; Рдав – доля (%) дышащих атмосферным воздухом насекомых (личинок насекомых) от общей численности зообентоса (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость значений (Y) от состояния донного гидробиоценоза

Донный гидробиоценоз	**Уровень воздействия**	**Значение Y**
Нестабильный	Очень сильное	0-1
На ранней стадии адаптации	Сильное	1-3
Подверженный воздействию	Умеренное	3-12
Приспособившийся	Слабое	12-48
Стабильный неоднородный	Незначительное	48 - 100
Нестабильный однородный (олигохетный, гаммаридный, корофиумный и т.п.)	Сильное однонаправленное	100

Индекс может быть использован в рыбоводстве, а также при проведении мониторинга качества природных вод по гидробиологическим показателям. Индекс Y позволяет проводить оценку в условиях разной степени заиления грунтов, и в тех случаях, когда классические методы не применимы. Главным критерием состояния системы является отношение зообентонтов к кислороду в воде, поэтому данный индекс может рассматриваться как показатель органического загрязнения экосистемы. Индекс, в отличие от других, является не индикатором идущего процесса органического загрязнения, а отражает уже состоявшееся негативное воздействие на водную экосистему и оценивает ее способность к восстановлению.

Таким образом, расширение возможностей использования вод с возрастанием антропогенной нагрузки на природные экосистемы ставят задачи разработки и применения новых, инновационных характеристик состояния вод и природных водных экосистем для управления водными биоресурсами.

Список литературы

1. Повестка дня на XXI век. Конференция ООН по окружающей среде и развитию, Рио-де-Жанейро, 3-14 июня 1992 года [Электронный ресурс]: https://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/agenda21_ch15.shtml (дата обращения: 15.01.2022).

2. Калайда М. Л. Роль аквакультуры в решении задач по сохранению качества вод и водных биоресурсов на современном этапе // Сборник докладов XV Всероссийской научно-практической конференции им. А. И. Щеповских «Промышленная экология и безопасность». – Казань, 2020. С. 71–77.

3. Водный кодекс Российской Федерации» от 03.06.2006 N 74-ФЗ (ред. от 29.07.2017).

4. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2018 году». – Москва: НИА-Природа, 2019. – 290 с.

5. ГОСТ 17.1.1.01-77. Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения. – Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1977. – 9 с.

6. ГОСТ 17.1.3.07-82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков. – Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1982. – 15 с.

7. Федеральный закон от 30.03.1999 № 52-ФЗ (ред. от 02.07.2021) «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.01.2022). – Москва, 1999.

8. Antolovich M., Prenzler P. D., Patsalides E., Suzanne McDonald and Kevin Robard. Methods for testing antioxidant activity. Analyst. – 2002. – V.127. – P.183-198.

9. Лапин А. МВИ-001-44538054-07. Суммарная антиоксидантная активность // Методика выполнения измерений на кулонометрическом анализаторе. ООО Концерн «Отечественные инновационные технологии», г. Жердевка, Тамбовской обл., 2007. 6 с.

10. Лапин А. А., Потапов В. В., Зеленков В. Н. Суммарная антиоксидантная и биологическая активность нанодисперсного кремнезема из термальных вод Камчатки. Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т. 20. –№ 4. – С.73-85.

11. Юнусова Л. М., Лапин А. А., Урядов В. Г., Лиакумович А. Г., Яруллин Р. С., Ахмедьянова Р. А. Исследование антиоксидантной активности воды, обработанной микроволновым излучением и используемой для получения стирола путем дегидрирования этилбензола. Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т.26. №11. –С. 1–11.

12. Галеева М. Э., Лапин А. А., Чугунов Ю. В., Калайда М. Л. Антиоксидантная активность – перспективный интегральный показатель для определения индекса качества вод // Бутлеровскик сообщения. – 2012. – Т. 29. – №3. – С. 110–119.

13. Калайда М. Л., Гордеева М. Э. Абиотические факторы среды в классификации вод объектов энергетики для задач аквакультуры // Водные биоресурсы и среда обитания. –2021. – Т. 4. – С. 31–39.

14. Хамитова М. Ф., Калайда М. Л. Исследование изменений гидробиологических характеристик в условиях локальных загрязнений в регионе Средней Волги. –LAPLAMBERT Academic Publishing RU. – 2018.– 310 с.

УДК 67.08

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГЛИЦЕРОЛИЗА ОТХОДОВ ПЭТ В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНЫХ АГЕНТОВ

Джабаров Г. В.[1], Сапунов В. Н.[1], Козловский Р. А.[1], Шадрина В. В.[1], Воронов М. С.[1], Орел П. А.[2], Измайлова Т. Д.[1]

[1] - *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*

[2] - *АО «ПМП», Санкт-Петербург*

ricaura@yandex.ru

KINETIC STUDY OF WASTE PET GLYCEROLYSIS BY ALCALI COMPOUNDS

Dzhabarov G. V.[1], Sapunov V. N.[1], Kozlovskiy R. A.[1], Shadrina V. V.[1], Voronov M. S.[1], Orel P. A.[2], Izmaylova T. D.[1]

[1] - *D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia*

[2] - *JSC «PMP», Saint-Petersburg*

Данная работа посвящена изучению глицеролиза отходов ПЭТ в присутствии различных щелочных агентов: жесткого (гидроксид калия) и мягкого (стеарат калия). Было установлено, что при 170°C основным продуктом процесса является дикалий терефталат, а при 190°C – жидкие калиевые соли олигомеров терефталевой кислоты и этиленгликоля. В данной работе была предложена основная схема процесса, составлена его математическая модель и определены ее параметры.

Ключевые слова: «Зеленая химия», полиэтилентерефталат, глицеролиз, омыление, переработка отходов

Полиэтилентерефталат является одним из самых распространенных полимерных материалов, использующихся в текстильной промышленности, при производстве упаковки для напитков и продуктов питания. С каждым годом его потребление растет и в 2020 году составило чуть менее 25 млн тонн [1], что, в совокупности с длительным сроком естественного разложения, приводит к накоплению отходов ПЭТ. Наиболее перспективным методом их переработки являются процессы сольволиза, позволяющие получить мономеры полимеризационной чистоты. Отдельно следует выделить процессы щелочного гидролиза ПЭТ, поскольку в них не происходит непосредственного взаимодействия полиэфира с водой, а образование терефталевой кислоты происходит в две стадии: на первой протекает омыление сложноэфирных групп пластика щелочами или солями щелочных металлов, а на второй –

полученную натриевую или калиевую соль терефталевой кислоты подкисляют минеральными кислотами с образованием терефталевой кислоты [2]. Также известно использование соединений щелочных металлов в качестве катализаторов гликолиза ПЭТ. Чтобы избежать омыления, в качестве щелочных агентов используются слабые основания – карбонаты и сульфаты натрия, в количестве, не превышающим 0,55% от общей массы реакционной смеси [3]. Основным продуктом процесса в данных условиях является бис-2 гидрокси) этилентерефталат. Поскольку известно, что глицерин является гораздо менее эффективным деполимеризующим агентом, чем этиленгликоль [4], то при протекании глицеролиза ПЭТ в присутствие щелочей возможно получение в качестве основных продуктов олигомеров ПЭТ, находящих применение при производстве алкидных смол и полиуретанов [5]. Задачей настоящей работы является изучение основных и кинетических закономерностей процессов щелочного глицеролиза отходов ПЭТ как сильным (гидкросид калия), так и слабым (стеарат калия) основаниями.

В качестве исходного сырья использовали чистый глицерин, стеарат калия (KSt), гидроксид калия, отработанный ПЭТ и этанол. Перед деполимеризацией ПЭТ-бутылки от безалкогольных напитков промывали водой, затем разрезали на кусочки (2,5 х 0,5 см) и сушили. Процесс проводили в трехгорлом стеклянном реакторе объемом 100 мл, оборудованном механической мешалкой и термометром. Скорость перемешивания не превышала 500-600 об/мин. Подготовленное количество ПЭТ-хлопьев загружали в реактор при температуре реакции. Реакцию проводили при атмосферном давлении и максимальном времени реакции 200 минут. После этого реактор охлаждали на воздухе и добавляли избыток этанола, и смесь перемешивали в течение 20 минут. Затем полученную суспензию фильтровали и получившийся осадок промывали свежим этанолом и сушили на воздухе. Фильтрат содержал этанол, глицерин, соединения калия и другие жидкие продукты. Этанол удаляли из фильтрата нагреванием в роторном испарителе при 65–70 °C и 50–70 мм рт. ст. в течение 3 часов. Полученный при фильтровании осадок представлял собой смесь белого кристаллического поррошка и частиц непрореагировавшего ПЭТ. Для их разделения осадок промывали дистиллированной водой, в которой полученный растворялся, а оставшийся ПЭТ сушили и взвешивали. Содержание ионов калия определяли потенциометрическим титрованием на титраторе модели «Аквилон» АТП-02. Определение эфирного числа проводили согласно ГОСТ 30144-94.

При использовании как гидроксида калия, так и стеарата калия при 170°C глицеролиз ПЭТ протекает крайне медленно, и полная конверсия полиэфира достигается только при мольном соотношении ПЭТ/КОН – 0,3. Его дальнейшее увеличение не приводит к существенному увеличению количества прореагировавшего пластика. Несмотря на низкую конверсию ПЭТ, наблюдается существенное уменьшение ионов калия в жидкой фазе, которое также практически не зависит от начального количества ПЭТ (рис. 1a, b). Скорее всего, это связано с поглощением ионов калия твердыми частицами полиэфира с образованием стабильных интеркалатов, возможность образования которых мы подтвердили в более ранней работе [6]. А поскольку масса образовавшегося осадка линейно коррелирует с количеством прореагировавшего ПЭТ (рис. 2a, b), то можно говорить о том, что все эквиваленты терефталевой кислоты, перешедшие из твердой фазы в раствор, прореагировали с ионами калия с образованием низкомолекулярных калиевых солей терефталевой кислоты. Схема процессов аналогична схеме деполимеризации ПЭТ глицерином сырцом и учитывает взаимодействие полиэфира с образующимся этиленгликолем [6].

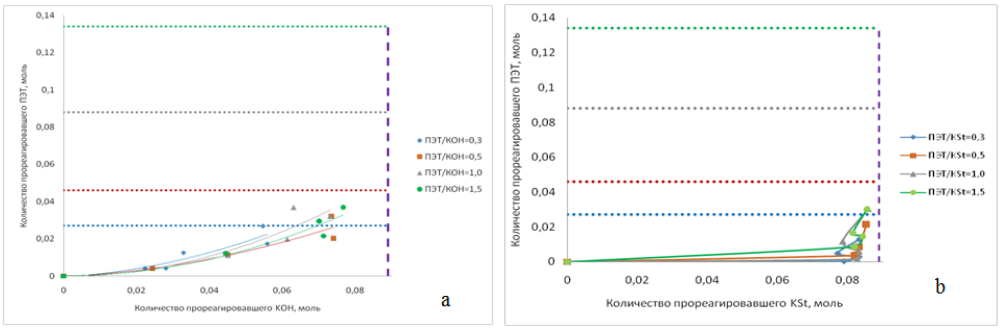


Рис. 1. Корреляция расходования ионов калия (в эквивалентах гидроксида калия (a) и стеарата калия (b)) и количества растворенного в глицерине в этот момент ПЭТ для различных начальных соотношений эквивалентов ПЭТ и K^+ при 170°C

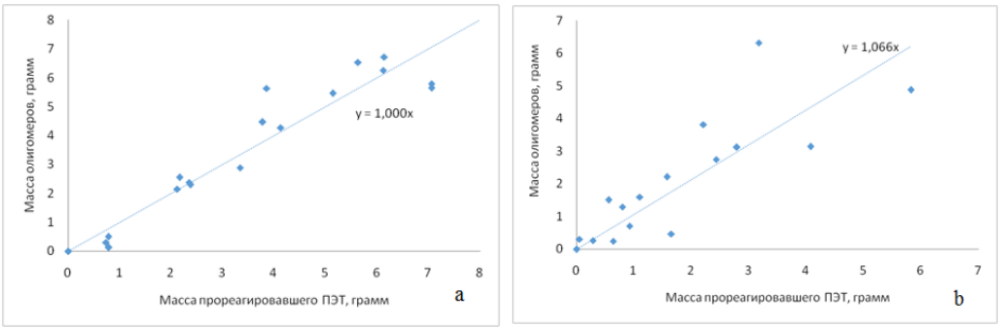


Рис. 2. Корреляция массы олигомеров (осадка) и массы растворенного в глицерине в этот момент ПЭТ при проведении реакции в присутствии гидроксида (a) и стеарата (b) калия при 170°C

При повышении температуры до 190°C закономерности процесса несколько изменились: наряду с увеличением степени конверсии ПЭТ наблюдается отсутствие образования осадка и одновременный рост эфирного числа реакционной смеси (рис. 3 a, b), оставшейся после разделения. Это говорит о том, что основными продуктами процесса являются жидкие олигомеры терефталевой кислоты и этиленгликоля.

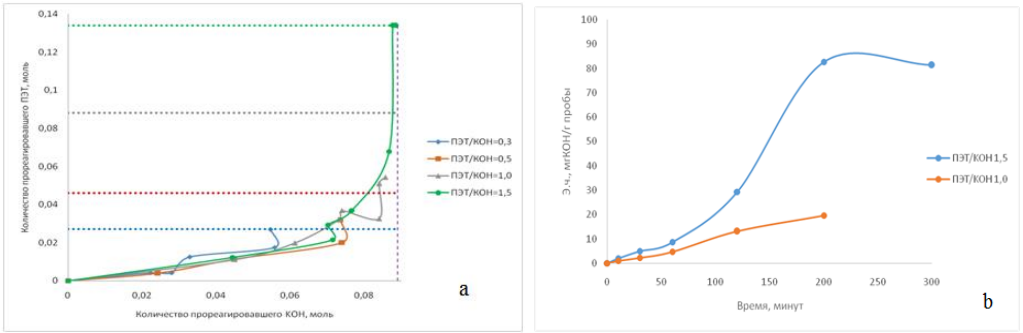


Рис. 3. Корреляция расходования ионов калия (в эквивалентах гидроксида калия) и количества растворенного в глицерине в этот момент ПЭТ для различных начальных соотношений эквивалентов ПЭТ и KOH (a) и изменение эфирного числа реакционной массы при деполимеризации ПЭТ гидроксидом калия в глицерине при 190°C (b)

Список литературы

1. Nayak A., Pujari A., Sharma S. Polyethylene terephthalate (PET) solid state resins - Chemical Economics Handbook. IHS Markit, 2020. – 132 p.

2. Singh S. et al. Recycling of Waste Poly(ethylene terephthalate) Bottles by Alkaline Hydrolysis and Recovery of Pure Nanospindle-Shaped Terephthalic Acid // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2018. – Vol. 18. – № 8. – P. 5804–5809.

3. López-Fonseca R. et al. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts // Polym. Degrad. Stab. 2010. – Vol. 95, № 6. – P. 1022–1028.

4. Pardal F., Tersac G. Reactivity of polyesters in glycolysis reactions: Unexpected effect of the chemical structure of the polyester glycolic unit // Polym. Degrad. Stab. 2006. – Vol. 91, № 11. P. – 2809–2812.

5. Nikles D. E., Farahat M. S. New motivation for the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: A review // Macromol. Mater. Eng. 2005. – Vol. 290, № 1. – P. 13–30.

6. Dzhabarov G. V. et al. A kinetic study on the depolymerization of polyethylene terephthalate waste with crude glycerol // Chem. Pap. Springer International Publishing, 2021.– Vol. 75, № 11. – P. 6035–6046.

УДК 614.712

ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ И КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ «ЧИСТЫХ ПОМЕЩЕНИЙ»

Жердева Е. В., Шанова О. А.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
e-mail: elizavetazerdeva473@gmail.com

TECHNOLOGIES OF CLEANING AND QUALITY CONTROL OF THE «CLEANROOMS» AIR ENVIRONMENT

Zherdeva E. V., Shanova O. A.
Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design Higher School of Technology and Energy

«Чистые» помещения и связанные с ними контролируемые среды обеспечивают контроль загрязнения воздуха аэрозольными частицами в целях поддержания допустимого уровня загрязнений в чувствительных к ним процессах. Понятие «чистые помещения» по большей части распространено на те сферы и производства, где необходимо более строго контролировать в воздухе концентрации взвешенных частиц, химических и биозагрязнений.

Ключевые слова: «чистые» помещения, микробиологическая чистота, контроль химических загрязнений, подготовка и очистка воздуха, фильтрация, УФ-обеззараживание, фотокатализ, сорбция

Во многих отраслях промышленности и сферах деятельности человека предъявляются специальные требования к чистоте воздуха помещений. Продукты и процессы, требующие защиты от загрязнений, применяются в космической, электронной, фармацевтической, медицинской, пищевой и других отраслях промышленности. В ряде случаев продукция или процесс могут быть чувствительны (вплоть до разрушения) к содержащимся в воздухе загрязнениям, источником которых могут быть наружный воздух, сам процесс и прочие факторы. Эти требования выполняются за счет применения чистых помещений, в которых концентрация аэрозольных частиц не должна превышать установленных пределов. Значения этих пределов определяются особенностями технологических процессов, выполняемых в чистых помещениях, и требованиями к выпускаемой в них продукции [1].

Для чистых помещений могут быть установлены дополнительные требования, помимо классификации по концентрации частиц. Примерами могут служить требования к чистоте воздуха по химическим загрязнениям в соответствии с установленным классом чистоты. Эти

дополнительные требования не могут быть единственными для классификации чистого помещения или чистой зоны [1].

«Чистые помещения» применяются в медицинской, фармацевтической, пищевой, приборостроительной и прочих областях. Разработкой планировочных решений «чистых помещений» занимается специалист-проектировщик, который учитывает требования отраслевых норм, классификацию GMP, ГОСТ ИСО (ISO) 14644, ГОСТ Р 52249-2009, СП 158.13330.2014, Сан-ПиН 2.1.3.2630–10.

Современные санитарно-эпидемиологические требования к помещениям сохраняют вектор обеспечения охраны жизни и здоровья населения, безвредности для человека факторов среды обитания, предотвращение возникновения и распространения инфекционных, неинфекционных заболеваний и устанавливают санитарно-эпидемиологические требования к выполнению работ [2].

Традиционно при проектировании, эксплуатации и контроле «чистых» производственных помещений особое внимание уделяется таким параметрам воздушной среды, как содержание взвешенных веществ и биозагрязнения [3, 4]. Системы пылеудаления представляют собой, как правило, трехступенчатую очистку с применением фильтров типа EPA/HEPA различных классов, системы обеззараживания – ультрафиолетовую обработку [5–7].

Обеззараживание воздуха является важным мероприятием, которое помогает предотвратить распространение инфекционных заболеваний с аэрозольным механизмом передачи и препятствует попаданию и распространению биозагрязнений в готовой продукции.

В существующих старых зданиях или производствах с низким обменом воздуха из-за неправильной или устаревшей централизованной вентиляционной системы могут быть использованы дополнительные устройства обеззараживания воздуха. Использование современных методов уменьшения концентрации микробиологических аэрозолей с инфекционным действием значительно снижают риски распространения заболеваний и инфекций через воздушную среду [8]. В июне 2020 года крупный производитель УФ ламп Signify провел исследования, которые продемонстрировали высокую эффективность UV лучей среднего диапазона 254 нм на короновирус. 99% вирионов короновируса SARS-CoV-2, известного как COVID-19, погибает при воздействии UV-C (ультрафиолета диапазона С - длина волны от 100 до 280 нм) [9].

На рис. 1 представлены основные современные технологии обеззараживания воздуха внутренних помещений, в том числе для обеспечения требуемых классов чистоты по стандартам качества «чистых» производственных сред.

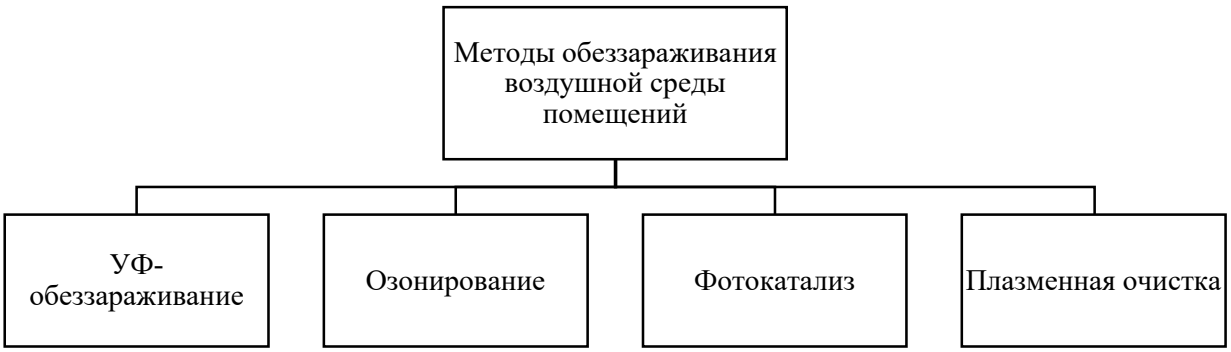


Рис. 1. Методы обеззараживания воздушной среды

В процессе озонирования данный окислитель в течение нескольких секунд проникает во все труднодоступные места и запускает процесс окисления вирусов и микроорганизмов до простых составляющих. При этом, как и в случае с УФ-обработкой, необходимо контролировать остаточную концентрацию озона в воздухе [9].

В технологии фотокатализа процесс уничтожения бактерий происходит за счет применения катализатора, который приводят в действие ультрафиолетовым излучением. Бактерии и другие загрязнения адсорбируются на поверхности катализатора, который активируется УФ-излучением на диоксиде титана, активного катализатора процессов окисления. Клетка микроорганизма под действием сильного окисления разлагается на безвредные составляющие: воду и углекислый газ. При этом она не просто теряет способность к размножению, как при воздействии ультрафиолета, а полностью разрушается [10].

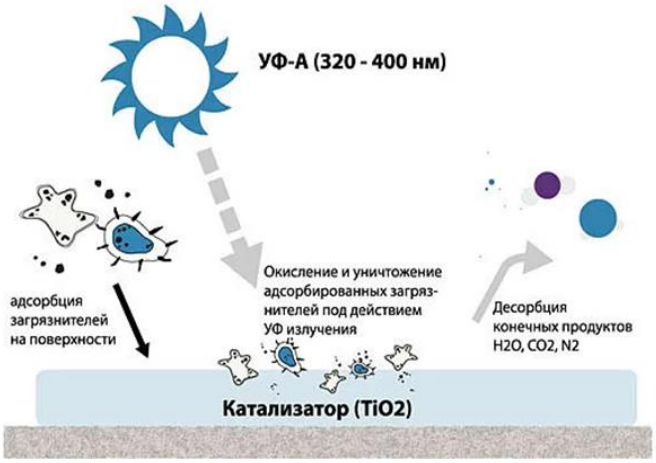


Рис. 2. Как фотокатализ уничтожает бактерии и химические загрязнители

Плазменные очистители воздуха – это эффективный, однако энергоемкий способ обеззараживания воздуха в помещениях с постоянно присутствующими в них людьми.

Блок плазменной очистки состоит из двух частей: блока ионизации воздуха и электростатического блока. Механические загрязнители, содержащиеся в воздухе и проходящие через ионизирующий блок, приобретают отрицательный заряд. Из-за этого они прилипают к положительно заряженным металлическим пластинам. Так происходит процесс очистки воздуха от пыли, аллергенов и других механических загрязняющих веществ. [11]. Сравнительный обзор технологий обеззараживания приведен в табл. 1

Таблица 1 Технологии обеззараживания воздуха на современном рынке

Метод	Марка, страна производителя	Эффективность очистки
УФ-обеззараживание	SSL-T8-UVC-15W-G13-BG, Китай	82-85%
	LEDVANCE TIBERA UVC 15W G13, Россия	
Озонирование	Ozonbox air-30, Россия	90-96%
	ActivTek Ozone Blaster 7G, США/Китай	
Фотокатализ	Воздухоочистители Daikin MC70L, Япония	98-99%
	Очиститель воздуха с фотокаталитическим фильтром Panasonic F-VXR50R-W, Китай	
Плазменная очистка	AIC XJ-4100, Китай	99%
	AirComfort XJ-2100, Китай	

Однако, наряду с контролем вышеуказанных загрязнений, важным аспектом является контроль химических примесей в производственном воздухе, как дополнительный фактор, влияющий на производственную и экологическую безопасность [12]. Согласно нормативным документам, необходимо контролировать содержание таких загрязняющих веществ, как кислоты, основания, окислители, органические примеси и пр. в диапазоне концентраций 10^{-12} – 10^{0} г/м^3. В качестве применяемых технологий подготовки и очистки воздуха рекомендуют использовать

абсорбцию, адсорбцию и фотокатализ [13,14]. Каждая из технологий очистки воздуха имеет свои преимущества и недостатки, знать которые необходимо как при выборе оборудования, так и при его эксплуатации, при этом учитывать надо не только эффективность, стоимость и энергоемкость оборудования, но и наличие или отсутствие вторичного загрязнения.

Ориентируясь на нормативную и техническую документацию, также на основе анализа рынка оборудования предложена комплексная система очистки (подготовки) воздуха применительно к «чистым» производственным помещениям, приведённая на рис. 3.

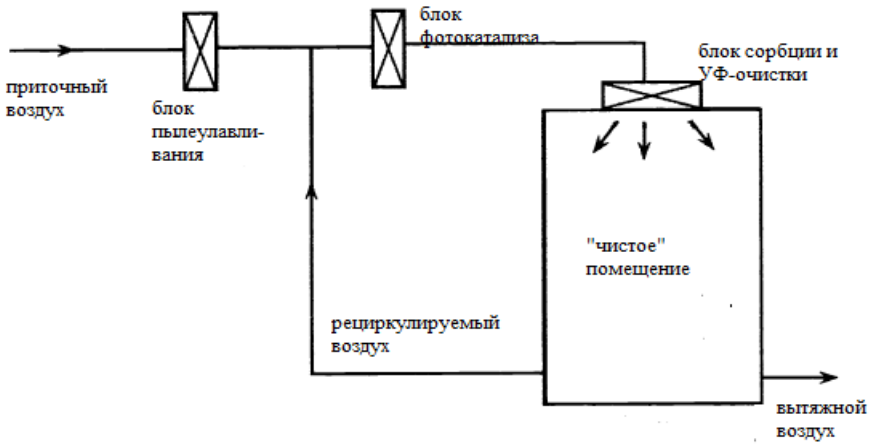


Рис. 3. Комплексная система очистки воздуха «чистых помещений»

Предлагаемая схема универсальна и вариабельна, возможна совместная компоновка всех блоков или исключение отдельных в зависимости от требуемого класса чистоты производственного помещения и перечня контролируемых загрязняющих веществ.

Список литературы

1. ГОСТ Р ИСО 14644-1-2017. Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды, часть 1. Классификация чистоты воздуха. – Текст: электронный // URL: https://docs.cntd.ru/document/1200157235/ (дата обращения: 28.02.2022).

2. СанПиН 2.1.3678 – 20. Санитарно-эпидемиологические требования к эксплуатации помещений, зданий, сооружений, оборудования и транспорта, а также условиям деятельности хозяйствующих субъектов, осуществляющих продажу товаров, выполнение работ или оказание услуг. – Текст: электронный // URL: https://docs.cntd.ru/document/573275590/ (дата обращения: 28.02.2022).

3. ГОСТ Р ИСО 14644-9-2013. Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды. Часть 9. Классификация чистоты поверхностей по концентрации частиц. – Текст: электронный // URL: https://docs.cntd.ru/document/1200107547// (дата обращения: 28.02.2022).

4. ГОСТ ИСО 14698-1-2005. Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды. Контроль биозагрязнений. Часть 1. Общие принципы и методы. – Текст: электронный // URL: https://docs.cntd.ru/document/1200041151/ (дата обращения: 28.02.2022).

5. Чистые производственные помещения в биологической промышленности: учебное пособие / составители М. Н. Веревкина. – Ставрополь: Ставропольский государственный аграрный университет, АГРУС, 2010. – 148 с. — ISBN 978-5-9596-0628-2. – Текст: электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART: [сайт]. – URL: https://www.iprbookshop.ru/47382.html (дата обращения: 20.02.2022). – Режим доступа: для авторизир. пользователей.

6. Zhonglin Xu. Fundamentals of Air Cleaning Technology and Its Application in Cleanrooms/Zhonglin Xu, Bin Zhou— Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. – 871pp. – ISBN: 978-3-642-39373-0. – Текст: электронный // URL: https://www.researchgate.net/publication/264288885_Fundamentals_of_Air_Cleaning_Technology

_and_Its_Application_in_Cleanrooms (дата обращения: 20.02.2022) DOI: 10.1007/978-3-642-39374-7.

7. Environmental Monitoring for Cleanrooms and Controlled Environments, Anne Marie Dixon (Ed.) Drugs and the Pharmaceutical Sciences, Vol. 164. Informa Healthcare/ Anne Marie Dixon – New York, London: Springer- Informa Healthcare, 2007. – 230pp. – ISBN: 0-8247-2359-7.–Текст:электронный// URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0939641107002081?via%3Dihub (дата обращения: 20.02.2022).

8. Технологии обеззараживания воздуха в медицинских организациях- Текст: электронный/ / [Научно практический портал]. – 2016. – URL: https://www.profiz.ru/sec/2_2016/tehnologii_obezzarazh/(дата обращения: 28.02.2022).

9. Чистый воздух-Текст: электронный//[Интернет магазин]. –2020. – URL: https://www.clear-air.ru/blog/obzory-sovety-po-vyboru-stati/obezzarazhivanie-vozdukha-retsirkulyator-bakteritsidnyiy/ (дата обращения: 28.02.2022).

10. Медицинская техника. Текст: электронный // [Интернет магазин].– 2020. – URL: https://www.medtehno.ru/catalog/obly4ateli/sibest/ (дата обращения: 28.02.2022).

11. Об обеззараживании воздуха в помещениях. Текст: электронный // [Федеральная Служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека]. – 2020. – URL: http://admmosrednekan.ru/society/consumerrightsprotection/media/2020/11/24 /ob-obezzarazhivanii-vozduha-v-pomescheniyah// (дата обращения: 28.02.2022).

12. ГОСТ Р ИСО 14644-8-2014. Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды. Часть 8. Классификация чистоты воздуха по концентрации химических загрязнений. — Текст: электронный // URL: https://docs.cntd.ru/document/1200114210/ (дата обращения: 28.02.2022).

13. Азембаев, А. А. Организация «чистого помещения» для производства лекарственных средств согласно требованиям стандарта GMP / А. А. Азембаев. – Алматы: Нур-Принт, 2015. — 203 с. — ISBN 978-601-7390-15-0. – Текст: электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART: [сайт]. – URL: https://www.iprbookshop.ru/69154.html (дата обращения: 20.02.2022). – Режим доступа: для авторизир. пользователей.

14. НПО АО «Асептические медицинские системы» – ООО «Миасский завод. — Текст: электронный: [сайт]. // URL: http://www.laminar.ru// (дата обращения: 28.02.2022).

УДК 577.4: 628.16

СНИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДЫ ПРИ ОМАГНИЧИВАНИИ

Клочков А. В., Соломко О. Б., Бондарев В. М., Трофимук Д. Ю.
УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия», г. Горки, Республика Беларусь
klochkov.bgsha@gmail.com

REDUCTING WFNTH CJNDUCTIVITY WITH ODAGNETICTA

Klochkov A. V., Solomko O. B., Bondarev V. M., Trof»muk D. Yu.
UO «Belarusian State Agricultural Academy", Gorki, Republic of Belarus

Оценочным результатом омагничивания воды является изменение электропроводности. Установленное во всех опытах уменьшение данного показателя отражает структурные изменения свойств воды. В вариантах с омагничиванием отмечается снижение электропроводности в пределах 4,3-88,2%. При ориентации полюса

магнитов N в сторону омагничиваемой воды отмечается более высокое снижение электропроводности.

Ключевые слова: электропроводность воды, омагничивание воды, магнитная индукция

Воздействие магнитного поля на воду вызывает множество эффектов, которые открывают перспективные практические возможности их использования. При омагничивании биологических жидкостей изменяются электрическая проводимость, вязкость, текучесть, плотность и другие парметры [1]. Накопленные в биологической науке данные убедительно свидетельствуют в пользу применения в технологиях земледелия магнитного поля, стимулирующего биологические процессы и оказывающего положительное воздействие на различные функции растений [2, 3].

Целью проведенных исследований было определение степени омагничивающего воздейсвия на воду с перспективами последующего сельскохозяйственного использования. Изменение свойств воды после омагничивания можно оценить по показателю электропроводности, снижение которой характеризует проявление действия магнитного поля. Для измерения параметров электропроводности воды использовали кондуктометр МАРК-603. Проведено несколько серий экспериментов с целью определения изменений электропроводности воды при различных условиях омагничивания. При проведении исследований использовали ферритовые кольцевые магниты двух типов с разными параметрами (диаметр наружный х, диаметр внутренний х толщина):

- магниты «А» – 75 х 28 х 13 мм с максимальной составляющей магнитной индукции 99,2-110,0 мТл;
- магниты «Б» – 60 х 23 х 8 мм с максимальной составляющей магнитной индукции 29,6-35,6 мТл;
- магниты «В» – 22 х 12 х 5 мм с максимальной составляющей магнитной индукции 7,4-23,2 мТл.

В отдельных экспериментах применяли одновременно несколько магнитов в разных сочетаниях, а также неодимовый магнит «С» с размерами 50 х 20 х 5 мм и максимальной магнитной индукцией 218,0 мТл.

Изучали влияние длительного (более 20 часов) воздействия поля магнитов «А» при расположении к сосуду с водой соответственно полюсами N и S. Полученная закономерность показывает характерное уменьшение электропроводности в течение первых 2 часов наблюдений. Затем в течение примерно 5 часов показатель изменялся незначительно. При последующем перемешивании электропроводность уменьшилась до показателя 585,8 мкСм/см.

Для увеличения интенсивности магнитного поля применили снизу металлической емкости спаренные магниты серии «Б». При этом электропроводность воды снижалась от 625,4–628,2 до 595,3–602,0 мкСм/см. Расположение магнитов полюсом N вверх увеличивало интенсивность снижения электропроводности. Максимальное снижение электропроводности в 32,9 мкСм/см отмечено в варианте с использованием 2 магнитов внизу металлической емкости и расположении полюса N вверх. В среднем при различных вариантах омагничивания воды в металлической емкости обеспечивалось снижение электропроводности на 24,5 мкСм/см, тогда как для контрольного варианта без омагничивания за 2 часа наблюдений снижение составило 17,9 мкСм/см.

Актуальным является вопрос о методах осуществления технологического воздействия используемых магнитов на воду. В работах В. И. Классена указывается [4, 5], что «на неподвижную воду магнитные поля действуют гораздо слабее». Для определения возможности повышения эффективности магнитного воздействия на воду по снижению ее электропроводности были проведены экспериментальные исследования с вариантами:

- неподвижных магнитов снизу сосуда и активным перемешиванием воды внутри;
- движение магнитов внутри емкости с омагничиваемой водой.

Использовалась емкость с объемом воды 700 мл, снизу которой поочередно размещались ферритовый магнит «А» и неодимовый магнит «С». Время перемешивания составляло 5

минут, в течение которого с периодичностью в 1 минуту замерялась электропроводность. Осредненные результаты показывают, что в контрольных вариантах без перемешивания снижение электропроводности не превышало 0,5–2,0 мкСм/см (рис. 1).

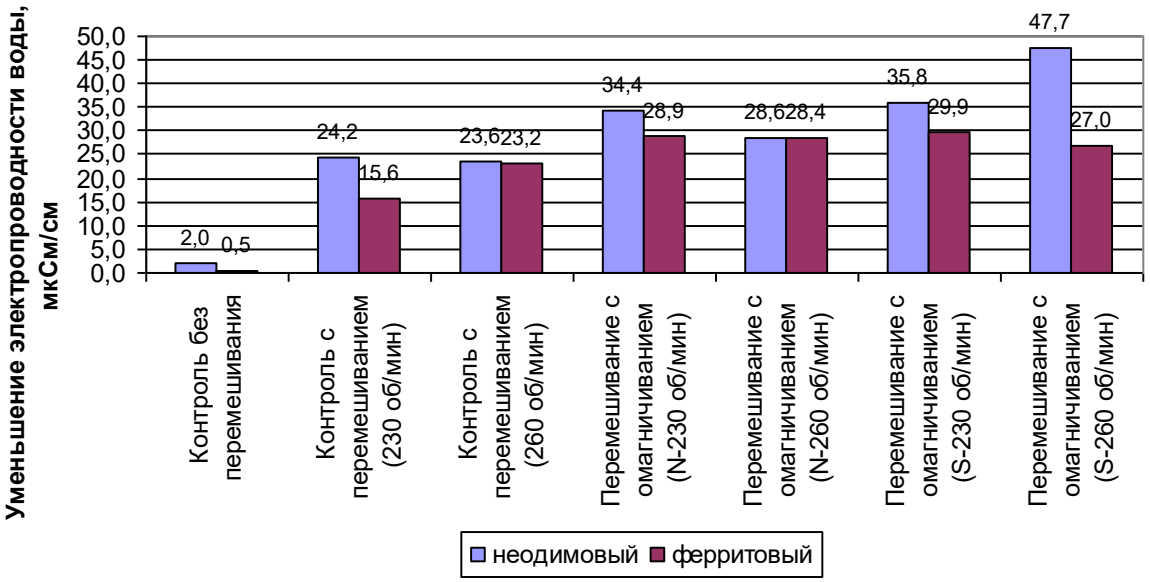


Рис. 1. Итоговые результаты уменьшения электропроводности воды при различных вариантах технологического воздействия

За счет проведения перемешивания воды электропроводность снижалась на 15,6–24,2 мкСм/см, а использование магнитной индукции усиливало данный эффект с более высокими значениями при применении неодимового магнита. В лучших вариантах снижение электропроводности достигало 35,8–47,7 мкСм/см.

Изучался также вариант движения магнитов серии «В» внутри объема воды при различных режимах вращения. Время воздействия составляло 125 секунд. Во всех вариантах с омагничиванием отмечается более значительное снижение электропроводности в пределах 4,3–88,2%. Более высокие результаты показали варианты с ориентацией магнитов полюсами N в сторону обрабатываемой жидкости. Изменения направления и частоты вращения в исследованных пределах устойчивого влияния по результаты обработки не оказывало (табл. 1).

Таблица 1. Параметры электропроводности воды при различных вариантах омагничивания

Варианты воздействия	Направление вращения	Частота вращения, об/мин	Электропроводность, мкСм/см		Отклонение от контроля, %
			среднее	Max-min	
Контроль	без магнитов	230	617,0	1,7	100,0
		260	591,6	2,3	100,0
Ориентация магнитов N-S	по часовой	230	612,3	1,9	111,8
		260	814,1	2,9	126,1
	против часовой	230	616,2	2,7	158,8
		260	613,2	2,4	104,3
Ориентация магнитов N-N	по часовой	230	617,4	3,2	188,2
		260	616,0	2,6	113,0
	против часовой	230	606,3	2,1	123,5
		260	600,1	3,1	134,8
Ориентация магнитов S-S	по часовой	230	599,9	2,7	158,8
		260	603,4	2,7	117,4
	против часовой	230	616,3	1,8	105,9
		260	616,1	2,9	126,1

Таким образом, установленное во всех исследованиях уменьшение электропроводности отражает структурные изменения свойств воды. Для изготовления технических устройств для омагничивания воды могут быть использованы различные магниты. Следует учитывать направленность полюсов и конструктивные особенности магнитной системы. При ориентации полюса магнитов N в сторону омагничиваемой воды отмечается более высокое снижение электропроводности.

Список литературы

1. Кульский Л. А. Основы химии и технологии воды / АН УССР, Ин-т коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского. – Киев: Наук. думка, 1991.

2. Новицкий Ю. И. Действие постоянного магнитного поля на растения: [монография] / Ю. И. Новицкий, Г. В. Новицкая; ответственный редактор член-корреспондент РАН В. В. Кузнецов; Российская академия наук, Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева. – Москва: Наука, 2016. – 350 с.

3. Клочков А. В. Магнитные технологии в сельском хозяйстве / А. В. Клочков, О. Б. Соломко. – Горки: БГСХА, 2021. – 220 с.

4. Классен В. И. Вода и магнит. М.: Наука, 1973. – 112 с.

5.Классен В. И. и др. К вопросу изменчивости свойств воды при ее перемещении // Новые методы повышения эффективности обогащения полезных ископаемых. – М.: Наука, 1968. – С. 78-81.

УДК 661.744.24

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛИКАРБОНАТОВ В ПРОДУКТЫ С ВЫСОКОЙ ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТЬЮ

Курнешова Т. А., Джабаров Г. В., Сапунов В. Н., Козловский Р. А., Воронов М. С., Кузнецова М. А., Инюткина А. С.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

E–mail: tatyana.kurneshova.98@mail.ru

THE CHEMICAL RECYCLING OF POLYCARBONATE WASTE INTO PRODUCTS WITH HIGH ADDED VALUE

Kurneshova T. A., Dzhabarov G. V., Sapunov V. N., Kozlovskiy R. A., Voronov M. S., Kuznetsova M. A., Inyutkina A. S.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

Данная работа посвящена изучению процесса химической деструкции отработанного поликарбонатного пластика в этиленгликоле (ЭГ) с использованием кислотного и щелочного катализатора. Гликолиз проводился при 170°С при атмосферном давлении. В ходе работы был изучен состав реакционной массы и предложены схемы процесса деполимеризации ПК. Было установлено, что при использовании кислотного катализатора основными продуктами являются бисфенол А (БФА) и этиленкарбонат (ЭК), а при щелочном катализе – простые эфиры БФА и ЭК/ЭГ.

Ключевые слова: поликарбонат, отходы, деполимеризация, гликолиз, катализатор, бисфенол А, этиленкарбонат, экология, эфиры

По данным 2020 года, мировая мощность производства поликарбоната составила 6,15 млн тонн и, по прогнозам аналитиков, в ближайшее десятилетие данный показатель будет только расти [1]. Для избежания его накопления сейчас перед обществом (учеными) стоит задача разработки технологии переработки отработанного пластика. В настоящее время

ведется большое количество исследований по изучению процесса деполимеризации ПК, среди которых в особенности выделяют сольволиз (гликолиз, алкоголиз, гидролиз, аммонолиз) [2–4]. Одними из самых доступных катализаторов сольволиза являются щелочи (NaOH) [2] и соли переходных металлов ($Mn(Ac)_2$) [3]. Использование многоатомных спиртов (полиолов) [4] в качестве деполимеризующего агента является наиболее предпочтительным ввиду того, что высокие температуры кипения полиолов позволяют проводить процесс при высоких температурах и атмосферном давлении, что в свою очередь приводит к снижению капитальных и операционных затрат. Продуктами данного процесса обычно являются БФА – исходный мономер поликарбоната, и соответствующий циклический карбонат. Второй группой продуктов, которые можно получать при гликолизе ПК, являются простые эфиры БФА и соответствующего полиола/циклического карбоната. Так, например, в статье [5] при проведении гликолиза 1,2–пропандиолом более 2,5 часов наблюдалось расходование образовавшегося БФА и пропиленкарбоната на образование совместных эфиров. В работе [6] моногидроксиэтил БФА (МГЭ-БФА) и бисгидроксиэтил БФА (БГЭ-БФА) получали прямым синтезом из БФА и ЭК при 160°С и при использовании K_2CO_3 в качестве катализатора. В данной работе был проведен скрининг двух типов катализаторов – KOH и $ZnCl_2$, используя которые в процессе гликолиза возможно селективно получать либо БФА – исходный мономер, либо этиленкарбонат – малотоксичный растворитель полимеров, либо их совместные эфиры.

В качестве исходных и вспомогательных материалов для проведения гликолиза использовались: этиленгликоль (ГОСТ 10164-75), гранулы поликарбоната марки Makrol размером 0,5×0,2 см, хлорид цинка (ГОСТ 7345-78), гидроксид калия (ГОСТ 24363-80).

Навеску исходного этиленгликоля и катализатора помещали в трехгорлый реактор объемом 100 мл и нагревали до 170°С, затем загружали ПК и вели синтез в течение 3 часов. Затем реакционную массу охлаждали и заливали дистиллированной водой. Из реакционной смеси, полученной при катализе $ZnCl_2$, выпадали белые кристаллы БФА, которые затем отфильтровывали и сушили. При щелочном – залитую водой реакционную смесь помещали в делительную воронку, в которой происходило отделение эфиров от воды и этиленгликоля.

Продукты, образующиеся в ходе гликолиза ПК, анализировали с помощью метода хромато-масс-спектрометрии на установке «Хроматэк-Кристалл 5000.1» с МСД (масс-спектрометрический детектор) Trace DSQ, кварцевой капиллярной колонкой THERMO TR-5MS (50m-0,25ID-1,0um); ^{13}C-ЯМР спектры были получены на спектрометре BrukerAVANCE-III200 при комнатной температуре с использованием стандартных импульсных программ фирмы Bruker. Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д. И. Менделеева.

ГХ-МС анализ реакционной массы, полученной в ходе гликолиза хлоридом цинка, показал, что основными продуктами процесса являются БФА и ЭК (рис. 1). Выход БФА и ЭК составили 75% и 40%, соответственно. Более низкий выход ЭК связан с его взаимодействием с этиленгликолем, который находится в избытке, с образованием диэтиленгликоля или по причине его гидролиза до этиленгликоля.

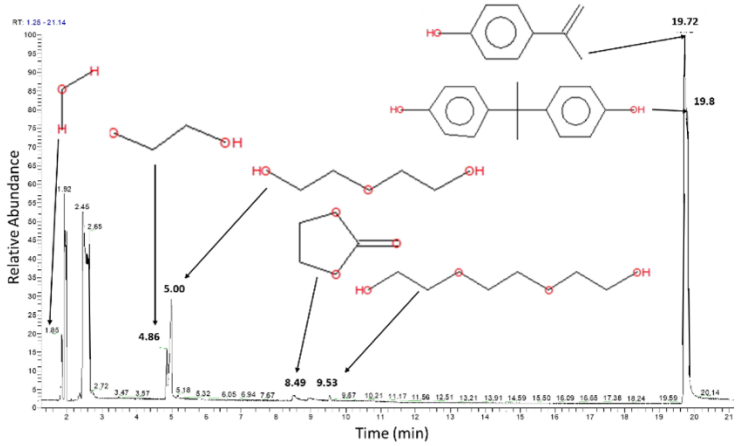


Рис. 1. ГХ-МС-спектр реакционной массы кислотного гликолиза

Отделенную от растворителя реакционную массу, полученную при щелочном катализе, анализировали с помощью ^{13}C-ЯМР – спектроскопии. Полученный спектр соответствует спектру бисгидроксиэтилового эфира БФА (рис. 2).

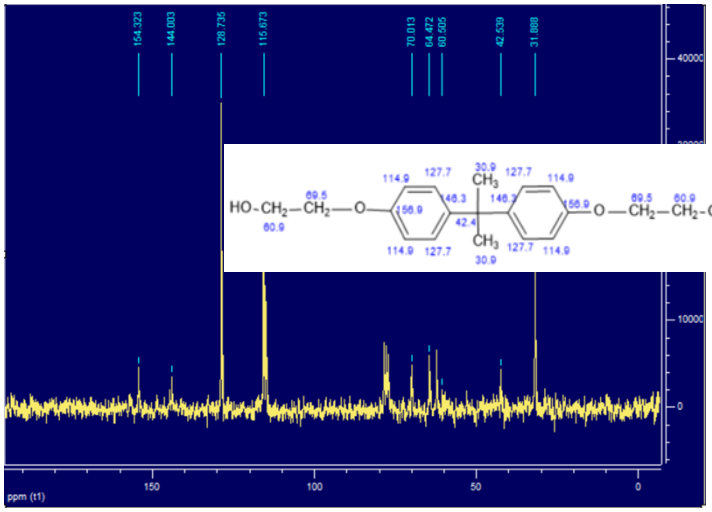


Рис. 2. Спектр ^{13}C-ЯМР продуктов реакции щелочного гликолиза

Исходя из полученных экспериментальных данных и анализов литературных источников, можно предположить следующую схему процесса щелочного гликолиза ПК (рис. 3a). В ходе процесса протекает последовательная реакция образования сначала БФА при деструкции цепи полимера, а затем – его взаимодействие с этиленгликолем или с этиленкарбонатом с образованием моно- и диэфиров. При этом, при катализе хлоридом цинка распад полиэфира останавливается на первой стадии. Причиной образования эфиров при щелочном катализе, по-видимому, является более высокая скорость процесса (рис. 3b), поскольку в таком случае образующийся в данной каталитической системе БФА является более реакционно способным и сразу реагирует с образующимся ЭК или находящимся в избытке ЭГ.

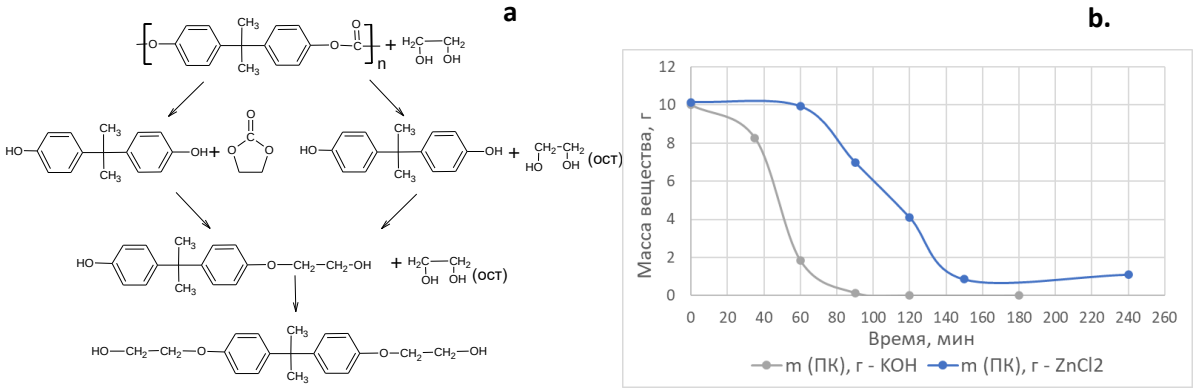


Рис. 3. (a) Схема процесса щелочного гликолиза ПК; (b) Зависимость конверсии ПК от времени

В ходе проведённых исследований было подтверждено, что основными продуктами реакции гликолиза поликарбоната при катализе хлоридом цинка являются бисфенол А и этиленкарбонат, при катализе KOH – бисгидроксиэтиловый эфир БФА.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24009.

Список литературы

1. IHS Markit: Polycarbonate Resins. Chemical Economics Handbook [Электронный ресурс] [дата обращения 22.02.2022].

2. Piñero R. Chemical recycling of polycarbonate in a semi-continuous lab-plant. A green route with methanol and methanol-water mixtures [Text]/RaúlPiñero, Juan García, María José Cocero//Green Chemistry.– 2005. –Vol. 7. – p. 380-387.

3. Zhiyan Pan. Depolymerization of polycarbonate with catalyst in hot compressed water in fused silica capillary and autoclave reactors [Text]/ Zhichao Hu, Yinghai Shi, Yuan Shen, Junliang Wanga, I-Ming Choub//Royal Society of Chemistry Advances – Vol. 4. – 2014. – p. 19992–19998.

4. Oku A. Chemical conversion of poly (carbonate) to bis (hydroxyethyl) ether of bisphenol A. An approach to the chemical recycling of plastic wastes as monomers [Text]/A. Oku, S. Tanaka, S. Hata// Polymer –2000 –Vol. 41. – p.6749–6753.

5. Eugenio Quaranta. Chemical Recycling of Poly(bisphenol A carbonate) by Glycolysis under 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene Catalysis [Text]/Clara Castiglione Minischetti, Giuseppe Tartaro// American Chemical Society. – 2018 – Vol. 3 – p.7261–7268.

6. S.B. Hait and S. Sivaram. Synthesis of Bis(hydroxyethyl ether)s of Aromatic Dihydroxy Compounds and Poly(ether-carbonate)s with Bisphenol A [Text]// Polymer International. – 1998. – Vol.47 – p. 439–444.

УДК 628.316.12

ВОДООХРАННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ ПРИ ДОСТИЖЕНИИ НДС ДЛЯ МУП «ВОДОКАНАЛ» г. ГАТЧИНА

Лаврова Ю. А., Антонов И. В.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
yulyalavrova43@gmail.com

WATER PROTECTION MEASURES WHEN REACHING VAT FOR MUE VODOKANAL GATCHINA

Lavrova Yu. A., Antonov I. V.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design Higher School of technology and engineering

В данной работе рассматриваются показатели сточных вод после очистки на «Водоканале» г. Гатчина. Сравниваются максимальные концентрации ЗВ с ПДК рыб-хоз. После сравнения подбирается план водоохранных мероприятий по снижению сбросов веществ в р. Ижора.

Ключевые слова: план водоохранных мероприятий, водоканал, НДС, очистные сооружения, ПДК рыбохозяйственное, загрязняющие вещества, сточные воды

Нормативы допустимого сброса (проект НДС) – масса загрязняющего вещества в сточных водах, максимально допустимая к отведению в соответствии с установленным режимом в данном пункте водного объекта в единицу времени, с целью обеспечения нормативного качества воды в контрольном створе [1].

Бывают случаи, когда фактические массы сброса больше НДС, тогда разрабатывают программу водоохранных мероприятий.

В программу включаются мероприятия по реконструкции, техническому перевооружению объектов, реализация которых направлена на поэтапное достижение

технологических нормативов, нормативов допустимых сбросов высокотоксичных веществ, веществ, обладающих канцерогенными, мутагенными свойствами (веществ I, II классов опасности) [2].

В данной статье рассматривается МУП «Водоканал» г. Гатчина, которое эксплуатирует раздельную систему канализации и очистные сооружения. На очистные сооружения поступают поверхностные (дождевые и талые), производственные и хозяйственно-бытовые сточные воды от 90 тысяч жителей [3].

Объем отведенных сточных вод за 2020 год составляет 15262,55 тыс.м^3/год.

Перед сбросом в водный объект все сточные воды проходят полную биологическую очистку на канализационных очистных сооружениях (КОС).

На рис. 1 изображена схема очистки сточных вод МУП «Водоканал» г. Гатчина.

Сточные воды подаются напорными трубопроводами главной канализационной насосной станцией в приемную камеру очистных сооружений.

Приемная камера служит для гашения напора и частичного перемешивания поступающих сточных вод. Из приемной камеры сточные воды самотеком поступают на решетки-дробилки, где происходит задерживание и измельчение грубых примесей. Загрязнения, задержанные решетками, собираются вручную в емкость, далее собираются в контейнер, а затем вывозятся на полигон ТБО.

После решеток-дробилок сточные воды попадают на песколовки. Песколовки служат для извлечения из сточных вод крупных (более 0,2 мм) быстрооседающих примесей, главным образом, песка.

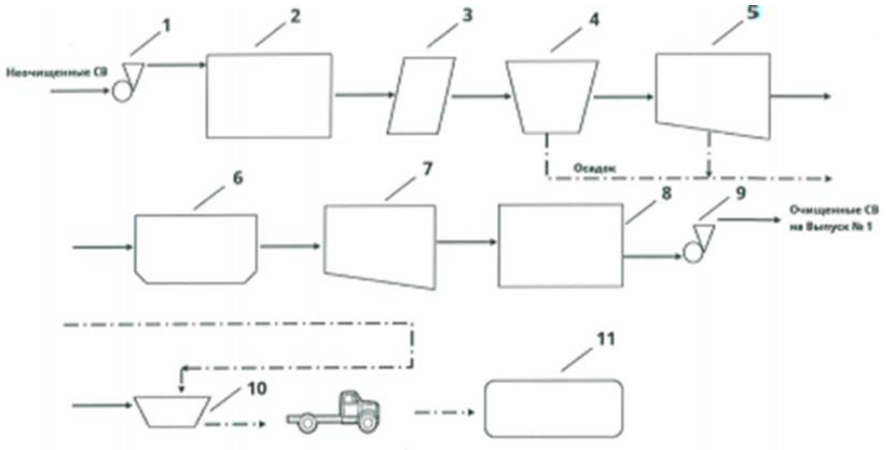


Рис. 1. Схема очистки сточных вод МУП «Водоканал» г. Гатчина: *1*– главная насосная канализационная станция; *2* – приемная камера; *3* – решетки-дробилки; *4* – песколовки; *5* – первичные отстойники; *6* – аэротенки; *7* – вторичные отстойники; *8* – контактные резервуары; *9* – воздуходувная станция; *10* – илоуплотнители; *11* – иловые площадки

Выпавший по ходу движения воды песок оседает на дно песколовок и скребками мостовой формы смещается в приямки в начале песколовок. Песковая пульпа из приямков откачивается насосами в классификатор песка, где происходит его отстаивание, и обезвоженный песок наклонным шнеком подается в передвижной контейнер. Отстоянная вода сливается в приямок.

Собираемые в приямке дренажные стоки от пресса и классификатора откачиваются погружным насосом в распределительный канал перед песколовками. Для подачи воздуха на аэрирование каналов песколовок в здании решеток установлены две воздуходувки (одна рабочая, одна резервная).

Пройдя песколовки, сточные воды поступают в сборный канал и затем по существующему лотку отводятся в существующую распредчашу первичных отстойников. Первичные отстойники служат для выделения из сточных оседающих и всплывающих

взвешенных веществ. Удаление осадка из первичных отстойников производится плунжерными насосами, установленными в насосной станции сырого осадка.

Для перекачки сырого осадка на первом этаже установлены три шнековых эксцентриковых насоса.

Осветленные сточные воды после первичных отстойников поступают в аэротенки. Принцип действия аэротенков основан на минерализующей способности активного ила, представляющего собой суспензию аэробных микроорганизмов. В аэротенках сточные воды очищаются от азота – происходит процесс нитрификации.

Из аэротенков иловая смесь поступает во вторичные отстойники. Они служат для выделения из очищенной сточной воды активного ила. Работа вторичных отстойников аналогична работе первичных отстойников. Активный ил удаляется из вторичных отстойников илососами под гидростатическим напором в общий трубопровод, из которого ил возвращается в первый коридор каждого аэротенка, либо сбрасывается в приемную камеру очистных сооружений.

После прохождения очистки сточные воды направляются через выпуск №1 в реку Ижора.

В соответствии с Законодательством РФ, НДС для данного Водоканала устанавливаются в зависимости от норматива качества воды по показателям, которые определены в результате инвентаризации.

Результаты расчета НДС и сравнение с фактическими массами сброса приведены в таблице 1.

Таблица 1. Обоснование концентраций ЗВ в очищенных СВ, отводимых от МУП «Водоканал» г. Гатчина

Наименование ЗВ	Класс опасности	С факт. макс.	С доп.
I Общесанитарные показатели качества воды			
БПК5	-	7,4	2,1
Взвешенные вещества	-	8,6	4,75
Сухой остаток	-	687	687
ХПК	-	18	18
1	2	3	4
АСПАВ	-	0,116	0,1
Фосфат-ион (по фосфору)	4	0,583	0,2
II Вещества санитарно-токсикологического ЛПВ			
Нитрит-анион	4	0,2	0,08
Хлорид-анион (хлориды)	4	125	125
Сульфат-анион (сульфаты)	-	48	48
III Вещества рыбохозяйственного ЛПВ			
Нефть и нефтепродукты в растворенном и эмульгированном состоянии	3	<0,05	0,05
IV Вещества токсикологического ЛПВ			
Аммоний-ион	4	1,5	0,5
Нитрат-ион	4	37	40
Железо	4	0,18	0,1

Из таблицы 1 следует, что БПК5 превышает в 3,5 раза, взвешенные вещества – в 1,8 раза, АСПАВ – в 1,2 раза, фосфат-ион – в 2,9 раза, нитрит-анион – в 2,5 раза, аммоний-ион – в 3 раза и железо – в 1,8 раза [4].

Таблица 2. План снижения веществ и микроорганизмов, отводимых со сточными водами МУП «Водоканал» г. Гатчина через выпуск №1 в р. Ижора

Наименование мероприятия	Данные о сбросах ЗВ		Достигаемый экологический эффект	Сумма выделяемых средств, тыс. рублей
	до мероприятия, мг/л	после мероприятия, мг/л		
1.Реконструкция КОС г. Гатчины. Установка сооружений по доочистке сточных вод от соединений азота с применением технологии биологического удаления азота с встроенным гидролизом бокового потока	БПК5		5,3	57972,3
	7,4	2,1		
	Взвешенные вещества		3,85	
	8,6	4,75		
	Нитрит-анион		0,12	
	0,2	0,08		
	Аммоний-ион		1,00	
	1,5	0,5		
2.Строительство очистных сооружений ливневых СВ марки ЛОС-ПП-Ц-280-ОКФ	Железо		0,08	2500
	0,18	0,10		
	АСПАВ		0,016	
	0,116	0,10		

Для снижения содержания данных веществ предлагается ряд водоохранных мероприятий технического характера:

1. Установка сооружений по доочистке сточных вод от соединений азота с применением технологии биологического удаления азота с встроенным гидролизом бокового потока.

2. Строительство очистных сооружений ливневых СВ марки ЛОС-ПП-Ц-280-ОКФ [5–6].

Таблица 2 представляет план водоохранных мероприятий по снижению сбросов веществ в р. Ижора.

В результате работы были предложены водоохранные мероприятия по снижению сбросов веществ р. Ижора.

Сброс БПК5 до мероприятий составлял 112942,87 т/год, после реализации мероприятий – 32051,35 т/год, снижение сброса от реализации мероприятий составляет 80891,52 т/год.

Сброс взвешенных веществ до мероприятий составлял 131257,93 т/год, после реализации мероприятий – 72497,11 т/год, снижение сброса от реализации мероприятий составляет 58760,82 т/год.

Сброс нитрит-аниона до мероприятий составлял 3052,51 т/год, после реализации мероприятий – 1221,004 т/год, снижение сброса от реализации мероприятий составляет 1831,51 т/год.

Сброс аммоний-иона до мероприятий составлял 22893,83 т/год, после реализации мероприятий – 7631,28 т/год, снижение сброса от реализации мероприятий составляет 15262,55 т/год.

Сброс железа до мероприятий составлял 2747,26 т/год, после реализации мероприятий – 1526,26 т/год, снижение сброса от реализации мероприятий составляет 1221 т/год.

Сброс АСПАВ до мероприятий составлял 1770,46 т/год, после реализации мероприятий – 1526,26 т/год, снижение сброса от реализации мероприятий составляет 244,20 т/год.

Для реализации данных водоохранных мероприятий всего будет затрачено 60472,3 тыс. рублей.

Список литературы

1. Российская Федерация. Приказ. Об утверждении Методики разработки нормативов допустимых сбросов загрязняющих веществ в водные объекты для водопользователей № 1118: (утверждена приказом Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 29 декабря 2020 года). – Текст: электронный // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов: URL: https://docs.cntd.ru/document/573275596 (Дата обращения 08.03.2022).
2. Российская Федерация. Приказ. Об утверждении правил разработки программы повышения экологической эффективности № 666: (утвержден приказом Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 17 декабря 2018 года). – Текст: электронный // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов: URL: https://docs.cntd.ru/document/552045912 (Дата обращения 08.03.2022).
3. МУП «Водоканал» г. Гатчина // URL: http://vodokanal.gtn.ru/ (дата обращения: 08.03.2022).
4. Российская Федерация. Приказ. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения № 552: (утвержден приказом Министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 года). – Текст: электронный // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов: URL: https://docs.cntd.ru/document/420389120 (Дата обращения 08.03.2022).
5. Костюк О. К., Шевцов М. Н. Современные технологии в очистке сточных вод на ОСК МУП г. Хабаровска «Водоканал». – Текст: электронный – Новые идеи нового века. – 2020. – №3.
6. Рабинский М. А., Душко А. О., Жиров Е. Н. Очистка сточных вод в России: проблемы и пути решения. – Текст: электронный – Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2013. №5.

УДК 676.017

ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ ИЗ БУМАГИ С ТЕРМОСЛОЕМ

Лебединская В. С., Королёва Е. В., Антонов И. В.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
varya.lebedinskaya@mail.ru, Coroleva.caterina2000@yandex.ru

EVALUATION OF THE TOXICITY OF AQUEOUS EXTRACT FROM PAPER WITH A THERMAL LAYER

Lebedinskaya V. S., Koroleva E. V., Antonov I. V.
Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering

В статье представлены результаты исследования токсичности водной вытяжки из чековой ленты. Проанализированы пробы с различной степенью разбавления и определена кратность, при которой проба становится нетоксичной. Оценка токсичности осуществляется по хемотаксической реакции. В качестве тест-объектов использовались инфузории (Paramecium Caudatum).

Ключевые слова: токсичность, Paramecium caudatum, водная вытяжка, отходы, чеки

В современном мире во многие сферы хозяйственной деятельности человека внедряются цифровые технологии, которые подразумевают уменьшение использования бумаги и, как следствие, сокращение образования отходов данного типа. Но при этом еще в больших объемах применяется и используется бумага различных видов и целей. Одним из видов бумаги, причем не обычной, а специфичной, является чековая лента. За 2020 год в России было запущено в оборот около 26 000 тонн чековой ленты [1]. Использованные чековые ленты не относятся к определенному классу опасности (опираясь на различные источники, данный отход можно отнести к 4 или 5 классу). Сырье не является перерабатываемым [2], так как, по ранее проведенным исследованиям, было обнаружено, что такая бумага содержит в своем составе определенное количество искусственных красителей, хромогенное вещество, проявитель (кислотные фенольные составы – бисфенол А (BPA) или бисфенол S (BPS) – и ароматические карбоксильные кислоты), инертный пигмент, антиоксиданты, замасливатели, полимерные связующие, сенсибилизатор, стабилизатор, увлажнители и парафины [3].

Бумага с термослоем, в том числе и чековая лента, отправляется в отходы совместно с прочими типами, которые затем направляются для захоронения на полигон, где происходит постепенное разложение компонентов с выделением свалочных газов.

Разработка методов переработки (утилизации) бумаги с термослоем на сегодняшний день является достаточно актуальной и перспективной, как для промышленности, в качестве рационального использования ресурсов, замкнутости цикла и оборотов производства, так и для любого члена современного общества. Исследования по переработке и вторичному использованию чековой ленты проводятся на базе ВШТЭ СПбГУПТД, работы с сырьем производятся как с обычной макулатурной массой, с соблюдением всех техник и этапов формирования готового продукта. Изначально бумагу сортируют, измельчают, удаляют загрязнения. Затем происходит облагораживание материала: вторичный роспуск, получение единообразной массы, добавление реагентов. После чего на листоотливном аппарате мы можем получить готовый продукт. Вторичное сырье, в нашем случае, получилось с достаточными характеристиками, пригодными для локального использования – изготовление открыток или холстов, но требует доработки. Образец продукта представлен на рис. 1.



Рис. 1. Лист из переработанной чековой ленты

Одним из этапов исследований по переработке и вторичному использованию чековой ленты является изучение химического состава и токсических свойств бумаги. В статье рассмотрен процесс подготовки к оценке и анализ посредством инфузорий Определение токсичности сточной воды, затрачиваемой на переработку сырья, с помощью водной вытяжки. Исследования помогут определить степень воздействия переработки на окружающую среду и безопасность непосредственного контакта с водой и сырьем. Последовательность исследований:

1) Измельчение исследуемого образца.

2) Получение водной вытяжки из чеков: необходимо 30 мг чеков растворить в 270 мл дистиллированной воды, далее отфильтровать.

3) Оценка токсичности: проводится наслаиванием путём внесения взвеси инфузорий (2 мл), раствора ПВС 5% (0,4 мл), перемешивание содержимого. Затем вливается под углом

анализируемая или контрольная проба (1,6 мл). Следует через 30 минут после наслаивания производить измерения серии анализируемых проб (6 значений) в биотестере 2М [4].

4) Подготовка раствора водной вытяжки к анализу: опытным путём было установлено, что для анализируемой пробы необходимо разбавление. 10-, 20-, 30-, 40-кратное разбавление оказалось неудовлетворительным, так как была повышенная цветность водной вытяжки (рис. 2), с которой проводить анализ на биотестере 2М было недопустимо. Оптимальная кратность разбавления составила: 50, 60, 70, 80, 90 и 100 раз.

5) Измерение pH водной вытяжки показало динамику повышения водородного показателя – от 8,16 (№ан0 – неразбавленная проба) до 8,81 (№ан6 – проба, разбавленная в 100 раз).

6) Расчёт индекса токсичности и определение степени токсичности (формула 1):

$$T = \frac{I_{\text{ср.контроль}} - I_{\text{ср.опыт}}}{I_{\text{ср.опыт}}} \quad (1)$$

Где $I_{\text{ср.контроль}}$, $I_{\text{ср.опыт}}$ – средние показания прибора для контрольных и анализируемых проб, соответственно.

По величине индекса анализируемые пробы классифицируются по степени их токсичности на 3 группы:

I. Допустимая степень токсичности (0,00 < T < 0,40).

II. Умеренная степень токсичности (0,41 < T < 0,70).

III. Высокая степень токсичности (T > 0,71) [4].

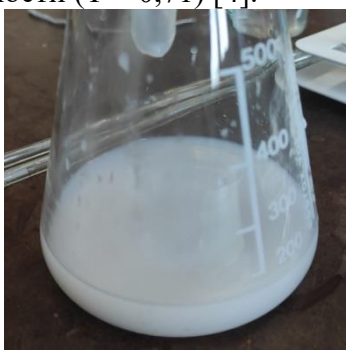


Рис. 2. Неразбавленная водная вытяжка из чеков

Результаты исследований приведены в табл. 1 и рис. 3.

Таблица 1. Хемотаксическая реакция инфузорий *Paramecium caudatum* на токсикантов в водной вытяжке из бумаги из чеков

№ пробы	Уровень разбавления, разы	Среднее значение светопропускания	Индекс токсичности	Степень токсичности
к1	1 (неразбавленная)	20,42	-	-
ан1	50	5,67	0,72	III. Высокая степень токсичности
ан2	60	11,08	0,46	II. Умеренная степень токсичности
ан3	70	12,16	0,40	I. Допустимая степень токсичности
ан4	80	26,84	-0,31	I. Допустимая степень токсичности
ан5	90	35,5	-0,74	I. Допустимая степень токсичности
ан6	100	31,34	-0,53	I. Допустимая степень токсичности

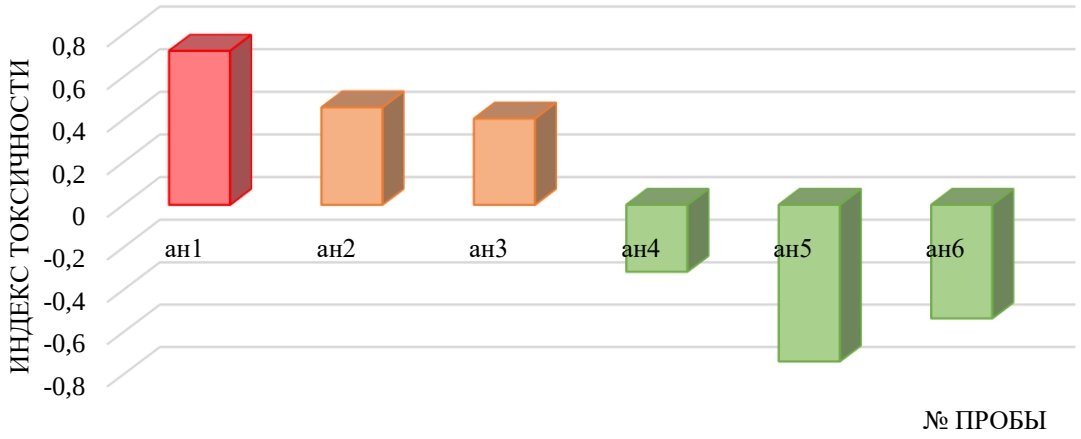


Рис. 3. Диаграмма степени токсичности разбавленных водных вытяжек из чеков

Результаты исследований показывают, что степень токсичности кратковременного действия пробы №ан1 является высокотоксичной (0,72), №ан2, №ан3 – умеренно токсичной (соответственно, 0,46, 0,40), а пробы №ан4, №ан5, №ан6 – нетоксичны и имеют отрицательные индексы токсичности (соответственно, -0,31, -0,74, -0,53). Выявлено, что степень токсичности имеет положительную тенденцию, то есть снижение степени при разбавлении. Данное исследование имеет перспективу развития по выявлению как острой, так и хронической токсичности в диапазоне 70–80 кратного разбавления не только на основании хемотаксической реакции инфузорий *Paramecium caudatum*, но и морфофизиологической. Также следует провести анализ на других систематических группах тест-объектов. Для определения конкретного токсиканта необходим обширный качественный и количественных химический анализ водной вытяжки из чеков.

Список литературы

1. Рынок чековой ленты в России – 2020. Показатели и прогнозы [Электронный ресурс] // Телеканал РБК. URL: https://marketing.rbc.ru/research/40177/ (дата обращения: 25.03.2022).

2. Опасная бумага. Сдавать кассовые чеки в макулатуру бесполезно и вредно [Электронный ресурс] // Деловой Петербург. URL: https://www.dp.ru/a/2019/07/16/Opasnaja_bumaga (дата обращения: 30.03.2022).

3. Патент № 2370375 Российская Федерация. МПК B41M5/40 (2006.01), B41M5/42 (2006.01), B41M5/337 (2006.01). Термочувствительная бумага: N364 2007125124: заявл. 01.12.2005: опубл. 10.01.2009/ Петрович И., Матхур Ш., Янг С. Д., Льюис Д., Финч Э. М.; заявитель ЭНГЕЛЬХАРД КОРПОРЕЙШН. – 4 с.

4. Измайлова Н. Л. Биотестирование и биоиндикация состояния водных объектов: учебно-методическое пособие к лабораторным работам по прохождению учебной (ознакомительной) практики / Н. Л. Измайлова, О. А. Ляшенко, И. В. Антонов. – СПб.: СПбГТУРП, 2014. – 52 с.

УДК 544.723

АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИКИ ВНЕШНЕЙ ДИФФУЗИИ И ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ПРЯМОГО БИРЮЗОВОГО СВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ДРЕВЕСНЫМИ ОПИЛКАМИ

Левина К. А., Лысенко А. В.
Юго-Западный государственный университет
kris.levina2015@yandex.ru

ANALYSIS OF THE DEPENDENCE OF THE KINETICS OF EXTERNAL DIFFUSION AND THE PROCESS OF SORPTION OF DIRECT TURQUOISE SW BY MODIFIED WOOD SAWGS

Levina K. A., Lysenko A. V.
The Southwest State University

Работа посвящена изучению кинетики внешней диффузии в процессе сорбции прямого бирюзового СВ из водных растворов. Для улучшения процесса сорбция осуществлялась модифицированными древесными опилками, щавелевой кислотой и гидроксидом натрия. Получены кинетические кривые бирюзового СВ различными модификациями целлюлозного сорбента. Рассчитаны параметры внешней диффузии, построены зависимости -ln(1-F) от t.

Ключевые слова: внешняя диффузия, сорбция, модификация, целлюлозный сорбент, прямые красители

Проблема антропогенного загрязнения окружающей среды остро стоит уже пару десятилетий, и с каждым годом человечество не может найти рациональное решение и способ применения глобальной технологии. В последнее время особенно активно подвергаются антропогенному загрязнению флора и фауна водяного бассейна Земли со стороны легкой, текстильной и других отраслей промышленности [1]. Одним из классов загрязнителей являются прямые красители, которые при проникновении в водный бассейн в составе сточных вод оказывают отрицательное воздействие, нарушая экологическое равновесие. Все это связано с высокотоксичными, мутагенными, канцерогенными, аллергическими свойствами прямых красителей.

Методом, способным поглощать ряд вредных примесей, с минимальным или практически без содержания остаточного концентрата, является сорбция. Одним из самых дешевых и доступных сорбентов является целлюлозное сырье – древесные опилки, образующиеся в результате деятельности деревообрабатывающих производств [2].

Исследование зависимости влияния на кинетику внешней диффузии в процессе сорбции прямого бирюзового СВ модифицированными древесными опилками проводили методом одноступенчатой статической адсорбции. Остаточную конечную концентрацию красителя ($C_к$, г/см^3) определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре ПЭ 5400УФ при максимуме светопоглощения для прямого бирюзового СВ – 611 нм [3]. Сорбцию осуществляли древесными опилками фракции диаметром от 0 до 4,25 мм. Заранее сорбент был подвержен модификации 1 и 5% растворами щавелевой кислоты ($C_2H_2O_4$) и натрия гидроокиси (NaOH) [4].

Степень сорбции вычисляли по формуле:

$$S = \frac{(C_0 - C_к)\cdot 100\%}{C_0} \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация, мг/дм^3;

$C_к$ – конечная остаточная концентрация, мг/ дм^3.

Процесс адсорбции, как полной, так и частичной, протекает за определенный промежуток времени, зависимость адсорбции от времени определяется в основном

механизмом диффузии. На рис. 1 показаны кинетические кривые сорбции красителя прямого бирюзового СВ различными модификациями сорбента – древесными опилками.

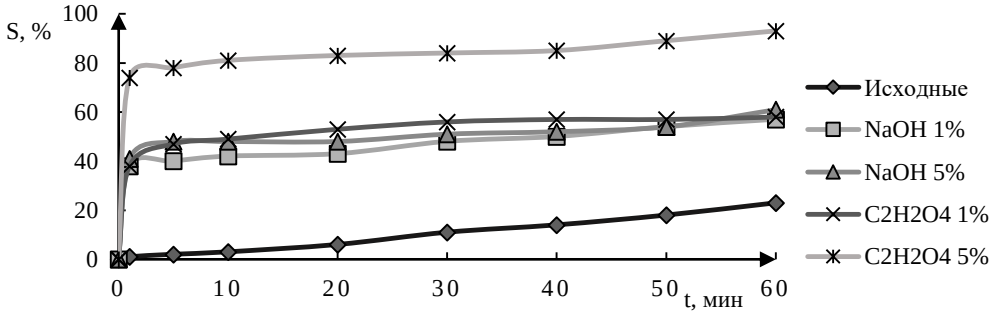


Рис. 1. Кинетические кривые бирюзового СВ сорбции древесными опилками

Наилучший результат степени сорбции отмечен при модификации 5% раствором $C_2H_2O_4$ – 93%. Остальные модификации расположились в диапазоне от 58 до 61%; 1% раствор $C_2H_2O_4$ – 60%; 1% раствор NaOH – 58%; 5% раствор NaOH – 61%. Наихудший результат зафиксирован при сорбции исходными опилками – 23%.

Сделать вывод о течение сорбции, а также соотнести относительные скорости сорбции позволило представление экспериментальных данных как зависимость степени достижения равновесия сорбции (F) от времени (t):

$$F=\Gamma_t/\Gamma_e, \quad (2)$$

где Γ_t – количество сорбированного вещества в момент времени t, ммоль/г;

Γ_e – количество сорбированного вещества в состоянии равновесия, ммоль/г.

Для внешнедиффузионных процессов, когда стадией, которая контролирует скорость всего процесса сорбции, является диффузия в неподвижной пленке раствора вокруг сорбента, кинетическая кривая описывается уравнением [5]:

$$\ln(1-F)=-\gamma \cdot t, \quad (3)$$

где t – время, мин;

γ – некоторая постоянная для данных условий величина;

F – степень достижения равновесия.

Таблица 1. Данные внешней диффузии сорбции древесными опилками бирюзового СВ

F	-ln(1-F)	R^2	F	-ln(1-F)	R^2
Гидроксид натрия NaOH 1%			Щавелевая кислота C2H2O4 1%		
0,947	2,944		0,655	1,065	
1,018	-		0,810	1,663	
0,737	1,335		0,845	1,863	
0,719	1,270	0,9695	0,914	2,451	0,9157
0,842	1,846		0,966	3,367	
0,877	2,097		0,983	4,060	
0,930	2,657		0,966	3,367	
Гидроксид натрия NaOH 5%			Щавелевая кислота C2H2O4 5%		
0,770	1,472		0,796	1,588	
0,787	1,546		0,839	1,825	
0,672	1,115		0,871	2,048	
0,787	1,546	0,697	0,892	2,230	0,9314
0,836	1,808		0,903	2,335	
0,852	1,914		0,914	2,453	
0,885	2,165		0,957	3,146	

Критерием определения лимитирующей стадии сорбции служит соблюдение прямой зависимости -ln(1-F) от t. С целью подтверждения влияния внешней диффузии на скорость сорбции была проведена соответствующая обработка кинетических кривых. Данные расчета внешней диффузии сорбции древесными опилками прямого бирюзового СВ представлены в табл. 1.

Зависимости -ln(1-F)=f(t) приведены на рис. 2.

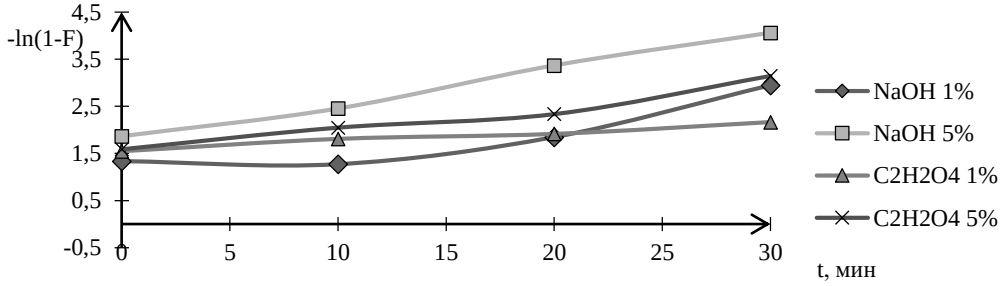


Рис. 2. Кинетические кривые внешнедиффузионных процессов сорбции прямого бирюзового СВ модифицированными сорбентами

Как видно из всех предоставленных нами кинетических параметров внешней диффузии сорбентов, величина F для модифицированных опилок 1 и 5% растворами щавелевой кислоты и гидроксида натрия невелика, следовательно, внешнедиффузионные процессы мало влияют на процесс сорбции. Влияние внешней диффузии при сорбции модифицированными и немодифицированными опилками прямого бирюзового СВ из водных растворов увеличивается в ряду сорбентов следующим образом: исходные опилки, 1% NaOH, 5% NaOH, 1% $C_2H_2O_4$, 5% $C_2H_2O_4$.

Анализ этих данных позволил сделать вывод о том, что модификация древесных опилок улучшает его качества как сорбента, а, следовательно, повышает эффективность процесса сорбции. Предположили, что процесс адсорбции идет в смешанно-диффузионном режиме. Вероятнее всего, наблюдается суммарный эффект действия внутренней и внешней диффузии. Разделить вклад диффузионных процессов и химической стадии на основе формальной кинетики не представляется возможным.

Список литературы

1. Сазонова А. В. Адсорбция кислотных красителей природными карбонатными породами / Сазонова А. В. – Текст: непосредственный // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия. – 2014. № 1. – С. 69–74.

2. Федотова О. В., Цыганков П. Ю., Меньшутина Н. В. Процессы получения высокоэффективных сорбентов на основе целлюлозы / О. В. Федотова. – Текст: непосредственный // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – №6 (229)

3. Сазонова А. В. Концентрирование промышленных красителей из водных растворов карбонатными породами /Сазонова А.В. – Текст: непосредственный // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Управление, вычислительная техника, информатика. Медицинское приборостроение. – 2012. – № 1. – С. 236.

4. Левина К. А, Лысенко А.., Кувардин Н. В. Адсорбция прямых светопрочных красителей целлюлозным сырьем из водных растворов / К. А. Левина. – Текст: непосредственный // Известия Юго-Западного государственного университета. – Серия: Техника и технологии. – 2021. – Т. 11, № 1. – С. 114–129.

5. Сазонова А. В., Лямцев С. Е. Перспективы использования природных сорбентов для очистки сточных вод от техногенных загрязнений / Сазонова А. В. – Текст: непосредственный // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2015. № 3 (16). –С. 80-85.

УДК 620.92

ОЦЕНКА ПОСЛЕДСТВИЙ РАЗЛИВА ОБЪЕКТОВ НАКОПЛЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕДА И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ РЕШЕНИЯ

Матвеева Ю. Г.
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики
e-mail: matveevajg@mail.ru

ASESSMENT OF THE CONSEQUENCES OF THE SPILL OF OBJECTS OF ACCUMULATION OF ENVIRONMENTAL DAMAGE AND POSSIBLE SOLUTIONS

Matveeva J. G.
Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics

Данная работа посвящена оценке риска разлива и поиску технологий утилизации кислогудронных прудов-накопителей на территории ОПНМЗ им. Д. И. Менделеева. Проведен анализ возможных причин, факторов и сценариев развития аварий на ограждающей дамбе. В ходе расчета вероятных зон затопления были расчеты образования прорана в теле дамбы, параметров потока в сечении у подошвы дамбы и по трассе растекания. Вероятные зоны затопления были картографированы с учетом рельефа местности. В результате исследования был оценен приблизительный экономический ущерб от попадания кислогудронных отходов в реку Печегда и предложена современная энергоэффективная технология утилизации.

Ключевые слова: складирование кислогудронных отходов, гидротехническое сооружение, гидродинамическая авария, риск разлива прудов-накопителей, экологический ущерб, пиролизная установка, замкнутый цикл

На территории ОПНМЗ им. Д. И. Менделеева в Ярославле ориентировочный объем складируемых кислых гудронов составляет около 200 тыс. тонн. Большинство сернокислых гудронов складируется в земляных котлованах, обнесенные грунтовыми плотинами, которые были спроектированы в 1930 годах и постепенно утрачивают свои конструктивные функции, вследствие чего возможны риски разливов прудов-накопителей [1].

В связи с этим необходимо экологическое прогнозирование сложившейся ситуации на территории ОПНМЗ Д. И. Менделеева и выбор оптимальной схемы рециклинга серосодержащих отходов рафинирования нефтепродуктов.

Объекты накопления отходов расположены на территории ОПНМЗ им. Д. И. Менделеева в Ярославле в водоохраной зоне Волги на пойменной правобережной террасе ее притока – реки Печегды – и отделены ограждающими земляными дамбами высотой 8 метров. Суммарная площадь территории, выделенной под хранение жидких отходов, составляет около 28 га.

В результате разлива токсиканты, входящие в состав кислых гудронов, минуя земляную дамбу, попадут в экосистемы. Данный процесс вызовет существенные изменения физико-химических условий, определяющих кислотно-основные и катионно-обменные свойства почв. Влияние нефтепродуктов выражается в изменении характеристик донных сообществ, происходит нарушение деятельности нервной, пищеварительной, дыхательной систем у животных, нарушается фотосинтез у растений.

Вероятность риска аварий при сочетании различных событий, способствующих данной аварии, определялась с помощью международного сборника «Управление промышленной и экологической безопасностью производственных объектов на основе риска» под редакцией д. т. н., профессора, академика РЭА А. И. Попова [2].

Риск аварий на хранилищах производственных отходов для каждого из рассмотренных сценариев определялся по формуле:

$$R=Q_{эпя}(\Delta t) \quad (1)$$

Результаты показали, что наиболее высокий риск развития аварий на гидротехническом сооружении наблюдается при сочетании экстремальных ливневых осадков, влекущие к дополнительному оползневому разрушению склонов пруда- накопителя и смыву кислогудронных отходов (табл. 1)

Таблица 1. Риск аварий на хранилищах производственных отходов

Наименование сценария	Риск аварий 1/год
Сценарий «А1»	$9{,}9351E^{-6}$
Сценарий «А2»	$9{,}7141E^{-5}$

Расчет вероятных зон затопления жидкими производственными отходами вследствие разрушения ограждающей дамбы пруда-накопителя выполнен по методике Госгортехнадзора России РД 09-391-00 [3].

Расчетные параметры представлены техническими характеристиками грунтовой ограждающей дамбы из технического паспорта гидротехнического сооружения на ОПНМЗ им. Д. И. Менделеева, г. Ярославль.

Методом итераций в Microsoft Excel 2017 были проведены расчеты образования прорана, расчеты параметров потока в сечении у подошвы откоса дамбы, расчеты максимальных параметров потока по трассе растекания. Результирующими показателями являются параметры потока по трассе растекания (табл. 2).

Таблица 2. Результаты расчетов параметров потока в реперных створах по трассе растекания при аварийном разрушении дамбы пруда- аккумулятора

№ створа	Расстояние от дамбы, м	Глубина потока, м	Скорость потока, м/с	Ширина потока, м	Гидродинамическое давление потока, кПа	Время добегания волны прорыва до границы створа, ч.
1	0	0,431	1,6504	0,93	3,8431	0
2	12	0,4051	1,2519	1,2409	2,2215	0,0020
3	24	0,3561	0,9153	1,8529	1,1876	0,0053
4	36	0,2985	0,6770	2,9166	0,6497	0,0109
5	48	0,2475	0,5106	4,6392	0,3696	0,0196
6	60	0,2077	0,3891	7,2942	0,2147	0,0326
7	72	0,1775	0,2976	11,2583	0,1256	0,0513
8	84	0,1542	0,2281	17,0537	0,0737	0,0783
9	96	0,1358	0,1752	25,3907	0,0435	0,1168
10	108	0,1210	0,1350	37,2217	0,0258	0,1711
11	120	0,1089	0,1044	53,8106	0,0154	0,2468

По результатам итерационных расчетов построили зоны затопления при разрушении ограждающей дамбы пруда-накопителя вследствие реализации выделенных групп сценариев (рис. 1).

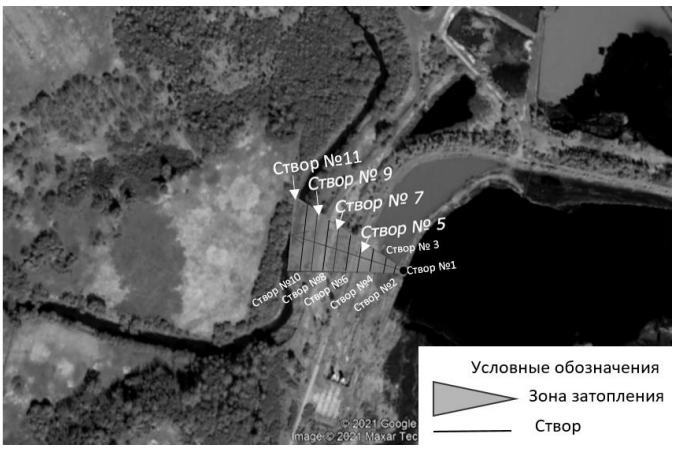


Рис. 1. Зона затопления при аварийном разрушении дамбы пруда-накопителя

Основываясь на картографических данных, можно предположить, что разливающийся поток будет нисходить в северо-западном направлении. Последний створ № 11 характеризует поток, непосредственно впадающий в реку Печегда. Скорость потока уменьшилась в 16 раз сравнительно с начальным створом и составила 0,37 км/ч. Глубина потока спадет с 40 см в створе №1 до 10 см на рассматриваемом участке. Время добегания тока до анализируемого створа равно 15 минутам.

Расчет экологического ущерба проводился в соответствии с методикой, утверждённой приказом Минприроды России от 13 апреля 2009 г. №87 «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства», с изменениями и дополнениями от 31 января 2014 г. и 26 августа 2015 г. по формуле:

$$У = К_{вг} * К_{в} * К_{ин} * К_{дп} * \sum_{i=1}^{n} H_i \quad (2)$$

где У – размер вреда, тыс. руб.;

$К_{вг}$ – коэффициент, учитывающий природно-климатические условия в зависимости от времени года.

$К_{в}$ – коэффициент, учитывающий экологические факторы (состояние водных объектов).

$К_{ин}$ – коэффициент индексации [4].

На основании экологического ущерба от загрязнения нефтепродуктами и сульфатами входящих в состав кислых гудронов был рассчитан общий экологический ущерб от разлива кислогудронных прудов-накопителей:

$У_{(НП)}$ = 1,05*1,41*1,08*5*670 000= 5 356 449 рублей /год.

$У_{(сульфаты)}$ = 1,05*1,41*1,08*5*5 000= 39 973,5 рублей /год.

$У_{(общий)}$ = 5 356 449 + 39 973,5 = 5 396 422,5 рублей /год.

По результатам расчета можно сделать вывод, что размер экологического ущерба от аварийного разлива кислогудронных отходов в р. Печегда составит 5 396 422,5 рублей /год.

В связи со сложившейся ситуацией остро стоит вопрос утилизации накопленных и первично произведённых кислогудронных отходов. Установка термической деструкции (УТД) производства IPEC — это эффективный и экономически выгодный способ переработки отходов. В результате переработки сырья получается котельное топливо, используемое либо по прямому назначению, либо для получения бензина и дизельного топлива. Выделившийся пиролизный газ используется для работы самой установки, а выработанное в процессе деструкции тепло направляется на обогрев производственных помещений. Основной отход – сухой минеральный остаток, который при соблюдении всех требований может применяться для обустройства дорожных откосов, рекультивации. Все остальные отходы отнесены к IV–V классам опасности и не представляют угрозы для окружающей среды [5].

В результате работы отмечено, что риск переполнения кислогудронных прудов на территории ОНМПЗ им. Д. И. Менделеева действительно существует. С наибольшей вероятность поток разольется в реку Печегда. Попадание рассматриваемого отхода в водоем повлечет за собой экологическую катастрофу федерального масштаба. Активное внедрение установки УТД-2-800 (3000) при ликвидации кислогудронных прудов на территории ОПНМЗ им. Д. И. Менделеева позволит снизить риски и устранить угрозу разлива кислогудронных отходов.

Список литературы

1. Гудронные пруды под Ярославлем [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://rg.ru/2017/03/14/reg-cfo/gudronnye-prudy-pod-iaroslavlem-stalihronicheskoj- chs.html. (21.10.2021)
2. Попов А. И., Козлитин А.М. Управление промышленной и экологической безопасностью производственных объектов на основе риска // Нефтехимия. – 2005.– Т. 50. – № 3. – С. 247–251.
3. РД 09-391-00. Методика расчета зон затопления при гидродинамических авариях на хранилищах производственных отходов химических предприятий. – Серия 09. – Вып. 4. –М.: ГУП «НТЦ «Промышленная безопасность». – 2002. – 68 с.
4. Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства: приказ от 13 апреля 2009 года №87: [ред. от 26.08.2015 г.]. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_88197/. (10.09.2021).
5. Установка термической деструкции Установка термической деструкции УТД-2- 800 (2000) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://i-pec.ru/equipments/ustanovka-termicheskoj-destrukcii-utd-2-2000. (10.10.2021).

УДК 504.064.2

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДОЕМОВ ПО ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИМ ИНТЕГРАЛЬНЫМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

Пузырева Д. И., Строганова М. С.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики

erkukuruzka@mail.ru, masha199407@list.ru

COMPARATIVE ASSESSMENT OF THE QUALITY OF WATER BODIES ACCORDING TO HYDROBIOLOGICAL INTEGRATED INDICATORS

Puzyreva D. I., Stroganova M. S.

Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design HigherSchool of technology and engineering

В осенний период 2021 года проведен ряд исследований для оценки и прогноза качества природных вод по гидробиологическим интегральным показателям. Проведен отбор проб воды и донных отложений в водных объектах Курортного района Санкт-Петербурга и Выборгского района Ленинградской области. По результатам лабораторного гидробиологического анализа рассчитаны олигохетный индекс Гуднайт-Уотлея, индекс Вудивисса, индекс Майера, индекс сапробности и индекс Шеннона. Дана сравнительная оценка экологического состояния трех групп водоемов за осенний период в зависимости от кислородного режима.

Ключевые слова: гидробиология, органическое вещество, биоиндикация, оценка качества водного объекта, трофность, сапробность, гидробиологический мониторинг

В осенний период с 1 по 10 ноября 2021 года на территории Курортного района Санкт-Петербурга и Выборгского района Ленинградской области выполнена комплексная оценка качества водных объектов по ряду гидробиологических интегральных показателей. Отобраны и обработаны пробы воды и грунта пяти водных объектов: Щучьего озера, Нижнего Суздальского озера, системы Голубых озер – озера Придорожное, озера Серебряное, озера Блюдечко (рис. 1).

Полученные результаты представляют особую важность в связи с недостатком информации о состоянии водных объектов северо-западного побережья Финского залива [1]. Основная цель исследования – сравнительная оценка экологического состояния водных объектов Санкт-Петербурга и Ленинградской области с последующей разработкой рекомендаций по улучшению экологической ситуации исследуемых водных объектов.

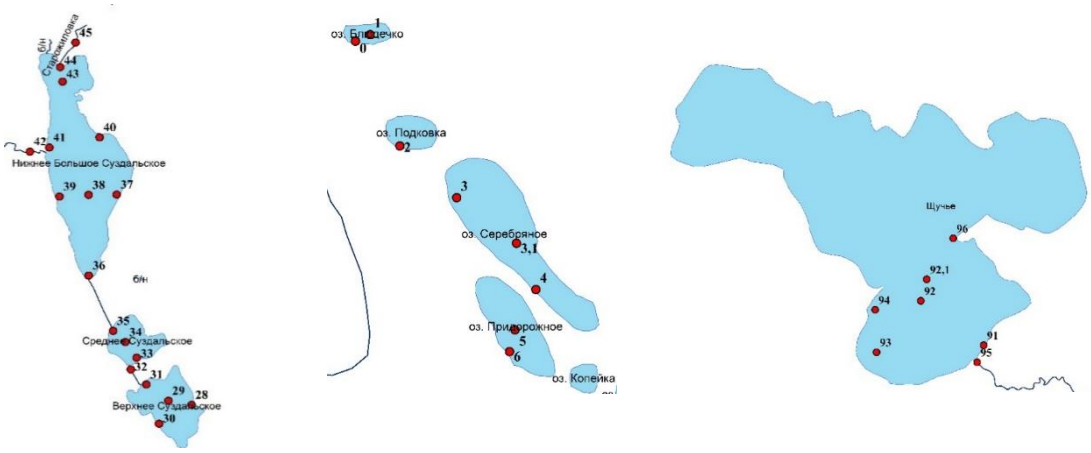


Рис. 1. Карты исследуемых водных объектов: Суздальские озера, Голубые озера, озеро Щучье с нанесением точек контроля

Для оценки качества водных объектов был использован метод биоиндикации, основанный на реакции зообентосных и зоопланктонных организмов на наличие в воде загрязняющих веществ. По зоопланктону использованы индекс сапробности Пантле-Букка и индекс Шеннона [2]. В соответствии с использованными индексами устанавливается трофический статус водного объекта и сапробиологические способности организмов обитать в водоемах разного уровня загрязненности [3, 4]. При обработке проб грунта определялся видовой состав, численность и биомасса зообентоса [3]. Состояние пресноводных экосистем оценивается с помощью биотического индекса Вудивисса, Олигохетного индекса Гуднайт-Уотлея и индекса Майера (рис. 2).

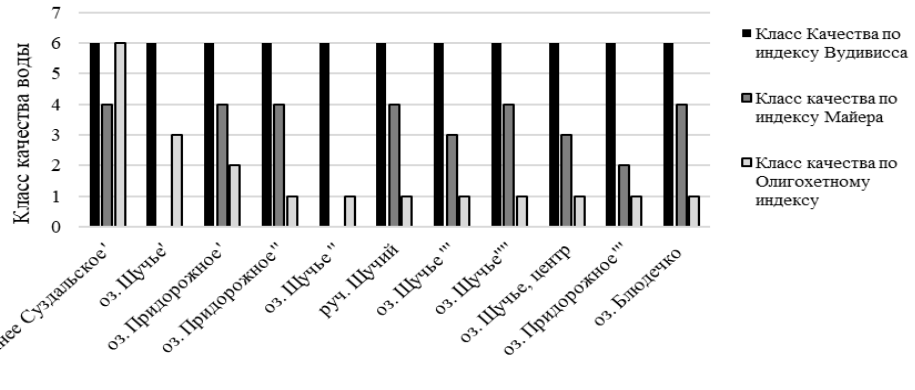


Рис. 2. Оценка качества водоемов по гидробиологическим индексам с учетом зообентосных сообществ

В соответствии с каждым индексом водоему присваивается класс качества. Согласно биотическому индексу Вудивисса, учитывающему видовую структуру зообентосных сообществ, все водоемы относятся к 6 классу качества – очень грязным, что говорит о наличии организмов, устойчивых к загрязняющим веществам [2]. В проанализированных пробах из числа индикаторных групп обнаружены личинки комаров звонцов или хирономид, устойчивых к большинству загрязняющих веществ [2]. Олигохетный индекс Гуднайт-Уотлея устанавливается по соотношению

обнаруженных в пробах олигохет к общему числу организмов. Низкий класс качества может быть обусловлен как высокой численностью олигохет, так и небогатым видовым разнообразием. Согласно относительно простому и универсальному индексу Майера только озеро Придорожное является чистым, озеро Щучье умеренно грязное, а остальные водные объекты загрязнены.

Таблица 1. Зависимость зоопланктонных индексов от гидрохимических показателей качества воды

Водный объект	**Средние значения показателей**				
	Средняя Т воды, °С	**Кислород, мгO_2 /л**	**БПК$_5$, мгO_2/л**	**Индекс Шеннона**	**Индекс сапробности**
оз. Блюдечко	6,90	7,87	1,55	1,8 Эвтрофный статус	3 Олигосапробная зона
оз. Серебряное	7,00	9,83	0,98	1,58 Эвтрофный статус	4 а-мезосапробная зона
оз. Придорожное	7,79	7,79	0,70	1,03 Эвтрофный статус	3 Олигосапробная зона
оз. Щучье	6,10	9,10	1,09	1,64 Эвтрофный статус	3 Олигосапробная зона
Нижнее Суздальское оз.	5,00	8,70	2,29	1,85 Эвтрофный статус	*
Норма		6	2,1		

**Из-за особенностей береговой линии в рассмотренный сезон пробы зоопланктона на Суздальских озерах отобраны не были*

На поведение и численность зоопланктона напрямую влияет ряд абиотических факторов: температура, давление, pH, концентрация растворенного в воде кислорода, органических соединений и биогенных элементов (табл. 1).

С понижением температуры увеличивается растворимость кислорода. Уменьшение концентрации растворенного кислорода может указывать на изменения в биохимических процессах, происходящих в водном объекте. Значительную часть донных отложений составляют отмершие остатки микрофлоры и микрофауны, в том числе планктона и бентоса. Часть растворенного в воде кислорода расходуется на окисление загрязняющих веществ, часть – на дыхание гидробионтов. Процесс биохимического потребления кислорода характеризуется интегральным показателем БПК$_5$. Анализ проб зоопланктона показал, что все рассмотренные водоемы относятся к эвтрофным и олигосапробным, за исключением озера Серебряное, оно является эвтрофным и а-мезосапробным. Для эвтрофных водоемов характерен избыток кислорода в верхних слоях воды и недостаток в нижних, обилие фитопланктона и развитие детритных и редуцентных трофических цепей в связи с обилием мертвого органического вещества. Трофические и сапробиологические показатели находятся в тесной взаимосвязи друг с другом, с видовым составом и численностью гидробионтов. Так, организмам а-мезосапробам свойственно обитание в эвтрофных водоемах, данное совпадение наблюдается в озере Серебряное.

Результаты, полученные в ходе исследования, свидетельствуют о несовершенстве существующей системы оценки по гидробиологическим методам и необходимости проведения комплексной оценки качества водного объекта по гидробиологическим, гидрохимическим и гидрологическим показателям.

За осенний период 2021 года отобрано и проанализировано 20 проб воды и донных отложений, дана оценка численности и видового разнообразия зоопланктонных и зообентосных сообществ. По комплексу гидробиологических индексов наиболее загрязненным водным объектом является Нижнее Суздальское, в системе Голубых озер –

озеро Серебряное, а показатели озера Щучьего относительно занижены для объекта в центре особо охраняемой природной территории.

Полученные результаты внесены в базу данных круглогодичного мониторинга. Из-за постоянной внутривидовой смены сообществ необходимо расширить схему точек отбора проб и отследить круглогодичную динамику поведения зоопланктона. Данные мониторинга могут быть необходимы для принятия решений относительно природоохранных мероприятий Курортного и Выборгского районов.

Список литературы

1. База данных 2018621704 РФ. Гидроэкологические данные бассейна северо-восточной части Финского залива по сезонам за период 2001–2018 гг. // Кушнеров А. И., Шишкин А. И., Епифанов А. В., Антонов И. В., Епифанова М. А. Свидетельство о регистрации базы данных 2018621704. Заявлено 23.10.2018.; Опубл. 31.10.2018, Бюл. № 11.

2. Шишкин А. И. Определение качества природных и сточных вод по гидрохимическим и гидробиологическим показателям: учебно-методические указания / Шишкин А. И., Кушнеров А. И. [и др.]; под ред. И. В. Антонова. – СПб, 2021. – 114 с.

3. Шитиков В. К. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации / Розенберг Г. С., Зинченко Т. Д. – Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003. – 463 с.

4. Хотько Н. И. Биомониторинг окружающей среды в районах размещения опасных промышленных объектов. Теория и практика». –Саратов, ГосНИИЭНП, 2015. – 184 с.

МАТЕРИАЛЫ
III Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых

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

2022

Редактор и корректор Е. О. Тарновская
Технический редактор Е. О. Тарновская

Научное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 22.06.2022 г. Изд. № 5025/22

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.