

• ISSN 2072-8158 •



ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

НАУЧНО – ПРАКТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№8, 2023



г. Москва



Всероссийский научно–практический журнал «Вода: Химия и Экология» публикует оригинальные научные статьи и обзоры теоретического и практического характера, посвященные:

- ✓ органической химии;
- ✓ биоорганической химии;
- ✓ неорганическая химия;
- ✓ процессов химической, мембранной технологии
- ✓ экологии;
- ✓ гидробиологии;
- ✓ исследованию новых перспективных материалов для химической и микробиологической очистки воды;
- ✓ технологическим инновациям в сфере промышленной и бытовой очистки вод;
- ✓ исследованиям в области гидробиологии;
- ✓ мониторингу водных объектов, экономике водной отрасли;
- ✓ обзору передовых российских и зарубежных разработок, существующих патентов и нормативной документации;
- ✓ чрезвычайным экологическим ситуациям;
- ✓ совершенствованию и разработке аналитических приборов;
- ✓ методическому и математическому обеспечению образования в области химии и экологии воды;

Миссия журнала: развитие фундаментальных и прикладных исследований в области химических, биологических наук и экологии, а также распространение оригинальных исследований в этих областях наук.

К публикации принимаются оригинальные исследования российских и зарубежных ученых, преподавателей, научных работников, аспирантов высших учебных заведений и научных организаций Российской Федерации, стран СНГ и дальнего зарубежья, ранее не опубликованные.

Настоящее издание включено в Перечень ведущих научных изданий, реферируемых Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации.

Согласно паспорту Высшей аттестационной комиссии (ВАК) при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, журнал рекомендован для публикации результатов научных исследований, выполняющихся в рамках подготовки диссертационных работ по следующим специальностям:

- | | |
|--|---|
| ✓ 1.4.3. Органическая химия (химические науки), | ✓ 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (химические науки), |
| ✓ 1.4.9. Биоорганическая химия (химические науки), | ✓ 2.6.15. Мембраны и мембранная технология (химические науки) |

Редакция журнала ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ в том числе принимает оригинальные научные труды, касающиеся сферы биологических наук и экологии.

Язык: Русский, английский **Количество статей в журнале:** до 15.

Количество выпусков в год: 12, Журналу присвоен ISSN, 2072–8158

Регистрация СМИ: серия ПИ № ФС 77 – 31640 10.04.2008

Ссылка РИНЦ – https://www.elibrary.ru/title_about.asp?id=28251

Журнал печатается в г. Москве

Учредитель журнала: Мельников Игорь Олегович, кандидат химических наук

Адрес: 127473, Москва г., 3–й Самотечный пер., д. 23, кв. 48, **E-mail:** VAK-info@yandex.ru

Типография и издательство: Общество с ограниченной ответственностью "Издательство "Манускрипт" (ОГРН 1226100004679)

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

Каленский Александр Васильевич: Доктор физико–математических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела и химического материаловедения, чл корр РАН, один из ведущих преподавателей КемГУ, За многолетний плодотворный труд был награжден: почетными грамотами АКО, благодарностями ГОУ ВПО КемГУ, медалью «За веру и добро»

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Будко Елена Вячеславовна: Доктор фармацевтических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Курский государственный медицинский университет»

Гасаналиев Абдулла Магомедович: Доктор химических наук, профессор кафедры, директор НИИ Общей и неорганической химии, заслуженный деятель науки РД и РФ, Дагестанский Государственный Педагогический Университет (Махачкала)

Данилов–Данильян Виктор Иванович: Доктор экономических наук, Российский учёный, экономист, эколог, гидролог, член–корреспондент РАН. Специалист в области экономики природопользования, экономико–математического моделирования, теории устойчивого развития, Институт водных проблем РАН (Москва)

Еременко Игорь Леонидович: Советский и Российский химик, доктор химических наук член–корреспондент РАН с 1997 года, академик РАН с 2006 года, лауреат Государственной премии Российской Федерации, институт общей и неорганической химии им. н.с. курнакова РАН (Москва)

Койфман Оскар Иосифович, Доктор химических наук, Российский химик, специалист в области синтеза, изучения физико–химических свойств и практического использования порфиринов, металлопорфиринов, их структурных аналогов и жидкокристаллических соединений, ректор Ивановского государственного химико–технологического университета, Ивановский государственный химико–технологический университет (Иваново)

Колесников Владимир Александрович: Доктор технических наук, Российский учёный в области промышленной электрохимии, безопасности и ресурсосбережения применительно к процессам обработки современных материалов, создания экологически безопасных, ресурсосберегающих процессов в гальванотехнике, переработке жидких техногенных отходов и водообработке, Российский химико–технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва)

Леонов Валерий Евгеньевич: Доктор технических наук, профессор, действительный член международной академии «Экоэнергетика», Херсонская государственная морская академия

Мухин Виктор Михайлович: Доктор технических наук, профессор по специальности «Экология», лауреат премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники, заслуженный изобретатель РФ, Почетный эколог (МЕЖДУНАРОДНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЭКОЛОГИИ, БЕЗОПАСНОСТИ ЧЕЛОВЕКА И ПРИРОДЫ), Почетный профессор Санкт–Петербургского государственного технологического института (технического университета), начальник лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов АО «Электростальское НПО «Неорганика» Ростеха (Москва)

Пчелинцева Нина Васильевна: Доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского, профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии СГУ (Саратов)

Фролкова Алла Константиновна: Советский и российский химик, доктор технических наук, МИРЭА–Российский технологический университет (Москва)

Федосов Сергей Викторович: Доктор технических наук, Заслуженный деятель науки РФ, Лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники, Национальный Исследовательский Московский Государственный Строительный Университет, профессор, академик РААСН (Москва)

Хацаева Раиса Мусаевна: Доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, зав. кабинетом электронной микроскопии (Москва)

EDITOR-IN-CHIEF:

Kalensky Alexander Vasilyevich, Doctor of Physico–Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Solid State Chemistry and Chemical Materials Science, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, one of the leading teachers of KemSU, for many years of fruitful work was awarded: honorary diplomas of the AKO, commendations of the State Educational Institution of KemSU, the medal «For Faith and Kindness»

EDITORIAL BOARD:

Budko Elena Vyacheslavovna: Kursk State Medical University, Doctor of Pharmaceutical Sciences, Professor

Abdulla Magomedovich Hasanaliyev: Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department, Director of the Research Institute of General and Inorganic Chemistry, Honored Scientist of the Republic of Dagestan and the Russian Federation, Dagestan State Pedagogical University (Makhachkala)

Danilov–Danilyan Viktor Ivanovich: Doctor of Economics, Russian scientist, economist, ecologist, hydrologist, corresponding Member of the Russian Academy of Sciences. Specialist in the field of environmental economics, economic and mathematical modeling, theory of Sustainable Development, Institute of Water Problems of the Russian Academy of Sciences (Moscow)

Eremenko Igor Leonidovich: Soviet and Russian chemist, Doctor of Chemical Sciences Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences since 1997, Academician of the Russian Academy of Sciences since 2006, laureate of the State Prize of the Russian Federation, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Moscow)

Koifman Oskar Iosifovich, Doctor of Chemical Sciences, Russian chemist, specialist in the field of synthesis, study of physico–chemical properties and practical use of porphyrins, metalloporphyrins, their structural analogues and liquid crystal compounds, Rector of Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemical Technology (Ivanovo)

Kolesnikov Vladimir Aleksandrovich: Doctor of Technical Sciences, Russian scientist in the field of industrial electrochemistry, safety and resource conservation in relation to the processes of processing modern materials, creating environmentally safe, resource–saving processes in electroplating, processing of liquid technogenic waste and water treatment, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology (Moscow)

Leonov Valery Evgenievich: Doctor of Technical Sciences, Professor, full member of the International Academy "Ecoenergetics", Kherson State Maritime Academy

Mukhin Viktor Mikhailovich: Doctor of Technical Sciences, Professor in the specialty "Ecology", laureate of the prize of the Government of the Russian Federation in the field of science and technology, Honored Inventor of the Russian Federation, Honorary Ecologist (INTERNATIONAL ACADEMY of Sciences of Ecology, Human Safety AND NATURE), Honorary Professor of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Head of the Laboratory of Active coals, elastic sorbents and catalysts of Neorganika Rostec Moscow)

Pchelintseva Nina Vasilyevna: Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Organic and Bioorganic Chemistry, Associate Professor, Saratov National Research State University named after N.G.Chernyshevsky (Saratov)

Frolkova Alla Konstantinovna: Soviet and Russian chemist, Doctor of Technical Sciences, MIREA–Russian Technological University (Moscow)

Fedosov Sergey Viktorovich: Doctor of Technical Sciences, Honored Scientist of the Russian Federation, Laureate of the Russian Government Prize in Science and Technology, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Professor, Academician of the Russian Academy of Sciences (Moscow)

Khatsaeva Raisa Musaevna: Doctor of Biological Sciences, Leading Researcher at the Severtsov Institute of Ecology and Evolution of the Russian Academy of Sciences, Head. the electron microscopy room (Moscow)

СОДЕРЖАНИЕ НОМЕРА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

- Арзуманова Анна Валерьевна, Гайдукова Юлия Александровна**
РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА
НИКЕЛЯ (II) ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ХРОМА 10

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

- Василишин Дмитрий Валентинович, Добрынкина Диана Дмитриевна, Камалова Дарья Руслановна, Безхмельницкий Никита Александрович**
УЧАСТИЕ МАКРОФИТА ТУРНА LATIFOLIA В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И
РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ (ОБЗОР) 18

- Власова Алена Юрьевна, Галлямов Роман Равилевич, Шарифуллина Альбина Юрьевна**
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СТОЧНОЙ ШЛАМОВОЙ ВОДЫ
ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ТЭС ДЛЯ ПОВТОРНОГО
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 28

- Уранова Валерия Валерьевна, Близняк Ольга Владимировна, Ломтева Наталья Аркадьевна**
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В
КУЛЬТИВИРУЕМОМ И ДИКОРАСТУЩЕМ СЫРЬЕ РОДА SCUTELLARIA, КАК
ПОКАЗАТЕЛЯ БЕЗОПАСНОСТИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА 33

ЭКОЛОГИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

- Гонопольский Адам Михайлович, Смирнова Ангелина Витальевна**
ТЕХНОЛОГИЯ СНИЖЕНИЯ ОБЪЕМА КОНЦЕНТРАТА ПРИ
ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ ОТРАБОТАННЫХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ 40

- Казakov Алексей Владимирович, Кель Лев Сергеевич**
БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕФОСФОТАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД
НА СООРУЖЕНИЯХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ХОЗБЫТОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД
ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ “КИРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ” 46

- Максимова Евгения Николаевна, Пологинов Владимир Александрович, Щипцова Надежда Павловна, Столяр Сергей Викторович, Ярославцев Роман Николаевич**
ЭФФЕКТ ДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА НА КУЛЬТУРЫ ГИДРОБИОНТОВ 53

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

- Антишин Денис Владимирович, Лебедева Дарья Сергеевна, Стручинская Екатерина Александровна, Кошкин Андрей Валерьевич**
ДЕАКТИВАЦИЯ ЭКОТОКСИКАНТОВ ПРОИЗВОДСТВ ОБОРОННОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ПОЧВОГРУНТЕ 61

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY (CHEMICAL SCIENCES)

- Arzumanova Anna Valeryevna, Gaidukova Yulia Alexandrovna**
DEVELOPMENT OF A CATALYTICALLY ACTIVE MATERIAL BASED ON NICKEL (II)
FERRITE FOR PURIFICATION OF AQUEOUS SOLUTIONS FROM CHROMIUM IONS 10

BIOORGANIC CHEMISTRY (CHEMICAL SCIENCES)

- Vasilishin Dmitry Valentinovich, Dobrynkina Diana Dmitrievna, Kamalova Darya Ruslanovna, Bezkhmilnitsin Nikita Alexandrovich**
PARTICIPATION OF THE MACROPHYTE *TYPHA LATIFOLIA* IN CHEMICAL
TECHNOLOGY AND SOLVING ENVIRONMENTAL PROBLEMS (REVIEW) 18

- Vlasova Alyona Yuryevna, Gallyamov Roman Ravilevich, Sharifullina Albina Yuryevna**
INVESTIGATION OF THE COMPONENT COMPOSITION OF WASTE SLUDGE WATER
OF THE TPP WATER TREATMENT PLANT FOR REUSE 28

- Uranova Valeria Valeryevna, Bliznyak Olga Vladimirovna, Lomteva Natalia Arkadyevna**
COMPARATIVE ASSESSMENT OF THE CONTENT OF HEAVY METALS IN CULTIVATED
AND WILD-GROWING RAW MATERIALS OF THE GENUS *SCUTELLARIA* AS AN
INDICATOR OF THE SAFETY OF PLANT MATERIAL 33

ECOLOGY (CHEMICAL SCIENCES)

- Adam Mikhailovich Gonopolsky, Angelina Vitalievna Smirnova**
TECHNOLOGY FOR REDUCING THE VOLUME OF CONCENTRATE DURING REVERSE
OSMOTIC CLEANING OF WASTE HEAT CARRIERS 40

- Kazakov Alexey Vladimirovich, Kell Lev Sergeevich**
BIOLOGICAL DEPHOSPHOTATION OF WASTEWATER AT THE FACILITIES OF
BIOLOGICAL TREATMENT OF HOUSEHOLD WASTEWATER OF THE PRODUCTION
ASSOCIATION "KIRISHINEFTEORGSINTEZ" 46

- Maksimova Evgeniya Nikolaevna, Polynov Vladimir Alexandrovich, Shchiptsova Nadezhda Pavlovna, Carpenter Sergey Viktorovich, Yaroslavtsev Roman Nikolaevich**
EFFECT OF MAGNETITE NANOPARTICLES ON HYDROBIONT CULTURES 53

PROCESSES AND APPARATUSES OF CHEMICAL TECHNOLOGIES (CHEMICAL SCIENCES)

- Antishin Denis Vladimirovich, Lebedeva Darya Sergeevna, Struchinskaya Ekaterina Alexandrovna, Koshkin Andrey Valeryevich**
DEACTIVATION OF ECOTOXICANTS OF DEFENSE INDUSTRY PRODUCTIONS IN SOIL 61

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

УДК: 661.8

DOI 10.58551/20728158_2023_8_10

РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА НИКЕЛЯ (II) ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ХРОМА

Арзуманова Анна Валерьевна,
Гайдукова Юлия Александровна

В работе проведен синтез образцов мелкокристаллического феррита никеля (II) по золь-гель методике в виде порошка и на поверхности березового активированного угля. Полученные материалы охарактеризованы методом рентгеновской дифракции. Установлено, что синтез $NiFe_2O_4$ на поверхности органического носителя приводит к формированию более мелкодисперсной фазы (размер кристаллитов уменьшается от 122 до 76 нм). Синтезированные материалы проявляют адсорбционную активность в процессе удаления соединений хрома (VI) из водного раствора, адсорбционная емкость составляет 0,91-4,18 мг/г. Полученные феррит никеля (II) и органо-неорганический композит обладают развитой поверхностью и свойствами магнитомягкого материала, что позволяет проводить очистку водных растворов от загрязняющих веществ с последующей сепарацией активных материалов и их повторного использования.

Ключевые слова: *очистка воды, адсорбенты, очистка от соединений хрома, синтез ферритов, магнитоотделяемые адсорбенты, органо-неорганические композиты, катализатор Фентона*

В современном обществе вопросы экологической безопасности производств приобретают особую остроту. В этой связи актуальными являются исследования, направленные на создание малоотходных и безотходных технологий, замкнутых производственных циклов [11]. Особую актуальность в современных технологических производствах уделяют вопросам очистки сточных вод от загрязняющих веществ [2, 4, 5]. Соединения Cr (VI) относятся к канцерогенным веществам и оказывают исключительно токсическое воздействие на организм человека [4], представляют большую опасность для окружающей среды, здоровья и жизни живых организмов. Как известно, соединения хрома широко применяются в промышленности, в частности, в гальванике, дублении и обработке кожи, для окрашивания текстильных изделий, производстве пигментов, консервации древесины. Следует отметить, что технологические решения, связанные с применением хром содержащих составов, не совершенны – так, при нанесении гальванических покрытий [13] только около 20 % хромовой кислоты осаждается на поверхности металла, остальные 80 % необходимо перерабатывать как отходы. Между тем, хром по токсичности располагается на четвертом месте после свинца, ртути и кадмия. В этой связи в последние годы большое внимание уделяется различными научными группами поиску возможностей по удалению хром из окружающей среды. К числу наиболее распространенных следует отнести адсорбционные методы [3], использование мембранных технологий [6], ионообменных методов [8]. Широко используемый метод биологической очистки [14] оказывается не применим для хром содержащих сточных вод из-за исключительно токсического действия на микроорганизмы. В этой связи актуальным является исследование по удалению соединений Cr (VI) из водных растворов. Ряд преимуществ адсорбции как метода удаления ионов тяжелых металлов, таких как гибкость и простота конструкции оборудования, легкость эксплуатации и нечувствительность к токсичным загрязнителям, привели к тому, что этот метод постоянно развивается. Анализ новейшей литературы наглядно показывает, что одной из наиболее выраженных тенденцией является поиск новых, инновационных

материалов, применяемых для удаления ионов хрома из водной среды, сочетающих свойства материалов с развитой поверхностью и проявляющих свойства магнитных полупроводников. Это дает возможность проводить очистку воды эффективно, отделять каталитически и адсорбционно активный материал из реакционной системы и применять его повторно. Уже разработаны и прошли успешную апробацию в процессах водоподготовки такие материалы, как аминоксидированный

(3-аминопропилтриметоксисилан) магнитный металлоорганический каркас, нанокомпозит на основе магнитного феррита (с наноструктурированным Fe_3O_4), привитые аминоксидированные нанолиты оксида графена, композит оксида графена с восстановленным дубильной кислотой, ряд биочаров из отходов сельского хозяйства. В этом случае используют активированные ортофосфорной кислотой семена эвкалиптускамадуленсиса, пектиновый гидрогель из композита металлоорганических каркасов на основе кожуры мандарина, инкапсулированный крахмальный гидрогель, наночастицы на основе соединений железа с экстрактами кожуры груши душистой, отходы скорлупы арахиса, модифицированные полиэтиленгликолем, отработанный пластиковый фильтр, модифицированный полианилиновыми и полипиррольными наночастицами и др. Широко используемым является метод перевода соединений Cr (VI) в Cr (III), что позволяет существенно ослаблять техногенную нагрузку, снижая класс опасности поллютанта [7]. Для такого перевода применяют каталитические реакции. В качестве эффективных катализаторов могут быть использованы оксидные соединения переходных элементов [9].

В этой связи целью работы являлась разработка адсорбционно активных композиционных материалов на основе феррита никеля (II) со структурой шпинели и их применение для очистки водных растворов от соединений хрома.

Экспериментальная часть.

Образцы феррита никеля (II) были приготовлены двумя способами: по золь-гель методике в виде порошка (образец 1) и на поверхности активированного угля (березовый активированный уголь (БАУ) марки БАУ-А (образец 2)). Формирование ферритов никеля (II) проводили по методике, описанной в [10]. В процессе синтеза вводили при непрерывном перемешивании 5 ммоль раствора нитрата никеля (II), приготовленного из $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 10 ммоль нитрата железа (III), приготовленного из $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Растворы солей переходных элементов использовали с концентрацией 1 моль/л. Далее добавляли 20 ммоль NH_3 (в виде раствора с концентрацией 25 %) для создания щелочной среды и затем нейтрализовали 16 ммоль лимонной кислоты (в виде раствора с концентрацией 6,25 моль/л). Лимонную кислоту использовали в качестве структурообразующего компонента и одновременно как органический темплат. После этого смесь нагревали до полного испарения жидкости, формирования и деструкции твердого пористого геля. Для формирования композиционного материала на основе феррита никеля (II) и БАУ помещали в реакционный сосуд 5 г активированного угля, далее проводили операции аналогично описанному выше.

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (использовали монохроматизированное Cu-K α излучение) методом сканирования по точкам (шаг 0,01°, время накопления в точке 2 с) в интервале значений 2θ от 30° до 70°.

Расчет размера кристаллитов проводили по уравнению Шеррера по формуле

$$D = 0.94 \cdot k / (B \cdot \cos\theta),$$

где D – средний размер кристаллов, нм, k – длина волны рентгеновского излучения, нм, B – значение ширины линии пика на половине его высоты, $\cos \theta$ – значение косинуса угла для пика.

Эксперимент по удалению соединений Cr(VI) из водных растворов проводили на модельном растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с концентрацией 0,01 моль/л. Использовали 0,01 г синтезированного материала, который помещали в реакционный сосуд, заливали раствором, содержащим ионы Cr(VI), добавляли раствор пероксида водорода с концентрацией 3 % (масс.), выдерживали определенное время при комнатной температуре. Содержание ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ проводили фотоколориметрическим методом на приборе КФК-2-УХЛ 4,2 по изменению интенсивности

окраски монохроматического излучения с длиной волны $\lambda=440$ нм. Для построения градуировочного графика использовали раствор $K_2Cr_2O_7$ с концентрацией 0.01 моль/л, 5 мл раствора серной кислоты с концентрацией 5 % (масс.).

На рис. 1 приведены рентгенограммы синтезированных материалов, на которых видны пики, характеризующие фазу кристаллического феррита никеля (II) (на рисунке они индексированы).

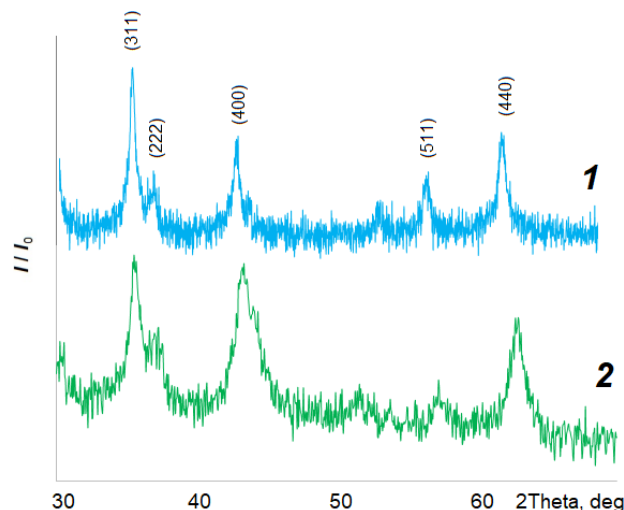


Рисунок 2. Рентгенограммы синтезированных материалов:
1 – феррит никеля (II), 2 – феррит никеля (II) / БАУ

Наиболее интенсивные рефлексы для фазы кубического феррита никеля (II) присутствуют при значениях угла 2θ , равных 35,7; 37,3; 43,4; 57,3; 62,9 градусов. Фаза БАУ рентгеноаморфна. Феррит никеля (II), синтезированный по золь-гель методике, кристаллизуется в структуре кубической шпинели $NiFe_2O_4$ (PDF Number 000-54-0964), для феррита никеля на поверхности БАУ PDF Number 000-56-0285. Значения параметра элементарной ячейки (a), размеров кристаллитов (D), рассчитанных по наиболее интенсивной линии (311) приведены в табл. 1.

Для окси-шпинелей типа $NiFe_2O_4$ структура может быть описана как кубическая плотноупакованная решетка ионов кислорода, в которой присутствуют октаэдрические (обозначают В) и тетраэдрические (обозначают А) пустоты. Распределение катионов по позициям А- и В- может меняться. Возможны два крайних случая такого распределения – нормальная и обращенная шпинели. В нормальной шпинели катионы Ni^{2+} находятся внутри тетраэдра (при составлении формульной единицы заключают в круглые скобки), а ионы Fe^{3+} - внутри октаэдра (при составлении формульной единицы заключают в квадратные скобки), формула может быть записана как $(Ni)[Fe_2]O_4$. В обращенной структуре половина ионов Fe^{3+} расположена в А-узлах, половина в В-узлах, все ионы Ni^{2+} занимают В-узлы, формула может быть записана как $(Fe)[NiFe]O_4$. В реальных оксидных шпинелях распределение катионов носит промежуточный характер, определяется параметром обращенности λ (он показывает количество катионов Ni^{2+} , занимающих В-узлы). Рассчитанные значения параметров обращенности, формульная единица синтезированных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 1.

Параметры структуры и адсорбционные свойства материалов

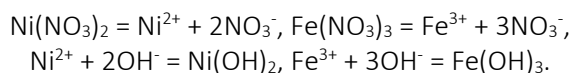
Образец	Параметр решетки a , нм	Размер кристаллитов D , нм	N , мг/г
1	0,8337	122	0,91
2	0,8342	76	4,18

Таблица 2.

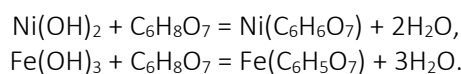
Параметр обращенности λ образцов

Образец	λ	Формульная единица
1	0,92	$(\text{Ni}_{0,08}\text{Fe}_{0,92})[\text{Ni}_{0,92}\text{Fe}_{1,08}]\text{O}_4$
2	0,85	$(\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,15})[\text{Ni}_{0,15}\text{Fe}_{1,85}]\text{O}_4$

В процессе синтеза мелкокристаллических материалов были отмечены следующие особенности. При введении в реакционную систему смеси солей переходных элементов и раствора аммиака наблюдали образование осадка бурого цвета, что может характеризовать образование гидроксидов по реакциям



В присутствии лимонной кислоты осадки растворялись с образованием цитратов по реакциям



Цитраты переходных элементов имеют объемный каркас, при термической обработке происходит деструкция прекурсоров с образованием мелкокристаллических образцов фазы шпинели.

Во время синтеза композиционного материала на первоначальном этапе в реакционный сосуд помещали органический носитель. Далее вводили последовательно растворы солей, аммиака и лимонной кислоты. Следует предположить, что процесс формирования структуры шпинели на поверхности угля будет происходить аналогично описанному выше, частицы неорганического материала будут хомосорбированы поверхностью органического носителя (рис. 2).

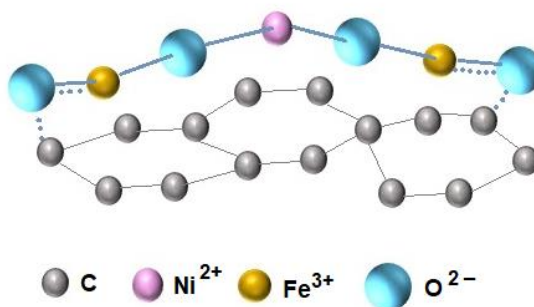


Рисунок 2. Схематическое изображение образования композиционного материала феррит никеля (II)/БАУ

На рис. 3 приведена микрофотография полученных материалов. Видно, что формирование феррита никеля (II) по золь-гель технологии приводит к получению пористого объемного материала (рис. 3а). На рис. 3б видно образование феррита в виде кластеров на поверхности органического носителя.

Формирование частиц феррита никеля (II) на поверхности БАУ приводит к уменьшению размеров кристаллитов (на величину до 38 %). Это может быть связано с механизмом реакции: сорбция поверхностью активированного угля катионов переходных элементов приводит к стабилизации их мелкокристаллического состояния после завершения термической обработки.

Синтезированные материалы проявили адсорбционную активность в отношении ионов хрома из водных растворов. Результаты представлены в табл. 1. Исходная концентрация раствора во всех случаях составляла 0,294 мг/л. В результате исследования установлено, что

адсорбционная емкость образца 2 выше более, чем в 5 раз по сравнению с «чистыми» ферритом никеля (II).

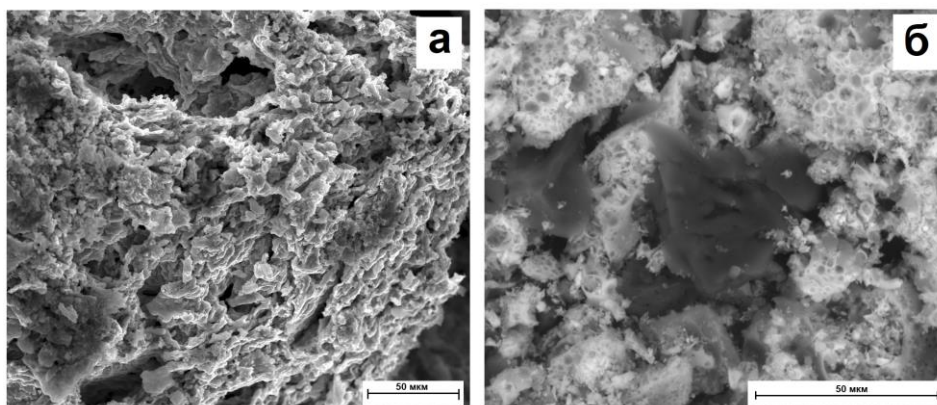
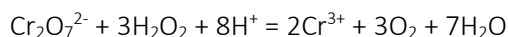
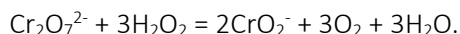


Рисунок 3. СЭМ-изображения синтезированного феррита никеля (II) и композиционного материала феррит никеля (II)/БАУ

При введении в раствор дихромата калия раствора пероксида водорода наблюдали процесс обильного выделения газообразных веществ, раствор изменял окраску с желто-оранжевой на коричневую. Следует предположить, что окраска раствора обусловлена присутствием совместно ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (желто-оранжевый цвет) и Cr^{3+} (сине-зеленый цвет) или CrO_2^- (изумрудно-зеленый цвет) в результате протекания окислительно-восстановительных процессов

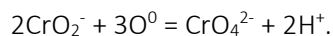


Или



После завершения процесса (окончанием считали момент прекращения выделения газообразных веществ) раствор имел желтовато-зеленоватую окраску.

Можно предположить, что под действием пероксида водорода происходит восстановление дихромат-иона в соединения хрома (III). Одновременно под действием высоко активного молекулярного кислорода, выделяющегося в момент разложения пероксида водорода, происходит процесс окисления соединений Cr (III) в Cr (VI):



Как известно, ионы CrO_4^{2-} окрашены в желтый цвет, и окраска конечного раствора может быть результатом наложения зеленого и желтого цвета присутствующих в нем ионов. Количество ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ уменьшается примерно на 20 % (за счет перехода в CrO_2^-).

Полученные результаты сопоставимы с литературными данными по сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Так, в исследовании [1] достигнут результат 8-18 мг/г в зависимости от условий проведения реакции, в исследовании [12] сообщается о результате 2 мг/г. Однако следует отметить сложность и длительность синтеза сорбента в указанных исследованиях и необходимость использования вредных для здоровья прекурсоров: ДМФ в [1], в [12] применяли токсичный анилин. В процессе приготовления сорбента [1] использован ультразвук, дорогостояще гидротермальное оборудование, длительность процесса синтеза составила 33 часа; в [12] синтез проводили в течение 48 часов. Таким образом, предложенные нами композиционные материалы обладают несомненным преимуществом в простоте синтеза и отсутствии необходимости применения пасных для здоровья прекурсоров, при этом проявляют значительную адсорбционную активность в процессе удаления соединений хрома из водного раствора.

Синтезированы образцы мелкокристаллического феррита никеля (II) по золь-гель методике в виде порошка и на поверхности березового активированного угля. Получено, что синтез NiFe_2O_4 на поверхности угля приводит к формированию более мелкодисперсной фазы феррита (размер кристаллитов уменьшается от 122 до 76 нм). Синтезированные материалы проявляют адсорбционную активность в процессе удаления соединений хрома (VI) из водного раствора. Получены композиционные материалы с развитой поверхностью и одновременно обладающих свойствами магнитомягкого материала, что позволяет проводить очистку водных растворов от загрязняющих веществ с последующей сепарацией каталитически активных материалов и их повторного использования.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Anions K.V., Ryabchenko E.S., Yanovska V.A., Tertykh O.Yu., Kichkiruk, Sternik D. Adsorption Properties of Vermiculite with In Situ-Immobilized Polyaniline with Respect to Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) and P(V) // *Adsorption Science & Technology*. 2014. V. 32. No 1.
2. Binish C.J., Vijayasankar A.V., Sham Aan M.P. Synthesis and characterization of Poly-Vinyl Alcohol-Alumina composite film: An efficient adsorbent for the removal of Chromium (VI) from water // *Materials Today: Proceedings*. 2022. V. 62. Part 8. P. 5182-5188.
3. Hosseini H., Mousavi S.M. Bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite aerogels as novel bioadsorbents for removal of hexavalent chromium: Experimental and simulation study // *Journal of Cleaner Production*. 2021. V. 278. No 123817.
4. Irshad M.A., Sattar S., Nawaz R., Al-Hussain S.A., Rizwan M., Bukhari A., Waseem M., Irfan A., Inam A., Zaki M.E.A. Enhancing chromium removal and recovery from industrial wastewater using sustainable and efficient nanomaterial: A review // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2023. V. 263. No 115231.
5. Khan M., Din I., Aziz F., Qureshi I.U., Zahid M., Mustafa G., Sher A., Hakim S. Chromium adsorption from water using mesoporous magnetic iron oxide-aluminum silicate adsorbent: An investigation of adsorption isotherms and kinetics // *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 2023. V. 7. No 100368.
6. Noah N.F.M, Sulaiman R.N.R., Othman N., Jusoh N., Rosly M.B. Extractive continuous extractor for chromium recovery: Chromium (VI) reduction to chromium (III) in sustainable emulsion liquid membrane process // *Journal of Cleaner Production*. 2020. V. 247. No 119167.
7. Ntuli T.D., Pakade V.E. Hexavalent chromium removal by polyacrylic acid-grafted Macadamia nutshell powder through adsorption-reduction mechanism: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics // *Chemical Engineering Communications*. 2020. V. 207. P. 279-294.
8. Peng H., Guo J. Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electrocoagulation, electrochemical reduction, electro dialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology: a review // *Environmental Chemistry Letters*. 2020. V. 18. P. 2055-2068.
9. Shabelskaya N.P., Egorova M.A., Radjabov A.M. et al. Formation of Biochar Nanocomposite Materials Based on CoFe_2O_4 for Purification of Aqueous Solutions from Chromium Compounds (VI) // *Water (Switzerland)*. 2023. V. 15. Is. 1. No. 93. - 11 p.
10. Shabelskaya N.P., Egorova M.A., Vasileva E.V., Polozhentsev O.E. Photocatalytic properties of nanosized zinc ferrite and zinc chromite // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2021. V. 12(1). No 015004.
11. Wang J.Z., Wang H.H., Yang S., Zhou G.Q., Mu YH. Purification of heavy metal chromium in saturated sand by artificial freezing: Mechanism and method optimization // *Research in Cold and Arid Regions*. 2022. V. 14. Is. 6. P. 370-376.
12. Xu Q. Feng J., Li L., Xiao Q., Wang J. Hollow $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ composites: High-performance and recyclable visible-light photocatalyst // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 641. P. 110-118.
13. Ye Z., Yin X., Chen L., He X., Lin Z., Liu C., Ning S., Wang X., Wei Y. An integrated process for removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastewater by ion exchange and reduction-precipitation based on a silica-supported pyridine resin // *Journal of Cleaner Production*. 2019. V. 236. No 117631.

14. Zhang B., Wang Z., Shi J., Dong H. Sulfur-based mixotrophic bio-reduction for efficient removal of chromium (VI) in groundwater // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2020 V. 268. P. 296-309.

15. Zuo H., Xia Y., Liu H., Liu Z., Huang Y. Preparation of activated carbon with high nitrogen content from agro-industrial waste for efficient treatment of chromium (VI) in water // *Industrial Crops and Products*. 2023. V. 194. No 116403.

DEVELOPMENT OF A CATALYTICALLY ACTIVE MATERIAL BASED ON NICKEL (II) FERRITE FOR PURIFICATION OF AQUEOUS SOLUTIONS FROM CHROMIUM IONS

Arzumanova A.V., Gaidukova Yu.A.

In this work, the synthesis of samples of monocrystalline nickel (II) ferrite by the sol-gel method was carried out in the form of powder and on the surface of birch activated carbon. The obtained materials are characterized by X-ray diffraction. It was found that the synthesis of NiFe_2O_4 on the surface of an organic carrier leads to the formation of a finer phase (the size of the crystallites decreases from 122 to 76 nm). The synthesized materials exhibit adsorption activity during the removal of chromium (VI) compounds from an aqueous solution, the adsorption capacity is 0.91-4.18 mg/g. The obtained nickel (II) ferrite and organo-inorganic composite have a developed surface and properties of a magnetically soft material, which makes it possible to purify aqueous solutions from pollutants with subsequent separation of active materials and their reuse

Keywords: water purification, adsorbents, purification from chromium compounds, ferrite synthesis, magnetically separated adsorbents, organo-inorganic composites, Fenton catalyst

Сведения об авторах:

Арзуманова Анна Валерьевна:

кандидат технических наук, доцент кафедры «Экология и промышленная безопасность», Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова

E-mail: a.arzumanova2016@yandex.ru

Гайдукова Юлия Александровна:

кандидат химических наук, доцент кафедры «Экология и промышленная безопасность», Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова

E-mail: yu.gaydukova@npi-tu.ru

БИООРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ
(ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

УДК 581.52:628.35:661

DOI 10.58551/20728158_2023_8_18

УЧАСТИЕ МАКРОФИТА ТУРНА *LATIFOLIA* В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ (ОБЗОР)

Василишин Дмитрий Валентинович,
Добрынкина Диана Дмитриевна,
Камалова Дарья Руслановна,
Безхмельницин Никита Александрович

В материале рассматривается перспективный представитель высшей водной растительности – макрофит рогоз широколистный *Typha latifolia*. Приведена справка о локализации и морфологических особенностях в различных частях Российской Федерации и за рубежом, о его лечебных и питательных свойствах. Сделан обзор современных статей о химическом составе растения, его аккумулирующих и сорбционных свойствах. Установлена способность к аккумулярованию растворимых загрязнителей неорганической и органической природы в процессе жизнедеятельности растения. Приведены исследования и разработки технологий очистки водных и почвенных ресурсов с помощью произрастающих угодий и систем «constructed wetlands» с участием *Typha latifolia*, а также получение сорбентов из различных частей макрофита. Высокая возобновляемость *Typha latifolia* и необходимость сбора вегетативной части после процесса биофильтрации привели к изучению получения конечных продуктов переработки: текстильные волокна, нано-кристаллическая целлюлоза, армирующие агенты, панельные плиты. Приведены исследования оценки использования *Typha latifolia* в качестве биотоплива и получения биоэтанола.

Ключевые слова: *Typha latifolia*, фиторемедиация, сорбция, биотопливо, волокна.

Введение: В современном мире устоявшейся проблемой является защита окружающей среды от антропогенных загрязнителей, а также поиск альтернативных источников биологического сырья и топлива. На основе этих проблем научное сообщество исследует множество представителей растительного мира: деревья, кустарники, полевые травянистые растения, макрофиты, водоросли, микрофлору и др. Одним из объектов подобных исследований является макрофит рода *Typha latifolia*.

Typha Latifolia или рогоз широколистный - представитель высшей водной многолетней растительности, распространенный во многих флористических областях обоих полушарий, исторически, привлекал внимание человека из-за чего можно обнаружить свидетельства его применения в народной медицине и в качестве продукта питания. При более подробном исследовании были обнаружены свойства аккумуляции загрязняющих веществ водоемов и почв, в которых он произрастал, производились разработки технологий фиторемедиации с его участием и химической переработки с получением конечных продуктов в виде волокон, строительных материалов, биотоплива и др.

Вследствие распространенности *Typha latifolia*, научные исследования проводятся во многих точках мира, что говорит о оказываемом интересе к этому растению, но это несет и сопутствующие проблемы: сложность при поиске необходимой известной информации и создание повторяющихся работ.

На территории Российской Федерации тоже хорошо распространен этот макрофит, однако основной темой его изучения является использование при мониторинге загрязнения водных

ресурсов, а исследовательские материалы в области аккумулирующих свойств составляет меньшинство, как и применение в разработке очистительных систем.

Собрание общих данных и основных, в том числе, современных научных трудов о *Typha latifolia* в области решения экологических проблем и участия в химической технологии сильнее популяризирует этот перспективный макрофит и создаст отправную точку для дальнейших исследований.

Основы морфологии и фитогеографии.

Typha latifolia - высшее водное растение, состоящее из вегетативной и подземной частей. Вегетативную часть составляют стебель высотой 200-350 см с плоскими тупозаостренными листьями шириной до 2 см, на верхушке стебля располагается соцветие, подземную часть составляет корневище с придаточными корнями. Размножение происходит за счет семян соцветия или придатков вегетативной части из корневой системы. Преимущественно, *Typha latifolia* произрастает в прибрежных зонах озер, водоемов, водохранилищ, болот, образуя обширные однодоминантные зоны, либо разделяя ареал с другими доминантными видами растительности. Мощные длинные корневища могут образовывать устойчивое плато на поверхности водоема с возобновляемой вегетативной частью [5, 6].

У представителей *Typha latifolia*, произрастающих на разных участках евроазиатского, африканского и американского континентов, наблюдаются незначительные морфологические различия в строении вегетативной части. Связано это с гибридизацией *Typha latifolia* с другими родами *Typha* в результате его исторического расселения. Так в Европе и центральной России представители рода наиболее приближены к вышеописанному строению, когда при большом отдалении на юго-восток образуются гибриды, основным отличием которых является меньшая длина вегетативной части от 100 до 250 см [6].

Урожайность *Typha latifolia* сильно отличается от места к месту. Соотношение массы вегетативной части к подземной в среднем составляет 1/1, т.е. на подземную часть приходится 50-55% массы [7]. Изучение процесса роста *Typha latifolia* при плотном засеве показало, что урожайность может составлять 530 – 1132 г/м³ (5,3 – 11,32 т/га) сухой массы на открытых участках без ухода, где средняя продуктивность в период роста составляет 7,4 г/м³ в сутки. Продуктивность нескольких отдельных популяций *Typha latifolia* в одном ареале в разное время может сильно отличаться, но ее средние значения за весь вегетационный период будут сопоставимы друг другом [19].

Выращивание популяции в тепличных условиях с использованием удобрений позволяет значительно увеличить продуктивность с 7,4 г/м³ до 14,4 г/м³ что проявляется в более быстром росте надземных побегов и в отсутствии необходимости дополнительного накопления питательных веществ в корневой системе. Уменьшается соотношение массы вегетативной части к подземной [19].

Участие в питании и фармацевтике:

Typha latifolia, исторически, использовался в качестве пищевого продукта. Корневище и молодые побеги можно употреблять в сыром, жареном, печеном виде, также из корня можно изготавливать муку для выпекания. Обуславливается это высоким содержанием в корневище крахмала, около 45% в сыром виде и 22,8% в сухом виде. Питательную ценность корневой системы несут клетчатка 7,3%, жиры 0,29%, белки 2% в сыром виде, а также биоактивные вещества, содержание которых представлено в таблице 1 для сухого измельченного материала [4]. Листья и молодые побеги почти не содержат крахмала, но богаты протеином, около 16% [9].

Таблица 1.

Биоактивные вещества в сухом корневище *Typha latifolia*

БАВ	Аскорбиновая кислота	Антоцианы	Каротиноиды	Флавонолы	Катехины	Органические кислоты	Танины	Дубильные, красящие вещества	Пектиновые вещества
W, мг%.	17,6	6,0	0,6	10,5	0,2	0,16	0,8	1,7	14,7

Содержание различных биоактивных веществ не только улучшает питательные свойства корня, но и позволяет его лучше рассмотреть как объект народной медицины, обладающий противовоспалительным и заживляющим эффектами. Подобным примером служат отвары и настойки из корня и листьев рогоза широколистного [4].

Лечебными свойствами обладает и пыльца рогоза, содержащая флавоноиды (нарингенин, изорамнетин, кемпферол, кварцетин, изорамнетиин-3-О-неогесперидозид), аминокислоты и сахара (арабиноза, D-галактоза, рамноза, ксилоза, сахароза, фруктоза), придающие противовоспалительный, противоаллергенный и антисклеротический эффекты, также нормализующие микрофлору и работу кишечника [9, 27].

В естественных условиях *Typha latifolia* участвует в трофической цепи микроорганизмов, некоторых подводных насекомых и рачков. Богатые клетчаткой корни и вегетативная часть пригодны для использования в качестве кормовой добавки домашнего скота. Так, при силосовании с обработкой муравьиной кислотой 4 мл/кг образуется силос, способный к длительному хранению в течение четырех и более месяцев. Однако такой силос характеризуется низким содержанием молочной кислоты, вследствие чего его можно рассматривать как замена низкокачественного корма [21].

Аккумулярующие свойства, фиторемедиация.

Обладание аккумуляющими свойствами веществ органической или неорганической природы из водной среды характерно для многих высших водных растений. Корневая система, поглощая питательные вещества для роста растения, также поглощает попутные соединения или удерживает, проходящие в токе воды, волокна, суспензии, коллоиды, эмульсии, которые могут накапливаться в корневище, распределяться по всему растению или диффундировать обратно в окружающую среду. Дальнейший сбор такого растительного материала позволяет провести анализ на содержание химических веществ.

Исследования аккумуляции тяжелых металлов *Typha latifolia* показали хорошие результаты, рекомендуя использование этого макрофита в роли агента фиторемедиации. Опыты, проведенные в Пакистане 2021 года, по удалению тяжелых металлов из сточных вод посредством *Typha latifolia* и *hyacinth*, показали что *Typha latifolia* эффективно поглощает ионы металлов из вод с превышающими концентрациями по Fe, Zn, Cu в порядке Fe > Cu > Zn. Удаление металлов в пике за 16 дней проведения опыта составило Fe 92,01%, Cu 87,78%, Zn 75,81%, так же наблюдалось уменьшение помутнения сточных вод на 93,03% и снижение электропроводности на 82,13%. В исследовании также отмечалась толерантность *Typha latifolia* к токсичному воздействию высоких концентраций тяжелых металлов [11].

При произрастании *Typha latifolia* на территории водоемов, богатых ионами Fe, на поверхности корня образуется железный налет, который приводит к деградации развития корня, однако это незначительно снижает скорость развития и роста растения. У корней с налетом наблюдается более эффективная способность к поглощению Pb, Cu и снижение аккумуляющей способности Cd, Ni, однако транслокация осталась почти такой же: Pb, Cd, Cu, Ni удерживаются в корнях; основная часть Zn перенаправляется в побеги; при наличии налета увеличивается доля Ni, перенаправляющегося в побеги [37, 38].

Исследования, проведенные в Италии в 2017 году, выявили более широкий список тяжелых металлов, поглощаемых *Typha latifolia* и двумя другими родственными растениями *Typha domingensis* и *Typha angustifolia*. Аккумулярующая способность этих представителей крайне схожа между собой и имеет одинаковую зависимость активности поглощения таких металлов, как: Al, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn. Вследствие этого, их можно рассматривать как взаимозаменяемые виды в роли агентов фиторемедиации [18].

Typha latifolia обладает толерантностью к угнетающему воздействию не всех ионов тяжелых металлов, а ослабевает под действием повышенной концентрации ионов Pb и Hg: снижается продуктивность роста и общая длина корня, стебля, листьев на 30-40%. Вызвано это окислительными процессами, происходящими в органоидах рогоза под действием ионов Pb и Hg. Для предотвращения этого эффекта предложено добавление лимонной кислоты в среду произрастания *Typha latifolia*. Это значительно усиливает активность антиоксидантных ферментов внутри макрофита для преодоления окислительных процессов, в результате чего нормализуется

развитие органов растения, а аккумулирующая способность по отношению к Pb и Hg возрастает на 20-40% [14].

В условиях произрастания на территории водных хранилищ слабоактивных отходов, *Typha latifolia* является одним из основных аккумулирующих агентов радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr , накапливая их в себе в течение жизненного цикла и высвобождая основную часть обратно в водоем по окончании этого цикла [8].

Естественными и антропогенными загрязнителями могут служить и различные токсичные органические соединения. *Typha latifolia* активно поглощает из водной среды, используемые при очистке природного газа от сероводорода, растворенные сульфолан и диизопропаноламин. Сульфолан, после поглощения, в большей степени, транслоцируется в листья и оседает там, что исключает его выделение в окружающую среду в зимнее время года [22]. Иным органическим загрязнителем является метилпаратион – токсичный пестицид. *Typha latifolia* показал результаты эффективного удаления этого пестицида из водной среды, без ущерба для себя в широком диапазоне концентраций [13].

Вышеописанные аккумулирующие способности, угнетающее воздействие на патогенные микроорганизмы и образование корневого каркаса береговой линии водоема, что защищает ее от эрозии (Д1), выделяют *Typha latifolia* как эффективного агента фиторемедиации.

Системы фиторемедиации или «constructed wetlands» представляют собой насаждения быстровозобновляемых макрофитов у водоемов, болот, на пути потоков рек или сточных вод. Различают системы поверхностного потока, схожие с естественными болотами, где вода контактирует со стеблем, листьями и основанием растения, так и системы подповерхностного потока, где водная среда проходит через фильтрующий слой (камень, щебень, песок и др.), засаженный макрофитами, а аккумуляция производится корневой системой [10].

Первое применение системы «constructed wetlands» датируется 1904 годом в Австралии, после чего следующие попытки эксплуатации этих систем наблюдались только в начале 1950-х годов в Европе с целью удаления загрязнителей в заболоченных водоемах. Полномасштабные системы начали строиться с 1967 года в Нидерландах, позднее более 20 систем построено по всей Европе и США. В XXI веке внимание к технологии «constructed wetlands» только усилилось из-за необходимости поиска способов решений экологических проблем. Рогоз, наравне с тростником и камышом, считается одним из наиболее эффективных фиторемедиаторов в системах «constructed wetlands» [10].

Разработанная система «constructed wetlands» (далее CWs) на территории португальского кожевенного завода исследовалась на эффективность очистки сточных вод макрофитами рода *Typha latifolia* и *Phragmites australis* по отдельности. Два отдельных потока сточных вод поступали на разные двухступенчатые CWs подповерхностного типа UT (*Typha latifolia*) и UP (*Phragmites australis*). Результаты 31-го месячного исследования показали о схожем воздействии обоих макрофитов на водную среду: снижение ХПК на 79-92%, БПК на 71-88%, общего взвешенного вещества на 89-97%. Обе системы продемонстрировали устойчивость к перебоям подачи воды, гидравлическим нагрузкам, перепадам концентрации загрязняющих веществ в подаваемой сточной воде, сохраняя способность к активному размножению и росту [20].

В случае использования систем CWs с одним видом макрофита возникает проблема селективности аккумулирующей способности к определенным загрязнителям, что нивелируется эксплуатацией комбинированных систем из нескольких родов высшей водной растительности. Комбинированные системы CWs из насаждений *Typha latifolia* и *Phragmites australis* значительно эффективнее удаляют тяжелые металлы, такие как Cu, Cd, Cr, Ni, Fe, Pb, Zn, чем эти растения по отдельности [29]. Подобная система поверхностного типа построена в Беларуси для доочистки возвратных вод сельскохозяйственных полей орошения свиного комплекса «Северный» (Д1).

При необходимости повышенной селективности аккумуляции Fe, Cu, Zn предлагается использование систем с участием только *Typha latifolia*. При этом поглощательная способность Fe возрастает при наличии в водной среде Cu из-за образования ферментов, отвечающих за аккумуляцию обоих металлов [30].

Иного рода применение систем CWs с участием *Typha latifolia* возможно с целью удаления токсичных органических соединений с дальнейшим сбором биомассы и ее нейтрализацией. Так в 2020-2021 годах исследование по удалению из водной среды токсичных перфторалкиловых

кислот и соединений фторалкилэфира показало высокую эффективность аккумуляции *Typha latifolia*. Для предотвращения возвращения токсичных веществ в водную среду биомасса собирается и подвергается гидротермальному сжиганию при 300 °С. Разложение соединений фторалкилэфира и перфторалкиловых кислот происходит лучше внутри биомассы рогаза (до 100%), чем в чистой воде. Связано это с содержанием различных металлов внутри макрофита. В случае недостаточной степени разложения возможно добавление щелочей, катализирующих процесс [39, 40].

Предложено применение биоинженерных сооружений с участием *Typha latifolia* для очистки водно-болотных угодий и почв во время перерыва перед высаживанием сельскохозяйственных культур. В подобных условиях требуется более высокая скорость очистки окружающей среды посредством использования удобрений. В качестве удобрения предложено использование летучей золы, которая является отходом сжигания топлива. Внесение 25% летучей золы от общей массы почвы показало наибольшее увеличение доступности питательных веществ для *Typha latifolia*, что приводит к ускорению роста и увеличению аккумулирующей способности [34].

Одной из экологических проблем на территории РФ является газообразование и возгорание высушенных торфяников, но даже при повторном увлажнении таких болот все равно происходит выделение парниковых газов. Сами торфяные болота являются источниками пресной воды и удобрений, которые сложны в выработке, вследствие чего изучаются методы использования таких участков. В Европе активно применяется повторное увлажнение торфяных болот с целью дальнейшего палюдоводства посредством выращивания на них высшей водной растительности, включая *Typha latifolia*. Исследования 2018 года показали, что произрастание *Typha latifolia* на участках влажных торфяных болот происходит активно, удаляя из среды азот (N), фосфор (P) и преобразуя углерод (C). Эти процессы предотвращают образование парниковых газов CH_4 и N_2O из торфяников и увеличивают продуктивность произрастания *Typha latifolia*, графическая схема представлена на рис. 1 [36].

В Нидерландах активно используются системы коммерческого производства представителей рода *Typha* на торфяных болотах с дальнейшим сбором биомассы и ее переработкой в конечный продукт [28]. Подобный подход решает ряд проблем: использование альтернативных источников растительного сырья, освоение новых типов территорий в сельском хозяйстве, предотвращение возгорания высушенных торфяников, предотвращение образования парниковых газов из торфяных болот, сохранение источников пресной воды.

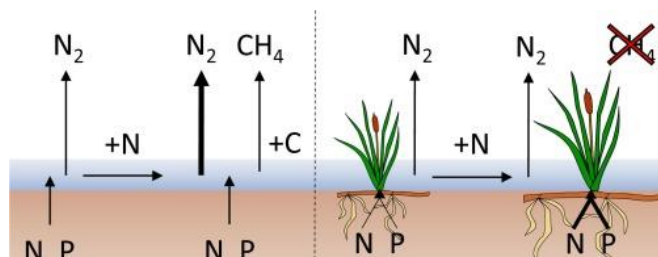


Рисунок 1. Влияние *Typha latifolia* на образование парниковых газов из торфяных болот

Возможно использование высшей водной растительности и в условиях аппаратных очистительных систем. В 2018 году предложена технология гидропонной очистительной системы сточных вод пивоварни с помощью *Typha latifolia*. Сконструированные гидропонные биореакторы с *Typha latifolia* удерживали сточные воды в течение пяти дней. Показатели удаления соединений азота варьировались между 42 и 80%, а для фосфатов между 51 и 70%, что выделяет подобную технологию как экологически чистую и эффективную для удаления питательных веществ из сточных вод [26].

Части *Typha latifolia* в роли сорбента

Помимо участия *Typha latifolia* в системах фиторемедиации в процессе жизненного цикла, его сорбционные свойства оказались полезными и после сбора биомассы.

Мелкодисперсный порошок из корня *Typha latifolia* выступает в роли адсорбента ионов Zn (II) , Cu (II) , Cd (II) с сорбционной емкостью 28,8 мг/г, 37,35 мг/г и 26,35 мг/г соответственно в

слабокислой среде при 25 °С, среднее время достижения сорбционного равновесия составляет 60 минут [15, 23]. Полученный активированный уголь из такого материала с помощью фосфорной кислотой обладает схожей сорбционной ёмкостью при аналогичных условиях: 34,48 мг/г для Cu (II) и 28,57 для Zn (II), однако время достижения равновесия сокращается до 10 минут [35].

Вегетативная часть *Typha latifolia* также обладает сорбирующей способностью. Такой адсорбент способен удалять красители текстильной промышленности, такие как метиленовый синий (МВ) и метиленовый оранжевый (МО). Наибольшая сорбционная емкость наблюдается при комнатной температуре, pH = 5 после предварительной экстракции, сушки и измельчении до 250 мкм, и составляет 54,73 мг/г для МВ и 50,34 для МО [24, 25].

Имеется ряд исследований, показывающих эффективность сорбции нефти и нефтепродуктов частями *Typha latifolia*. Обработанная 4% КОН, промытая и высушенная вегетативная часть, при погружении в нефть, насыщается ею в течение 5-и минут, после чего происходит заполнение свободного пространства между волокнами. Сорбционная емкость составляет для нефти 3,108 г/г, бензина 2,47 г/г, дизельного топлива 3,12 г/г, дизельного масла 3,24 г/г. Сопутствующим положительным свойством для сорбции нефти является низкий коэффициент водопоглощения. Вода не занимает свободное пространство между волокнами, сам растительный материал удерживается на поверхности воды и находится в контакте с нефтью [3].

Наибольший интерес в изучении сорбции нефти и нефтепродуктов вызывают волоски околоцветника початков рогоза (ВОПР). Обработка ВОПР гексаном вызывает частичное разрушение волосков с образованием новых пор и трещин, что увеличивает удельную емкость: до обработки гексаном 9 м²/г, после обработки 26 м²/г. В результате такой модификации сорбционная емкость ВОПР достигает 21,77 г/г для нефти (для не модифицированного материала это значение не превышает 6-7 г/г (ИЗ)), 28,72 г/г, дизельного топлива, дизельного масла 35,84 г/г, бензина 21,19 г/г, толуола 9,41 г/г. Для сравнения, сорбент на основе торфа имеет сорбционную емкость нефти 4 г/г, а шелуха гречихи до 6 г/г [1].

Эти исследования подтверждают биосорбционный потенциал сорбентов на основе *Typha latifolia* для удаления антропогенных загрязнителей. Такие сорбенты отличаются экологической чистотой и широкой сырьевой базой.

Переработка биомассы *Typha latifolia*

Использование макрофита рода *Typha latifolia* в системах фиторемедиации водно-болотных угодий, водоемов, рек и сточных вод, выращивание при полюдоводстве, в купе с высокой скоростью возобновляемости, требует широких возможностей для переработки образующейся биомассы по окончании жизненного цикла растения или при преждевременном сборе.

Помимо вышеописанных способов применения образующейся биомассы в качестве пищи, кормовых добавок, лекарственных средств и сорбентов, в последнее десятилетие ведутся разработки технологий получения иных конечных продуктов с надбавочной товарной ценой.

Прессованием измельченного материала *Typha latifolia* с пшеничной соломой и 3%-ной смолой метиленидифенилдиизоцианата, получают композитные панели (ДСП) низкой плотности 0,48 г/см³, обладающие средними механическими свойствами, делающий этот материал пригодным для использования наравне с аналогами [16]. Также возможно применение макрофита для создания композитного материала полиэтилена высокой плотности с добавлением 15% от массы *Typha latifolia*. Такое соотношение компонентов делает композит гладким, без образования границ раздела материалов, улучшает механические свойства и термостойкость [17].

При обработке вегетативной части *Typha latifolia* водно-щелочным раствором возможно получение волокон, близких по свойствам к хлопковым волокнам, с выходом 30-50%, пригодных для применения в текстильной промышленности [31]. Проведение предварительной экстракции измельченного материала вегетативной части рогоза, обработки в щелочи с последующее отбеливанием позволяет получить нано-кристаллическую целлюлозу химического состава: целлюлоза 60,9%, гемицеллюлоза 7,0%, лигнин 5,7%. Такой материал может использоваться в качестве армирующего агента в геополимерном цементе [32].

Как и иные представители растительного мира, *Typha latifolia* рассматривается в качестве альтернативного источника энергии. При анализе пиролиза был выявлен элементный состав,

незначительно варьирующийся в зависимости от места произрастания: С 44.0%, Н 6.09%, N 2.45%, S 0.34%, O 32.34%. Низкое содержание N и S указывает на меньшее количество выделяемых токсичных газов азота и серы. Содержание в продуктах пиролиза летучих веществ 71%, щелочи 8,8%, осажденного углерода 19,5%. Конечные продукты пиролиза получают при 485-660 К, $E_{\text{акт}}$ 182-184 кДж/моль, ΔG 171-175 кДж/моль. Эти термодинамические параметры указывают, что *Typha latifolia* является перспективным сырьем биоэнергетики [12].

На основе вышеописанных параметров является естественным рассмотрение этого макрофита в роли источника биотоплива. Практическое использование в печах биомассы *Typha latifolia* показало положительные результаты (K1). Получение биоэтанола ферментацией сахара в составе *Typha latifolia* также возможно с получением до 45,21 мг/мл редуцирующего сахара, что делает его потенциальным субстратом для производства биоэтанола [33].

Таким образом, *Typha latifolia*, обладая рядом полезных свойств, включающих аккумулирующую способность растворенных и взвешенных частиц, является перспективным агентом очистительных систем окружающей среды как в процессе своей жизнедеятельности в качестве биофильтра, так и в виде конечного сорбционно-способного изделия. Современные исследования показывают возможность различных способов модификации аккумулирующих свойств *Typha latifolia*, улучшающих как его селективность, так и общую фильтрующую способность. Развивающееся направление использование этого макрофита в системах фиторемедиации и полюдоводстве, а также высокая возобновляемость, стимулирует поиск все большего количества методов и технологий переработки биомассы, что представляет его в качестве альтернативного источника сырья и энергии.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Горовых О. Г. и др. МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВОЛОСКОВ ОКОЛОЦВЕТНИКА ПОЧАТКОВ РОГОЗА ШИРОКОЛИСТНОГО (*TYPHA LATIFOLIA*) //Химия растительного сырья. – 2022. – №. 2. – С. 333-341.
2. Жуматова Ж., Казьяхметова Д. Исследование физико-химических и сорбционных характеристик сорбентов, полученных на основе растительного сырья (рогоза широколистного *Typha latifolia*) //Вестник Евразийского национального университета имени ЛН Гумилева. Серия: Химия. География. Экология. – 2019. – Т. 128. – №. 3. – С. 27-32.
3. Захаров В. Л., Кудашкина Т. А., Жихорева В. И. Содержание биологически активных веществ в корнях лекарственных травянистых растений //Агропромышленные технологии Центральной России. – 2018. – №. 3. – С. 8-15.
4. Капитонова О. А., Платунова Г. Р., Капитонов В. И. Рогозы Вятско-Камского края. – 2012.
5. Краснова А. Н. К систематике рогоза широколистного (*Typha latifolia* L.) на территории СССР //Фауна и биология пресноводных организмов. Л.: Наука. – 1987. – С. 43-59.
6. Крутько С. М., Лопух А. П. Роль высших водных растений в экологии //Мелиорация. – 2005. – №. 1. – С. 108-111.
7. Меньших Т. Б., Никитина Л. В. Цезий-137 и стронций-90 в водной растительности водоема В-3 ТКВ //Вопросы радиационной безопасности. – 2007. – №. 2. – С. 59-65.
8. Никифоров А. И., Эверскова Е. А. ПИЩЕВЫЕ И ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СВОЙСТВА РОГОЗА КАК ОБЪЕКТА ФИТОИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ //Научные труды Чебоксарского филиала Главного ботанического сада им. НВ Цицина РАН. – 2018. – №. 10. – С. 108-112.
9. Сивкова Е. Е., Семенов С. Ю. Использование технологии «Constructed wetlands» для очистки сточных вод малых населенных пунктов и предприятий //Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2010. – №. 4 (12). – С. 123-130.
10. Abbas N. et al. Phytoremediation potential of *Typha latifolia* and water hyacinth for removal of heavy metals from industrial wastewater. *Chemistry International*. – 2021. – Т. 7. – №. 2. – С. 103-111.
11. Ahmad M. S. et al. Pyrolysis, kinetics analysis, thermodynamics parameters and reaction mechanism of *Typha latifolia* to evaluate its bioenergy potential //Bioresource technology. – 2017. – Т. 245. – С. 491-501.

12. Amaya-Chávez A. et al. Methyl parathion toxicity to and removal efficiency by *Typha latifolia* in water and artificial sediments //Chemosphere. – 2006. – Т. 63. – №. 7. – С. 1124-1129.
13. Amir W. et al. Accumulation potential and tolerance response of *Typha latifolia* L. under citric acid assisted phytoextraction of lead and mercury //Chemosphere. – 2020. – Т. 257. – С. 127247.
14. Amri A. E. L. et al. Elaboration, characterization and performance evaluation of a new environmentally friendly adsorbent material based on the reed filter (*Typha Latifolia*): kinetic and thermodynamic studies and application in the adsorption of Cd (II) ion //Chemical Data Collections. – 2022. – Т. 39. – С. 100849.
15. Bajwa D. S. et al. Evaluation of cattail (*Typha* spp.) for manufacturing composite panels //Industrial Crops and Products. – 2015. – Т. 75. – С. 195-199.
16. Balaed K. et al. Characterization and properties of low-linear-density polyethylene/*Typha latifolia* composites //International Journal of Polymer Analysis and Characterization. – 2016. – Т. 21. – №. 7. – С. 590-598.
17. Bonanno G., Cirelli G. L. Comparative analysis of element concentrations and translocation in three wetland congener plants: *Typha domingensis*, *Typha latifolia* and *Typha angustifolia* //Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2017. – Т. 143. – С. 92-101.
18. Boyd C. E. Further studies on productivity, nutrient and pigment relationships in *Typha latifolia* populations //Bulletin of the Torrey Botanical Club. – 1971. – С. 144-150.
19. Calheiros C. S. C., Rangel A. O. S. S., Castro P. M. L. Treatment of industrial wastewater with two-stage constructed wetlands planted with *Typha latifolia* and *Phragmites australis* //Bioresource technology. – 2009. – Т. 100. – №. 13. – С. 3205-3213.
20. de Evan T. et al. Ensiling *Typha* (*Typha latifolia*) Forage with Different Additives for Ruminant Feeding: In Vitro Studies //Applied Sciences. – 2023. – Т. 13. – №. 11. – С. 6546.
21. Doucette W. J. et al. Uptake of sulfolane and diisopropanolamine (DIPA) by cattails (*Typha latifolia*) //Microchemical Journal. – 2005. – Т. 81. – №. 1. – С. 41-49.
22. Ebrahimzadeh Rajaei G. et al. Adsorption of Cu (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions onto fine powder of *Typha latifolia* L. root: kinetics and isotherm studies //Research on Chemical Intermediates. – 2013. – Т. 39. – С. 3579-3594.
23. El A. A. et al. Adsorption of a cationic dye (Methylene bleu) by *Typha latifolia*: equilibrium, kinetic, thermodynamic and DFT calculations. Chem Data Collect 38: 100834. – 2022.
24. El Amri A. et al. Investigation of *Typha Latifolia* (TL) as potential biosorbent for removal of the methyl orange anionic dye in the aqueous solution. Kinetic and DFT approaches //Journal of Molecular Structure. – 2023. – Т. 1272. – С. 134098.
25. Gebeyehu A. et al. Suitability of nutrients removal from brewery wastewater using a hydroponic technology with *Typha latifolia* //BMC biotechnology. – 2018. – Т. 18. – С. 1-13.
26. Gescher K., Deters A. M. *Typha latifolia* L. fruit polysaccharides induce the differentiation and stimulate the proliferation of human keratinocytes in vitro //Journal of Ethnopharmacology. – 2011. – Т. 137. – №. 1. – С. 352-358.
27. Geurts J. J. M., Fritz C. Paludiculture pilots and experiments with focus on cattail and reed in the Netherlands-Technical report-CINDERELLA project FACCE-JPI ERA-NET Plus on Climate Smart Agriculture. – 2018.
28. Kumari M., Tripathi B. D. Efficiency of *Phragmites australis* and *Typha latifolia* for heavy metal removal from wastewater //Ecotoxicology and environmental safety. – 2015. – Т. 112. – С. 80-86.
29. Meitei M. D., Prasad M. N. V. Potential of *Typha latifolia* L. for phytofiltration of iron-contaminated waters in laboratory-scale constructed microcosm conditions //Applied Water Science. – 2021. – Т. 11. – С. 1-10.
30. Rahman M., Cicek N., Chakma K. The optimum parameters for fibre yield (%) and characterization of *Typha latifolia* L. fibres for textile applications //Fibers and Polymers. – 2021. – Т. 22. – №. 6. – С. 1543-1555.
31. Rahmawati C. et al. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from *Typha* sp. as a reinforcing agent //Journal of Natural Fibers. – 2022. – Т. 19. – №. 13. – С. 6182-6195.

32. Ramaiah S. K. et al. Optimization of oxalic acid pre-treatment and enzymatic saccharification in *Typha latifolia* for production of reducing sugar //Journal of Genetic Engineering and Biotechnology. – 2020. – Т. 18. – С. 1-9.
33. Sarkar S. R. et al. A conjugative study of *Typha latifolia* for expunge of phyto-available heavy metals in fly ash ameliorated soil //Geoderma. – 2017. – Т. 305. – С. 354-362.
34. Song J. et al. Adsorption of copper and zinc on activated carbon prepared from *Typha latifolia* L //CLEAN–Soil, Air, Water. – 2015. – Т. 43. – №. 1. – С. 79-85.
35. Vroom R. J. E. et al. *Typha latifolia* paludiculture effectively improves water quality and reduces greenhouse gas emissions in rewetted peatlands //Ecological engineering. – 2018. – Т. 124. – С. 88-98.
36. Ye Z. et al. Zinc, lead and cadmium accumulation and tolerance in *Typha latifolia* as affected by iron plaque on the root surface //Aquatic botany. – 1998. – Т. 61. – №. 1. – С. 55-67.
37. Ye Z. H. et al. Copper and nickel uptake, accumulation and tolerance in *Typha latifolia* with and without iron plaque on the root surface //New Phytologist. – 1997. – Т. 136. – №. 3. – С. 481-488.
38. Zhang W. et al. Destruction of perfluoroalkyl acids accumulated in *Typha latifolia* through hydrothermal liquefaction //ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2020. – Т. 8. – №. 25. – С. 9257-9262.
39. Zhang W., Cao H., Liang Y. Degradation by hydrothermal liquefaction of fluoroalkylether compounds accumulated in cattails (*Typha latifolia*) //Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – Т. 9. – №. 4. – С. 105363.

PARTICIPATION OF THE MACROPHYTE *TYPHA LATIFOLIA* IN CHEMICAL TECHNOLOGY AND SOLVING ENVIRONMENTAL PROBLEMS (REVIEW)

Vasilishin D.V., Dobrynina D.D., Kamalova D.R., Bezkhmilnitsin N.A.

The material considers of the highest aquatic vegetation – macrophyte cattail broadleaf *Typha latifolia*. Information is provided on localization and morphological features in Russian Federation and abroad, on its medicinal and nutritional properties. A review of modern articles on the chemical composition, accumulating and sorption properties is presented. The ability to accumulate soluble pollutants in the process of plant life has been established. The research and development of technologies for the purification of water and soil resources using growing lands and "constructed wetlands" systems with the participation of *Typha latifolia*, as well as the production of sorbents from various parts of the macrophyte are presented. The high renewability of *Typha latifolia* and the need to collect the vegetative part after the biofiltration process led to the study of obtaining the products of recycling: textile fibers, nano-crystalline cellulose, reinforcing agents, panel plates and biofuel.

Keywords: *Typha latifolia*, phytoremediation, sorption, biofuels, fibers.

Сведения об авторах:

Василишин Дмитрий Валентинович

Инженер кафедры химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

e-mail: rickveller@gmail.com

Добрынкина Диана Дмитриевна:

Студент кафедры химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

e-mail: diana.dobrynina@yandex.ru

Камалова Дарья Руслановна:

Студент кафедры химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

e-mail: kamalovadaria@mail.ru

Безхмельницин Никита Александрович:

Студент кафедры химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

e-mail: nikita.bezhmiln@mail.ru

УДК 628.194

DOI 10.58551/20728158_2023_8_28

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СТОЧНОЙ ШЛАМОВОЙ ВОДЫ ВОДОПОДГОТОВИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ТЭС ДЛЯ ПОВТОРНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

*Власова Алена Юрьевна,
Галлямов Роман Равилевич,
Шарифуллина Альбина Юрьевна*

В данной статье рассмотрена проблема большого количества сбрасываемых сточных вод после водоподготовительной установки ТЭС. Основная сложность заключается в хранении шламовых вод после осветлительной части предварительной подготовки. Данные воды, как правило сбрасываются на шламоотвал и хранятся в течение длительного времени, в результате чего происходит масштабное увеличение их объемов, что значительно осложняется территориальными показателями. Возможность повторного использования сточных шламовых вод определяется их количественных и качественным составом. В данной работе проанализированы шламовые воды с применением ИК-спектрофотометра, приведены спектральные зависимости. На основании результатов расшифровки спектров предложены методы повторного использования сточных вод. Выбраны наиболее оптимальные решения с минимальными вложениями с учетом технологических особенностей оборудования ТЭС.

Ключевые слова: *водоподготовительная установка, шламовая вода, ИК-спектрофотометрия, ТЭС, повторное использование сточных вод.*

Энергетическая сфера оказывает негативное воздействие на окружающую среду за счет большого количества как газовых выбросов, так и сбросов сточных вод. Сточные воды образуются в результате очистки природной воды до заданных параметров производства. Можно выделить несколько категорий сточных вод: кислые, щелочные, жесткие высокоминерализованные и шламовые воды. Шламовые воды не сбрасываются на очистные сооружения и не используются повторно, а концентрируются и вывозятся на шламоотвал. Шламовая вода представляет собой мутную водную суспензию от желтого до темно-коричневого цвета, образующуюся в результате предварительной очистки природной воды. Предварительная очистка позволяет очистить воду от взвешенных веществ и снизить нагрузку на обессоливающий блок. Часто процесс предварительной очистки комбинируется с известкованием или содированием для снижения показателя жесткости воды, в результате химической реакции образуется твердый труднорастворимый осадок. Вывод шлама производится с помощью продувки и направляется на шламоотвалы, объем которых рассчитан на 5-10 лет. Шлам попадая на шламоотвалы оседает и уплотняется, а вода перенаправляется в осветлители. Сброс данных отходов в водоемы строго запрещен [1, 2]. На большинстве предприятий заполнение шламоотвалов уже достигло критического значения. Поэтому на некоторых предприятиях установлен фильтр-пресс, который позволяет получить шлам во влажном состоянии и дальнейшей просушкой до твердого состояния. Данные мероприятия значительно экономят объем хранилища отхода, но не решает проблему сточных вод.

На сегодняшний день не существует ни одного действующего способа утилизации сточных шламовых вод, который отвечал бы экономическим требованиям и был эффективен. Для того

чтобы разобраться в вопросах хранения или в возможности утилизации отхода необходимы дополнительные исследования и анализы.

Состав шламовой воды напрямую зависит от качественного и количественного состава природной воды, которую использует станция. Условно состав шламовых вод различен на каждом предприятии, но, если процесс предварительной очистки организован с применением одинакового технологического оборудования и одинаковых химических реагентов, то состав шламовых вод одинаковый. Аналитическая часть работы по определению компонентного состава шламовой воды была проведена на пробе Казанской ТЭЦ-3. На станции технология предварительной очистки организована с применением осветлителя и механического фильтра. В осветлитель дозируется известковое молоко для снижения общей жесткости и коагулянт на основе алюминия.

Для анализа компонентного состава был выбран метод исследования с применением ИК-спектрофотометра. Для выполнения исследования были проделаны основные этапы анализа: подготовка образцов для исследования; снятие ИК-спектров; интерпретация результатов (соотношение полос по функциональным группам, связям, фрагментам структур).

Подготовка образцов согласно методике заключалась в формовке образца с применением чистого бромида калия и гидравлического пресса. Использование бромида калия обусловлено его пластичностью при высоких давлениях и инертностью в видимой зоне спектра, он не имеет посторонних полос поглощения и идеально подходит как вещество матрица. KBr предварительно необходимо просушить и измельчить в агатовой ступке. (рисунок 1). Размер частиц должен быть не более 1 мкм, так как крупные частицы видоизменяют спектр и приводят к отклонению угла наклона базовой линии и на спектре появляются «шумы», которые делают невозможным интерпретацию.



Источник: составлено автором

Рисунок 1. Подготовка образца для анализа

Исследуемое вещество смешивали с подготовленной навеской бромида калия, загружали в пресс-форму и с помощью гидравлического ручного пресса формировали таблетку под давлением 10 т. (рисунок 2)



Источник: составлено автором

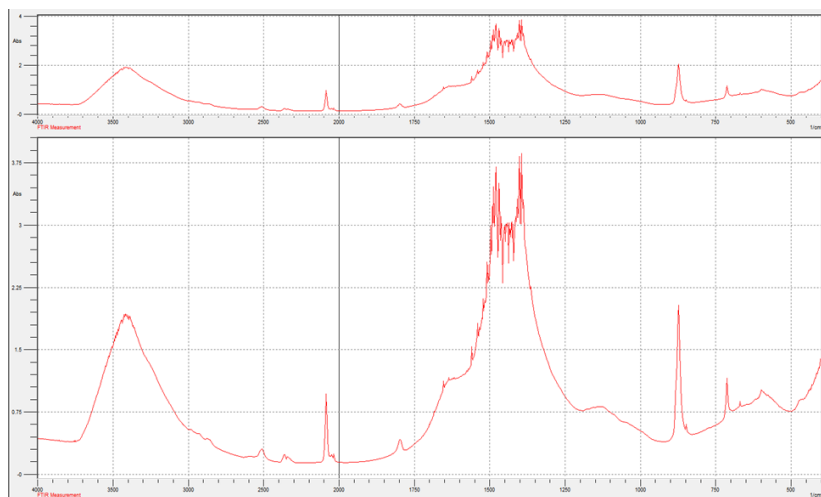
Рисунок 2. Гидравлический ручной пресс для формовки образца.

Далее полученную таблетку анализировали на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1S компании Shimadzu. Высокая чувствительность спектрометра соотношение сигнал/шум 30000:1 позволяет определять компоненты на предельно низком уровне.

Интерпретация полученных спектров может быть осуществлена с помощью автоматического подбора наиболее близких вариантов по библиотечной базе данных прибора с помощью функции наложения, либо с помощью масштабного выделения наиболее значимых пиков.

На Казанской ТЭЦ-3 была взята проба шламовой воды. Перед исследованием пробу профильтровали через фильтр белая лента и просушили при температуре 105 °С в течении 2 часов, остудили до комнатной температуры. Анализ пробы осуществлялся согласно описанной выше методике двукратно, для исключения ошибки в пределах доверительного интервала.

На рисунке 3 приведен спектр исследуемого шлама.



Источник: составлено автором

Рисунок 3. ИК-спектр шлама водоподготовительной установки Казанской ТЭЦ-3

Интерпретация позволила выделить следующие наиболее значимые пики:

- пик в диапазоне от 730 до 680 1/см, наибольшее значение заметно на длине волны при значении 710 1/см, данный диапазон поглощения связан с наличием амино-групп, наличие пиков в данном диапазоне свидетельствует о неароматической структуре исследуемого образца [3];
- пик в диапазоне от 1000 до 840 1/см, наибольшее значение заметно на длине волны при значении 975 1/см свидетельствует о наличии минерально-органических соединений [4];
- пик в диапазоне от 1550 до 1350 1/см, наибольшее значение заметно на длинах волн при значениях 1510 и 1400 1/см. Для карбонатов наиболее характерными полосами поглощения являются полосы, соответствующие валентным колебаниям аниона CO_3^{2-} в области 1550-1400 1/см. [4] Чем больше концентрация карбонат ионов, тем больше колебания спектра;
- небольшие пики на длинах волн при значениях 2310 и 1900, 1720 1/см говорят о наличии связанного карбонатного иона с другими группами или с ионами металла (железо), также характеризует наличие минерально-органических соединений;
- пик в диапазоне от 3550 до 3200 1/см, наибольшее значение заметно на длине волны при значении 3410 1/см, свидетельствует о наличии гидроксильных групп в образце или влаги. Учитывая, что в процессе предварительной очистки используют коагулянт, который образует труднорастворимые гидроксида металла, поэтому и в составе шлама присутствуют гидроксильные группы.

Таким образом получаем, что шлам состоит из карбонат-ионов различной структуры. Часть карбонат-ионов находится в связанном состоянии с ионами металла (железа), поэтому цвет шлама варьируется в диапазоне от светло желтого до темно-коричневого цвета. Также в состав шлама входят гидроксильные группы труднорастворимые, которые образовались в результате гидролиза коагулянта, используемого при предварительной очистке воды.

Учитывая, что основу шлама составляет карбонат кальция, то дальнейшее его использование будет основываться на основе основных характеристик данного соединения. Проведенные исследования доказали возможность его использования в качестве адсорбционного материала для очистки дымовых газов. [5-8, 12] Но для промышленного использования необходимо изготовление адсорбента, который бы отвечал всем требованиям прочности.

Также использование шлама в энергетике возможно в качестве присадки для улучшения реологических свойств топочного мазута. [9]. Но на сегодняшний день есть неоднозначный опыт внедрения данной технологии. При использовании шлама в качестве присадки мало ощутим экономический эффект, а также сомнительные показатели по улучшению параметров горения.

В строительной сфере можно добавлять сухой шлам как компонент к сырьевой смеси для производства бетона, цемента, растворов. [10, 11]

Несмотря на возможность использования шлама в различных отраслях промышленности, особенно в качестве добавок, не решает проблему его утилизации, так как процент его использования минимален. Наиболее значимым решением будет организация порционного слива сточных вод ТЭС с учетом химических особенностей каждого стока. Помимо шламовой воды на ТЭС на установке очистки образуются кислые и щелочные стоки. При порционном смешивании кислых и шламовых стоков будет проходить реакция нейтрализации, где в качестве отхода образуется твердый осадок гипс и нейтральная вода с нормируемым содержанием сульфатов, которую можно сбросить на очистные сооружения без штрафных санкций. Гипс как твердый отход более востребован в строительной сфере и находит свое применение в различных гипсовых смесях.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Патент № 2137722, 1999. Способ термохимического обессоливания природных и сточных вод. Рос. Федерация № 981135575/12; Заявл. 13.07.98; Опубл. 20.09.99, Бюл. №26
2. 2.. Шищенко В.В., Резников Ю.Н. Некоторые закономерности кристаллизации сульфата кальция при обессоливании минерализованных вод // Химия и технология воды 1984. - т.6. - №4. - С.309-312.
3. В. Ф. Травень, Органическая химия // Учебное пособие для вузов: в 3 т. Т. II, М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. С. 550.
4. Шестак В.И., Воробьев А.Д., Чередниченко Д.В. и др., Ингибирование процесса кристаллизации карбонатов кальция и магния полиакрилатом натрия // Известия Национальной академии наук Беларуси, Серия химических наук. 2019. Т. 55, №3. С. 377–384.
5. Николаева Л.А., Хуснутдинов А.Н., Адсорбционная очистка газовых выбросов от сероводорода гранулированным карбонатным шламом // УНИВЕРСИТЕТ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО. №3(73). 2019. С. 37-47.
6. Николаева, Л. А. Исследование процесса адсорбции оксидов азота из дымовых газов котельной // Теплоэнергетика. –2018, № 8, С. 96 – 100. doi: 10.1134/S0040363618080040.
7. МУК 4.1.1062–01 Хромато-масс-спектрометрическое определение труднолетучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления: методические указания. – Введ. 2001-10-01. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора, 2001, С. 10.
8. Карнаухов, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск : Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999, С.470.
9. Королев В.И., Зверева Э.Р. Российский опыт применения отходов химводоподготовки входящей деятельности: перспективы использования при обработке осадков сточных вод // Проблемы энергетики, 2022, том 24, №6, С. 47-62.
10. Медяник Ю.В. Свойства штукатурных растворов с добавкой-наполнителем из шламовых отходов теплоэлектростанций // Известия КазГАСУ. 2016 №4 (38). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/svoystva-shtukaturnyh-rastvorov-s-dobavkoy-napolnitelem-iz-shlamovyh-othodov-teploelektrostantsiy>.
11. Шакиров А.А., Зарипова Р.С. Применение мембранных технологий в очистке воды / Siberian Journal of Life Sciences and Agriculture. 2019. Т. 11. № 3-2. С.76-79.

12. Кашаев Р.С., Козелков О.В., Кубанго Б.Э. Проточные протонные магнитнорезонансные анализаторы для контроля скважинной жидкости по ГОСТ 258 Р 8.615-2005 ГСИ/ Р.С.// Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2017. Т. 19. №1-2. С. 137-151.

INVESTIGATION OF THE COMPONENT COMPOSITION OF WASTE SLUDGE WATER OF THE TPP WATER TREATMENT PLANT FOR REUSE

Vlasova A.Yu., Galyamov Rom.R., Sharifullina A.Yu.

In this article, the problem of a large amount of discharged wastewater after a water treatment plant of a thermal power plant is considered. The main difficulty lies in the storage of sludge waters after the clarification part of the preliminary preparation. These waters, as a rule, are discharged to the sludge dump and stored for a long time, as a result of which there is a large-scale increase in their volumes, which is significantly complicated by territorial indicators. The possibility of reuse of sewage sludge is determined by their quantitative and qualitative composition. In this paper, sludge waters are analyzed using an IR spectrophotometer, spectral dependences are given. Based on the results of the decoding of the spectra, methods for the reuse of wastewater are proposed. The most optimal solutions with minimal investments have been selected, taking into account the technological features of the TPP equipment.

Keywords: *water treatment plant, sludge water, IR spectrophotometry, thermal power plant, waste water reuse.*

Сведения об авторах:

Власова Алена Юрьевна:

*кандидат технических наук, доцент кафедры «Атомные и тепловые электрические станции, ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»
e-mail: vlasovaay@mail.ru*

Галлямов Роман Равилевич:

*старший преподаватель,
Казанский национальный исследовательский технологический университет*

Шарифуллина Альбина Юрьевна:

*старший преподаватель,
Казанский национальный исследовательский технологический университет*

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В КУЛЬТИВИРУЕМОМ И ДИКОРАСТУЩЕМ СЫРЬЕ РОДА SCUTELLARIA, КАК ПОКАЗАТЕЛЯ БЕЗОПАСНОСТИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

*Уранова Валерия Валерьевна,
Близняк Ольга Владимировна,
Ломтева Наталья Аркадьевна,*

Растительное сырье и лекарственные формы, которые были получены на его основе, имеющие несоответствие требованиям Государственной фармакопеи, являются источниками поступления различных токсикантов в организм человека. Одними из таких токсинов являются тяжелые металлы и мышьяк. Поэтому в настоящей работе была проведена сравнительная оценка содержания тяжелых металлов в культивируемом и дикорастущем сырье рода Scutellaria, как показателя безопасности растительного материала и возможности его дальнейшего использования в качестве лекарственной формы с целью определения фармакологических эффектов. Результаты проведенного исследования показали, что культивируемое сырье рода Scutellaria более пригодно для изучения его фармакологического действия, поскольку накопление в нем тяжелых металлов в отличие от дикорастущего имеет более низкое их содержание и соответствует всем требованиям ОФС.1.5.3.0009.1.

Ключевые слова: тяжелые металлы, мышьяк, токсин, растительное сырье, Scutellaria.

Современный фармацевтический рынок обладает большим разнообразием органической продукции, получаемой из лекарственного растительного сырья. Установлено, что множество лекарственных препаратов, биологически активных добавок к пище, масел, диетического и спортивного питания содержат в своём составе органические элементы [1-2]. Использование натуральных компонентов позволяет избежать различных побочных эффектов, возникающих при употреблении синтетических лекарственных субстанций, учитывая чистоту заготавливаемого сырья и соблюдение правил его культивирования. Отметим, что в обработанном виде растительное сырьё крайне редко вызывает нарушения со стороны физиологических сил организма и его иммунной системы. Но в комбинации с другим растительным сырьём, встречающимся в фитосборах и травяных чаях, принимаемых параллельно с лекарственными препаратами возможно возникновение различных фармакологических эффектов, влияние которых снижает действие основного препарата и приводит к неэффективности терапии [3-5].

Зафиксировано, что одновременный приём нескольких фармакологических групп препаратов и растительного сырья приводит не только к появлению нежелательных эффектов и возникновению индивидуальной непереносимости, но и к аккумуляции тяжелых металлов и других сторонних веществ, попавших в сырьё в результате неправильного произрастания, заготовки и сушки. Определено, что накопление данных веществ в организме человека приводит к снижению иммунитета, обострению хронических заболеваний и развитию новых патологий. Именно поэтому контроль за содержанием посторонних примесей, тяжелых металлов, радионуклидов, пестицидов и минеральных веществ является основным при проверке сырья на безопасность [6-8].

Определяющим фактором в исследованиях растительных компонентов на содержание побочных продуктов, а в частности, тяжелых металлов является качество почвы, на которой произрастает растение. Культивируемое сырьё, параметры произрастания которого могут регулироваться в зависимости от климатических условий и освещения, содержит меньшее количество нежелательных примесей и металлов. Дикорастущее сырьё чаще подвержено загрязнению из-за отсутствия контроля за произрастанием, но используется чаще, чем официально зарегистрированное сырьё, из-за широкого распространения народной медицины. Поэтому важно не только определять содержание примесных веществ, но и контролировать произрастание растительного сырья, выявлять факторы, усиливающие накопление нежелательных веществ, и не допускать употребление такого сырья [9-11].

Одними из самых токсичных элементов, которые могут содержаться в растительном сырьё являются: ртуть, свинец, кадмий и мышьяк. Представленные металлы и полуметалл обладают высокой биологической активностью, что способствует их перемещению по пищевым цепям и, как следствие, попаданию в организм человека. Для тяжёлых металлов и мышьяка характерно наличие нескольких природных форм: минеральной и органической, что свидетельствует о высокой способности к образованию комплексных органических соединений, наиболее часто аккумулируемых в почве. Токсичность тяжелых металлов и мышьяка опосредована образованием нерастворимых соединений с белковыми молекулами и инактивацией ферментных комплексов [12].

Одним из ярких примеров является ртуть (*Hg*), которая ингибирует активность энзимных комплексов, оказывая наибольшее влияние на процессы клеточного дыхания, протекающие благодаря цитохромоксидазе. Взаимодействие с сульфгидрильными и фосфатными группами приводит к нарушениям в целостности клеточных мембран. Опасность содержания ртути в растительном сырьё опосредована накоплением её в виде комплексных структур, поскольку сама ртуть менее токсична, нежели её соединения. Соединения ртути (алкилртутные и арилртутные) являются одними из самых опасных, поскольку всасываются в организме человека полностью и вызывают развитие патологических изменений в почках и желудочно-кишечном тракте. К клиническим проявлениям, свидетельствующим о повышенном содержании ртути, относятся: психические нарушения, астеновегетативный синдром, ртутная токсикодермия, ртутный гингивит, гастроэнтерит и нефрозонефрит [3, 8].

Изучено, что свинец (*Pb*) вызывает не только промышленные отравления, но и бытовые, вызванные употреблением растительного сырья, произрастающего вблизи предприятий и автомагистралей. Установлено, что накопление его происходит по скелетному типу, поражая в первую очередь зубы и кости. Биохимические нарушения, вызванные образованием комплексных соединений с карбоксильными и сульфгидрильными группами, приводят к образованию гематопорфирина в моче и возникновению схваткообразных болей в правом подреберье. В случае регулярного попадания в организм человека свинца через дыхательные пути наблюдается его максимальное содержание в крови и возникновение сатурнизма [1, 5].

Кадмий (*Cd*) попадает в организм в форме растворимой соли ($CdSO_4$) из окружающей среды, загрязнённой отходами промышленных предприятий цветной металлургии. Патологическое действие кадмия обусловлено его способностью влиять на процессы фосфорилирования, посредством активного взаимодействия с фосфолипидами и нуклеиновыми кислотами. Курение является патологическим фактором, усиливающим восприимчивость к кадмию, что приводит к поражениям бронхолегочной, мочевыводящей и половой систем [5-7].

Мышьяк, являясь компонентом противопротозойных и противомикробных препаратов и активно применяясь в медицинской практике, относится к группе токсинов, содержание которых находится под строгим надзором фармацевтических комитетов. Определено, что мышьяк взаимодействует со многими аминокислотами и белковыми молекулами, нарушая элементные обменные процессы серы и фосфора. Отравление происходит пероральным путём в связи с употреблением загрязнённых продуктов питания или минеральной воды. Локализация аккумулированного мышьяка – эритроциты, селезенка, кости и волосы. При поражении данным элементом наблюдается онемение конечностей, периферические параличи и проявление характерных кожных пигментных пятен [10].

Представленные элементы являются частью всего многообразия тяжелых металлов, избыточное содержание которых приводит к возникновению острых и хронических патологий. Употребление растительных компонентов, содержащих в своём составе тяжелые металлы и мышьяк, в совокупности с их иным поступлением в организм, может стать серьёзной опасностью для жизни человека. Поэтому исследования содержания тяжелых металлов и мышьяка в как в официальном, так и в неофициальном растительном сырье является актуальным, благодаря широкому использованию в медицинской практике и народной медицине [1-10].

Данное исследование было определено необходимостью изучения содержания тяжелых металлов и мышьяка в культивируемом и дикорастущем растительном сырье с целью выявления его качества и определения более пригодного для дальнейшей работы по изучению фармакологических свойств. В качестве объекта исследования были выбраны растения рода *Scutellaria*, которые активно изучают в последние несколько десятилетий [13-14].

Цель исследования. Провести сравнительную оценку содержания тяжелых металлов в культивируемом и дикорастущем сырье рода *Scutellaria*, как показателя безопасности растительного материала.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования было выбрано растительное сырье (смесь надземной и подземной частей) растений рода *Scutellaria* (*Scutellaria galericulata* и *Scutellaria baicalensis*), которое было получено путем культивирования в Астраханской области, а также сбора дикорастущего материала на территории республики Алтай. Сбор и заготовку сырья проводили согласно общей фармакопейной статье (ОФС) 1.5.1.0001.15. Хранение исследуемых образцов осуществляли, следуя требованиям ОФС 1.1.0011.15. Отбор проб для анализа проводили в соответствии с требованиями ОФС 1.1.0005.15 в условиях, исключающих дополнительное загрязнение растительного сырья. Определение содержания тяжелых металлов (мг/кг) осуществляли методом 2 д путем «мокрой» минерализации по пламенному варианту и фиксации аналитических сигналов с помощью атомно-абсорбционного спектрометра согласно ОФС.1.5.3.0009.1 [15].

Результаты исследования и их обсуждение. В ходе исследования определили, что в дикорастущем сырье концентрация тяжелых металлов была выше чем в культивируемом (табл. 1). Кроме того, превышение предельно допустимого содержания установили только в дикорастущем материале. Выявили, что в некультивируемом сырье *Scutellaria galericulata* была превышена концентрация кадмия, что характеризует его как некачественное.

Таблица 1.

Содержание тяжелых металлов в растительном сырье рода *Scutellaria*

Содержание тяжелых металлов ($\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$), мг/кг	<i>Scutellaria galericulata</i>		<i>Scutellaria baicalensis</i>	
	Д	К	Д	К
<i>Pb</i>	3,247±0,0015 *☉	1,019±0,0005	1,451±0,0029 ☉	0,097±0,0002 *
<i>Hg</i>	0,093±0,0002 *☉	0,069±0,0002	0,099±0,0001 ☉	0,088±0,0003
<i>Cd</i>	1,103±0,0005 *▲☉	0,081±0,0001	0,774±0,0004	0,080±0,0003 *
<i>As</i>	0,201±0,0003 *☉	0,033±0,0002	0,346±0,0003 ☉	0,045±0,0002 *

Примечание: Д – дикорастущее растение, К – культивируемое растение. ▲ – превышение предельно допустимого содержания тяжелых металлов в растительном материале. * – достоверность различий содержания тяжелых металлов в дикорастущем растительном сырье относительно культивируемого* – при $p < 0,05$. ☉ – достоверность различий содержания тяжелых металлов в растительном сырье *Scutellaria galericulata* относительно *Scutellaria baicalensis* ☉ – при $p < 0,05$.

Сравнение количества тяжелых металлов показало, что в изучаемом дикорастущем материале *Scutellaria galericulata* относительно культивируемого имело место увеличение содержания свинца в 3,2 раза ($p < 0,05$), ртути 1,4 раза ($p < 0,05$), кадмия в 13,8 раза ($p < 0,05$) и

мышьяка в 6,1 раза ($p < 0,05$). Результаты проведенного исследования показали более высокие концентрации токсичных веществ в виде тяжелых металлов дикорастущего сырья *Scutellaria baicalensis* относительно культивируемого для свинца в 15,0 раз ($p < 0,05$), в 9,7 раз ($p < 0,05$) кадмия, в 7,7 раза ($p < 0,05$) мышьяка. В процессе изучения определили преобладающее количество тяжелых металлов в дикорастущем растительном сырье *Scutellaria galericulata* относительно *Scutellaria baicalensis* в 2,2 раза ($p < 0,05$) – *Pb* и в 1,4 раза ($p < 0,05$) – *Cd*, тогда как содержание мышьяка было меньше в 1,7 раза ($p < 0,05$). Данные эксперимента указывали на преобладание свинца в изучаемом культивируемом материале шлемника обыкновенного в сравнении с шлемником байкальским в 15,0 раз ($p < 0,05$), тогда как количество остальных токсикантов было меньше в 1,3 раза ($p < 0,05$) – *Hg* и 1,4 раза ($p < 0,05$) – *As*.

Тяжелые металлы являются одним из параметров позволяющим убедиться в качестве и безопасности, используемого в медицине растительного сырья. Органические компоненты в силу особенностей произрастания и экологических параметров подвержены накоплению тяжелых металлов и требуют более детального изучения их содержания. Определение различий почвы, воды и воздуха позволяют выявить приемлемый диапазон климатических условий для произрастания качественного растительного сырья. Результаты проведенного исследования показали, что культивируемое сырье рода *Scutellaria* более пригодно для изучения его фармакологического действия, поскольку накопление в нем тяжелых металлов в отличие от дикорастущего имеет более низкое их содержание и соответствует всем параметрам ОФС.1.5.3.0009.1.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Дьякова, Н. А. Особенности трансредового перехода тяжелых металлов и мышьяка по цепочке "почва - лекарственное растительное сырье - водные извлечения" / Н. А. Дьякова // Человек и его здоровье. 2023. Т. 26, № 1. С. 64-71. – DOI 10.21626/vestnik/2023-1/08.
2. Гравель, И. В. Сравнительный анализ требований зарубежных фармакопей к качеству лекарственного растительного сырья по содержанию тяжелых металлов / И. В. Гравель, Е. А. Плыкина // Традиционная медицина. 2010. № 1(20). С. 49-54.
3. Дьякова, Н. А. Оценка загрязнения лекарственного растительного сырья Центрального Черноземья тяжелыми металлами на примере листьев крапивы двудомной / Н. А. Дьякова // Новости науки в АПК. 2019. № 3(12). С. 358-362. – DOI 10.25930/2218-855X/091.3.12.2019.
4. Рубанка, Е. В. Исследование миграции тяжелых металлов при экстракции растительного сырья / Е. В. Рубанка, В. А. Терлецкая, И. Н. Зинченко // Пищевая наука и технология. 2013. Т. 24, № 3. С. 70-72.
5. Проблемы нормирования тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье / О. И. Терешкина, И. П. Рудакова, И. В. Гравель, И. А. Самылина // Фармация. 2010. № 2. С. 7-11.
6. Инверсионно-вольтамперометрический контроль содержания тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье и препаратах на его основе / Н. П. Матвейко, А. М. Брайкова, К. А. Бушило, В. В. Садовский // Вестник Витебского государственного технологического университета. 2016. № 1(30). С. 82-89.
7. Оценка содержания тяжелых металлов и мышьяка в лекарственном растительном сырье Воронежской области / Н. А. Дьякова, И. А. Самылина, А. И. Сливкин [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. 2018. Т. 52, № 3. С. 32-35. – DOI 10.30906/0023-1134-2018-52-3-32-35.
8. Дьякова, Н. А. Особенности накопления тяжелых металлов и мышьяка в лекарственном растительном сырье тысячелистника обыкновенного, собранного в урбо- и агробиоценозах Воронежской области / Н. А. Дьякова // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2020. Т. 28, № 3. С. 213-224. – DOI 10.22363/2313-2310-2020-28-3-213-224.
9. Определение методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой содержания тяжелых металлов, мышьяка и алюминия в лекарственном растительном сырье "Тыквы семена" и нативных продуктах на его основе / С. В. Овсиенко, В. М. Щукин, Е. А. Блинкова, Н. Е. Кузьмина // Ведомости Научного центра экспертизы средств медицинского

применения. Регуляторные исследования и экспертиза лекарственных средств. 2022. Т. 12, № 1. С. 41-55. – DOI 10.30895/1991-2919-2022-12-1-41-55.

10. Качество сырья лекарственных растений при выращивании в антропогенно нарушенных регионах Западной Сибири на примере *Hypericum perforatum* L. И *Leonurus quinquelobatus* Gilib / Ю. В. Загурская, И. И. Баяндина, Т. И. Сиромля [и др.] // Химия растительного сырья. 2013. № 4. С. 141-150.

11. Тринеева, О. В. Определение тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье и масляных препаратах на его основе (на примере листьев крапивы двудомной и плодов облепихи крушиновидной) / О. В. Тринеева, А. И. Сливкин, Б. Дортгулыев // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 1. С. 152-155.

12. Великанова, Н. А. Изучение динамики накопления тяжелых металлов травой горца птичьего и листьями подорожника большого в процессе вегетации в городе Воронеже и его окрестностях / Н. А. Великанова, С. П. Гапонов, А. И. Сливкин // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 5. С. 294.

13. Уранова, В. В. Определение содержания тритерпеновых сапонинов растительного сырья *Scutellaria baicalensis* Georgi и *Scutellaria galericulata* L. в зависимости от возраста растения / В. В. Уранова, И. Е. Лепехина, Н. А. Ломтева // Chemical Bulletin. 2023. Т. 6, № 1. С. 13-20.

14. Уранова, В. В. Обзор антиоксидантной активности флавоноидов растительного сырья рода шлемник (*Scutellaria*) / В. В. Уранова, Н. А. Ломтева, О. В. Близняк // Естественные науки. 2021. № 4(5). С. 27-35.

15. Государственная фармакопея XIV издание. – 2018. – Режим доступа: <http://femb.ru/femb/pharmacopoea.php>, свободный (дата обращения 10.06.2023).

COMPARATIVE ASSESSMENT OF THE CONTENT OF HEAVY METALS IN CULTIVATED AND WILD-GROWING RAW MATERIALS OF THE GENUS SCUTELLARIA AS A INDICATION OF THE SAFETY OF PLANT MATERIAL

Uranova V.V., Bliznyak O.V., Lomteva N.A.

Plant raw materials and dosage forms that were obtained on its basis, which do not comply with the requirements of the State Pharmacopoeia, are sources of various toxicants entering the human body. Some of these toxins are heavy metals and arsenic. Therefore, in this work, a comparative assessment of the content of heavy metals in cultivated and wild-growing raw materials of the *Scutellaria* genus was carried out as an indicator of the safety of plant material and the possibility of its further use as a dosage form in order to determine the pharmacological effects. The results of the study showed that the cultivated raw materials of the genus *Scutellaria* are more suitable for studying its pharmacological action, since the accumulation of heavy metals in it, unlike wild growing, has a lower content and meets all the requirements of GPM.1.5.3.0009.1.

Keywords: heavy metals, arsenic, toxin, plant material, *Scutellaria*.

Сведения об авторах:

Уранова Валерия Валерьевна:

ассистент, ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ Минздрава России

e-mail: fibi_cool@list.ru

Близняк Ольга Владимировна:

студентка, ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ Минздрава России

e-mail: olhabliznyak@yandex.ru

Ломтева Наталья Аркадьевна:

д.б.н., доцент, ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет
им. В. Н. Татищева»

e-mail: molecula01@yandex.ru

ЭКОЛОГИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

УДК 66.081.63

DOI 10.58551/20728158_2023_8_40

ТЕХНОЛОГИЯ СНИЖЕНИЯ ОБЪЕМА КОНЦЕНТРАТА ПРИ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ ОТРАБОТАННЫХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ

Гонопольский Адам Михайлович,
Смирнова Ангелина Витальевна,

Целью данного исследования было повышение экологической безопасности систем охлаждения теплоносителей энергоагрегатов при их многостадийной реагентно-обратноосмотической очистке и минимизации объема концентрата после очистки. Исследования проводились на водных теплоносителях энергоагрегатов. Для очистки был применен многостадийный мембранный обратноосмотический метод. Как следует из результатов экспериментов, предварительной традиционной обработки стока, в виде барботажа, отстаивания, подщелачивания и фильтрации на зернистой засыпке, и последующей одноступенчатой обратноосмотической обработки стоков, оказалось недостаточно для снижения объема концентрата после очистки ниже 30% от исходного объема. В связи с этим, была использована многоступенчатая оборотная схема реагентно-обратноосмотической обработки концентрата. Экспериментально показано, что технология многоступенчатой реагентно-осмотической очистки позволяет снизить объем концентрата до 1,0%-1,7% мас. от исходного объема.

Ключевые слова: обратный осмос, оборотная схема, многоступенчатая обработка концентрата водного теплоносителя, многостадийный обратный осмос, очистка отработанных теплоносителей, мембранная очистка, обратноосмотическая очистка.

В современных условиях сохранение окружающей среды и обеспечение развития являются важнейшими задачами, требующими системного и комплексного вмешательства. Одной из наиболее актуальных проблем, связанных с загрязнением окружающей среды, является загрязнение водных ресурсов [7].

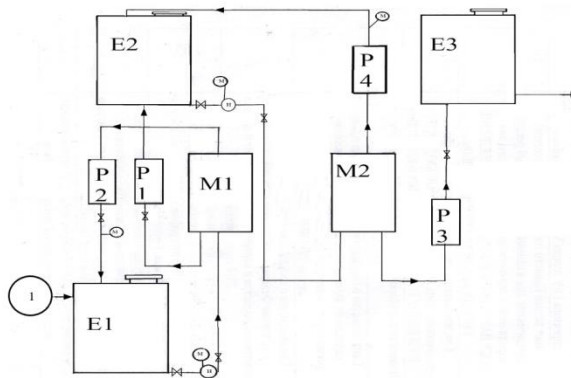
Очистка сточных вод занимает центральное место, поскольку эффективная обработка стоков является ключевым фактором в минимизации негативного воздействия на окружающую среду и поддержании экологического баланса [6].

Несмотря на широкий спектр современных технологий обработки воды, наиболее перспективным методом является процесс обратного осмоса [5].

Одним из перспективных способов решения проблемы очистки отработанных водных теплоносителей (стоков) в теплогенерирующих агрегатах является применение мембранных обратноосмотических технологий [1]. Как правило, это стоки сложного физико-химического состава, содержащие растворы солей, эмульсии, взвеси и пр., с концентрациями, многократно превышающими нормативы сброса не только на ландшафт, но и в городскую канализационную систему [2,3]. Предварительной традиционной обработки стока, в виде барботажа, отстаивания, подщелачивания и фильтрации на зернистой засыпке [8], и последующей одноступенчатой обратноосмотической обработки стоков, недостаточно для снижения объема концентрата.

Целью данного исследования было экспериментальное определение рациональной технологической схемы многостадийной обратноосмотической установки, для достижения минимальных объемов не утилизируемого концентрата указанных стоков, которые в существующих технологиях составляют от 25% до 35% от исходных. Учитывая высокую стоимость теплоносителей [9], например котловой воды, цель работы является актуальной.

Схема лабораторного экспериментального стенда представлена на рисунке 1. В состав стенда входят емкости, насосы, мембранные блоки в виде рулонных мембран в цилиндрическом корпусе, шесть ротаметров, для контроля расхода стока, пермеата и концентрата, соединенных между собой трубопроводом D-0.5", запорно-регулирующая арматура. Контуры также соединены между собой трубопроводом D-0.5". Стенд оснащен электронными приборами контроля и кондуктометрических измерений концентрации загрязнителей, данные от которых получает программируемый логический контроллер (ПЛК). ПЛК имеет интерфейс обмена информацией с персональным компьютером, что позволяет записывать и обрабатывать все данные от приборов КИП.



Источник: составлено автором

Рисунок 1. Общая схема лабораторного стенда для минимизации объема стока водных теплоносителей в силовых энергоагрегатах, где: E1-E3 емкости; P1-P4 ротаметры; M1, M2 обратноосмотические мембранные блоки первой и второй ступени; н-насосы; м-манометры; 1- Реагентная корректировка pH пермеата после первой ступени

Производительность стенда по потоку, который входит в установку, составляет 0,16 м³/час -2 м³/час и измеряется расходомерами 0,25 ЭМ210-025 БЖ. Блок очистки состоит из рулонных обратноосмотических мембран TR70-4021-NF. Экспериментальный стенд состоит из блоков очистки (рулонные мембранные элементы), блок приемы (резервуары для модельной воды, резервуары для пермеата, резервуары для концентрата), блока предварительной очистки, блока контроля (ротаметры, контролирующие расход исходной воды, пермеата и концентрата, манометры, контролирующие перепады давлений).

В свою очередь мембранный блок очистки и штуцера соединяет трубопровод, который содержит входной трехпозиционный быстродействующий клапан. Клапан соединен одним дополнительным трубопроводом со штуцером в герметичном корпусе мембранного блока и другим – отстойник. Штуцер вывода очищенного сока присоединен к дополнительному нагнетающему насосу, дополнительному трубопроводу с резервуаром для очищенного стока и трубопроводу трехпозиционного быстродействующего клапана.

Приводная арматура устанавливает соотношение «концентрат – пермеат» в двух режимах: вручную с помощью пульта и автоматически контроллер может управлять арматурой для обеспечения заданного расхода концентрата. Расходомеры фиксируют расход концентрата, пермеата и исходного стока. Перепад давления концентрата на мембранных блоках, давление пермеата за каждым блоком и исходное давление на нагнетании насоса, подающего сток, фиксируется манометрами. Каждый мембранный блок имеет аварийный сбросной клапан быстрого действия.

Загрязненная вода поступает в блок предварительной реагентной очистки 1 для достижения параметров загрязненности, соответствующие дальнейшей двухступенчатой очистки с помощью обратного осмоса. После этого вода, подготовленная для очистки, поступает в емкость для сбора воды E1, где насосом под давлением 10 Мпа подается на первый рулонный фильтр M1, где происходит начало очистки и первая ступень. Процесс оборота концентрата продолжается до прекращения его расхода через картридж M1. После этого происходит

промывка картриджа М1 антискантом. Пермеат через блок реагентной корректировки 8 под давлением 4 МПа подается на второй мембранный картридж 5, где происходит процесс заключительной очистки до норматива котловой воды [5]. Концентрат и промывочная жидкость возвращаются в емкость Е1 и снова проходят очистку на мембранном картридже М1, а пермеат проходит промежуточную реагентную и щелочную корректировку в блоке 2 поступает во вторую емкость Е2, отсюда после накопления стока под давлением 4 МПа попадает на мембрану М2. Затем концентрат и промывочная жидкость второй ступени возвращаются в емкость Е2, откуда опять подаются на мембранный картридж М2. Пермеат второй ступени выводится из системы.

Стенд включает в себя приборы для измерения основных показателей: водородный показатель рН, электропроводность, общее солесодержание, концентрацию растворенного и общего кислорода, взвешенных частиц. Производительность стенда по очищаемому энергоносителю варьируется от 0,15 до 1,8 м³/час.

Исследования проводились на стоках водотрубного котла с естественной циркуляцией и рабочим давлением пара 14 МПа серии Е, предназначенном для работы на природном газе для выработки перегретого пара с t до 270°С. Максимальное рабочее давление пара может достигать 2,3МПа. Производительность котла до 10 т/ч. Пробы стоков отбирались при текущем ремонте, после 1000 часов эксплуатации. Химический состав исследуемого стока до очистки представлен в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав исходного стока

Наименование показателя	Допустимое значение	Значение после 1000 часов эксплуатации
Общая жесткость, мкг-экв/кг	10	120
Содержание соединений железа, (в пересчете на Fe), мкг-экв/кг	20	35
Содержание соединений меди (в пересчете на Cu), мкг-экв/кг	5	8
Содержание растворенного кислорода в воде мкг/дм ³	10	9
Содержание нефтепродуктов, мкг/ дм ³	5	10
Значение рН	9,5	11
Содержание кремниевой кислоты, мкг/дм ³	30	26
Условное солесодержание (в пересчете на NaCl), мкг/кг	300	380
Количество взвешенных веществ, мг/дм ³	5	7
Содержание соединений натрия мкг/ дм ³	50	68
Содержание аммиака и его соединений мкг/ дм ³	1000	1360
Содержание свободного сульфита мкг/ дм ³	2	4
Суммарное содержание нитритов и нитратов, мкг/ дм ³	20	34

В таблице 2 представлены результаты анализов состава пермеата после предварительной физико-химической и обратноосмотической очистки отработанного стока. Анализ химического состава стока и пермеата проводили с использованием рН-метра «Экотест-2000Т», анализатора жидкости «Флюорат-02-3М», фотокolorиметра «КФК-2МП», электронных аналитических весов «Сартогосм ВР121S» и спектрометра атомно - абсорбционного «Квант-2А».

Таблица 2.

Результаты анализов состава пермеата после предварительной физико-химической и обратноосмотической очистки отработанного стока

№ п/п	Определяемая характеристика	Значение, после постадийной очистки				Начальное значение
		Предварительная реагентная очистка	Одностадийный обратный осмос	Промежуточная реагентная очистка	Двухстадийный обратный осмос	
1.	Общая жесткость, мкг·эquiv/кг	1,5	0,4	1,0	0,1	120
2.	Содержание соединений железа, (в пересчете на Fe), мкг·эquiv/кг	17	0,07	0,05	0,03	35
3.	Содержание соединений меди (в пересчете на Cu), мкг·эquiv/кг	4	0,4	0,4	0,007	8
4.	Содержание растворенного кислорода в воде мкг/ дм ³	7,5	5	8	6	9
5.	Содержание нефтепродуктов, мкг/ дм ³	3	1	0,3	0,001	10
6.	Значение pH	7,8	9,5	7,0	9	11
7.	Содержание кремниевой кислоты, мкг/дм ³				0,1	26
8.	Условное солесодержание (в пересчете на NaCl), мкг/кг	200	1	1	0,02	380
9.	Количество взвешенных веществ, мг/дм ³	4	н/о	н/о	н/о	7
10.	Содержание соединений натрия мкг/ дм ³	6	0,2	0,2	0,05	68

11.	Содержание аммиака и его соединений мкг/ дм ³	80	4	4	н/о	1360
12.	Содержание свободного сульфита мкг/ дм ³	1,5	0,7	0,2	н/о	4

Как следует из результатов экспериментов, при одноступенчатой обратноосмотической обработке стоков, объем концентрата по результатам осреднения трех проб составил от 27% до 38% от исходного объема котловой воды. Поэтому, для апробации технологии минимизации объема концентрата была использована оборотная схема реагентно - обратноосмотической обработки концентрата, про которой водная фаза концентрата поступает в поток пермеата, а сгущенный концентрат возвращается на вход в один из обратноосмотических модулей для дальнейшего обезвоживания. Процесс повторяется до прекращения потока пермеата, суммарный расход не утилизируемого концентрата в процессе составил от 1,0%-1,7%мас.

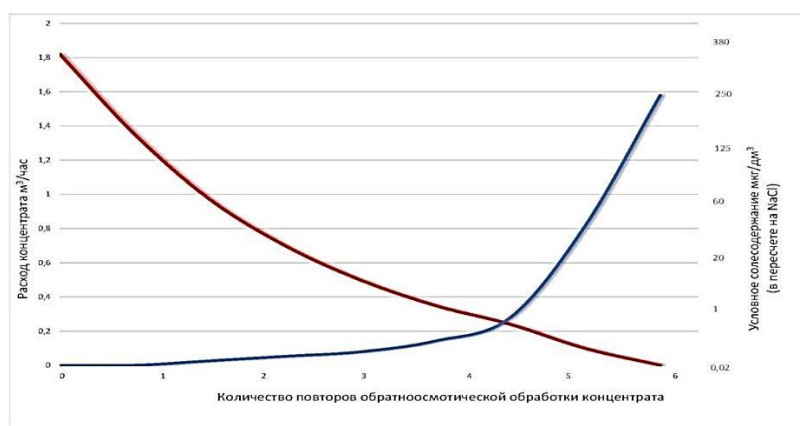


Рисунок 2. Результаты анализа суммарного объемного солевого содержания концентрата и объема образования концентрата после многократной повторной обратноосмотической очистки стоков водотрубного котла с естественной циркуляцией и рабочим давлением пара 14 МПа серии Е

Из представленных на рис.2 экспериментальных данных следует, что предложенная технологическая схема многократной повторной обратноосмотической очистки концентрата отработанных водных теплоносителей позволяет существенно уменьшить объем его образования на стоках водотрубного котла с естественной циркуляцией и рабочим давлением пара 14 МПа серии Е. Тем самым пропорционально снижаются затраты на утилизацию концентрата, повышается экологичность энергоустановок различного назначения и увеличивается реальная производительность оборудования для регенерации котельной воды.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Гонопольский А.М., Кудрявцев С.А., Стомпель С.И., Ладыгин К.В. Экспериментальное исследование процесса ультразвуковой очистки обратноосмотических мембран // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2014. - №4. – С.45-50.
2. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод. Учебник для вузов: - М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. - 704 с.
3. Эль М.А., Эль Э.Ф., Вебер И.Ф. Наладка и эксплуатация очистных сооружений городской канализации. – М.: Стройиздат, 1982.

4. Гонопольский А.М., Николайкина Н.Е., Миташова Н.И. Очистка фильтрата полигонов твердых бытовых отходов //Научно-методический и информационный журнал «Безопасность в техносфере». - 2008. - №5. - С. 35-40.
5. Стерман Л. С. Физические и химические методы обработки воды на ТЭС: учебник для вузов / Л. С. Стерман, В. И. Покровский. -М.: Энергоатомиздат, 1991.-328 с.
6. Копылов А.С. Водоподготовка в энергетике / А. С. Копылов, В. М. Лавылин, В. Ф. Очков-М.: Изд-во МЭИ, 2003. -310 с.
7. Кишнеvский В.А. Технологии подготовки воды в энергетике // Одесса. 2008. -400 с.
8. Фейзиев Г.К. Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. -М.: Энергоатомиздат, 1988. -192 с.
9. Тепловые и атомные электростанции: Справочник / Под ред. А.В. Клименко и В.М. Зорина-М.: Изд-во МЭИ. 2003. -648 с.
10. Федосеев В.С. Современное состояние водоподготовительных установок и водно-химических режимов ТЭС // Теплоэнергетика. 2005. №7. С.2-9.

TECHNOLOGY FOR CONCENTRATE VOLUME REDUCTION AT REVERSE OSMOTIC CLEANING OF SPENT COOLANTS

Gonopolsky A.M., Smirnova A.V.

The purpose of this study was to determine an economically rational technological scheme for minimizing the volume of non-recycled part of spent heat carriers (concentrate) during their multi-stage reverse osmosis cleaning. Studies were carried out on water coolants. A multi-stage membrane reverse osmosis method was applied for cleaning. As follows from the results of experiments, the preliminary conventional treatment of the effluent, in the form of bubbling, settling, alkalization and filtration on a granular fill, and the subsequent single-stage reverse osmosis treatment of the effluent, was not enough to reduce the concentrate volume below

30% of the initial volume. Therefore, a many step-by-step reverse osmosis scheme of the concentrate has been used. Experimentally, the technology has been shown to reduce the concentrate volume to 1.0% -0.3% of the initial volume.

Keywords: *reverse osmosis, circulating circuit, multi-stage treatment of water coolant concentrate. multi-stage reverse osmosis, purification of spent coolants, membrane cleaning, reverse osmotic cleaning.*

Сведения об авторах:

Гонопольский Адам Михайлович:

Доктор технических наук, профессор кафедры промышленной экологии, Российский государственный университет нефти и газа (научно-исследовательский университет) имени И.М. Губкина

e-mail: amgonopolsky@mail.ru

Смирнова Ангелина Витальевна:

аспирант кафедры промышленной экологии, Российский государственный университет нефти и газа (научно-исследовательский университет) имени И.М. Губкина

e-mail: Angelina.smirnova99@yandex.by

УДК 663.18

DOI 10.58551/20728158_2023_8_46

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕФОСФОТАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД НА СООРУЖЕНИЯХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ХОЗБЫТОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ “КИРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ”

Казаков Алексей Владимирович,
Кель Лев Сергеевич

Рассмотрены вопросы расчета и внедрения способов биологической дефосфотации сточных вод. Проведен анализ и расчет степени влияния процесса ацидофикации на глубину биодефосфотации сточных вод. Показано, что способ биологической дефосфотации сточных вод с зонами “дозревания” – УСТК, позволяет наиболее глубоко проводить процесс биодефосфотации, гарантированно снижая содержание фосфора фосфатов в сточных водах ниже норм ПДК – 0,2 мг/л. При этом данный способ требует меньшего объема аэротенков и вторичных отстойников, за счет снижения илового индекса и возможности увеличения дозы ила в аэротенках. Приведены данные по результатам внедрения способа биологической дефосфотации сточных вод с зонами “дозревания” на сооружениях производственного объединения «КИРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ» по биологической очистке хозяйственно-бытовых сточных вод г. Кириши Ленинградской области.

Ключевые слова: биологическая дефосфотация, эфтрофикация, ацидофикация, анаэробная зона, объем аэротенков.

Водные экосистемы, в отличие от наземных, приспособлены к низкому содержанию биогенных элементов. Фосфор, содержащийся в сточных водах является основным биогенным элементом, вызывающим антропогенную эфтрофикацию природных водных экосистем. В частности, увеличение содержания фосфора в водных экосистемах вызывает бурное развитие (цветение) сине-зеленых водорослей, многие виды которых являются азотфиксирующими организмами и **поэтому их развитие лимитируется именно содержанием фосфора в растворе.** В свою очередь, “цветение” сине-зелёных за счёт выделения токсинов и создания аноксидных зон ведёт к деградации и гибели водных экосистем. В конечном счете, при попадании фосфора в водные экосистемы он может быть надолго выведен из круговорота в виде осадка фосфатов. Поэтому именно удаление фосфора является одной из основных задач при очистке сточных вод, сбрасываемых в водные экосистемы [1, 2].

Основное внимание в настоящее время уделяется процессам, которые способны одновременно удалять из сточных вод и фосфор, и азот.

Для процесса биодефосфотации требуется обеспечить следующие конструктивные элементы:

- анаэробную зону («Анаэр») с легкоокисляемым субстратом в форме ЛЖК;
- последовательно с ней аэробную зону (АЭР) или аноксичную (Анокс) зону;
- рецикл обогащенных фосфором ФАО в анаэробную зону [3].

Известно, что процесс выделения фосфата и потребления ацетата ФАО в анаэробных условиях занимает всего порядка 40 минут [4] Поэтому время нахождения в анаэробной зоне принимают порядка 1 часа [5, 6].

В аэробной зоне аэротенка для проведения процесса нитрификации - аэробный возраст ила должен иметь значение не менее 7-9 суток [7, 8]. При этом для проведения процесса

биологического удаления фосфора достаточно возраста ила 3 суток [5]. Таким образом, значительно более длительным, определяющим возраст ила, в аэробной зоне является процесс нитрификации.

В технологической практике принимают, что при удалении 1 мг фосфора расходуется порядка 10 мг легкодоступного органического вещества (ацетата) – соотношение 1:10 [5, 9]. В поступающих на биологическую очистку хозяйственных сточных водах данное соотношение существенно меньше [10, 11]. Поэтому, применяющиеся классические способы биологической дефосфотации позволяют удалять общий фосфор при биологической очистке бытовых сточных вод лишь до концентрации 1 мг/л. [6, 12]. Более глубокое удаление фосфора достигается применением химических коагулянтов – реагентное удаление [6, 12]. Однако, реагентное удаление имеет существенные недостатки: высокая стоимость реагентов, увеличение количества, образующегося на очистных сооружениях осадка, вторичное загрязнение реагентом очищаемых стоков. [6, 13]. Это диктует необходимость разработки и внедрения более эффективных технологий биологического удаления фосфора из сточных вод.

Одним из методов обогащения сточной воды легкоразлагаемым органическим веществом является ацидофикация сырого осадка. В работах [10, 11] показано, что процесс ацидофикации осадка первичных отстойников повышает концентрацию ацетат-ионов в поступающих на биологическую очистку хозяйственно-бытовых стоках на 13 - 18 мг/л, что с учетом вышеприведенного соотношения удаляемого фосфора к расходу ацетата 1:10 - дает значение 1,3 – 1,8 мг/л фосфора фосфатов. Таким образом, ацидофикация сырого осадка позволяет при биологической дефосфотации дополнительно удалять порядка 1,5 мг/л фосфора из хозяйственных сточных вод и доводить его концентрацию в очищенной воде до норм сброса в рыбохозяйственные водоемы.

Способ биологической дефосфотации сточных вод с зонами «дозревания» – УСТК предусматривает совместное проведение процесса ферментации (ацидофикации) осадка на ЛЖК и процесса их аккумуляции в зонах «дозревания». Способ внедрён на сооружениях производственного объединения «КИРИШИНФТЕОРГСИНТЕЗ» по биологической очистке хозяйственно-бытовых сточных вод г. Кириши Ленинградской области (далее – СБО г. Кириши) в 2015 г. Зона «дозревания» организована в первичном отстойнике. В первичные отстойники поступает неосветленная сточная вода и около 2,5 % от расхода возвратного активного ила. Аэробные виды бактерий находятся в зоне «дозревания» в состоянии анабиоза, также как они находятся в анаэробной и аноксидной зонах аэротенка [14]. Ферментированный в первичном отстойнике осадок перекачивается в распределительный канал аэротенков. В результате эффективность удаления фосфора фосфатов в процессе очистки увеличилась с 58 % до 98 % [15].

За прошедшие с 2015 г. восемь лет, способ показал свою надежность и технологичность. Среднестатистические показатели очистки стоков на СБО г. Кириши за 2022 г. приведены в таблице 1 (пробы отбирались ежедневно два раза в сутки).

Таблица 1.

Среднестатистические показатели очистки стоков на СБО г. Кириши за 2022г.

	Вода, поступающая в аэротенк		Очищенная вода после вторичных отстойников		
	Азот аммонийный мг/л	Фосфор фосфатов мг/л	Азот аммонийный мг/л	Фосфор фосфатов мг/л	Азот нитратов мг/л
январь	33,0	5,1	0,58	0,02	6,42
февраль	30,6	4,2	0,57	0,03	5,10
март	27,3	4,3	0,82	0,04	4,72
апрель	26,3	3,5	0,59	0,13	3,91
май	31,9	5,7	0,48	0,03	5,48
июнь	29,9	6,4	0,43	0,05	6,07
июль	31,9	6,6	0,43	0,07	5,32
август	28,2	5,6	0,48	0,08	5,24

сентябрь	31,2	6,0	0,58	0,08	5,80
октябрь	30,2	5,2	0,58	0,05	5,33
ноябрь	30,5	4,8	0,62	0,05	5,78
декабрь	34,6	5,4	0,65	0,05	4,06

Как следует из приведенных в таблице 1. данных способ биологической дефосфотации с зонами «дозревания» позволяет гарантированно снижать содержание фосфора фосфатов в сточных водах ниже норм ПДК – 0,2 мг/л. До внедрения данного способа содержание фосфора фосфатов в очищенной воде СБО г. Кириши составляло 1,0 – 1,5 мг/л [15].

Процесс выделения фосфата и потребления ацетата ФАО в анаэробных условиях занимает всего порядка 40 минут [4], а процесс ацидофильного сбразивания осадка не менее 2-3 суток [11, 16]. Таким образом, при использовании биологической дефосфотации с зонами «дозревания», значительно более длительным, определяющим по времени нахождения осадка в зоне «дозревания», является процесс ацидофильного сбразивания – от 2 суток.

Зоны «дозревания» могут быть созданы как в первичных отстойниках, так и в аэротенках. В частности, при использовании данного способа на Сестрорецкой канализационной станции ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» и на Люберецких очистных сооружениях АО «Мосводоканал» зоны «дозревания» были организованы в аэротенках. При этом на данных объектах также получено гарантированное снижение фосфора до норм ПДК в рыбохозяйственных водоемах [16, 17]. Также отмечено увеличение глубины удаления загрязнений азотной группы, в частности аммонийного азота, после внедрения способа глубокой биологической дефосфотации сточных вод с зонами «дозревания» на СБО г. Кириши и Люберецких очистных сооружениях г. Москвы [18, 19].

Способ УСТК, в отличие от других способов биологической дефосфотации, может быть внедрен также и на построенных значительно ранее (в 70-80-х годах прошлого века) сооружениях КОС, предусматривающих лишь процесс биологической аэробной очистки стоков. Т. к. в создаваемой зоне «дозревания» нитраты, препятствующие процессу биодефосфотации, отсутствуют. Поэтому необходимость в зоне денитрификации для проведения процесса биодефосфотации отпадает.

За счет того, что процесс ферментации (ацидофикации) осадка на ЛЖК и процесс их аккумуляции ФАО ведут совместно в зонах «дозревания», способ УСТК позволяет:

- избежать потерь ЛЖК на другие биохимические процессы
- при организации зоны «дозревания» в первичных отстойниках уменьшить требуемый объём аэротенка на объём анаэробной зоны

В частности, при содержании азота нитратов в конце аноксидной зоны 0,4 мг/л, с учетом денитрификационного потенциала равного 4 [5] потребуется 1,6 мг/л БПК₅ или 3,2 мг/л ХПК [20] или с учетом коэффициента пересчета 1,07 [21] потребуется 3,0 мг/л ацетата на денитрификацию данного количества нитратов. Т. е. с учетом соотношения удаляемого фосфора к расходу ацетата 1:10, мы сможем удалить при применении классических способов биологической дефосфотации на 0,3 мг/л фосфора меньше. При использовании же способа УСТК нитраты не попадают в анаэробную зону «дозревания», соответственно все требуемое количество ЛЖК будет использовано на процесс биодефосфотации.

Таким образом, способ биологической дефосфотации с зонами «дозревания» УСТК, позволяет дополнительно удалять из сточных вод порядка 1,8 мг/л фосфора по сравнению с классическими способами биологической дефосфотации - 1,5 мг/л за счет процесса ацидофикации в зоне «дозревания» и 0,3 мг/л за счет отсутствия в зоне «дозревания» нитратов.

В заключении стоит рассмотреть ещё один очень важный аспект:

Как следует из приведенных в работе [15] данных, при внедрении на СБО г. Кириши способа глубокой биологической дефосфотации сточных вод с зонами «дозревания» не только более чем на порядок снизилось содержание фосфора, фосфатов в очищенной воде (с 1,25 до 0,05 мг/л), но и почти в два раза снизился иловый индекс (с 397 до 215 см³ /г). Что позволило в два раза увеличить дозу ила в аэротенке: с 2,15 до 4,35 г/л с одновременным улучшением показателей работы вторичных отстойников. Так, содержание взвешенных веществ в очищенной воде после

вторичных отстойников в апреле и мае 2015 г. (до внедрения способа глубокой биологической дефосфотации сточных вод с зонами «дозревания») составляло 6,3 и 10,0 мг/л соответственно, а в апреле и мае 2016 г. (после внедрения способа глубокой биологической дефосфотации сточных вод с зонами «дозревания») снизилось до 3,7 и 4,2 мг/л.

В работе [18] приведены сравнительные показатели работы СБО г. Кириши за январь-февраль 2020 г. и январь-февраль 2015 г. (до внедрения способа глубокой биологической дефосфотации сточных вод с зонами «дозревания») - таблица 2.

Таблица 2.

Показатели очистки стоков на СБО г. Кириши за январь-февраль 2020 г. и январь-февраль 2015 г.

	Вода, поступающая в аэротенк		Ил на выходе с аэротенка			Очищенная вода после вторичных отстойников		
	N _{аммон.} , мг/л	P _{фосф.} , мг/л	Динамика оседания ила через 30 мин.	Концентрация ила г/дм ³	Иловой индекс, см ³ /г	N _{аммон.} , мг/л	P _{фосф.} , мг/л	N _{нитратов} , мг/л
Январь 2015г.	36,9	3,13	597	2,0	299	0,47	2,42	6,81
Январь 2020г.	37,0	4,21	939	4,4	207	0,43	0,13	4,03
Февраль 2015г.	37,0	3,16	712	1,9	375	0,49	2,48	5,82
Февраль 2020г.	35,9	4,36	937	4,5	212	0,45	0,13	4,37

Как видно из приведенных в таблице 2 данных, внедрение способа глубокой биологической дефосфотации сточных вод с зонами «дозревания» позволило не только увеличить степень удаления фосфора, фосфатов из очищаемой воды с 22 до 97%, но и увеличить глубину удаления загрязнений азотной группы. При этом снижение илового индекса позволило увеличить дозу ила в аэротенке более чем в два раза.

Разберем вопрос снижения илового индекса более подробно, т. к. он имеет очень большое технико-экономическое значение:

В работе [22] рассмотрено, что при переходе на технологии глубокого удаления из сточных вод биогенных элементов (азота и фосфора) с использованием процессов нитри-денитрификации и биологического или химического удаления фосфора потребуется увеличение объемов существующих КОС, так как: проблемой для перехода существующих КОС на новые технологии является не только малый объем аэротенков, но еще и высокая проектная нагрузка на вторичные отстойники; переход от классической технологии биологической очистки к современной потребует увеличения ёмкости сооружений биологической очистки более чем в два раза; при переводе старых КОС на новые технологии в наибольшем дефиците будут именно вторичные отстойники. Что объясняется следующими факторами: необходимостью поддержания весьма высокого аэробного возраста ила (не менее 10 суток), обеспечивающего полноценную нитрификацию с окислением до технологических нормативов не только аммонийного азота, но и азота нитритов; необходимостью выделения примерно половины объема аэротенка под неаэрируемые зоны (зону денитрификации, а также анаэробную зону), в результате чего общий возраст ила возрастает еще вдвое к аэробному возрасту; высоким расчетным иловым индексом, усложняющим работу вторичных отстойников. При этом ситуация часто усугубляется недостаточным соотношением БПК к азоту (денитрификационным потенциалом), необходимым для полноты протекания процесса денитрификации. Что требует снижения степени первичного отстаивания, увеличивая тем самым концентрацию активного ила в аэротенках и нагрузку на вторичные отстойники.

Внедрение способа глубокой биологической дефосфотации сточных вод с зонами «дозревания» решает вышеперечисленные проблемы. Так как позволяет за счет снижения илового индекса увеличить в два раза и более дозу ила в аэротенках с одновременным улучшением показателей работы вторичных отстойников. Что позволяет уменьшать требуемый объем аэротенков при внедрении данного способа. Это особенно важно не только при реконструкции существующих КОС на глубокое удаление биогенных элементов, но и при проектировании и строительстве новых КОС.

В частности, на СБО г. Кириши до внедрения способа УСТК в работе постоянно находились три секции аэротенка объемом по 4300 м. куб. каждая. Снижение илового индекса и увеличение дозы ила в аэротенке позволило вывести одну из секций из работы.

Следует также отметить, что процесс ацидофикации, а также способ биологической дефосфотации УСТК увеличивают содержание органических веществ в сточной воде, а следовательно, и нагрузку на аэротенки по этим веществам. Однако, переход на технологии глубокого удаления из сточных вод биогенных элементов (азота и фосфора) с использованием процессов нитриденитрификации позволяет снизить удельную норму потребления электроэнергии за счет минимизации расхода воздуха при использовании кислорода нитритов и нитратов на окисление. Реализация данной технологии позволяет снизить требуемое количество кислорода до 25–30% по сравнению с традиционной технологией глубокой биологической очистки с окислением аммонийного азота [23]. Что нивелирует эффект увеличения нагрузки на аэротенки по органическим веществам.

ВЫВОДЫ.

1. Способ биологической дефосфотации с зонами «дозревания», внедренный на СБО г. Кириши, позволяет гарантированно снижать содержание фосфора фосфатов в сточных водах ниже норм ПДК – 0,2 мг/л. До внедрения данного способа содержание фосфора фосфатов в очищенной воде СБО г. Кириши составляло 1,0 – 1,5 мг/л.

2. Ацидофикация сырого осадка хозяйственных сточных вод позволяет при применении классических способов биологической дефосфотации дополнительно удалять из сточных вод порядка 1,5 мг/л фосфора.

3. Способ биологической дефосфотации с зонами «дозревания» УСТК, позволяет дополнительно удалять из сточных вод порядка 1,8 мг/л фосфора по сравнению с классическими способами биологической дефосфотации.

4. Способ УСТК, в отличие от других способов биологической дефосфотации, может быть внедрен также и на построенных значительно ранее (в 70-80-х годах прошлого века) сооружениях КОС, предусматривающих лишь процесс биологической аэробной очистки стоков. Т. к. в создаваемой зоне «дозревания» нитраты, препятствующие процессу биодефосфотации, отсутствуют.

5. Внедрение способа УСТК позволяет за счет снижения илового индекса увеличить в два раза и более дозу ила в аэротенках с одновременным улучшением показателей работы вторичных отстойников. Что позволяет уменьшать требуемый объем аэротенков и вторичных отстойников при внедрении данного способа.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Одум Ю. Основы экологии, Москва, Мир, 1975
<https://studizba.com/files/show/djvu/3035-1-yu-odum--osnovy-ekologii-1975.html>
2. Кель Л. С. Экологическая биотехнология, 2022, 232 с.
<https://lanbook.com/catalog/tekhnologiya-i-proizvodstvo-produktov-pitaniya/ekologicheskaya-biotekhnologiya/>
3. Баженов В. И. Инженерное оформление крупных аэротенков по экономичному принципу. Водоочистка водоподготовка водоснабжение, 2008, №1, с. 66-79.
<http://www.amac.md/Biblioteca/data/28/20/08.2.pdf>
4. Хенце и др. Очистка сточных вод. М.: Мир. 2006, 480 с.
https://www.studmed.ru/view/hence-m-ochistka-stochnyh-vod_02e59587a01.html?page=1

5. Харькина О. В. Эффективная эксплуатация и расчет сооружений биологической очистки сточных вод. Волгоград: Панорама, 2015. 434 с.
6. Данилович Д. А., Эпов А. Н. Расчет и технологическое проектирование процессов и сооружений удаления азота и фосфора из городских сточных вод. М., 2020.
7. Харькина О. В. Сравнение результатов расчета аэротенков по методу Даниловича-Эпова и модели ASM2d (Ч. 2). Водоснабжение и санитарная техника. 2022. № 11. С. 26–33.
8. Келль Л. С. К вопросу расчета аэротенка на глубокое биологическое удаление биогенных элементов. Наилучшие доступные технологии водоснабжения и водоотведения, 2023, №1, с. 49-56.
9. Дорофеев и др. // Прикладная биохимия и микробиология, 2020, №1, с. 3-18
10. Кевбрина М. В. и др. Анализ работы ацидофикаторов после реконструкции блока Люберецких очистных сооружений. Водоснабжение и санитарная техника. 2022. № 6. С. 25–33
11. Кевбрина М. В. и др. Промышленные испытания с переводом одного первичного отстойника в режим ацидофикации на Курьяновских очистных сооружениях. Водоснабжение и санитарная техника, 2023, № 2, с. 46-52.
12. Degremont. Технический справочник по обработке воды // Новый журнал. 2007. Т. 1. с. 427.
13. ИТС 10-2019. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Очистка сточных вод с использованием централизованных систем водоотведения поселений, городских округов. Дата введения 2020-09-01. <http://docs.cntd.ru/document/564068889> Дата обращения: 16.07 2021г.
14. Келль Л. С. Биологическая очистка сточных вод, как процесс непрерывного культивирования микроорганизмов. Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2020. № 12.
15. Келль Л. С., Середа М. В., Казаков А. В. Усовершенствованная технология биологического безреагентного глубокого удаления фосфора // Наилучшие доступные технологии водоснабжения и водоотведения. 2016. № 4. С. 24–28. https://vodanews.info/wp-content/uploads/2017/08/NDT_4_22_Phosphr.pdf
16. Келль Л. С. Промышленные испытания способа биологической дефосфотации с зонами “дозревания” в Санкт-Петербурге на КОС г. Сестрорецка. Вода и экология: проблемы и решения, 2014, № 2, с. 57-64.
17. Кевбрина М.В., Гаврилин А.Б., Дорофеев А.Г., Козлов М.Н., Асеева В.Г. Наилучшие доступные технологии очистки сточных вод: опыт внедрения АО «Мосводоканал». «Водоснабжение и санитарная техника», 2019, №6, с. 40-47.
18. Келль Л.С. Интенсификация процессов биологического удаления из сточных вод фосфора и азота на существующих сооружениях биологической очистки сточных вод активным илом. «Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение», 2020, №6, с. 30-32.
19. Кевбрина М.В., Гаврилин А.М., Козлов М.Н. Новая организация процесса преферментации для удаления биогенных элементов из сточных вод. «Водоснабжение и санитарная техника», 2014, №5, с. 73-79.
20. Соотношение ХПК и БПК для сточных вод различного происхождения https://nomitech.ru/articles-and-blog/sootnoshenie_khpk_i_bpk_dlya_stochnykh_vod_razlichnogo_proiskhozhdeniya/
21. Экология справочник <https://ru-ecology.info/page/00011334500221502240005000001480/>
22. Данилович Д. А., Харькин С. И. Пути достижения технологических показателей НДТ в объемах существующих сооружений биологической очистки городских сточных вод. Наилучшие доступные технологии водоснабжения и водоотведения. 2017, №1, с. 39-53.
23. Стрельцов С. А., Хамидов М. Г., Битиев А. В. Сокращение удельных затрат электроэнергии на водоотведение. Водоснабжение и санитарная техника. 2011, № 3. <https://www.vstnews.ru/ru/archives-all/2011/2011-3/1178-sokrashhenije-udelnyh-zatrat>

**BIOLOGICAL DEPHOSPHOTATION OF WASTEWATER AT THE FACILITIES
OF BIOLOGICAL TREATMENT OF HOUSEHOLD WASTEWATER
OF THE PRODUCTION ASSOCIATION "KIRISHINEFTEORGSINTEZ"**

Kazakov A.V., Kell L.S.

The issues of calculation and implementation of methods of biological dephosphotation of wastewater are considered. The analysis and calculation of the degree of influence of the acidification process on the depth of biodephosphotation of wastewater has been carried out. It is shown that the method of biological dephosphotation of wastewater with zones of "ripening" – УСТК, allows the most deeply to carry out the process of biodephosphotation, guaranteed to reduce the content of phosphorus phosphates in wastewater below the norms of MPC – 0.2 mg / l. At the same time, this method requires a smaller volume of aerotanks and secondary settling tanks, due to a decrease in the sludge index and the possibility of increasing the dose of sludge in aerotanks. The data on the results of the implementation of the method of biological dephosphotation of wastewater with "ripening" zones at the facilities of the production association "KIRISHINEFTEORGSINTEZ" for the biological treatment of household wastewater in Kirishi, Leningrad region are presented.

Keywords: biological dephosphotation, eutrofication, acidification, anaerobic zone, volume of aerotanks.

Сведения об авторах:

Казиков Алексей Владимирович

к.т.н., заместитель директора технического по охране труда, промышленной и экологической безопасности ООО «КИНЕФ»

e-mail: kazakov_a_v@kinef.ru

Келль Лев Сергеевич

к.т.н., зам. директора по научной работе ООО «Природные системы»

e-mail: levkell@mail.ru

ЭФФЕКТ ДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА НА КУЛЬТУРЫ ГИДРОБИОНТОВ

*Максимова Евгения Николаевна,
Полынов Владимир Александрович,
Щипцова Надежда Павловна,
Столяр Сергей Викторович,
Ярославцев Роман Николаевич*

*В лабораторных условиях исследовали действие суспензий наночастиц магнетита на культуры гидробионтов. В качестве тест-объекта использовали планктонные водоросли *Scenedesmus quadricauda* и ракообразных *Daphnia magna*. Исследовано токсическое действие магнитных наночастиц магнетита и его производных в концентрациях 0,5-50 мг/л на численность гидробионтов в остром опыте. Эффект действия показан по степени подавления удельной скорости роста культуры относительно контроля. Показано, что раствор магнетита и его производных в концентрациях 0,5-10 мг/л стимулирует рост культуры. Подавление роста отмечено при концентрациях 25-50 мг/л, на что указывает влияние НЧ на μ (1/сут) водорослей, составившее 85-86 % от контроля. Выживаемость дафний в исследуемых растворах составила от 90 до 100 %. В целом, использованная методика биотестирования не показала достоверно токсического действия для исследуемых концентраций магнетита и его производных в остром опыте.*

Ключевые слова: магнитные наночастицы, токсичность, магнетит, биотестирование, культуры гидробионтов.

Прогресс не стоит на месте, появляются новые материалы, высокотехнологичные отрасли производства, это сопряжено с появлением новых материалов и веществ в природной среде. Поэтому подходы к биотестированию, подбор информативных тест-объектов должны постоянно совершенствоваться.

Так как наночастицы (НЧ) относят к новому классу продукции с широким спектром применения, полная оценка эффектов их действия на биологические объекты еще не проведена [2, 5, 7, 12].

В связи с недостаточной изученностью эффектов действия наночастиц на биологические объекты вопрос безопасного внедрения нанопродукции во многие отрасли промышленности и медицины остается открытым [3, 8, 10]. Одним из методов оценки безопасности наночастиц может быть биотестирование с использованием в качестве тест-объектов культур гидробионтов. Это могут быть как микроводоросли, так и ракообразные, которые первыми сталкиваются с поступающими в водную среду загрязнителями. Они как естественные обитатели водоемов, дают возможность проследить влияние неблагоприятных факторов на популяцию в целом, а также выявить отдаленные последствия воздействия [1, 4]. В связи с этим **целью** работы было исследование эффекта действия наночастиц магнетита на культуры гидробионтов разных систематических групп: водоросли *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Vreb и рачки *Daphnia magna* Straus. Эти виды рекомендованы в России для проведения стандартной процедуры биотестирования при оценке качества водной среды.

Магнитные наночастицы магнетита были получены методом соосаждения из раствора солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и FeSO_4 в молярном соотношении 2:1 при комнатной температуре, промыты дистиллированной водой до установления pH = 7,0 для раствора. Для приготовления наночастиц

магнетита покрытых арабиногалактаном и хитозаном добавляли 1 г арабиногалактана (или 0.1 г хитозана) и обрабатывали суспензию ультразвуком в течении 10 минут (22 кГц, 50 Вт/см²). Просвечивающей электронной микроскопией установлено, что средний размер частиц составляет ~ 10 нм, а на дифракционных изображениях отмечаются все характеристики свойственные магнетиту.

Биологическая активность магнетита, магнетита покрытого хитозаном, магнетита покрытого арабиногалактаном проверялась на лабораторных культурах *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb. и *Daphnia magna* Straus.

Метод. ГОСТ Р 54496-2011 (ИСО 8692:2004) на основе *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb. с условиями: среда Прата, $t = (23 \pm 2) ^\circ\text{C}$, 24-часовой в сутки световой режим с освещенностью 3000 лк, начальная плотность посадки около 100 тыс.кл/мл, 72 часовой острый опыт (3 суток) [6]. Плотность клеток измеряли с помощью спектрофотометра ПЭ-5300ВИ, при длине волны 450 нм. Для перевода данных оптической плотности в число клеток водорослей использовали калибровочный график. Интегральную оценку интенсивности размножения водорослей проводили по показателю удельной скорости роста (μ , $1/\text{сут}$). Действие НЧ оценивали по степени подавления удельной скорости роста культуры μ ($1/\text{сут}$) в опыте по сравнению с контролем (% от контроля) в конце опыта.

Методика ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06. Т 16.1:2.2:3:3.9-06. на основе *Daphnia magna* Straus (многопробирочное устройство УЭР-03, помещенное в климатостат Р-2 при искусственном освещении 1500 лк с 12 часовым световым периодом, $t = 20 ^\circ\text{C}$, отстоянная водопроводная вода, плотность посадки – 10 дафний в каждой из 50-мл пробирке, 48 часовой острый опыт) [11, 12].

Пилотные эксперименты, с использованием «модельного» токсиканта (бихромат калия – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) показали хорошую чувствительность тест-объектов, соотносимую с приведенными в унифицированных руководствах диапазонами концентраций полуподавляющих рост водорослей или полулетальных для дафний. Токсикологические эксперименты проводили с суспензиями магнетита в концентрациях от 0,5 до 50,0 мг/л. При выборе изучаемых концентраций наночастиц из-за неразработанности ПДК для них ориентировались на ПДК по ионному железу в питьевой воде и воде источников хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 0,3 мг/дм³. Полученные результаты были обработаны с применением пробит-анализа [6, 12].

В эксперименте с суспензиями магнетита и его производных показано, что при концентрациях 0,5 – 10 мг/л при экспозиции до трех суток (72 часа), динамика роста микроводорослей в трех экспериментах примерно одинакова, исключение концентрация 25 и 50 мг/л, на что указывают кривые роста (рис.1-3). Фаза адаптации культуры к условиям культивирования составила до 48 часов. В этот период отмечалось увеличение числа клеток не более, чем в два раза. После 48 час во всех вариантах зафиксирован выход в стадию экспотенциального роста, что является следствием ускорения размножения и соответственно увеличения численности клеток. Экспериментальные суспензии в концентрации 0,5 – 1 мг/л оказывают стимулирующий рост на популяцию микроводорослей и их результаты близки к контрольным значениям. Это больше видно в вариантах при концентрации 0 (контроль) мг/л. Стимулирующий эффект демонстрируют концентрации железа в. Через сутки после начала обработки культуры обнаруживается увеличение концентрация клеток. Это действие сохраняется до 72 часов от начала наблюдения. Тогда, как при той же экспозиции в суспензии 25 и 50 мг/л рассматривалась тенденция перехода культуры в стадию гибели после 24 час (рис.1.).

В опыте по оценке эффекта действия наночастиц магнетита покрытых хитозаном, на рост культуры микроводорослей установлено, что при концентрациях 0,5 - 5 мг/л при экспозиции в первые сутки (24 час), динамика роста культуры относительно одинакова (рис.2.).

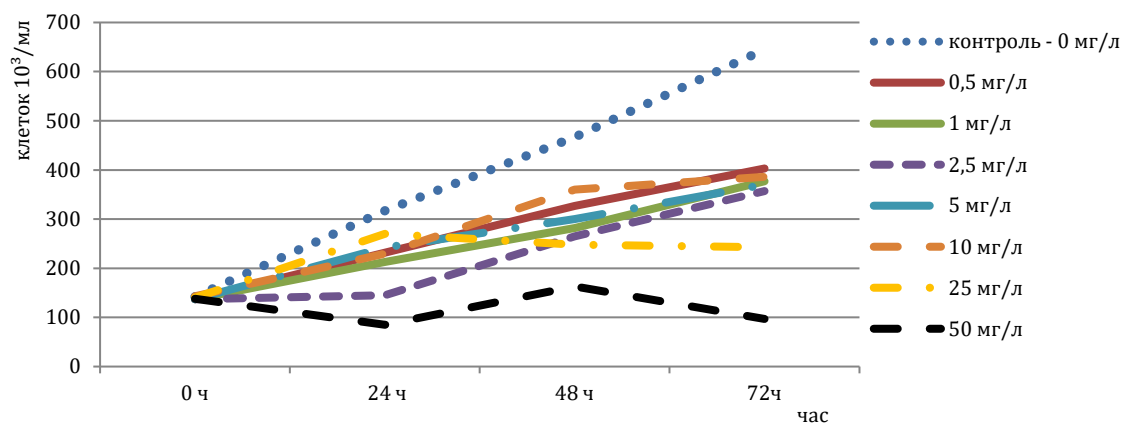


Рисунок 1. Динамика роста культуры микроводоросли в опыте с магнетитом

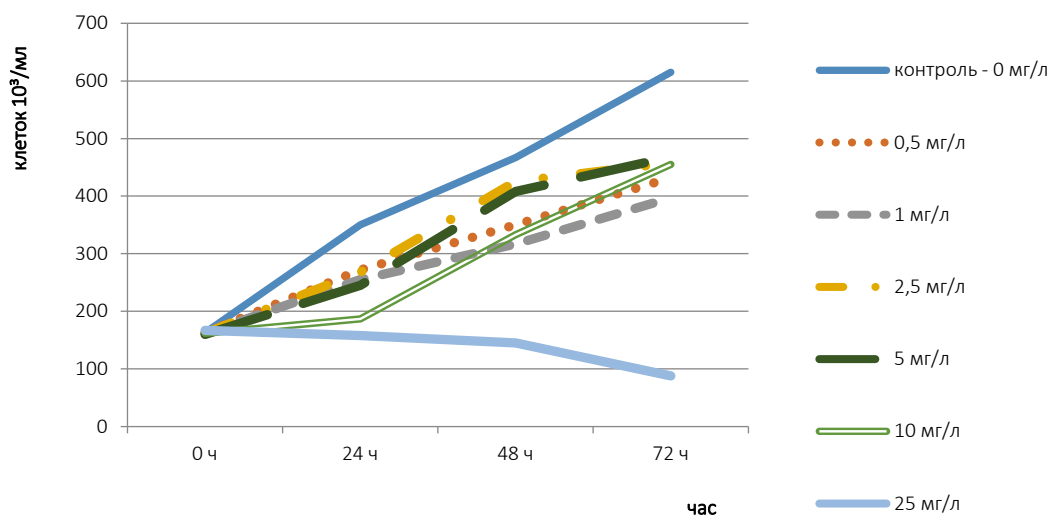


Рисунок 2. Динамика роста культуры микроводоросли в опыте с магнетитом покрытым хитозаном

Выражено, что после 24 час во всех вариантах, кроме 25 мг/л общего железа, зафиксированы тенденции выхода в стадию роста. Показано, что эти концентрации оказывают стимулирующий эффект. Через сутки после начала обработки культуры обнаруживается увеличение концентрации клеток. Это действие сохраняется до 72 часов (3 суток) от начала наблюдения.

Третий эксперимент состоял из оценки токсичности наночастиц магнетита покрытых арабиногалактаном, на рост культуры микроводорослей.

Установлено, что при концентрациях 0,5 - 10 мг/л при экспозиции первые сутки, динамика роста культуры примерно одинакова (рис.3.).

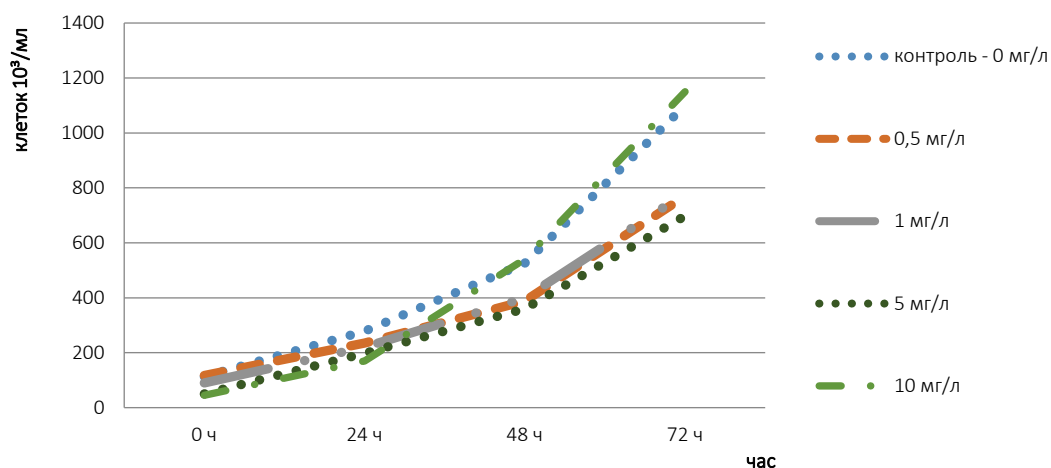


Рисунок 3. Динамика роста культуры микроводоросли в опыте с суспензиями НЧ магнетита с арабиногалактаном

Отмечено, что магнетит, обработанный арабиногалактаном в качестве стабилизатора, стимулирует рост численности популяции микроводорослей. Это действие сохраняется до 72 часов от начала наблюдения.

Повторение экспериментов и усреднение показателей, и последующий расчет удельной скорости роста (μ , 1/сут) водорослей в контроле составили $0,21 \pm 0,03$, $0,19 \pm 0,03$ и $0,32 \pm 0,3$ соответственно, что хорошо согласуется с приведенными в унифицированных руководствах величинами.

Усредненные результаты серии опытов действия магнетита в указанных концентрациях на μ (1/сут) водорослей (% от контроля) и выживаемость дафний (% от контроля) показаны в таблице 1 ниже:

Таблица 1.

Влияние наночастиц (μ , 1/сут) на микроводоросли в (% от контроля) и выживаемость дафний (% от контроля)

Концентрация (С мг/л)	Концентрация С, %	Магнетит/сцене-десмус (3 суток)	Значения пробит (магнетит)	Магнетит с хитозаном (3 суток)	Магнетит с арабиногалактаном (3 суток)	Магнетит/дафния (2 суток – 48 ч)
0,5	1	38	4,69	30	30	100
1	2	42	4,80	35	29	-
2,5	5	45	4,87	26	39	100
5	10	43	4,82	24	37	-
10	20	40	4,75	26	-	100
25	50	62	5,31	86	-	-
50	100	85	6,04	-	-	90

Примечание: «-» означает, что опыт не проводился

Увеличение концентрации наночастиц магнетита более 50 мг/л, приводит к подавлению роста культуры микроводорослей, который обусловлен, в первую очередь, эффектом затенения [9]. Поэтому использовать концентрациями наночастиц более 50 мг/л, из-за высокой оптической плотности суспензии нецелесообразно.

Важной характеристикой опасности токсиканта в пробит-анализе является угол наклона графика к оси X, чем выше крутизна, тем специфичнее и опаснее токсикант для данной тест-культуры. При использовании пробит-анализа, было показано, что токсикант малоспецифичен, концентраций близких к летальным не выявлено. Среднеэффективная концентрация (ЭК50),

вызывающая 50%-ное угнетение тест-функции, по точке пробита 5.0 составляет 23,5 мг/л наночастиц магнетита.

Световая микроскопия в опытах с дафниями показала, что кишечник рачков плотно заплнен магнитными наночастицами, на что указывает его в коричневый цвет и осветление раствора по сравнению с контрольной пробой (пробирки с наночастицами без дафний) сохраняя жизнеспособность в остром (48 ч) опыте (рис.4.).

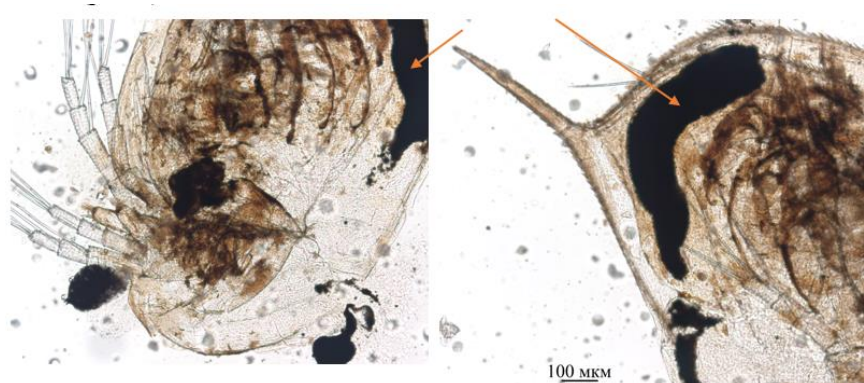


Рисунок 4. *Daphnia magna* через 48 часов в эксперименте (стрелками показан кишечник, заполненный наночастицами) (световая микроскопия)

Оценка безопасности наноматериалов важная и длительная работа и это связано с продолжающимися исследованиями по синтезу новых наночастиц и их композитов. Одним из информативных методов оценки эффектов действия наночастиц является биотестирование с использованием в качестве тест-объектов гидробионтов разных систематических групп. В эксперименте было показано, что на среде Прата культура водорослей имеет ярко выраженную экспоненциальную фазу роста в течение времени, необходимого, согласно методике, для обнаружения токсического действия загрязнителей в остром опыте. Суспензия магнетита и его производных в концентрациях 0,5-10 мг/л оказывает стимулирующее действие на рост культуры. Подавление роста отмечено при концентрациях 25-50 мг/л, на что указывает влияние НЧ на μ (1/сут) водорослей, составившее 85-86 % от контроля. Выживаемость дафний в исследуемых растворах составила от 90 до 100 %. Токсического эффекта в остром опыте на ракообразных не выявлено. Низкие концентрации магнитных наночастиц оксида железа Fe_3O_4 (магнетит) и его производных в остром опыте токсического действия не выявили.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Абраменко Н.Б. Исследование и моделирование токсического действия наночастиц серебра на гидробионтах: дис. канд. хим. наук. М., 2017. С. 18–44.
2. Анохина Т.О. Свойства наночастиц оксидов железа и проблемы их применения в сельском хозяйстве // Агрохимия. 2017. № 11. С. 74–96.
3. Анциферова И.В. Источники поступления наночастиц в окружающую среду. Пермь: Пермский национальный исследовательский политехнический, 2012. С. 54–66.
4. Биотестирование: методические указания по выполнению лабораторных работ / под ред. С.Д. Борисова. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2015. С. 25–31.
5. Гервальд А.Ю. Синтез суперпарамагнитных наночастиц магнетита // Вестник МИТХТ. 2010. № 3. С. 45–49.
6. ГОСТ Р 54496-2011. Национальный стандарт Российской Федерации. Вода. Определение токсичности с использованием зеленых пресноводных одноклеточных водорослей. Введ. 2013-01-01. М.: Изд-во стандартов, 2013.
7. Дерябина Т.Д. Оценка безопасности ионов, нано и микрочастиц железа и меди в тесте прорастания семян *Triticum Aestivum* // ВЕСТНИК ОГУ. 2011. №12. С. 82–84.
8. Ковалев Н.Ю. Проблемы безопасности наноматериалов: нанобезопасность, нанотоксикология, наноинформатика // Химическая безопасность. 2017. № 2. С. 44–87.

9. Максимова Е.Н., Денисова Т.П., Симонова Е.В., и др. Влияние магнитных наночастиц оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на рост культур водорослей и дрожжей // *Материаловедение*. 2019. № 9. С. 26–30.
10. Моргалёв Ю.Н., Моргалёва Т.Г., Хоч Н.С. Основы безопасности при обращении с наноматериалами. Томск: Томского гос. ун-та, 2010. С. 10–48.
11. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 / Т 16.1:2:2.3:3.9-06 (Методика измерений количества *Daphnia magna* Straus для определения острой токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, донных отложений, отходов производства и потребления методом прямого счета). М., 2014. 38 с.
12. Практическая экотоксикология: оценка чувствительности биотест-культур: Учебное пособие / сост. Е.В. Федосеева, Н.Ю., Сапункова, В.А., Терехова / Под ред. В.А. Тереховой / М.: ГЕОС, 2016. 54 с.
13. Сизова Е.А. Сравнительная характеристика биологических эффектов разноразмерных наночастиц меди и железа // *Вестник Российской сельскохозяйственной науки*. 2017. №3. С. 13–17.

EFFECT OF MAGNETITE NANOPARTICLES ON HYDROBIONT CULTURES

*Maksimova E.N., Polynov V.A., Shchiptsova N.P.,
Stolyar S.V., Roman. N. Yaroslavtsev*

The effect of suspensions of magnetite nanoparticles on hydrobiont cultures was studied in laboratory conditions. The strain of green microalgae *Scenedesmus quadricauda* and *Daphnia magna* was used as a test object. The toxic effect of magnetic nanoparticles of magnetite and its derivatives at concentrations of 0.5-50 mg/l on the number of hydrobionts in an acute experiment was investigated. The effect of nanoparticles was estimated according to the inhibition degree of the specific growth rate relative to the control, at the end of the experiment. The impact of nanoparticles at concentrations of 0.5-50 mg/l was analysed. Solutions of magnetite and its derivatives at concentrations of 0.5-10 mg/l were shown to stimulate culture growth. The inhibition of growth was observed at concentrations of 25-50 mg/l, as indicated by the influence of nanoparticles on μ (1/day) algae, which made up 85-86% of the control. The survival rate of daphnia in the studied solutions ranged from 90 to 100%. In general, this biotesting technique did not show a reliable toxic effect at the studied concentrations of magnetite and its derivatives in the experiment.

Keywords: magnetic nanoparticles, toxicity, magnetite, biotesting, hydrobiont cultures.

Сведения об авторах:

Максимова Евгения Николаевна

кандидат биологических наук, доцент кафедры естественнонаучных дисциплин, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет»

e-mail: evgen_max@list.ru

Полынов Владимир Александрович

кандидат биологических наук, доцент кафедры естественнонаучных дисциплин, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет».

e-mail: poly67@mail.ru

Щипцова Надежда Павловна

магистрант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет»

e-mail: bezuglova-1997@mail.ru

Столяр Сергей Викторович

доктор физико-математических наук, начальник Международного научного центра исследований экстремального состояния организма, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр» Сибирского отделения Российской академии наук»

e-mail: stol@iph.krasn.ru

Ярославцев Роман Николаевич

кандидат технических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр» Сибирского отделения Российской академии наук»

e-mail: yar-man@bk.ru

**ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ
ХИМИЧЕСКИХ
ТЕХНОЛОГИЙ
(ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)**

ДЕАКТИВАЦИЯ ЭКОТОКСИКАНТОВ ПРОИЗВОДСТВ ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ПОЧВОГРУНТЕ

Антишин Денис Владимирович,
Лебедева Дарья Сергеевна,
Стручинская Екатерина Александровна,
Кошкин Андрей Валерьевич

В статье рассматривается загрязнение экотоксикантами почвогрунта территорий около шламонакопителя ФГУП «Красноярский химический комбинат Енисей», территория разделена на зоны загрязнения экотоксикантами и определена вероятность загрязнения. В зоне наиболее вероятного распространения экотоксикантов были отобраны точечные пробы почвогрунта. Полученные образцы были проанализированы на содержание нитроцеллюлозы - основного компонента порохов, методом экстракции был отработан количественный метод определения нитроцеллюлозы в почвогрунте. В статье описываются методы разложения нитроцеллюлозы, которые могут использоваться для утилизации отходов оборонной промышленности, на основе которых выбран метод очистки почвогрунта от экотоксикантов. Так же были отработаны методы определения воспламеняемости от открытого источника огня и определение чувствительности к тепловому импульсу, данные методы позволили определить количество щелочного агента для деактивации нитроцеллюлозы в почвогрунте.

Ключевые слова: антропогенное воздействие, нитроцеллюлоза, шламонакопитель, почвогрунт, ФГУП «Красноярский химический комбинат Енисей».

В г. Красноярске на территории красноярского химического комбината Енисей (КХК Енисей) некогда производящего нитроглицерин, нитроцеллюлозу (НЦ) и изделия на их основе, в ходе технологического процесса допускался сброс пульпы порохов и нитроцеллюлозы не кондиционного качества в специально оборудованный шламонакопитель. В виду высокого класса опасности шламонакопителя, рядом была расположена площадка временного хранения бракованных изделий из порохов и НЦ, перед их сжиганием на полигоне.

Шламонакопитель сформирован за счёт естественного рельефа русла пересыхающего ручья, такое решение позволило получить шламонакопитель подпитываемый родниками, за счет чего поддерживается относительно постоянный уровень воды. Это важно для безопасного хранения НЦ, которая до стабилизации обязательно хранится под слоем воды, для исключения её самоускоряющегося разложения. Но так же стоит отметить, что такой подход, особенно в условиях паводка и сброса пульпы мог приводить к утечке НЦ из шламонакопителя, приводящее к намыванию НЦ и загрязнению земли ниже уровня шламонакопителя. С другой стороны хранящиеся штабелями изделия из НЦ при ненадлежащей защите от атмосферных осадков, так же могли приводить к смыванию НЦ в низины.

В не зависимости от причин, был установлен факт загрязнения НЦ почвогрунта территории ниже уровня шламонакопителя КХК Енисей, что было подтверждено рядом экспертиз проведёнными сотрудниками Красноярского технологического университета СибГТУ.

В ходе качественных и количественных испытаний были установлены вещества загрязняющие почву (экоксиканты), а так же количество энергоёмких материалов в отобранных точечных пробах. Но даже для примерной оценки массы НЦ нужен системный подход с обязательным зонированием территорий и выбором разметки опытных площадок для отбора

проб. Так по спутниковым электронным картам территория шламонакопителя и русла пересыхающего ручья была разлинована с получением массива высот от уровня моря. Согласно данным массива высот и полевым наблюдениям на карте можно выделить четыре типа зон: зона высокой вероятности намывания НЦ (красная зона) расположенная по направлению высот и русла пересыхающего ручья, зона повышенной вероятности (оранжевая зона) располагается дальше от шламонакопителя сразу после зоны высокой вероятности и располагается так же по руслу ручья. Зоны вероятного намывания (желтые зоны) представляют собой территории с наименьшей высотой относительно шламонакопителя, исключать вероятность нахождения там НЦ нельзя. Последние выделяемые зоны можно охарактеризовать как зоны пониженной вероятности (зеленая зона), однако проверка их должна быть осуществлена, но в меньшей пробоотборной сетке. Вышеперечисленные зоны нанесены на аэросъемку представленную на рисунке 1.



Рисунок 1. Территория ХК Енисей, с нанесением зон вероятного загрязнения почвогрунта нитроцеллюлозой

Суммарная площадь пробоотборных площадок составляет около 18,5 гектар, а зона высокой вероятности намыва НЦ 1,25 гектара. По действующим нормативным документам твердые отходы производства отбираются на свалках, полигонах из расчета одна объединенная проба на 100 м² (0,01 Га) [1], в то время как для определения содержания в почве химических веществ, при неоднородном почвенном покрове одна объединенная проба на 0,5 – 1 Га [2]. В связи с этим важно правильно охарактеризовать каждую из выделяемых нами зон, для более корректного пробоотбора. Количество точных (единичных проб) так же варьируется, так при использовании метода «конверт» количество точечных проб составляет 5 точек, и при неоднородности агрохимических показателей почв может быть увеличено до 40 [3].

Можно выделить три пути решения экологической проблемы загрязнения экотоксикантами оборонной промышленности (остатков бездымных порохов, коллоксилина, пироксилина, углеводородных и лакокрасочных отходов) физический, химический и биологический.

Физический метод соответствует нормам утилизации некондиционных или энергоемких изделий с истекшим сроком годности, горение которых не переходит в детонацию при малых объемах [4]. То есть, сущность метода заключается в сжигании малых партий открытым огнем с исключением нарастания давления топочных газов. Основной недостаток это экологическая нагрузка из-за образования продуктов сгорания, а так же опасность, сопряженная с утилизацией разнородных энергоемких изделий, вследствие неоднородности процесса горения.

Химический метод апробирован на ряде предприятий и запатентован [5]. Процесс сводится к разложению НЦ в ходе щелочного гидролиза, однако следует учитывать, что щелочной гидролиз НЦ протекает постадийно, при этом образующиеся алкалицеллюлозы становятся водорастворимыми, особенно при протекании гидролиза по цепи полимера с уменьшением молекулярного веса, при этом некоторые нитроэфирные группы сохраняются, придавая водорастворимым соединениям энергоемкие свойства.

Биотехнологический метод, позиционируется как самый простой и менее затратный [6], однако в ряде работ описывается высокая устойчивость НЦ к биодegradации [7, 8]. Основной проблемой встает сложность определения НЦ в шламонакопителях, данный экотоксикант не

является мигрирующим из-за того что не растворяется в воде из-за этого всю обработанную массу следует тщательно усреднить перед отбором проб, а так же применимость метода к шламонакопителям в которых возможна аэрация зон содержащих этоксиант для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов.

Для почвогрунта загрязненного НЦ реализовать биологическую очистку затруднительно в виду необходимости доступа кислорода воздуха что приведет к высушиванию массы и повышению чувствительности к открытым источникам огня, а следственно опасности пожаров по типу торфяников. Поэтому обработка щелочными агентами в виде поддержания суспензии является оптимальным решением. Основным недостатком такого решения является необходимость проведения натуральных экспериментов на усредненных образцах почвогрунта с НЦ, для минимизации использования щелочных реагентов, а так же необходимость создания замкнутых систем для проведения щелочного гидролиза, для исключения загрязнения грунтовых вод продуктами щелочного гидролиза НЦ.

Достоинством такого решения является безопасность технологического процесса, так почвогрунт с НЦ не подвергается сушке перед усреднением массы и более того может специально увлажняться до 50%, что не даёт разлагаться НЦ, а так же сводит к минимуму возможность возгорания от внешних факторов. Так же почвогрунт выступает балластом, в случае возгорания НЦ значительная часть выделяющейся энергии будет расходоваться на испарение воды, нагрев и разложение органических соединений в почвогрунте.

Исходя из данных аэросъемки, на местности высокой вероятности намыва НЦ, в трех точках были отобраны образцы почвогрунта (рис. 1), визуально разделяемые на три горизонта: верхний плодородный слой почвы, средний, напоминающего пористый материал, и нижний – песчаный грунт.

Верхний горизонт по высоте от 5 до 8 см, средний от 13 до 23 см, нижний простирается на глубину более 30 см. Отбор почвогрунта осуществлялся на глубину 30 см, в трех точках. Для определения физико-химических свойств из каждой партии отбиралось по 2 кг почвогрунта, после чего определялась влажность, и производилась сушка, сначала в естественных условиях, после чего доводилась до абсолютно сухой массы в термостатах. Полученные сухие образцы усреднялись методом квартования. Полученный почвогрунт подвергали экстракциям водой и органическими агентами в статичном режиме и аппарате Сокслета. Влажный почвогрунт, в среднем по полкилограмма, обрабатывался в течение месяца различными количествами двух щелочных растворов в двух повторениях. В качестве щелочных агентов были выбраны карбонат и гидроксид натрия с соотношением 0,5 кг почвогрунта к от 12,5 до 75 г соли или щелочи.

Для всех полученных сухих образцов определялась воспламеняемость и термическая стойкость, подтверждение воспламеняемости осуществлялось контактом с открытым огнем, а термическая стойкость в приборе для определения температуры вспышки [9].

Близкие значения по влажности почвогрунта, а так же по содержанию экстрактивных веществ, данные приведены в таблице 1, образцов трех точек отбора позволили усреднить весь отобранный материал.

Таблица 1.

Физико-химические свойства образцов почвогрунта

Номер пробы	Влажность почвы, %	Массовая доля экстрактивных веществ, %		
		Холодной водой	Горячей водой	Ацетоном
1	48±0,286	8,1	9,08	22,5
2	54,7±1,27	5,6	8,03	23,2
3	51,7±2,68	7,9	9,0	24,4

Высушенный почвогрунт, со всех трех точек отбора легко воспламенялся от открытого огня, имел малую термическую стойкость, так при 260 °С вспышка фиксировалась не позднее 4,5 секунд. После обработки водными растворами карбоната натрия время вспышки увеличилось незначительно и повысилось до 7 секунд, интенсивность и воспламеняемость так же изменилась незначительно. Образцы обработанные гидроксидом натрия с соотношением 0,5 кг почвогрунта к 50 и 75 г щелочи, показали заметный результат, вместо вспышки

фиксирувалось тление с незначительным выделением дыма при выдержки образцов в приборе более 43 секунд и воспламеняемость этих образцов не фиксировалась.

В статье рассмотрена проблема с загрязнением почвогрунта этоксикантами оборонной промышленности, определен основной источник загрязнения и зоны распространения на территории КХК Енисей. В зоне более вероятного распространения отобраны точечные пробы, полученные образцы были проанализированы физико-химическими методами испытания, определено содержание НЦ экстракцией органическим растворителем, а так же оригинальными методиками определена чувствительности к тепловому импульсу и воспламеняемость. Полученные результаты позволили определить количество щелочного агента для перевода НЦ в почвогрунте в состояния высокой термической стабильности и отсутствия воспламеняемости от открытого источника огня. Таким образом, была достигнута деактивация основного экотоксиканта в почвогрунте.

Правильно выстраивая технологический процесс можно очистить почвогрунт от НЦ, что бы он стал безопасным и пригодным для сельскохозяйственных нужд, за счёт нейтрализации всего объема минеральными кислотами после ряда отбора проб на полноту гидролиза НЦ и остаточного содержания щелочей.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. ПНД Ф 12.1:2.2:2.3:3.2-03 Методические рекомендации. Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод шламов промышленных сточных вод, отходов производства и потребления. М. 2014. 15 с.
2. ГОСТ 17.4.3.01-2017 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2019.01.01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2018. – 7 с.
3. ГОСТ 58595-2019 Почвы. Отбор проб : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2020.01.01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 8 с.
4. 4.Постановление Госгортехнадзора РФ от 30.01.2001 N 3 "Об утверждении Единых правил безопасности при взрывных работах". Зарегистрировано в Минюсте РФ 07.06.2001 N 2743, шифр ПБ 13-407-01.
5. Патент № 2623775 Российская Федерация, МПК C02F 11/14 (2006.01) C02F 101/38 (2006.01) C02F 103/28 (2006.01). Способ переработки осадка сточных вод производства нитроцеллюлозы : № 2015123264 : заявл. 16.06.2015 : опубл. 10.01.2017/ Куликов А. В. И д.р. ; заявитель ООО "Альцел". – 8 с.
6. Переработка остатков производства баллистических порохов и лакоокрасочных отходов. Интернет ресурс URL: <https://uralbio.tech/cases/pererabotka-ostatkov-proizvodstva-ballisticheskikh-porohov>.
7. 7.Wendt T. M. A Chemical biological treatment process for cellulose nitrate disposal / T. M. Wendt, A. M. Kaplan // J. Pollut. Countr. Fed. – 1976. – V. 48. - № 1. – P. 660 – 668.
8. 8. White G. F. Microbial cleavage of nitrate esters; defusing the environment / G. F. White, J. R. Snape // J. Gen. Microbiol., 1993. - V. 139. – P. 1947 – 1957.
9. 9. ГОСТ Р 22.2.07-94 Вещества взрывчатые инициирующие Метод определения температуры вспышки : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 1996.01.01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва : Госстандарт России, 1995. – 11 с.

DEACTIVATION OF ECOTOXICANTS OF DEFENSE INDUSTRY PRODUCTIONS IN SOIL

Antishin D.V., Lebedeva D.S., Struchinskaya E.A., Koshkin A.V.

The article deals with ecotoxicant contamination of the soil around the sludge-digger FSUE "Krasnoyarsk Chemical Combine Yenisei", the territory is divided into zones of ecotoxicant contamination and the probability of contamination is determined. In the zone of the most probable distribution of ecotoxicants, spot samples of soil were selected. The obtained samples were analyzed for the content of nitrocellulose, the main component of gunpowder, and a quantitative method for determining nitrocellulose in the soil was worked out by extraction. The article describes the methods of decomposition of nitrocellulose, which can be used for the disposal of defense industry waste, on the basis of which the method of cleaning the soil from ecotoxicants is chosen. Methods for determining the flammability from an open fire source and determining the sensitivity to a thermal pulse were also worked out, these methods made it possible to determine the amount of an alkaline agent for deactivating nitrocellulose in the soil.

Keywords: anthropogenic impact, nitrocellulose, sludge accumulator, soil, FSUE "Krasnoyarsk Chemical Combine Yenisei".

Сведения об авторах:

Антишин Денис Владимирович:

кандидат химических наук, доцент кафедры «Химическая технология твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций» (ХТПК),
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева»

e-mail: andevl@yandex.ru

Лебедева Дарья Сергеевна:

студентка института химических технологий (ИХТ), ФГБОУ ВО «Сибирский
государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

Стручинская Екатерина Александровна:

студентка института химических технологий (ИХТ) ФГБОУ ВО «Сибирский
государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

Кошкин Андрей Валерьевич:

студент института химических технологий (ИХТ) ФГБОУ ВО «Сибирский
государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

Учредитель журнала: Мельников Игорь Олегович, кандидат химических наук

Издатель: Общество с ограниченной ответственностью
"Издательство "Манускрипт" (ОГРН 1226100004679)

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор), Свидетельство серия серия ПИ № ФС 77 – 31640 10.04.2008, **Адрес:** 127473, Москва г., 3-й Самотечный пер., д. 23, кв. 48
Тел. +7 951 528 22 82 **E-mail:** VAK-info@yandex.ru

Отпечатано в типографии ООО «Издательство «Манускрипт»
Подписано в печать 10.09.2023. Выход в свет 15.09. 2023г.
Тираж 150 экз. Заказ № 16–101/ РС–23. Цена свободная

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Статья, направляемая в журнал «ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ», предоставляется в электронном виде в текстовом редакторе Microsoft Word по e-mail: VAK-info@yandex.ru

Файл с текстом статьи должен иметь расширение *.doc или *.docx. Разметка страницы: поля со всех сторон 2 см, ориентация книжная, формат А4. Текст набирается шрифтом Times New Roman, размер (кегель) 14, абзацный отступ 1,25 см, межстрочный интервал полуторный с использованием автоматической расстановки переносов. Аннотация (от 100 до 150 слов); ключевые слова на русском языке (5–8 слов). Название статьи, аннотация, ключевые слова, сведения об авторах должны быть переведены на английский язык.

Исключить громоздкие цифровые и формульные таблицы, а также рисунки, более, чем на 0,5 страницы. Все таблицы и рисунки должны быть в тексте, подписаны, ссылки на них по тексту обязательны.

Список использованной литературы составляется по алфавиту в конце статьи в соответствии с ГОСТ. Ссылки на литературу в тексте отмечаются арабскими цифрами в квадратных скобках.

В статье должны быть указаны следующие сведения о каждом авторе: фамилия, имя, отчество (полностью); место работы и должность; ученая степень; домашний адрес (если необходимо почтовый экземпляр); контактный телефон; адрес электронной почты. Название ВУЗов полностью, без сокращений.

Таким образом, файл должен содержать:

- ✓ индекс УДК
- ✓ аннотацию – 100–150 слов
- ✓ ключевые слова (не более 5–8 на русском и английском языках)
- ✓ название
- ✓ основной текст статьи
- ✓ список литературы

Основной текст рукописи экспериментальной статьи рекомендуется излагать в следующей последовательности:

– **введение** с четким и кратким изложением состояния рассматриваемого вопроса и анализом литературных данных, постановкой цели и задач данного исследования;

– **экспериментальная часть** (применяемые аппаратура, материалы, химические реактивы и методика проведения эксперимента в кратком изложении);

– **результаты** проведенных исследований и их обсуждение;

Все статьи проверяются на ПЛАГИАТ. Процент авторского текста должен составлять не менее 75%. Цитирования не более 25%.

Все поступающие в редакцию материалы должны быть проверены на наличие заимствований из открытых источников (попросту – плагиат), проверка выполняется с помощью системы AntiPlagiat.ru.

Контактные лица:

Ответственный редактор: Жанна Сергеевна, тел., +7951 528 22 82

E-mail: VAK-info@yandex.ru