

• ISSN 2072-8158 •

ВОДА:

ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

НАУЧНО – ПРАКТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 2 • 2024

**НОВЫЕ
РЕШЕНИЯ**

В ТЕОРИИ
И ПРАКТИКЕ
ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
И ЭКОЛОГИЧЕСКОГО
МОНИТОРИНГА

органическая и биоорганическая химия | неорганическая химия | исследования в сфере химической, мембранной технологии | экология и гидробиология | новые и перспективные материалы для химической и микробиологической очистки воды | технологические инновации в сфере промышленной и бытовой очистки вод | исследования в области гидробиологии | вопросы мониторинга водных объектов и экономики водной отрасли | обзор передовых российских и зарубежных разработок, существующих патентов и нормативной документации | анализ чрезвычайных экологических ситуаций | совершенствование и разработка контрольно-измерительного оборудования в области водопользования | методическое и материально-техническое обеспечение образовательного процесса по специальностям, связанным с химией и экологией

• ISSN 2072-8158 •



ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

г. Москва

№2, 2024



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

- ✓ органической химии;
- ✓ биорганической химии;
- ✓ неорганической химии;
- ✓ 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. Биорганическая 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 РАЕН, 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:

Батаева Юлия Викторовна: Доктор биологических наук, доцент, ведущий научный сотрудник отдела биологических технологий ФБУН Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии

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)

Евжанов Ходжанепес: Доктор технических наук, профессор, профессор кафедры общей химии, Международный университет нефти и газа имени Ягшыгелди Какаева. Лауреат государственной премии Туркменистана в области науки и техники

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)

Ефремов Игорь Владимирович: Доктор биологических наук, кандидат технических наук, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности Оренбургского государственного университета (Оренбург)

Кашаев Рустем Султанхамитович: Доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»

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)

Кузнецов Максим Валерьевич: Доктор химических наук, главный научный сотрудник Федеральное государственное бюджетное учреждение "Всероссийский научно-исследовательский институт по проблемам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций МЧС России"

Кузьмина Лариса Владимировна: Доктор физико-математических наук, Профессор кафедры химии твердого тела и химического материаловедения Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет»

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

Мурадов Шухрат Одилевич: Доктор технических наук, профессор, член межвузовского координационного совета при МГУ им. Ломоносова, Каршинский инженерно-экономический институт (Узбекистан), профессор

Мухамбетжанов Салтанбек Талапеденович: доктор физико – математических наук, член – корр. Международной Инженерной Академии, Казахский национальный университет имени аль – Фараби, профессор кафедры вычислительной науки и статистики

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)

Селезнев Владимир Анатольевич: Доктор технических наук, профессор, заместитель директора по научной работе Института экологии Волжского бассейна Российской академии наук, филиала Самарского федерального исследовательского центра РАН (Самара)

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:

Bataeva Yulia Viktorovna: Doctor of Biological Sciences, Associate Professor, Leading Researcher at the Department of Biological Technologies of the Federal State Budgetary Institution State Scientific Center for Applied Microbiology and Biotechnology

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)

Evzhanov Khojanepes: Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of General Chemistry, Yagshygeldi Kakaev International University of Oil and Gas. Laureate of the State Prize of Turkmenistan in the field of science and technology

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)

Efremov Igor Vladimirovich: Doctor of Biological Sciences, Candidate of Technical Sciences, Professor of the Life Safety Department Orenburg State University (Orenburg)

Kashaev Rustem Sultanhamitovich: Doctor of Technical Sciences, Professor, Kazan State Energy University

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)

Kuznetsov Maxim Valerievich: Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher, Federal State Budgetary Institution "All-Russian Research Institute for Civil Defense and Emergency Situations of the Ministry of Emergency Situations of Russia"

Kuzmina Larisa Vladimirovna: Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Solid State Chemistry and Chemical Materials Science Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kemerovo State University"

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

Muradov Shukhrat Odilovich: Doctor of Technical Sciences, Professor, member of the Interuniversity Coordinating Council at Lomonosov Moscow State University, Karshi Institute of Engineering and Economics (Uzbekistan), Professor

Mukhambetzhanov Saltanbek Talapedenovich: Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Corresponding member. International Engineering Academy, Al-Farabi Kazakh National University, Professor of the Department of Computational Science and Statistics

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)

Seleznev Vladimir Anatolyevich: Doctor of Technical Sciences, Professor, Deputy Director for Scientific Work of the Institute of Ecology of the Volga Basin of the Russian Academy of Sciences - branch of the Samara Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (Samara)

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)

- Кузнецов Максим Валерьевич, Галущенко Виктор Анатольевич.**
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК, ДОПИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ, В РЕАКЦИЯХ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА 14

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

- Бегмырадова Огульджемал Агамырадовна.**
РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА МАГНИЯ 28

- Исрапилова Ашура Исмаиловна, Адиева Айна Ахмедовна, Джафарова
Альбина Мехьядиновна, Искакова Альфия Ахмедзановна.**
ИЗУЧЕНИЕ ПРОКСИДАНТНО-АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ
НОВОСИНТЕЗИРОВАННЫХ ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ IN VIVO –
АНАЛОГОВ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ 33

- Уранова Валерия Валерьевна, Лепёхина Ирина Евгеньевна.**
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ
SCUTELLARIA BAICALENSIS И SCUTELLARIA GALERICULATA 41

ЭКОЛОГИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

- Анохина Ольга Николаевна, Заитов Руслан Ильдарович, Старовойтова Евгения
Валерьевна.**
ИННОВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ПЛАСТИКОВЫХ
ОТХОДОВ: ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПИРОЛИЗА, ГИДРОЛИЗА И
БИОРАЗЛОЖЕНИЯ 47

- Довгань Сергей Витальевич, Арефьева Ольга Дмитриевна, Панасенко
Александр Евгеньевич, Ковехова Анна Васильевна.**
ХИМИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОГЕННЫХ ВОД ТАВРИЧАНСКОГО
УГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИМОРСКОГО КРАЯ 54

- Зубрилов Сергей Павлович, Растрыгин Николай Васильевич.**
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ
ВОДЫ 64

- Полиданов Максим Андреевич, Масляков Владимир Владимирович,
Гуменный Андрей Валерьевич, Бзнуни Лаура Паповна.**
АНАЛИЗ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ НА
ТЕРРИТОРИИ САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ 71

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

- Жданова Вероника Евгеньевна, Ермолаева Вера Анатольевна.**
РАСЧЕТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА ГИДРАТАЦИИ ЭТИЛЕНА 77
- Лукаш Ирина Алексеевна, Галанина Ирина Александровна, Булгаков Сергей Викторович.**
ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД 83
- Ляпустин Роман Юрьевич, Сосновская Нина Геннадьевна, Корчевин Николай Алексеевич.**
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БРОМА ИЗ РАСТВОРА БРОМИСТО-БРОМНОГО ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ 90
- Незамаев Сергей Владимирович, Быков Александр Александрович, Бобков Владимир Иванович.**
АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ФОСФОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА 107

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY (CHEMICAL SCIENCES)

- Kuznetsov Maxim Valeryevich, Galushchenko Viktor Anatolyevich.**
INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF CARBON NANOTUBES DOPED WITH PHTHALOCYANINES OF TRANSITION METALS AND MODIFIED WITH SILVER IN OXYGEN REDUCTION REACTIONS 14

BIOORGANIC CHEMISTRY (CHEMICAL SCIENCES)

- Begmyradova Oguljemal Agamyradovna.**
DEVELOPMENT OF A METHOD FOR PRODUCING MAGNESIUM OXIDE 28

- Israpilova Ashura Ismailovna, Adieva Aina Akhmedovna, Jafarova Albina Mekhyadinovna, Iskakova Alfiya Akhmedzanovna.**
STUDY OF THE OXIDANT-ANTIOXIDANT PROPERTIES OF NEWLY SYNTHESIZED TELLURIUM-CONTAINING COMPOUNDS IN VIVO - ANALOGUES OF FOOD DYES 33

- Uranova Valeria Valeryevna, Lepekhina Irina Evgenyevna.**
DETERMINATION OF TRACE ELEMENT CONTENT IN PLANT RAW MATERIALS SCUTELLARIA BAICALENSIS AND SCUTELLARIA GALERICULATA 41

ECOLOGY (CHEMICAL SCIENCES)

- Anokhina Olga Nikolaevna, Zaitov Ruslan Ildarovich, Starovoitova Evgeniya Valeryevna.**
INNOVATIVE METHODS OF PROCESSING AND RECYCLING OF PLASTIC WASTE: PROSPECTS FOR THE USE OF PYROLYSIS, HYDROLYSIS AND BIODEGRADATION 47

- Dovgan Sergey Vitalievich, Arefieva Olga Dmitrievna, Panasenko Alexander Evgenievich, Kovekhova Anna Vasilyevna.**
CHEMICAL AND ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF MAN-MADE WATERS OF THE TAVRICHANSK COAL DEPOSIT IN PRIMORSKY KRAI 54

- Zubrilov Sergey Pavlovich, Rastrygin Nikolai Vasilyevich.**
PROSPECTS FOR THE USE OF RADIATION TECHNOLOGIES FOR WATER PURIFICATION 64

- Polidanov Maxim Andreevich, Maslyakov Vladimir Vladimirovich, Gumenny Andrey Valeryevich, Bznuni Laura Papovna.**
ANALYSIS OF THE ENVIRONMENTAL SAFETY OF WATER BODIES IN THE SARATOV REGION 71

PROCESSES AND DEVICES OF CHEMICAL TECHNOLOGIES (CHEMICAL SCIENCES)

Zhdanova Veronika Evgenievna, Ermolaeva Vera Anatolyevna. CALCULATION AND MODELING OF AN ETHYLENE HYDRATION REACTOR	77
Lukash Irina Alekseevna, Galanina Irina Alexandrovna, Bulgakov Sergey Viktorovich. CHEMICAL ANALYSIS OF GEOLOGICAL SAMPLES OF POLYMETALLIC ORES	83
Lyapustin Roman Yuryevich, Sosnovskaya Nina Gennadyevna, Korchevin Nikolai Alekseevich. TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF BROMINE FROM A SOLUTION OF IRON BROMIDE BY ELECTROLYSIS USING AN ELECTROCHEMICAL CELL	90
Nezamaev Sergey Vladimirovich, Bykov Alexander Alexandrovich, Bobkov Vladimir Ivanovich. ANALYSIS OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF THE PHOSPHORUS WASTEWATER TREATMENT SYSTEM	107

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

УДК 536.46; 544.478; 620.3/546.26; 667.287.53; 669.227; 546.21

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ДОПИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ, В РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Кузнецов Максим Валерьевич,
Галущенко Виктор Анатольевич

С использованием высокотемпературного синтеза получены биметаллические катализаторы реакции восстановления кислорода (ORR) на основе многостенных углеродных нанотрубок, допированных фталоцианинами кобальта, меди и никеля, и модифицированных серебром (MWCNT_CoPc_Ag, MWCNT_CuPc_Ag и WMCNT_NiPc_Ag). Синтез был проведен при 900°C в атмосфере азота. Для определения физико-химических свойств синтезированных катализаторов были использованы методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, Рамановской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и порошковой рентгеновской дифракции. Было изучено влияние высокотемпературного синтеза на текстурные и морфологические свойства материалов. Было показано, что физико-химические параметры материалов в значительной степени зависят от природы металла в составе исходного фталоцианина. Электрокаталитическая активность материалов была исследована методом линейной вольтамперометрии в трёхэлектродной ячейке с вращающимся дисковым электродом и оксидно-ртутным электродом сравнения. Катализатор MWCNT_CoPc_Ag показал высокую электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода, сравнимую с активностью коммерческого платинового катализатора, а также высокую коррозионную устойчивость.

Ключевые слова: высокотемпературные процессы, катализаторы, углеродные нанотрубки, фталоцианины металлов, переходные металлы, серебро, восстановление кислорода.

Электровосстановление кислорода (ORR) является одной из ключевых реакций в низкотемпературных топливных элементах [1] и металл-воздушных батареях, которые представляют собой перспективные источники энергии. Однако ORR имеет высокий энергетический порог и медленную кинетику [2], что требует использования эффективных и стабильных электрокатализаторов. Среди материалов, применяемых в качестве электрокатализаторов ORR, составы на основе платины [3] обладают наибольшей активностью и селективностью, но их применение ограничено высокой стоимостью, недостаточной доступностью и низкой устойчивостью к коррозии и травлению. Поэтому разработка альтернативных катализаторов ORR на основе более дешёвых металлов является актуальной задачей современной электрохимии [4]. Для снижения стоимости катализаторов, повышения их химической стойкости и увеличения площади активной поверхности активные части катализаторов (например, наночастицы металлов) наносят на инертный носитель [5]. Для катализаторов ORR в качестве таких носителей чаще всего выступают различные углеродные материалы: сажа, оксид графена, ультрадисперсные алмазы, мезопористый углерод или углеродные нанотрубки [6]. К настоящему времени наилучшие каталитические характеристики

проявляли материалы на основе углеродных нанотрубок. Углеродные нанотрубки обладают высокой электропроводностью, большой удельной поверхностью, хорошей тепло- и химической стабильностью, а также способностью к самоорганизации в трёхмерные структуры [7]. Кроме того, углеродные нанотрубки могут служить в качестве шаблонов для формирования однородных и дисперсных наночастиц металлов на их поверхности [8]. Серебро (Ag) является одним из перспективных кандидатов для замены Pt в катализаторах ORR, так как оно обладает высокой электропроводностью, хорошей химической стабильностью и сравнительно низкой стоимостью. Однако активность Ag в ORR ниже, чем у Pt, а также зависит от размера, формы и состава наночастиц Ag [9]. Для повышения активности Ag в ORR необходимо модифицировать его поверхность специальными лигандами или допантами [10], которые могут изменять его электронную структуру, сорбцию реагентов и продуктов, а также устойчивость к агломерации. Например, добавление малых количеств других металлов (таких как Fe, Co или Ni) [11] может улучшить кинетику ORR за счёт формирования сплавов или ядерно-оболочечных структур с Ag. Также возможно использование органических лигандов, таких как тиолы, аминокислоты или полимеры, для стабилизации наночастиц Ag и уменьшения их тенденции к окислению. Фталоцианины (ФЦ) металлов представляют собой макроциклические соединения с плоской конформацией и высоким сродством к кислороду [12]. ФЦ металлов проявляют высокую активность в ORR благодаря своей способности к образованию комплексов с кислородом и переносу электронов через связанный центр металла [13], при этом фталоцианины являются распространёнными и недорогими пигментами, которые могут быть легко синтезированы из доступных исходных веществ. ФЦ металлов имеют низкую термическую и химическую стабильность [14], а также склонность к агрегации и деградации в водных средах. Для подавления этих нежелательных процессов применяются различные методы иммобилизации каталитически активного металлсодержащего центра на поверхности инертного углеродного носителя, например, методом пиролиза в инертной атмосфере [15]. При этом ФЦ металла может быть введён в состав углеродного материала [16] как допант или модификатор, что обеспечивает его хорошую дисперсность, адгезию и электрический контакт с носителем.

Данная работа посвящена исследованиям каталитических свойств в ORR материалов на основе углеродных нанотрубок, допированных фталоцианинами кобальта, меди и никеля и модифицированных серебром, в частности, следующих катализаторов с использованием серебра в качестве модификатора: MWCNT_CoPc_Ag, MWCNT_CuPc_Ag и MWCNT_NiPc_Ag.

Материалы и методы

Многостенные углеродные нанотрубки (>95% карбон, диаметр 50–90 нм, Aldrich, St. Louis, MO, USA), фталоцианины кобальта, меди и никеля (Aldrich), нитрат серебра (Aldrich), полимерная электролитическая мембрана «Nafion» (Aldrich), гидроксид калия (Aldrich).

Синтез электрокатализаторов

Синтез биметаллического катализатора на основе углеродных нанотрубок проводился по следующей методике. Навеска УНТ массой 0.1 г. смешивалась с 40 мл этилового спирта и расчётными количествами фталоцианинов металлов и нитрата серебра. Полученная реакционная смесь подвергалась ультразвуковой обработке высокой интенсивности в течение 2 ч. После этого суспензия перемешивалась на магнитной мешалке в течение 1.5 ч. Реакционная смесь сушилась в муфельной печи при температуре 90°C в воздушной атмосфере до полного испарения растворителя. Полученный порошок подвергался пиролизу в печи при температуре 900 °C в атмосфере азота в течение 1 ч, при скорости нагрева - 5 °C/мин. Содержание металлов в образцах составляло 10% масс.

Приготовление каталитических чернил

Для приготовления каталитических чернил диспергировались навески синтезированных катализаторов массой 0.02 г в 10 мл этанола с последующим добавлением 50 мкл раствора «Nafion». Смесь обрабатывалась ультразвуком в течение 2 ч. Суспензия в количестве 10 мкл наносилась на предварительно очищенный стеклоглеродный дисковый электрод и сушилась в муфельной печи при 90°C в воздушной атмосфере.

Электрохимический эксперимент

Активность полученных катализаторов в реакции электровосстановления кислорода изучалась вольтамперометрическим методом. Применялся потенциостат-гальваностат с

трехэлектродной электрохимической ячейкой. В качестве рабочего электрода служил дисковый вращающийся стеклоуглеродный электрод с исследуемым катализатором. В качестве вспомогательного электрода (противоэлектрода) служил платиновый электрод с большой площадью поверхности. Электродом сравнения являлся оксидно-ртутный электрод. В качестве электролита использовали 0.1 N раствор гидроксида калия. Для насыщения электролита кислородом проводилось его барботирование с применением концентратора кислорода в течение 30 мин. Электрохимический эксперимент проводился в режиме линейной вольтамперометрии (ЛВА) при разных скоростях вращения дискового электрода (от 500 до 2000 об/мин). В экспериментах использовалась линейная развертка потенциала в пределах от 0.2 до -0.8 В. Скорость развертки потенциала 0.05 В/с. Для прохождения теста на коррозионную устойчивость использовался режим циклической вольтамперометрии (ЦВА) в стационарном режиме. Диапазон циклирования потенциала лежал в пределах от 0.6 до -0.8 В. Скорость развертки потенциала составляла 100 мВ/с.

Текстурные характеристики синтезированных электрокатализаторов определялись методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantochrome Autosorb-1 (Quantochrome instruments). Удельная площадь поверхности рассчитывалась по модели Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ).

Эксперименты с использованием Рамановской спектроскопии проводились в геометрии обратного рассеяния на микрорамановском спектрометре Renishaw In Via, оснащенном детектором с зарядовой связью (ПЗС), аргонным лазером ($\lambda = 532$ нм) и решеткой 1800 линий/мм со спектральным разрешением 1 см^{-1} . Источник возбуждения фокусировался в пятно размером 2 мкм при мощности лазера от 1 до 5 мВт.

Морфология синтезированных образцов была изучена методом СЭМ с помощью сканирующего электронного микроскопа CarlZeiss Supra 25. РФЭС исследования проводились на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия) с алюминиевым анодом, снабженным монохроматическим источником рентгеновского излучения XM1000 ($\text{AlK}\alpha$ 1486.6 эВ и мощностью 252 Вт). Для устранения локального заряда на анализируемой поверхности использовался нейтрализатор заряда CN-10 с током эмиссии 2 мкА и энергией пучка 1 эВ. В качестве анализатора-детектора использовался Argus. Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ с шагом развертки по шкале энергий связи 0.1 эВ. Флуктуация максимумов составляла 0.2 эВ. Спектрометр калибровался по линии $\text{Au}4f$ 7/2 при 84.1 эВ. Давление в камере анализатора не превышало 10^{-9} мбар. Все спектры накапливались не менее трех раз. Вычитание фона осуществлялось по методу Ширли [17].

Результаты и их обсуждение

Для изучения влияния природы фталоцианинов, а также условий высокотемпературного синтеза катализаторов на морфологию их поверхности применялся метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 1 представлены фотографии исходных углеродных нанотрубок и синтезированных на их основе катализаторов. В результате было показано, что значительных изменений в структуре MWCNT при высокотемпературном пиролизе не происходит. Для всех катализаторов наблюдалось образование сферических частиц металлов, находящихся на поверхности углеродных нанотрубок, однако распределение частиц по размерам неоднородно – диаметр агрегатов находился в диапазоне 400 нм - 1.4 мкм.

На рисунке 2 приведены изотермы второго типа низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для синтезированных материалов [18].

Было показано, что наибольшие значения площади удельной поверхности и объема пор имеют место в катализаторе MWCNT_CuPc_Ag. Наименьшей удельной поверхностью характеризуется образец MWCNT_NiPc_Ag.

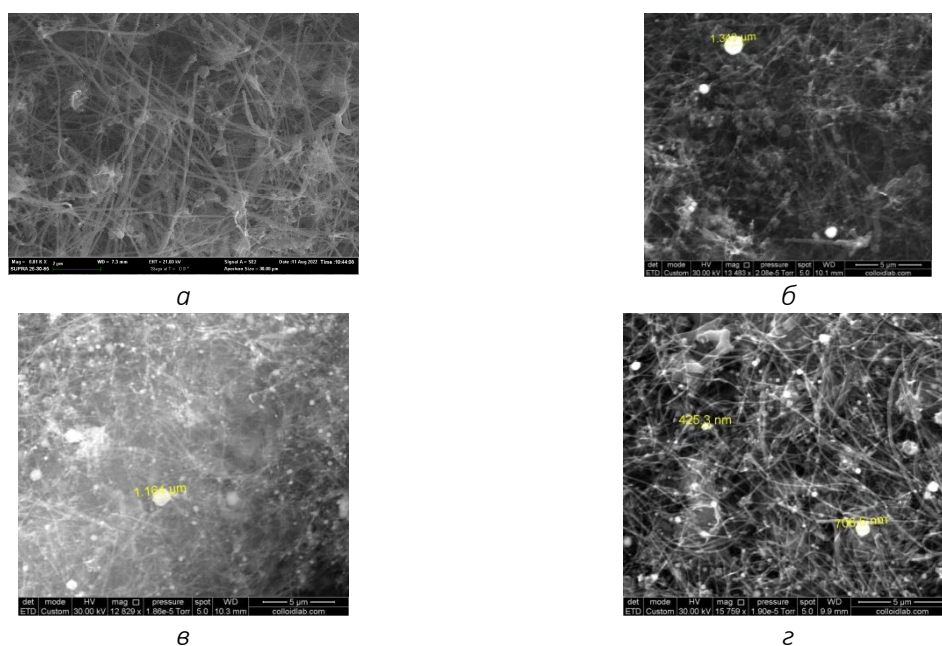


Рисунок 1. Результаты СЭМ синтезированных катализаторов и исходного носителя: а – MWCNT; б - MWCNT_CoPc_Ag; в - MWCNT_NiPc_Ag; г - MWCNT_CuPc_Ag

В таблице 1 представлены текстурные характеристики синтезированных материалов, полученные в результате анализа изотерм сорбции-десорбции азота. Диаметр пор для всех материалов составлял 3.4 - 3.9 нм; таким образом, можно сделать вывод о том, что природа металла влияет на текстурные характеристики катализаторов. На рисунке 3 представлены КР-спектры синтезированных катализаторов.

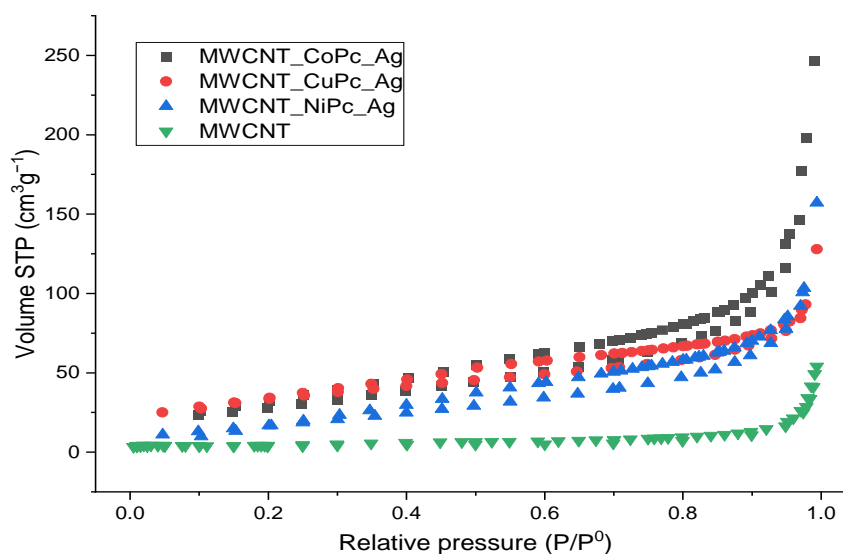


Рисунок 2. Изотермы сорбции-десорбции азота на исследованных материалах.

Таблица 1.

**Текстурные характеристики носителя
и синтезированных образцов катализаторов**

Образец	Удельная поверхность, $S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Объём пор, V_p , $\text{см}^3/\text{г}$	Объём микропор, V_{micro} , $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, D_p , нм
MWCNT	14.880	0.079	0.004	3.403
MWCNT_CoPc_Ag	104.104	0.358	0	3.842
MWCNT_CuPc_Ag	117.464	0.152	0.027	3.839
MWCNT_NiPc_Ag	65.804	0.230	0	3.419

На спектре чётко видны пики D, G и 2D, характерные для углеродных материалов с sp^2 – гибридизацией атома углерода. В таблице 2 приведены спектральные характеристики и интенсивности пиков. Для всех образцов катализаторов наблюдалось смещение характеристических пиков на ~ 20 cm^{-1} относительно исходных нанотрубок. Такое смещение пиков может быть связано с качественными изменениями структуры углеродных нанотрубок, а именно – с образованием и ростом дефектов или допированием углеродной структуры нанотрубок атомами азота.

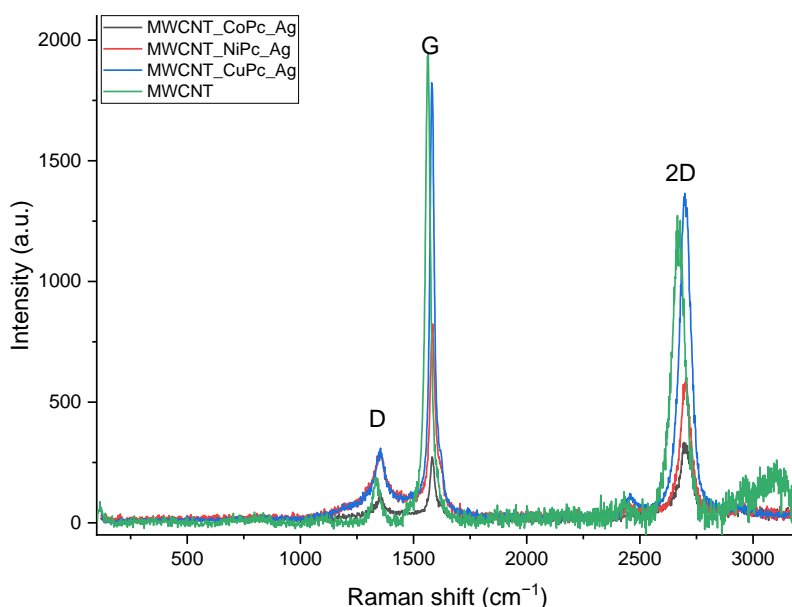


Рисунок 3. КР-спектры носителя и синтезированных электрокатализаторов.

Возможно образование дополнительного слоя пиролизата специфической структуры. Качественно оценить степень изменения структуры позволяет рассмотрение отношения интенсивностей характеристических пиков I_G/I_D .

Таблица 2.

**Основные результаты КР-спектроскопии
для синтезированных электрокатализаторов**

Образец	$\nu(D)$,	$\nu(G)$,	$\nu(2D)$,	I_D	I_G	I_{2D}	I_G/I_D	I_{2D}/I_G
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}					
MWCNT	1336	1565	2666	187	1942	1273	10.39	0.66
MWCNT_CoPc_Ag	1354	1581	2696	125	273	333	2.18	1.22
MWCNT_CuPc_Ag	1354	1580	2699	309	1823	1365	5.90	0.75
MWCNT_NiPc_Ag	1351	1585	2704	299	824	598	2.76	0.73

Наибольшее снижение отношения I_G/I_D наблюдалось у образца MWCNT_CoPc_Ag, что свидетельствовало о высокой степени изменения структуры углеродных нанотрубок, по сравнению с другими катализаторами. Наименьшим снижением отношения I_G/I_D характеризовался катализатор MWCNT_CuPc_Ag. Катализатор MWCNT_CoPc_Ag обладал наибольшим отношением I_{2D}/I_G , что косвенно может указывать на большую степень внедрения азота в углеродный носитель. На рисунке 4 представлены XPS-спектры некоторых элементов в синтезированных катализаторах.

Спектры углерода всех образцов являются подобными и их можно охарактеризовать с помощью шести пиков. Два пика с максимумами 284.2 и 290.2 эВ, обладающие полуширинами (FWHM) 0.97 и 3.38 эВ, соответственно, можно отнести к углероду sp^2 -гибридизации. Сам пик C=C является асимметричным, что подтверждает предположение о вышеуказанной

гибридизации, а пик с положением 290.2 эВ является характерным сателлитом. В свою очередь, пик C-C с положением 285.0 эВ и FWHM 1.1 эВ можно отнести к углеродам углеводородной цепи sp^3 -гибридизации. Пик при 286.0 эВ (FWHM 1.6 эВ) соотносится с углеродом, связанным с атомами азота. При более высоких энергиях связи имеют место пики кислородсодержащих углеродных производных, такие как C-O, который включает в себя C-O-C и C-OH связи, а также карбоксильные группы C(O)O. Максимумы пиков составляют 286.8 и 288.2 эВ и обладают FWHM 1.8 эВ, соответственно. На экспериментальных кривых в области азота можно выделить 5 состояний, три из которых соотносятся с атомами азота, связанными с атомами углерода, и два, вероятно, соотносятся с разными производными $-NO_2$. К первой группе относятся пики со связями C=N-C, C≡N и C-NH-C с положениями 398.4 эВ, 399.4 эВ, 400.7 эВ и FWHM 1.55 эВ, соответственно, а ко второй, вероятно, нитрит (402.7 эВ) и нитросоединение с положением 405.5 эВ и FWHM 2 эВ. На спектрах кислорода O1s можно выделить 4 состояния, два из которых относятся к кислородсодержащим углеродным производным, таким как C=O (530.2) и C-O-C, C-OH (531.7 эВ).

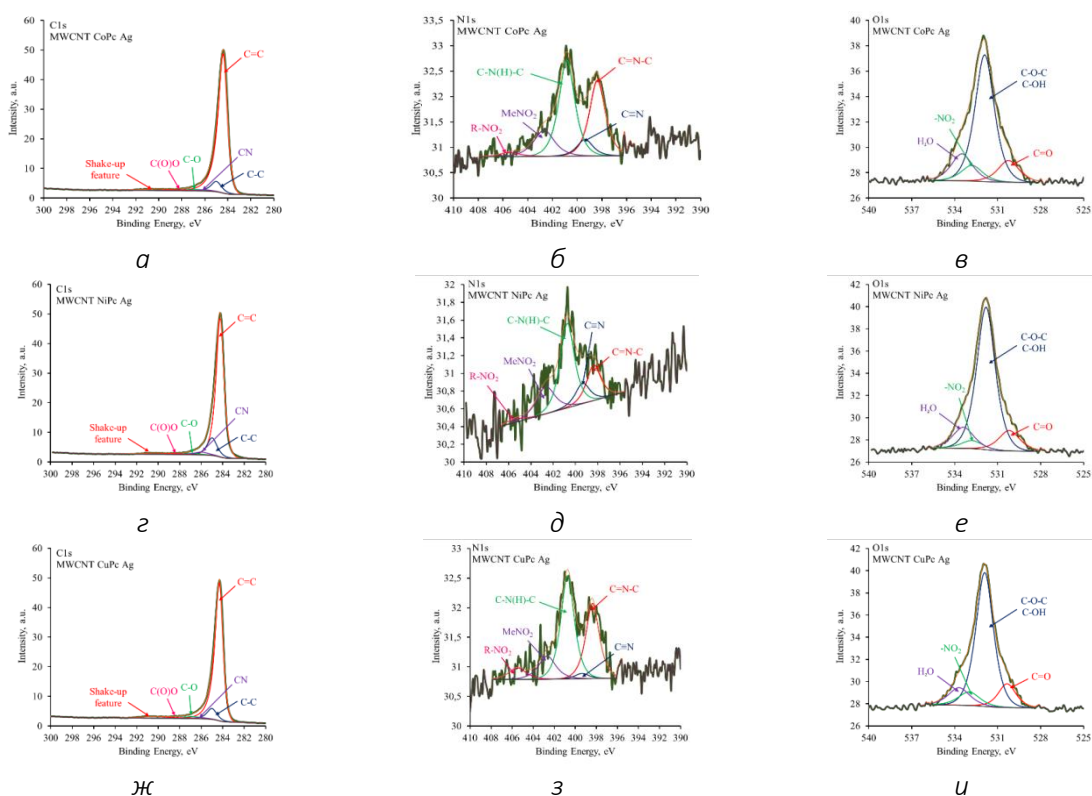


Рисунок 4. XPS-спектры синтезированных катализаторов:

а – C1s MWCNT_CoPc_Ag; б – N1s MWCNT_CoPc_Ag;
 в – O1s MWCNT_CoPc_Ag; з – C1s MWCNT_NiPc_Ag;
 д – N1s MWCNT_NiPc_Ag; е – O1s MWCNT_NiPc_Ag; ж – C1s MWCNT_CuPc_Ag; з – N1s MWCNT_CuPc_Ag; и – O1s MWCNT_CuPc_Ag.

Данные состояния наблюдались и на спектре углерода, где имел место один пик кислородов, связанных с азотом $-NO_2$ (532.8 эВ), коррелирующий со спектрами азота и последний пик адсорбированных паров воды (533.4 эВ).

Таблица 3.

Качественное и количественное описание XPS-спектров синтезированных катализаторов.

Пик	Eb, eV	Количество, ат.%						
		MWCNT_CoPc_Ag	MWCNT_NiPc_Ag	MWCNT_CuPc_Ag				
C1s	C=C	284.2	85.6	96.10	78.79	96.11	84.04	95.94

	C-C	285.0	6.92		11.9		7.58	
	C-O	286.8	1.60		1.65		2.36	
	CN	286.0	1.24		2.94		1.14	
	C(O)O	288.2	0.71		0.83		0.82	
N1s	CNC	398.4	0.26	0.79	0.07	0.36	0.24	0.72
	CN	399.4	0.06		0.04		0.02	
	CNHC	400.8	0.33		0.17		0.32	
	MeNO ₂	402.7	0.12		0.07		0.09	
	R-NO ₂	405.5	0.02		0.01		0.05	
O1s	C=O	530.2	0.37	3.09	0.41	3.52	0.41	3.35
	C-O	531.7	1.99		2.52		2.30	
	NO ₂	532.8	0.27		0.16		0.228	
	H ₂ O	533.4	0.46		0.43		0.36	

Полуширины пиков равны и составляли 1.8 эВ. Пики C=O и C-O-C, C-OH обычно занимают положение на 1 эВ больше (531.2 эВ и 532.7 эВ, соответственно), однако, смещение, вероятно, было связано с осуществлением пиролиза. Результаты количественного анализа элементов приведены в таблице 3. Из данных таблицы 3 следует, что большая часть азота на поверхности синтезированных катализаторов находилась в пиридиновой (CNC) или пиррольной (CNHC) формах. Азот в такой форме является наиболее активным в реакции электрохимического восстановления кислорода [19]. Наибольшее количество азота содержалось в катализаторе MWCNT_CoPc_Ag, а наименьшее - в MWCNT_NiPc_Ag. Кислород преимущественно находился в исследуемых катализаторах в форме C-O-C и C-O-H, а его содержание не превышало 4%. Известно, что окисление углеродных материалов позволяет повысить каталитическую активность материала в реакции электровосстановления кислорода [20]. Однако также утверждается, что в ORR активной формой является пероксидный кислород на углеродной поверхности, в то время как краевые кислородные группировки значительного влияния на реакцию не оказывают [21]. Синтезированные образцы были проанализированы методом XRD. Результаты приведены на рисунке 5.

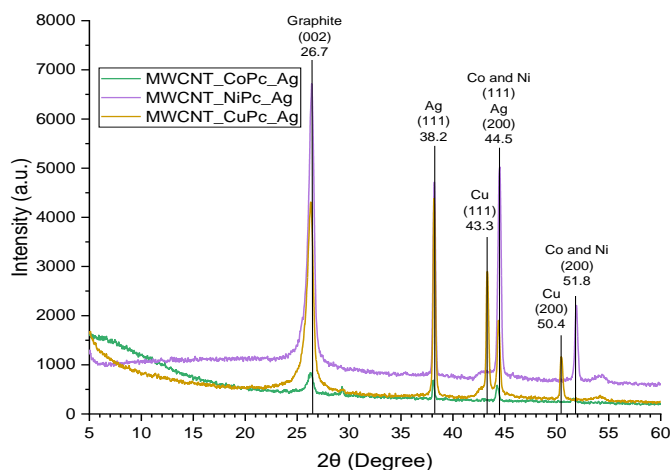


Рисунок 5. XRD-спектры синтезированных катализаторов

На всех рентгенограммах наблюдался интенсивный пик, соответствующий углу $\theta \approx 26.35$ (002), что является промежуточным значением между графитом (пик $\theta = 26.5$ (002)) и пиком MWCNT $\theta = 26.1$ (002) [22]. Подобное отклонение может быть связано с разупорядочением углеродных нанотрубок и сажеобразованием в ходе высокотемпературного синтеза. Этот факт согласуется с результатами КР-спектроскопии. Помимо (002) пика также можно выделить слабовыраженный пик $\theta \approx 43.05$, что соответствует пику MWCNT $\theta = 43.1$ (100). Характеристики пиков спектров образцов приведены в таблице 4. Для всех катализаторов на рентгенограммах наблюдались пики серебра с углами $\theta = 38.17$ (111) и $\theta = 44.35$ (200), соответственно. В случае катализаторов MWCNT_CoPc_Ag и MWCNT_NiPc_Ag пик грани (200) серебра накладывается с

пиками граней (111) второго присутствующего металла. Помимо пиков углерода и серебра на спектрах образцов присутствовали пики металлов (Co, Ni или Cu) в результате разложения соответствующих фталоцианинов. Данный факт свидетельствует о полном разложении фталоцианинов до соответствующего металла при пиролизе в инертной атмосфере при 900^oC.

Таблица 4.

Спектральные характеристики образцов катализаторов

Образец	C (002)	Ag (111)	Ag (200)	Co/Ni/Cu (111)	Co/Ni/Cu (200)
MWCNT_CoPc_Ag	26.36	38.06	44.27	44.27	51.59
MWCNT_NiPc_Ag	26.39	38.23	44.51	44.51	51.90
MWCNT_CuPc_Ag	26.29	38.16	44.37	43.34	50.42
Референс	Graphite 26.5 [22] MWCNT 26.1 [22]	38.17 [23]	44.32 [23]	Co 44.36 [24] Ni 44.51 [22] Cu 43.30 [26]	Co 51.53[24] Ni 51.84[25] Cu 50.43[26]

На рисунке 6 приведены линейные вольтамперограммы для синтезированных катализаторов и коммерческого платинового катализатора. В результате их анализа было установлено, что реакция электровосстановления кислорода на всех синтезированных катализаторах может быть описана в терминах диффузионной кинетики. Наиболее ярко это прослеживается для MWCNT_CoPc_Ag.

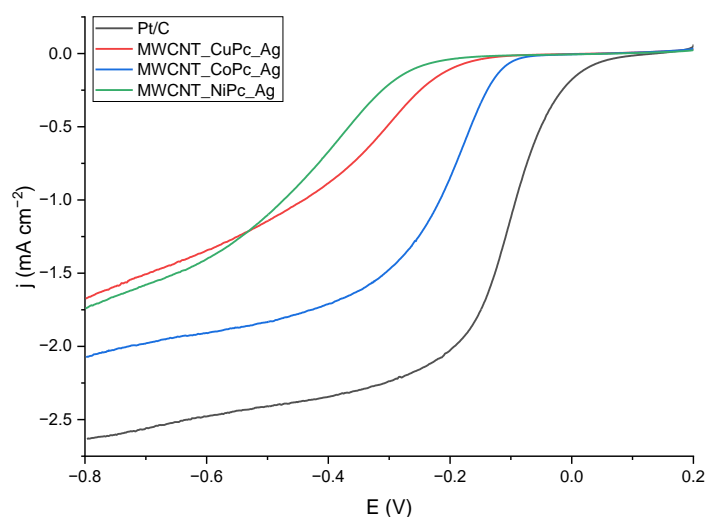


Рисунок 6. ЛВА для синтезированных электрокатализаторов в насыщенном кислороде 0.1 N KOH: 1000 об/мин, 5 мВ/с.

На основании линейных вольтамперограмм были определены основные электрохимические характеристики процесса электровосстановления кислорода из щелочного электролита на синтезированных катализаторах, которые представлены в таблице 5.

Таблица 5.

Основные характеристики реакций электровосстановления кислорода из щелочного электролита на синтезированных катализаторах

Катализатор	E_{onset} , В	$E_{1/2}$, В	J_{dif} , mA/cm ²
Pt/C	0.05	-0.10	2.634
MWCNT_NiPc_Ag	-0.22	-0.39	1.741
MWCNT_CuPc_Ag	-0.16	-0.31	1.673
MWCNT_CoPc_Ag	-0.10	-0.20	2.075

Было установлено, что природа металла существенно влияет на кинетические и термодинамические характеристики реакции электровосстановления кислорода. Наиболее активным является катализатор MWCNT_CoPc_Ag – его эффективность в изучаемой реакции приближалась к эффективности коммерческого платинового катализатора. Предельный ток для MWCNT_CoPc_Ag уступал аналогичной характеристике коммерческого аналога на 21%. Вероятно, на активность катализаторов влияет не только природа металла, но и элементный состав поверхности. Наблюдается следующая закономерность – с увеличением содержания азота (в пиридиновой и пиррольной формах) повышается активность катализатора. Так, катализатор MWCNT_CoPc_Ag характеризуется наибольшим содержанием азота, по сравнению, например, с менее активным катализатором MWCNT_CuPc_Ag. Наблюдаются определенные соответствия между активностью катализатора и данными КР-анализа. Например, наиболее активный катализатор MWCNT_CoPc_Ag характеризуется наибольшими дефектами поверхности, по сравнению с менее активными - MWCNT_CuPc_Ag и MWCNT_NiPc_Ag. Дефекты углеродных нанотрубок связаны с образованием на их поверхности дополнительных активных центров за счет пиролизата фталоцианинов, образующегося в ходе высокотемпературного синтеза. Возможен процесс глубокого допирования азотом углеродной матрицы носителя. На рисунке 7 представлены графики в координатах Кутецкого-Левича.

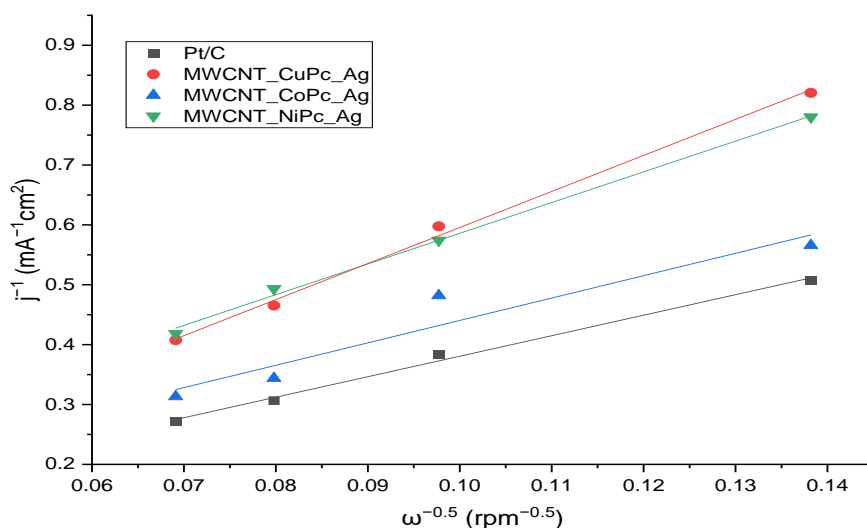


Рисунок 7. Зависимости в координатах уравнения Кутецкого-Левича для исследованных катализаторов ($E = -0.8$ В)

На основании данных этих графиков было рассчитано количество электронов, участвующих в реакции электровосстановления кислорода (рисунок 8).

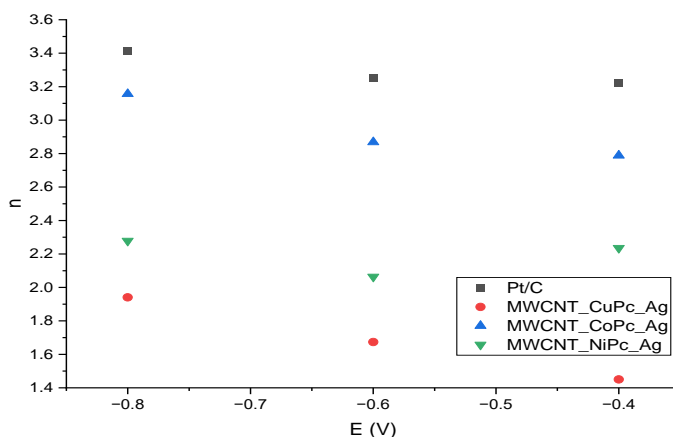


Рисунок 8. Расчетное количество электронов в зависимости от потенциала

интерметаллидного состава, а также миграцией атомов металла из металлических частиц в азотсодержащие центры, образованные в результате пиролиза фталоцианина.

Заключение

В результате проведения высокотемпературного синтеза при температуре 900°C в инертной атмосфере азота на основе углеродных нанотрубок, нитрата серебра и фталоцианинов кобальта, меди и никеля были получены катализаторы MWCNT_CoPc_Ag, MWCNT_CuPc_Ag и MWCNT_NiPc_Ag. Структуры углеродных нанотрубок в процессе синтеза сохранялись. На их поверхностях образовывались сферические частицы металлов диаметром от 100 нм до 3 мкм. По результатам Рамановской спектроскопии обнаружено формирование дефектов в структуре MWCNT, наибольшее число которых имело место в катализаторе MWCNT_CoPc_Ag. В результате пиролиза исходные фталоцианины металлов разлагались до наночастиц соответствующих металлов, что следует из данных XRD анализа. Электрохимический эксперимент показал, что наилучшими каталитическими характеристиками в реакции ORR обладал катализатор MWCNT_CoPc_Ag ($E_{1/2} = -0.20$ V), который проявил также высокую коррозионную стойкость с потерей активности менее 1% после 1000 циклов ЦВА. Было также установлено, что катализатор MWCNT_CoPc_Ag характеризуется наибольшим числом электронов, участвующих в ORR ($n \approx 3.16$), что свидетельствует о преимущественном протекании реакции по 4-электронному механизму с образованием гидроксид-ионов.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00063. <https://rscf.ru/project/23-73-00063/>

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Ferriday T.B. Alkaline fuel cell technology-A review / T.B. Ferriday, P.H. Middleton // International journal of hydrogen energy. 2021. V.46. N.35. P.18489-18510.
2. Zhao T. Challenges in the activity and stability of Pt-based catalysts toward ORR / T. Zhao, E.G. Luo, X. Wang, J.J. Ge, C.P. Liu, W.Xing // Journal of Electrochemistry. 2020. V.26. N.1. P. 85-95.
3. Guterman V.E. Pt-M/C (M= Cu, Ag) electrocatalysts with an inhomogeneous distribution of metals in the nanoparticles / V.E. Guterman, S.V. Belenov, A.Yu. Pakharev, M. Min, N.Yu. Tabachkova, E.B. Mikheykina, L.L. Vysochina, T.A. Lastovina // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V.41. N.3. P. 1609-1626.
4. Киракосян С.А. Деметаллизированные PtCu/C-катализаторы электровосстановления кислорода / С.А. Киракосян, А.А. Алексеенко, В.Е. Гутерман, И.Н. Новомлинский, В.С. Меньшиков, Е.В. Герасимова, А.Ю. Никулин // Электрохимия. 2019. Т.55. №.12. С. 1532-1542.
5. Мауэр Д.К. Композиционные Pt/(SnO₂/C)- и PtSnNi/C-катализаторы в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления спиртов / Д.К. Мауэр, С.В. Беленов, Л.М. Скибина, В.Е. Гутерман // Электрохимия. 2021. Т.57. №.8. С. 492-506.
6. Zhao S. Carbon-based metal-free catalysts for key reactions involved in energy conversion and storage / S. Zhao, D.W. Wang, R. Amal, L. Dai // Advanced Materials. 2019. V. 31. V. 9. P. 1801526.
7. Богдановская В.А. Углеродные нанотрубки, модифицированные кислород- и азотсодержащими группами, – перспективные катализаторы электровосстановления кислорода / В.А. Богдановская, М.В. Радина, О.В. Корчагин, Н.А. Капустина, Л.П. Казанский // Электрохимия. 2020. Т.56. №.10. С. 896-908.
8. Богдановская В.А. Реакция электровосстановления кислорода на модифицированных углеродных нанотрубках в щелочном электролите / В.А. Богдановская, И.Е. Вернигор, М.В. Радина, Н.В. Панченко, В.Н. Андреев // Электрохимия. 2022. Т.58. №.9. С. 523-534.

9. Linge J. M. Oxygen reduction on silver catalysts electrodeposited on various nanocarbon supports / J.M. Linge, H. Erikson, M. Merisalu, V. Sammelselg, K. Tammeveski // *SN Applied Sciences*. 2021. V.3. N.2. P. 263.
10. Ji D. Nitrogen-doped graphene wrapped around silver nanowires for enhanced catalysis in oxygen reduction reaction / D. Ji, Y. Wang, S. Chen, Y. Zhang, L. Li, W. Ding, Z. Wei // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2018. V.22. N.7. P. 2287-2296.
11. Deng X. Synthesis of silver@ platinum-cobalt nanoflower on reduced graphene oxide as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction / X. Deng, S. Yin, Z. Xie, F. Gao, S. Jiang, X. Zhou // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. T.46. – №.34. P. 17731-17740.
12. Yang S. Recent advances in electrocatalysis with phthalocyanines / S. Yang, Y. Yu, X. Gao, Z. Zhang, F. Wang // *Chemical Society Reviews*. 2021. V.50. N.23. P. 12985-13011.
13. Morozan A. Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction / A. Morozan, S. Campidelli, A. Filoramo, B. Josselme, S. Palacin // *Carbon*. 2011. V.49. N.14. P. 4839-4847.
14. Yu Z. Intramolecular electric field construction in metal phthalocyanine as dopant-free hole transporting material for stable perovskite solar cells with > 21% efficiency / Z. Yu, L. Wang, X. Mu, C.C. Chen, Y. Wu, J. Cao, Y. Tang // *Angewandte Chemie International Edition*. 2021. V. 60. N.12. P. 6294-6299.
15. Kim S.W. Metal-free phthalocyanine as a hole transporting material and a surface passivator for efficient and stable perovskite solar cells / S.W. Kim, G. Kim, C.S. Moon, T.Y. Yang, J. Seo // *Small Methods*. 2021. V.5. N.5. P. 2001248.
16. Kumar Y. Bifunctional oxygen electrocatalysis on mixed metal phthalocyanine-modified carbon nanotubes prepared via pyrolysis / Y. Kumar, E. Kibena-Pöldsepp, J. Kozlova, M. Rähn, A. Treshchalov, A. Kikas, V. Kisand, J. Aruväli, A. Tamm, J.C. Douglin, S.J. Folkman, I. Gelmetti, F.A. Garcés-Pineda, J.R. Galán-Mascarós, D.R. Dekel, K. Tammeveski // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. V.13. N.35. P. 41507-41516.
17. Shirley D.A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold / D.A. Shirley // *Physical Review B*. 1972. V.5. N.12. P. 4709.
18. Thommes M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing // *Pure and applied chemistry*. 2015. V.87. N.9-10. P. 1051-1069.
19. Guo D. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts / D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, J. Nakamura // *Science*. 2016. V.351. N.6271. P. 361-365.
20. Rocha I.M. Bifunctionality of the pyrone functional group in oxidized carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction / I.M. Rocha, O.S.G.P. Soares, J.L. Figueiredo, C. Freire, M.F.R. Pereira // *Catalysis Science & Technology*. 2017. V.7. N.9. P. 1868-1879.
21. Wu K.H. Revisiting oxygen reduction reaction on oxidized and unzipped carbon nanotubes / K.H. Wu, D.W. Wang, I.R. Gentle // *Carbon*. 2015. V.81. P. 295-304.
22. Zhang H.B. Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂-adsorbing system / H.B. Zhang, G.D. Lin, Z.H. Zhou, X. Dong, T. Chen // *Carbon*. 2002. V.40. N.13. P. 2429-2436.
23. Pourali P. The effect of temperature on antibacterial activity of biosynthesized silver nanoparticles / P. Pourali, M. Baserisalehi, S. Afsharnezhad, J. Behravan, R. Ganjali, N. Bahador, S. Arabzadeh // *Biometals*. 2013. V.26. N.1. P. 189-196.
24. Matveev V.V. Cobalt nanoparticles with preferential hcp structure: A confirmation by X-ray diffraction and NMR / V.V. Matveev, D.A. Baranov, G.Yu. Yurkov, N.G. Akatiev, I.P. Dotsenko, S.P. Gubin // *Chemical Physics Letters*. 2006. V.422. N.4-6. P. 402-405.
25. Suarez S. A high temperature X-ray diffraction study of the influence of MWCNTs on the thermal expansion of MWCNT/Ni composites / S. Suarez, E. Ramos-Moore, F. Mücklich // *Carbon*. 2013. V.51. P. 404-409.
26. Theivasanthi T. X-ray diffraction studies of copper nanopowder / T. Theivasanthi, M. Alagar // *arXiv preprint arXiv:1003.6068*. 2010.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1003.6068>

27. Vinogradov, K.Y. Quantum-Chemical Modeling of the Catalytic Activity of Graphene Doped with Metal Phthalocyanines in ORR / K.Y. Vinogradov, A.V. Bulanova, R.V. Shafigulin, E.O. Tokranova, H. Zhu // Catalysts. 2022. V.12. N.7. P. 786.

INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY
OF CARBON NANOTUBES DOPED WITH PHTHALOCYANINES OF TRANSITION METALS
AND MODIFIED WITH SILVER IN OXYGEN REDUCTION REACTIONS

Kuznetsov M.V., Galushchenko V.A.

Bimetallic oxygen reduction reaction (ORR) catalysts based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) doped with cobalt, copper and nickel phthalocyanines and modified with silver (MWCNT_CoPc_Ag, MWCNT_CuPc_Ag and WMCNT_NiPc_Ag) were obtained using high-temperature synthesis. The synthesis was carried out at 900 °C in a nitrogen atmosphere. Methods of scanning electron microscopy (SEM), low-temperature nitrogen adsorption-desorption, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and powder X-ray diffraction (XRD) were used to determine the physicochemical properties of synthesized catalysts. The effect of high-temperature synthesis on the textural and morphological properties of materials was studied. It has been shown that the physicochemical parameters of materials largely depends on the nature of the metal in the composition of the initial phthalocyanine. The electrocatalytic activity of the materials was also investigated by linear voltammetry in a three-electrode cell with a rotating disk electrode and a mercury oxide reference electrode. The MWCNT_CoPc_Ag catalyst showed high electrocatalytic activity in ORR, comparable to that of a commercial platinum catalyst, as well as high corrosion resistance.

Keywords: high temperature processes, catalysts, carbon nanotubes, metal phthalocyanines, transition metals, silver, oxygen reduction.

Сведения об авторах:

Кузнецов Максим Валерьевич

Доктор химических наук, главный научный сотрудник 4 НИЦ, ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский институт по проблемам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций (Федеральный центр науки и высоких технологий) МЧС России, г.Москва

E-mail: maxim1968@mail.ru

Галущенко Виктор Анатольевич

Младший научный сотрудник 4 НИЦ, ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский институт по проблемам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций (Федеральный центр науки и высоких технологий) МЧС России, г.Москва

E-mail: dr.wvn@yandex.ru

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

УДК 691.263/.166:661.152.2.661.11

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА МАГНИЯ

Бегмырадова Огульджемал Агамырадовна

В последнее время большое значение придается эффективному и комплексному использованию местных полезных ископаемых для получения новых химических веществ. Основной целью данной работы является комплексная переработка доломитов месторождений Туркменистана, а также выделение соединений магния из высокоминерализованных сточных вод йодобромной промышленности. В данной статье проведен ряд исследований по получению таких соединений как оксид магния из доломита, высокоминерализованных сточных вод. Основными источниками магниевых веществ нашей страны являются доломиты Келетинских, Койтендагских месторождений и высокоминерализованные йодобромные промышленные воды. Исследован способ переработки доломитов путем регулирования pH суспензии, получаемой при кислотной гидратации обожженного доломита с получением индивидуальных продуктов MgO и $Ca(NO_3)_2$ и предложена принципиальная схема переработки доломитов данным способом. Кроме того, в данной работе приведены основные результаты по извлечению ионов магния из рассолов йодобромной промышленности.

Ключевые слова: доломит, карбонаты кальция и магния, азотная кислота, оксид магния и нитрат кальция.

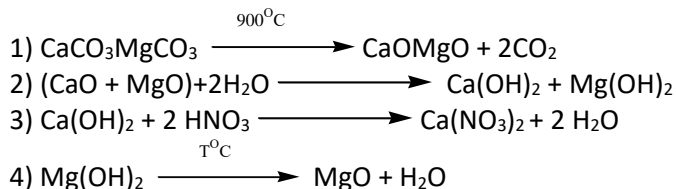
Как известно, оксид магния (окись магния, магнезия, MgO) является наиболее распространенным и важным для промышленного применения соединением магния, которое используют при производстве стали, огнеупоров, резинотехнических изделий, а также в строительной, кожевенной, химической, пищевой, фармацевтической, нефте- и газодобывающей и других отраслях промышленности [1]. А также соединения магния, в частности гидроксид магния применяется в качестве водоочистных средств от ионов фтора, железа и марганца [2]. Магнезия — это в общем случае химически чистый оксид магния, известный также под тривиальным названием «периклаз». Температура плавления магнезии (периклаза) — $2825^{\circ}C$, температура кипения — $3600^{\circ}C$, плотность — $3,58 \text{ г/см}^3$, растворимость в воде при $30^{\circ}C$ — $0,0086 \text{ г/100 см}^3$ [3]. Высокая температура плавления, а также химическая инертность и термическая стабильность определяют предпочтительное использование периклаза при производстве огнеупорных материалов, применяемых при высокотемпературных процессах в сталелитейном, цементном, известковом, стекольном производстве и при производстве цветных металлов [4-11].

В Туркменистане имеются различные виды магниевого сырья. Это природные доломиты Келетинского, Койтендагского месторождений, рассолы Карабогазгола, высокоминерализованные йодобромные сточные воды и другие. Природные доломиты помимо основного минерала доломита $CaMg(CO_3)_2$ содержат примеси кварца, кальцита, гипса, глины и другие, придающие породе различную окраску. Имеется много месторождений доломитов в разных регионах стран СНГ [12]. Доломиты обладают относительно высокой чистотой химического состава по сравнению с рассолами и промстоками. В частности, при получении оксида магния из Карабогазских рассолов необходимой стадией технологического процесса является десульфатизация исходного рассола, так как в противном случае осаждаемый гидроксид магния будет загрязнен гипсом. Поэтому использование доломитов для получения оксида магния является наиболее предпочтительной.

Существует много способов переработки доломита. Способ получения оксида магния из доломита является термохимическим методом и включает в себя несколько стадий:

- дробление и измельчение исходной доломитовой руды;
- обжиг измельченного доломита (фракция <0,5 мм) при 850°C;
- выщелачивание обожженного доломита, получение суспензии гидроксидов кальция и магния с высокой щелочностью;
- подкисление полученной суспензии 2%-ным раствором азотной кислоты, регулируя pH;
- разделение гидроксида магния и нитрата кальция.

Процесс получения оксида магния протекает по следующим химическим уравнениям реакций:



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение оксида магния из доломита: целью и технической задачей предлагаемого способа является устранение по указанному способу процессов карбонизации суспензии гидроксидов кальция и магния углекислым газом и декарбонизации бикарбоната магния, а также исключение нагрева при выщелачивании обожженной руды.

Техническая задача решается осуществлением выщелачивания обожженного доломита при 850°C за счет собственного тепла, выделяемого при экзотермической реакции CaO с разбавленной кислотой. При этом образуется суспензия, содержащая осадки Ca(OH)₂ и Mg(OH)₂ с высоким значением pH – около 14. Известно, что осадок Ca(OH)₂ при понижении pH суспензии добавлением кислоты до значения около 11 растворяется. При этом Mg(OH)₂ остается в виде осадка, т.к. он практически нерастворим. Для снижения pH суспензии используется раствор азотной кислоты с получением раствора Ca(NO₃)₂. Отделение осадка Mg(OH)₂ осуществляется фильтрованием, после чего остаточный фильтрат представляет собой раствор нитрата кальция. Выделенный осадок Mg(OH)₂ после отмывки от примесей Ca(NO₃)₂ высушивается и путем его прокаливания при 650°C можно получить MgO. Из остаточного фильтрата после нейтрализации, концентрирования и кристаллизации получается Ca(NO₃)₂ или используется как жидкое удобрение.

Опыт проведен также с использованием соляной кислоты. Условия проведения аналогичны предыдущим. И в этом случае получают продукты Mg(OH)₂ и CaCl₂ достаточно высокого качества. Применение азотной или соляной кислоты может быть решено в каждом конкретном случае в зависимости от спроса со стороны потребителя и доступности той или иной кислоты. В частности, в Туркменистане азотная кислота производится в Производственном объединении «Марыазот» (производственная мощность - в сутки 1080 тонн азотной кислоты).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально нами был исследован состав исходной доломитовой руды. Состав исходного доломита установлен по данным химического и дифференциально-термического методов (ДТА) анализа [13]. По содержанию ионов магния, кальция и нерастворимого в соляной кислоте остатка (н.о.). По данным кривой ДТА в породе содержится 42,44% MgCO₃, а по данным химического анализа 42,69% (Таблица 1). Химический состав его (масс.%): CaCO₃ – 55,76; MgCO₃ – 42,69; другие – 1,55.

В данной работе приведены результаты разработанного нового способа получения чистого Mg(OH)₂ из местного доломита путем его обжига. Установлено, что при 650°C происходит полное разложение MgCO₃, содержащегося в доломите (CaCO₃ · MgCO₃), при достижении температуры 850°C разлагается также CaCO₃, в результате образуется смесь CaO и MgO. Об этом свидетельствуют данные термического разложения доломита от 600°C до 900°C, предоставленные на термограмме, полученной на приборе совмещенного термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии TGA/DSC1 HT 1600C.

С целью получения из них гидроксидов дальнейшую гидратацию полученных оксидов осуществляли путем добавления раствора разбавленной азотной кислоты со снижением щелочности суспензии до заданного значения pH. При этом происходит избирательное растворение $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ввиду нерастворимости в этих условиях остается в виде осадка.

Для опытов по разделению гидроксидов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в суспензии, получаемый после гидратации обожженного доломита, был использован доломит Келетинского месторождения. Руду обжигали при 850°C , в качестве растворителя использовали 2%-ную HNO_3 . На заданное количество обожженной руды для гидратации и снижения pH полученной суспензии была добавлена 2%-ная HNO_3 при перемешивании в течение 15-20 мин. при непрерывном измерении pH. По достижении pH около 11,50 добавление кислоты прекращали. При этом значении pH осадок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ растворяется с образованием $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, а $\text{Mg}(\text{OH})_2$ остается в виде первоначального осадка. Далее осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ отделяли фильтрованием и промывали водой для отмывки от адсорбированных примесей. В осадке $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и фильтрате $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ комплексометрическим методом определяли содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Полученные результаты приведены в таблице 2. Как показывают данные при pH =11,54-11,59 в осадке содержание $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ соответственно составляют 95,11-95,46% и 4,31-4,59%, что является кондиционным для применения в качестве огнеупоров. В растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ содержание $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ соответственно равно 99,72-99,86 и 0,13-0,27%, который может быть использован как азотное удобрение. Таким образом, происходит практически полное разделение гидроксидов Ca и Mg в их суспензии при pH около 11,50 с получением товарных продуктов из доломита.

Таким образом, впервые разработаны способы получения гидроксида магния и нитрата кальция (или хлорида кальция) высокой степени чистоты путем регулирования pH суспензии, получаемой при кислотной гидратации обожженного доломита. Принципиальная схема предлагаемого способа представлена на Рисунок 1.

ВЫВОДЫ

1. Изучен химический и минералогический состав магниевых сырьевых ресурсов Туркменистана и показана возможность их использования для получения магниевых продуктов.
2. Впервые разработан способ переработки доломита путем регулирования pH суспензии, получаемой при кислотной обработке обожженного доломита с получением индивидуальных продуктов $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
4. Способ могут быть использован при комплексной переработке и других аналогичных магниесодержащих источников сырья.

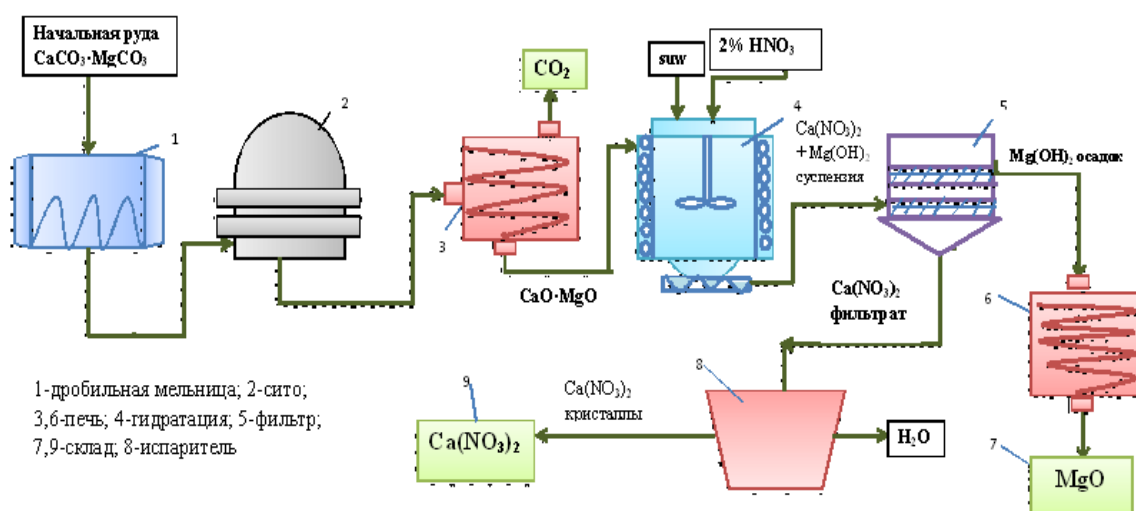


Рисунок 1. Принципиальная схема получения оксида магния и нитрата кальция из доломита

Таблица 1

**Химический состав доломита Келетинского месторождения
(фракция доломита < 0,5 мм)**

Масса доломита, мг	Объем растворенного доломита HCl, мл	В фильтрате, мг/л мг/0,5л		Нерастворенный остаток, мг	В виде карбонатов, мг		Минералогический состав доломита, %		
		Ca ²⁺	Mg ²⁺		CaCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃	MgCO ₃	Нерастворенный остаток
1000	500	446,0	243,94	8,80	557,6	426,9	55,76	42,69	1,55
		223,0	121,97						

Таблица 2

Результаты получения осадка Mg(OH)₂ и раствора Ca(NO₃)₂ из обожженного Келетинского доломита путем снижения pH суспензии

№ опыта	Масса обожженного доломита, мг	Количество HNO ₃ добавленной 2%-ной кислоте, мг	pH суспензии		Масса выделенного осадка Mg(OH) ₂ , мг	Состав осадка Mg(OH) ₂ , %			Состав раствора Ca(NO ₃) ₂ , %	
			До добавления кислоты	После добавления кислоты		Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	другие	Ca(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂
1	1000,0	1291,5	13,15	11,54	561,6	95,16	4,50	0,25	99,72	0,27
2	1000,0	15246,0	12,95	11,59	7118,2	96,11	3,59	0,30	99,71	0,26
3	1000,0	13860,0	13,20	11,54	6553,3	95,46	4,31	0,23	99,86	0,13

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Пуха И.К. Исследования, производство и применение окиси магния, Технология переработки природных солей и рассолов. М., «Химия», 1984.
2. Евжанов Х., Ходжамухаммедова Ч.Б. Очистка вод от ионов марганца и железа. Проблемы освоения пустынь. 2017. № 3-4.
3. Кнунянц И. Л. и др. Химическая энциклопедия. Т. 2. — М. : Советская энциклопедия, 1990. с.671
4. ИТС-21-2016 “Производство оксида магния, гидроксида магния, хлорида магния” – М., 2016.
5. Wang L., Wang J., and den Engelsen D. Controlled synthesis of magnesium oxide nanoparticles for dye adsorption. Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. 2017. Vol. 12. N 5. P 512–517 (на английском языке).
6. Siqi Li., Feng Y., and Yang J. Expansion mechanism and properties of magnesium oxide expansive hydraulic cement for engineering applications. Advances in Materials Science and Engineering. Volume 2021. Article ID 5542072, 9 pages. <https://doi.org/10.1155/2021/5542072> (на английском языке).
7. Duong T. H. Y., Nguyen T. N., Oanh H. T., Dang Thi T. A., Giang L. N. T., Phuong H. T., Anh N. T., Nguyen B. M., Quang V. T., G. Truong Le and Nguyen T. V. Synthesis of magnesium oxide nanoplates and their application in nitrogen dioxide and sulfur dioxide adsorption. Journal of Chemistry. Volume 2019. Article ID 4376429. 9 pages. <https://doi.org/10.1155/2019/4376429> (на английском языке).
8. Badr-Mohammadia M., Mobasherpoura I., Marzban Rada E. and Mortazavic G. Synthesis of cubic MgO nanostructure by an easy hydrothermal-calcinations method. Journal of Ceramic Processing Research. 2014. vol. 15, N 2, P. 88–92 (на английском языке).
9. Randiligama H.M.S.P., Mantilaka M.M.M.G.P.G. and Palihawadana T. C. Urea-assisted synthesis of nanospherical and plate-like magnesium oxides for efficient removal of reactive dye

wastes. Journal of Nanomaterials. Volume 2020, Article ID 6189061, 10 pages. <https://doi.org/10.1155/2020/6189061>(на английском языке).

10. Zhang P., Y. Dai, Wang et al W. Effects of magnesia expansive agents on the self-healing performance of microcracks in strain-hardening cement-based composites (SHCC). Materials Today Communications. Vol. 25. Article ID 101421. 2020 (на английском языке).

11. Ravichandran K., Vaishnavi S. and Nedumaran D. Synthesis and characterization of nanocrystalline MgO for optical applications using sol-gel method. Advanced Materials Research. 2013.Vol. 646. P. 76–83 (на английском языке).

12. Хузиахметов Р.Х., Хуснутдинов В.А., Сайфуллин Р.С. Кинетика разложения гидрокосульфата и гидроксохлорида магния в неизотермическом режиме. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35, вып.3. С. 77 – 80.

13. Берг Л.Б. Введение в термографию, М., 1969.

THE METHOD OF OBTAINING OF MAGNESIUM OXIDE

Begmyradova O.A.

Recently, great importance has been attached to the effective and complex use of local minerals for obtaining new chemical substances. The main purpose of work is the complex processing of the dolomites Turkmenistan's deposits and isolation of magnesium compounds from highly mineralized wastewater of the iodine-bromine industry. The main sources of magnesia substances of our country are dolomites of Kelete, Koytendag deposits and highly mineralized industrial wastewater. For the first time, a method for processing dolomites by regulating the pH of the obtained suspension by acid hydration of burnt dolomite to obtain individual MgO and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ products has been developed and a schematic diagram of processing dolomites by this method is proposed. In addition, this article presents the main results on the extraction of magnesium from wastewater of the iodine-bromine industry.

Keywords: dolomite, calcium and magnesium carbonates, nitric acid, burning, magnesium oxide and calcium nitrate.

Сведения об авторах:

Бегмырадова Огульджемал Агамырадовна

Аспирант Центра технологий Академии наук Туркменистана,
г.Ашхабад, Туркменистан

E-mail: begmyradovadzemal@gmail.com

УДК 57.044-574.24:597-599

ИЗУЧЕНИЕ ПРОКСИДАНТНО-АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ НОВОСИНТЕЗИРОВАННЫХ ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ IN VIVO – АНАЛОГОВ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Исрапилова Ашура Исмаиловна,
Адиева Айна Ахмедовна,
Джафарова Альбина Мехьядиновна,
Искакова Альфия Ахмедзановна

Разработка новых синтетических пищевых красителей, обладающих стабильностью и насыщенностью цвета, а главное безопасных для организма человека, является одной из актуальных задач химической промышленности. Интерес для широкого применения могут представлять цианиновые красители, относящиеся к группе теллуторганических соединений (ТОС). Причем обнаруженное многообразие биологических эффектов теллуросодержащих цианиновых красителей предполагает большие возможности их применения не только в пищевой отрасли, но и в производстве высокоэффективных фармакологических препаратов. В представленной работе впервые исследовано влияние четырех новых, синтезированных в лаборатории кафедры химии ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет». теллуросодержащих веществ на показатели интенсивности окислительных процессов в тканях крыс.

Постановка эксперимента произведена адекватно, для идентификации маркеров окислительных повреждений липидов и белков использованы общепринятые биохимические методы, статистическая обработка и графическое представление полученных экспериментальных данных достаточно корректны. Показано, что все исследованные производные ТОС существенно увеличивают интенсивность перекисного окисления липидов в эритроцитах и гепатоцитах, о чем свидетельствует многократное повышение в них концентрации малонового диальдегида. При этом в печени они снижают уровни маркеров окислительных модификаций белков и изменяют концентрации ключевого антиоксиданта – глутатиона в направлении, зависящем от природы ТОС. В статье дана интерпретация выявленных закономерностей со ссылками на зарубежную и отечественную литературу, что позволяет обоснованно планировать дальнейшие исследования в этой области. Выявленные прооксидантные свойства изученных теллуросодержащих веществ позволяют автором предположить возможность их дальнейшего применения в качестве эффективных средств противобактериальной, противовирусной и противоопухолевой терапии.

Ключевые слова: *цианиновые красители, биологические свойства, производные теллура, малоновый диальдегид, карбонильные группы, глутатион, ткани.*

Внешний вид и цвет продуктов определяют выбор потребителей и, даже в большинстве случаев, качество продукта. Для восстановления цвета, утраченного в результате термической обработки, широко используют пищевые красители натуральные, идентичные натуральным или синтетические. Получаемые из природных источников натуральные красители безопасны и полезны для человека, так как содержат пигменты, витамины и другие, биологически активные соединения. Однако, их существенным недостатком является нестабильность цвета при хранении, солнечном освещении, окислении кислородом воздуха и нагревании. Низкая концентрация пигмента в природном сырье обуславливает необходимость переработки

большого количества сырья, высокую стоимость продукта и накопление в окружающей среде отходов потребления.

К синтетическим красителям относятся соединения, ранее не идентифицированные в натуральных продуктах. Они характеризуются большим разнообразием, широкой сырьевой базой, дешевизной, яркостью и стойкостью цвета. Основным недостатком этой группы красителей является токсичность не только самих пигментов, но и химических реагентов, присутствующих в красителе в виде примесей (иногда с содержанием до 5%).

При использовании синтетических красителей необходимо иметь в виду, что они из разряда разрешенных могут переходить в разряд запрещенных по мере накопления данных о негативном воздействии на организм человека [1]. Поэтому, исследования, направленные на изучение биологических свойств и эффектов *in vivo* для вновь синтезированных веществ, потенциально могущих служить красителями, являются первостепенными и актуальными.

Особый практический интерес могут представлять новые цианиновые красители, содержащий в составе теллур. Хотя в последние годы химия теллуруорганических соединений интенсивно развивается, тем не менее, она остаётся изученной в гораздо меньшей степени, чем химия других халькогенорганических соединений – производных кислорода, серы и селена [2]. Ранее исследования теллурсодержащих соединений рассматривались только с точки зрения их токсических свойств. Однако новые данные свидетельствуют о том, что соединения теллура имеют очень богатый потенциал использования в медицине и в биотехнологии, так как работы по изучению свойств соединения четырёхвалентного теллура, трихлор(диоксоэтилен-0,0') теллурата аммония (препарат AS-101), показали мощную иммуномодулирующую активность [3]. Установлено, что это соединение обладает бактерицидными свойствами, антиоксидантной активностью, участвует в противовоспалительных и антиапоптотических процессах, защищает от вызванной химиотерапией токсичности костного мозга [4].

Найдены соединения теллура, обладающие высокой биологической активностью и имеющие все предпосылки стать новыми красителями или медицинскими препаратами [5]. Даже небольшие изменения в строении вещества достаточны, чтобы характерное действие полностью исчезло или привело к его изменению. На биологическое действие влияет как величина молекул, так пространственное расположение и межатомные связи; пространственная конфигурация, а в циклических системах – группы расположенные экваториально (в плоскости кольца) и аксиально (перпендикулярно) [6,7,8]. В лаборатории кафедры химии ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет» были синтезированы новые теллуруорганические соединения, биологические эффекты которых малоизучены. Гипотетически они могут обладать как прооксидантными, так и антиоксидантными свойствами, инициируя *in vivo* оксидативный стресс или подавляя его.

Целью данной работы явилось исследование влияния новосинтезированных теллурсодержащих веществ на показатели интенсивности окислительных процессов в крови и печени крыс.

Методы исследования

Объектом исследования являлись беспородные лабораторные крысы, содержащиеся в виварии ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет» на стандартном рационе. В эксперименте были использованы животные обоих полов, возрастом около 3 месяцев, весом от 180 до 220 г. Эксперименты выполнены с соблюдением Приказа Минздрава России № 199н от 01.04.2016 г. («Правила надлежащей лабораторной практики») [10].

Были изучены некоторые биохимические показатели крови и печени при введении теллурсодержащих органических веществ:

- 1) (2-бензотеллуразолил) – 2- (4- метоксифенил)этен (вещество 1),
- 2) (2-бензотеллуразолил) – 2- (4- эпоксифенил)этен (вещество 2),
- 3) (3-метилбензотеллуразол-2) (вещество 3),
- 4) [3 – метилбензотеллуразол-2] (1-метилхинолин-2) триметилцианийодид (вещество 4).

Строение синтезированных соединений доказано данными элементного анализа и данными ЯМР исследований.

Исследуемые вещества вводили внутривенно в виде растворов в фармацевтическом препарате ДМСО в дозе 0,01 г/кг живой массы. Через сутки забивали животных декапитацией, собирали в пробирки, обработанные гепарином, общую фракцию крови, вытекающую из шейных вен и артерий, затем инкубировали пробирки в течение 15 мин в водяной бане с температурой 37°C и центрифугировали 15 мин при 3000 об/мин на центрифуге ОПН-8 для получения плазмы крови. Контролем служили интактные животные, и животные, которым вводили аналогичные объемы ДМСО, так как сам растворитель (ДМСО) является довольно сильнодействующим веществом.

Для исследования показателей печени ее перфузировали на льду и гомогенизировали в ледяном буферном растворе.

Все испытания проводились в трехкратной повторности, при экспериментах с лабораторными животными соблюдались все правила гуманного обращения с животными.

Определение содержания белка в плазме крови

Метод основан на образовании окрашенного в фиолетовый цвет комплекса пептидных связей с ионами двухвалентной меди в щелочной среде [11].

К 1 мл разведённой в 10 раз плазмы добавляли 4 мл биуретового реактива, тщательно перемешивали и оставляли на 30 мин при комнатной температуре. Через 30 мин колориметрировали при длине волны 540 нм в кюветах толщиной 10 мм против контрольной пробы. В контрольную пробу вместо исследуемого материала добавляли 1 мл дистиллированной воды. Содержание белка в пробе в мг находили по калибровочному графику.

Определение концентрации малонового диальдегида

Определение содержания малонового диальдегида в плазме крови проводили по оптической плотности триметинового комплекса, имеющего максимум поглощения при 532 нм, который образуется в кислой среде в реакции малонового диальдегида с 2-тиобарбитуровой кислотой на спектрофотометре СФ-46. Одновременно с опытными пробами готовили контрольную пробу, куда вместо крови вносили воду.

Расчет производили при помощи коэффициента молярной экстинкции $1,56 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в нмолях на 1 мг белка по формуле:

$$MDA = \frac{\Delta E \cdot 10^6 \cdot 0,0041}{1,56 \cdot 10^5 \cdot C} \quad (1)$$

где, $\Delta E = E_{532} - E_{560}$; 0,0041 – объем пробы; C – содержание белка в пробе.

Определение окислительной модификации белков

В результате окисления белков под действием свободных радикалов кислорода образуются альдегидные и кетонные группировки аминокислотных остатков (карбонильные группы), которые взаимодействуют с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ) с образованием производных 2,4-динитрофенилгидразона. Образующиеся 2,4-динитрофенилгидразоны имеют максимум поглощения около 370 нм [12]. Исследовали исходное содержание карбонильных групп в белках плазмы крови и гомогенатах печени. Уровень карбонильных групп рассчитывали, используя коэффициент молярной экстинкции, равный $21000 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для ДНФГ-производных.

Расчет производили по формуле:

$$X = \frac{E \cdot 10^9 \cdot 0,003}{22000 \cdot C} \quad (2)$$

где E - оптическая плотность; 10^9 -коэффициент пересчета на нмоль; 0,003- объем пробы (л); 22000 – коэффициент молярной экстинкции; C - содержание белка в пробе (мг).

Статистическая обработка результатов

Обработка данных произведена с использованием пакета прикладных программ Statistica 8.0 (StatSoft, Inc., США). Нормальность распределения оценивали критерием Шапиро-

Уилка. Достоверность различий между нормально распределенными данными определяли с помощью критерия Стьюдента на уровне значимости $p \leq 0.05$. Для оценки степени взаимосвязи был использован корреляционный анализ Пирсона. Данные в таблицах приведены в виде: среднее \pm ошибка среднего.

Результаты исследования и их обсуждение

Содержание МДА и глутатиона в плазме крови крыс

Ранее нами были изучены различные производные теллура [13], данные соединения отличаются тем, что введены новые группировки. Все теллурурганические вещества прошли проверку биологических свойств на системе PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances).

Для изучения биологических эффектов изученных веществ на показатели свободнорадикальных процессов производных 2-бензотеллуразолила нами была изучена концентрация одного из маркеров окисления мембранных липидов – малонового диальдегида (МДА) в плазме крови и в эритроцитах (табл. 1).

Таблица 1.

Содержание малонового диальдегида (МДА) и глутатиона в крови лабораторных крыс при введении производных 2-бензотеллуразолила ($M \pm m$) (n=6)

Группа животных	МДА плазмы крови, мкмоль/л	МДА эритроциты, мкмоль/л	Глутатион в эритроцитах, мкмоль/л
Контроль	1,65 \pm 0,08	45,37 \pm 1,46	2,52 \pm 0,24
ДМСО	3,762 \pm 0,12*	30,192 \pm 1,13	2,319 \pm 0,19
Вещество 1 [8]	3,366 \pm 0,11*	84,62 \pm 2,25*	2,415 \pm 0,10
Вещество 2 [8]	3,558 \pm 0,09*	86,15 \pm 2,31*	2,012 \pm 0,10*
Вещество 3	3,974 \pm 0,11*	75,256 \pm 3,81*	2,4146 \pm 0,13
Вещество 4	3,974 \pm 0,12*	85,256 \pm 2,26*	2,4146 \pm 0,09

*- достоверность различий относительно контроля

Полученные нами результаты анализа содержания МДА в различных фракциях крови крыс показывают, что введение производных 2-бензотеллуразолила оказывает достоверное прооксидантное действие в дозе 0,01 г/кг живого веса, проявляющееся повышением содержания МДА в эритроцитах \approx в 3 раза относительно введения ДМСО (табл. 1). В то же время содержание МДА в плазме крови достоверно не отличается (вещество 2,3,4) или незначительно отличается (вещество 1), по сравнению с эффектом ДМСО.

По-видимому, введенное вещество, с учетом дозы и времени эффективного действия в наших экспериментах оказывает общее прооксидантное действие, специфичное именно для эритроцитов. В то же время, содержание глутатиона, как одного из важнейших компонентов антирадикальной защиты клетки практически не изменяется.

Содержание МДА, карбонильных групп и глутатиона в печени крыс

Поскольку печень является главным органом детоксикации чужеродных веществ, нами были исследованы параметры свободнорадикальных процессов в печени крыс при введении производных 2-бензотеллуразолила. Микросомальная фракция цитозоля гепатоцитов активно окисляет ксенобиотики, что приводит к генерации свободных радикалов и усилению свободнорадикальных процессов.

Введение производных 2-бензотеллуразолила приводит к достоверному повышению содержания МДА как при введении чистого ДМСО, так и при введении веществ, растворенных в ДМСО. Однако эффект производных 2-бензотеллуразолила более выражен даже на фоне ДМСО (табл. 2).

Таким образом, обнаружен сильный прооксидантный эффект введения производных 2-бензотеллуразолила на свободнорадикальные процессы в печени. По-видимому, это связано с наличием эпокси групп, которые сами по себе довольно токсичны и могут вызвать каскад

генерации свободных радикалов кислорода при биотрансформации изученных веществ в печени.

Таблица 2.

Содержание малонового диальдегида (МДА), карбонильных групп и глутатиона в печени лабораторных крыс при введении производных 2-бензотеллуразолила ($M \pm m$) (n=3)

Группа животных	МДА печень, нмоль/мг белка	Карбонильные группы, печень, нмоль/мг белка	Глутатион в печени, нмоль/мг белка
Контроль	0,060 ± 0,004	0,675 ± 0,041	0,154 ± 0,014
ДМСО	0,130 ± 0,011	1,130 ± 0,06	0,131 ± 0,050
Вещество 1 [8]	0,511 ± 0,061*	0,501 ± 0,013*	0,084 ± 0,007*
Вещество 2 [8]	0,725 ± 0,092*	0,130 ± 0,021*	0,184 ± 0,053*
Вещество 3	0,426 ± 0,041*	0,513 ± 0,045*	0,033 ± 0,003*
Вещество 4	0,583 ± 0,072*	0,738 ± 0,032*	0,132 ± 0,035

*- достоверность различий относительно контроля

В тоже же время, содержание карбонильных групп в белках цитозоля печени значительно снижается как относительно контроля, так и относительно растворителя при введении веществ 1 и 3, но особенно заметно это снижение при введении вещества 2. Интерес представляют результаты, полученные при введении вещества 4, на фоне которого содержание карбонильных групп было значительно выше таковых значений контроля, но ниже по сравнению с ДМСО.

Таким образом, изменения содержания продуктов окислительной деструкции белков и липидов в печени крыс при введения теллуруорганических веществ, разнонаправлены. Возможное объяснение такого дисбаланса содержания МДА и карбонильных групп может состоять в том, что модифицированные радикалами кислорода белки активно вымываются из цитозоля печени, вследствие разрушения мембран клеток гепатоцитов или же быстро элиминируются посредством различных механизмов. Известно, что белки, аминокислотные остатки которых претерпели окислительную модификацию посредством карбонилирования, должны подвергнуться деградации. Она может осуществляться с помощью лизомально-эндосомального механизма (в случае мембраносвязанных белков), либо с помощью убиквитин-протеосомной системы (в случае цитоплазматических белков). В условиях окислительного стресса вероятнее всего активируется убиквитин-независимая деградация модифицированных белков. При этом метаболизация МДА до уксусной кислоты в печени происходит относительно медленно.

Корреляционный анализ, проведенный с использованием коэффициента Пирсона (R), показал очень слабую взаимосвязь между этими маркерами ($R = -0,29$; $P > 0,05$).

Снижение уровня карбонилирования может быть и результатом проявления у исследованных теллуросодержащих веществ антиоксидантных свойств. Известно, что теллур как химический элемент близок по свойствам к сере, а интенсивность окислительной модификации белков, в частности зависит и от содержания серосодержащих аминокислот. Таким образом, высвобождающийся при микросомальном окислении теллур может включаться в эти процессы как «ловушка» для радикалов кислорода.

Однако, анализ содержания глутатиона в цитозоле печени крыс при введении производных 2-бензотеллуразолила показывает, что вещества 1 и 3 значительно снижают его содержание, что может свидетельствовать о синергетическом эффекте окисления липидов и расходования внутриклеточного глутатиона. Интересно то, что вещество 2, повышает уровни глутатиона, что хорошо коррелирует с значительным, относительно ДМСО, снижением карбонильных групп в белках. Таким образом, данное соединение обладает выраженным антиоксидантным эффектом и может защищать белки от окисления, но в то же время оно может способствовать существенной пероксидации липидов, проявляя тем самым свои прооксидантные свойства. Результаты исследования указывают на тот факт, что даже незначительные изменения в структуре близких по строению веществ могут сильно повлиять на их биологические свойства.

В целом можно заключить, что при указанных дозах и сроках введения производных 2-бензотеллуразолила наблюдается, главным образом, усиление интенсивности свободно-радикальных процессов в эритроцитах и печени крыс, а конкретные эффекты изученных теллуторганических веществ сильно зависят от их химической природы. Обнаруженные прооксидантные свойства новосинтезированных органических соединений теллура делают их перспективными средствами противобактериальной, противовирусной и противоопухолевой терапии.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Адиева А.А., Перспективы развития биопродовольственной промышленности в России./ Адиева А.А., Умарова Ю.А., Меджидова М.Г., Джамалова Меджидов А.Г.// Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016, № 12-7. С. 1261-1265. <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=11025> (дата обращения: 27.10.2023)
2. Gross M, Stanciu E, Kenigsbuch-Sredni D, Sredni B, Pinhasov A. The immunomodulatory tellurium compound ammonium trichloro (dioxoethylene-O,O') tellurate reduces anxiety-like behavior and corticosterone levels of submissive mice. *Behav Pharmacol.* 2017 Sep;28(6):458-465. <https://doi.org/10.1097/FBP.0000000000000319>
3. Halpert G, Halperin Sheinfeld M, Monteran L, Sharif K, Volkov A, Nadler R, Schlesinger A, Barshak I, Kalechman Y, Blank M, Shoenfeld Y, Amital H. The tellurium-based immunomodulator, AS101 ameliorates adjuvant-induced arthritis in rats. *Clin Exp Immunol.* 2021 Mar;203(3):375-384. <https://doi.org/10.1111/cei.13553>
4. Piña MLN, Bauzá A. On the Importance of Halogen and Chalcogen Bonds in the Solid State of Nucleic Acids: A Combined Crystallographic and Theoretical Perspective. *Int J Mol Sci.* 2023 Aug 22;24(17):13035. <https://doi.org/10.3390/ijms241713035>
5. Vávrová S, Struhárňanská E, Turňa J, Stuchlík S. Tellurium: A Rare Element with Influence on Prokaryotic and Eukaryotic Biological Systems. *Int J Mol Sci.* 2021 May 31;22(11):5924. <https://doi.org/10.3390/ijms22115924>
6. Pinheiro FC, Bortolotto VC, Araujo SM, Couto SF, Dahleh MMM, Cancela M, Neto J, Zeni G, Zaha A, Prigol M. Oxidative stress response system in *Escherichia coli* arising from diphenyl ditelluride (PhTe)₂ exposure. *Toxicol In Vitro.* 2022 Sep;83:105404. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2022.105404>
7. Yang TY, Tseng SP, Ho HC, Chen LH, Hsueh PR, Lu PL, Lin CH, Wang LC. In Vitro Evaluation of Tellurium-Based AS101 Compound against *Neisseria gonorrhoeae* Infectivity. *Microbiol Spectr.* 2023 Mar 6;11(2):e0149622. doi: 10.1128/spectrum.01496-22. Epub ahead of print. PMID: 36877078; PMCID: PMC10100759.
8. Изучение влияния синтезированных теллуторганических соединений на интенсивность свободнорадикальных процессов в крови и печени лабораторных крыс / Г. М. Абакаров, К. С. Бекшоков, А. М. Джафарова [и др.] // Химическая наука и образование, проблемы и перспективы развития : Сборник материалов Международной конференции, приуроченной к международному году периодической таблицы химических элементов, Махачкала, 17–18 сентября 2019 года. – Махачкала: Общество с ограниченной ответственностью "АЛЕФ", 2019. – С. 192-195. – EDN OFLMEХ.
9. Русецкая Н.Ю. Структурно-функциональные закономерности биологического действия халькогенорганических соединений: дис...докт. биол. наук: 03.01.04: защищена 10.06.14: утв. 03.07.14 / Русецкая Наталья Юрьевна. – Саратов, 2014.- 318с.
10. Об утверждении правил надлежащей лабораторной практики. <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=278397> (Дата обращения 25.08.2023)
11. Scopes R. K., Springer-Verlag, Protein Purification, (Principles and Practice),, New York – 1982, Preparative Biochemistry, 14(1), pp. 89–90.
12. Дубинина, Е. Е. Окислительная модификация протеинов, ее роль при патологических состояниях / Е. Е. Дубинина, А. В. Пустыгина // Укр. біохім. журн. – 2008. – Т. 80, № 6. – С. 5-18.
13. Адиева А.А., Климова Р.Р., Абакаров Г.М., Бекшоков К.С., Федорова Н.Е., Омарова

Д.К., Куц А.А., Джамалова С.А., Халимбекова А.М., Гусейнова А.Р. Цитотоксичность и противовирусная активность производных теллура в клетках, инфицированных вирусом простого герпеса и цитомегаловирусом in vitro // Юг России: экология, развитие. 2021. Т.16, N 3. - С. 108-118. DOI: 10.18470/1992-1098-2021-3-108-118

THE OXIDANT-ANTIOXIDANT PROPERTIES OF NEWLY SYNTHESIZED TELLURIUM-CONTAINING COMPOUNDS IN VIVO - ANALOGUES OF FOOD DYES.

Israpilova A.I., Adieva A.A., Dzhaifarova A.M., Iskakova A.A.

The development of new synthetic food dyes with stability and color saturation, and most importantly safe for the human body, is one of the urgent tasks of the chemical industry. Cyanine dyes belonging to the group of organotelluric compounds (TOC) may be of interest for widespread use. Moreover, the discovered variety of biological effects of tellurium-containing cyanine dyes suggests great possibilities for their use not only in the food industry, but also in the production of highly effective pharmacological preparations. In the presented work, the influence of four new ones synthesized in the laboratory of the Department of Chemistry of the Dagestan State Technical University is studied for the first time. the effect of telluric substances on the intensity of oxidative processes in rat tissues.

The experiment was performed adequately, generally accepted biochemical methods were used to identify markers of oxidative damage to lipids and proteins, statistical processing and graphical representation of the experimental data obtained are quite correct. It has been shown that all the studied CBT derivatives significantly increase the intensity of lipid peroxidation in erythrocytes and hepatocytes, as evidenced by a multiple increase in the concentration of malondialdehyde in them. At the same time, in the liver, they reduce the levels of markers of oxidative modifications of proteins and change the concentrations of the key antioxidant, glutathione, in a direction depending on the nature of CBT. The article provides an interpretation of the revealed patterns with references to foreign and domestic literature, which makes it possible to reasonably plan further research in this area. The pronounced prooxidant properties of the studied telluric substances allow the author to suggest the possibility of their further use as effective means of antibacterial, antiviral and antitumor therapy.

Keywords: organotellurium compounds, malondialdehyde, carbonyl groups, glutathione, oxidative processes, tissues.

Сведения об авторах:

Исрапилова Ашура Исмаиловна

Аспирант,

Прикаспийский институт биологических ресурсов Дагестанского Федерального
Исследовательского центра Российской Академии Наук,

г. Махачкала, Республика Дагестан, Россия

E-mail: ms.israpilova98@bk.ru

Адиева Айна Ахмедовна

Ведущий научный сотрудник ПИБР ДФИЦ РАН, доктор биологических наук, доцент по
научной специальности 03.02.08 – экология (биологические науки)

ГАОУ ДО РД «Центр развития талантов «Альтаир»,

г. Махачкала, Республика Дагестан, Россия.

E-mail: adieva-m@mail.ru

Джафарова Альбина Мехьядиновна

Ведущий научный сотрудник, кандидат биологических наук, доцент кафедры биохимии и биофизики ДГУ, Дагестанский государственный университет,

г. Махачкала, Республика Дагестан, Россия

E-mail: albina19764@mail.ru

Искакова Альфия Ахмедзановна

Руководитель дирекции «Детский научный центр», кандидат химических наук
ГАОУ ДО РД «Центр развития талантов «Альтаир»,

г. Махачкала, Республика Дагестан, Россия

E-mail: taushova@yandex.ru

УДК 547.94

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ *SCUTELLARIA BAICALENSIS* И *SCUTELLARIA GALERICULATA*

Уранова Валерия Валерьевна,
Лепёхина Ирина Евгеньевна

Интерес к микроэлементам основан на выявленной возможности их применения как средств для профилактики и лечения различных заболеваний. Современный этап развития фармации и медицины характеризуется увеличением исследований, направленных на изучение влияния микроэлементов и их действия. Особенности использования микроэлементов растительного сырья являются перспективным направлением науки. Одними из приоритетных растений для изучения являются *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata*. Цель. Провести определение содержания микроэлементов в растительном сырье (надземной части) *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata*. Материалы и методы. В качестве объектов для анализа были использованы надземные части двух видов растений семейства *Lamiaceae*, а именно: *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata*, собранные и заготовленные на территории Астраханской области (2019 г.). Количественное определение содержания микроэлементов проводилось фармакопейным методом атомно-эмиссионной спектрофотометрии (ОФС.1.2.1.1.0004.15). Результаты. Проведено определение содержания микроэлементов в надземных частях *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata*. Процентные содержания биогенных элементов имеют небольшие значения, что может характеризовать их дальнейшее применение без явной возможности превышения предельно допустимых концентраций микроэлементов. В исследуемом сырье наибольшую концентрацию имеют титан, железо и марганец. Заключение. Полученные результаты о содержании биогенных элементов в растительном сырье *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata*, позволяют определить перспективность более детального исследования данного сырья с целью изучения фармакологической активности и расширения списка показаний к применению.

Ключевые слова: микроэлементы, *Scutellaria baicalensis*, *Scutellaria galericulata* L., биологически активные вещества, растительное сырье, атомно-эмиссионная спектрофотометрия.

Введение. Известно, что растения синтезируют и накапливают множество различных биологически активных веществ (БАВ) [1]. Данные вещества могут быть необходимы для роста и развития, а также защиты растения от травоядных животных и патогенов. Доказано, что метаболиты из природных источников обладают различной физиологической активностью. Среди них научный интерес представляют микроэлементы, поскольку они обладают многочисленными фармакологическими свойствами [2, 3]. Микроэлементы представляют собой минералы, присутствующие в живых тканях в небольших количествах. Известно, что некоторые из них необходимы с точки зрения питания, а другие могут быть незаменимыми для нормального функционирования организма [4]. Микроэлементы действуют в основном как катализаторы в ферментных системах; некоторые металлические ионы, например, железо и медь, участвуют в окислительно-восстановительных реакциях энергетического обмена [5]. Железо, входящее в состав гемоглобина и миоглобина, также играет жизненно важную роль в транспортировке кислорода. Все микроэлементы токсичны, если потребляются в достаточно высоких количествах в течение длительного времени. Разница между токсичной и оптимальной

концентрацией, необходимой для удовлетворения физиологических потребностей в основных микроэлементах велика для одних элементов и мала для других. Для организма человека незаменимыми микроэлементами являются железо, цинк, фтор, селен, медь, хром, йод, марганец и молибден. Доказана взаимосвязь между содержанием определенных микроэлементов и патологическими состояниями, такими как рак, сердечно-сосудистые заболевания, гипертония и др. Поскольку человеческий организм не может естественным образом синтезировать микроэлементы, имеет огромное значение, получение их с пищей или с помощью фармацевтической продукции [6].

Развитие методов инструментального анализа, таких как атомно-эмиссионная спектрометрия, сделали возможным точное определение содержания микроэлементов в различных объектах, тогда как различные фармакологические методы позволили определить функции и характеристики их дефицитных и профицитных состояний [7]. Установлено, что богатыми источниками макро- и микроэлементов могут быть растения. Одними из приоритетных растений для изучения являются *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata*, которые издавна применяется в медицине Востока [6]. Эти растения входят в состав многокомпонентных лекарственных сборов, которые применяют при заболеваниях легких, диабете, гепатите А и др., также обладают седативным, общеукрепляющим, гипотензивным, жаропонижающим и диуретическим действиями. В народной медицине нашей страны *Scutellaria baicalensis* применяют в основном для нормализации работы сердца и артериального давления. Согласно литературным данным [9] химический состав растения очень разнообразен. В него входят флавоноиды, стероиды, смолы, дубильные вещества, крахмал, а также макро- и микроэлементы. Химический состав сырья и количественное содержание в нем биологически активных веществ зависят от различных факторов. К ним относятся морфологические характеристики видов, климатические условия, эдафические и агротехнические факторы [9]. Поэтому полученные данные фитохимического состава растительного сырья *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata*, выращенные и заготовленные на территории Астраханской области, могут быть использованы для дальнейших исследований.

Цель исследования. Определить содержания микроэлементов в растительном сырье *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata*.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов для анализа было использовано растительное сырье (надземная часть) двух видов, а именно: *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata*, собранное и заготовленное на территории Астраханской области. Сбор осуществлялся в начале сентября 2019 г. после созревания семян. Сушили сырье в хорошо вентилируемом помещении без попадания прямых солнечных лучей время от времени переворачивая. Сырье хранилось в пергаментной бумаге, упакованное в картонную коробку. Отбор проб для анализа совершали, следуя общей фармакопейной статье (ОФС) 1.1.0004.15. Определение влажности проводили гравиметрическим методом ОФС 1.5.3.0007.15, а общей золы следуя ОФС 1.5.3.0005.15. Количественное определение содержания микроэлементов проводилось фармакопейным методом атомно-эмиссионной спектрофотометрии (ОФС.1.2.1.1.0004.15). Все использовавшиеся реактивы (стандарты солей и оксидов) имели квалификацию не ниже ч.д.а., растворы стандартов были приготовлены на дистиллированной воде [10, 11].

Результаты исследования и их обсуждение.

На первом этапе исследования определили содержание влаги в изучаемом растительном сырье *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata*.

Таблица 1

Содержание влаги в растительном сырье *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata*

Содержание, % $\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$ (n=5)	Надземная часть	
	<i>Scutellaria baicalensis</i>	<i>Scutellaria galericulata</i>
Влажность	10,8±0,86	7,22±0,36
Общая зола	6,29±0,27	7,01±0,40

Согласно данным таблицы 1, определили, что изучаемое растительное сырье соответствует требованиям Государственной Фармакопеи по показателю влажность (не более 14%) и общая зола (не более 13%). Данное определение в растительном сырье *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata* имеет важное значение, поскольку влага способна влиять на качество и стабильность лекарственных препаратов. Высокое содержание влаги способствует развитию микроорганизмов и ускоряет окислительные процессы, что может привести к ухудшению качества сырья. Поэтому контроль содержания влаги помогает обеспечить стабильность и эффективность лекарственных средств. В то время как определение процентного содержания общей золы в растительном сырье является важным этапом в контроле качества и состава сырья перед его использованием для производства лекарственных препаратов. Общая зола представляет собой остаток сырья после его полного сгорания при высокой температуре. Этот параметр включает в себя минеральные вещества, которые могут быть полезными или вредными для здоровья и эффективности лекарственных препаратов. Определение данного показателя позволяет: оценить чистоту сырья от индифферентных веществ и примесей, таких как песок, глина, металлические частицы и другие нежелательные компоненты; установить содержание минеральных элементов (например, кальция, магния, калия и др.) в сырье, что является важным для оценки его питательной ценности и медико-биологического действия; обеспечить соответствие сырья установленным нормативам и стандартам качества, что важно для продукции лекарственных средств с определенными свойствами и эффектом.

На втором этапе исследования установили, что в надземной части присутствуют практически все жизненно необходимые микроэлементы (табл. 2). К ним относятся серебро, кобальт, хром, медь, железо, литий, марганец, молибден, титан и цинк. Содержание микроэлементов в растительном сырье *Scutellaria baicalensis Georgi* в сравнении с *Scutellaria galericulata L.* отличается незначительно. Процентные содержания биогенных элементов имеют небольшие значения, что может характеризовать их дальнейшее применение без явной возможности превышения предельно допустимых концентраций микроэлементов. Следует отметить, что в исследуемом сырье наибольшую концентрацию имеют титан, железо и марганец.

Таблица 2
Содержание микроэлементов в растительном сырье *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata*

Микроэлемент	Растение	
	<i>Scutellaria baicalensis</i>	<i>Scutellaria galericulata</i>
	Содержание, %	
Ag	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Co	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$
Cr	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Cu	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$
Fe	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
Li	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
Mn	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$
Mo	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$
Ni	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
Ti	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$
Zn	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$

Определение содержания микроэлементов в лекарственном растительном сырье является важным этапом в контроле качества и эффективности лекарственных препаратов. Микроэлементы, такие как железо, цинк, медь, марганец и другие, играют ключевую роль в биохимических процессах организма, влияя на его здоровье и функционирование. Недостаток или избыток определенных микроэлементов в лекарственных растениях может привести к нарушениям в обмене веществ, иммунной системе, а также провоцировать возникновение

воспалительных процессов и приводить к другим негативным последствиям. Поэтому контроль содержания микроэлементов в сырье позволяет обеспечить соответствие лекарственного препарата стандартам качества и безопасности.

Заключение. Биологически активные элементы, такие как медь, железо, марганец, молибден, никель кобальт, хром и цинк являются важнейшими микроэлементами, которые организм должен получать с пищей или путём приёма фармацевтических препаратов для обеспечения нормального функционирования всех систем. Результаты анализа показали, что перспективным для получения источником данных элементов может служить растительное сырьё *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata*, которые по показателям качества влажность и зола соответствуют требованиям Государственной фармакопеи Российской Федерации. Полученные результаты о содержании микро- и макроэлементов в растительном сырье *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata*, позволяют определить перспективность более детального исследования данного сырья с целью изучения фармакологических свойств и внедрения его в медицинскую практику. Данный вид сырья можно считать экономически эффективным отечественным аналогом в условиях импортозамещения.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Морозова Л.В. Химические элементы в организме человека: справочные материалы / под общ. ред. Л.В. Морозовой. - Архангельск: Поморский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2001. - 47 с.
2. Роль микроэлементов питьевых минеральных вод в метаболических процессах желудочно-кишечного тракта / Р. М.Филимонов, А. Д. Фесюн, Т. Р. Филимонова, О. О. Борисевич // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. – 2022. – № 8(204). – С. 179-189. DOI 10.31146/1682-8658-esg-204-8-179-189.
3. Противовирусная, антиоксидантная и каталитическая активность микроэлементов в низкой степени окисления / Н. Я. Спивак, В. Г. Каплуненко, Н. В. Косинов, А. В. Скальный // Микроэлементы в медицине. – 2020. – Т. 21, – № 3. – С. 3-23. DOI 10.19112/2413-6174-2020-21-3-3-23.
4. Ахполова В. О. Современные представления о кинетике и патогенезе токсического воздействия тяжелых металлов (обзор литературы) / В. О.Ахполова, В. Б. Брин // Вестник новых медицинских технологий. – 2020. – Т. 27, – № 1. – С. 55-61. DOI 10.24411/1609-2163-2020-16578.
5. Репродуктивное здоровье и кардиометаболический риск / В. С. Чулков, Е. С. Гаврилова, В. С. Чулков, Е. Е. Минина // Сибирское медицинское обозрение. – 2018. – № 4(112). – С. 13-21. DOI 10.20333/2500136-2018-4-13-21.
6. Алексеенко Е. Э. Применение препаратов, влияющих на баланс микроэлементов в психиатрической и общесоматической практике // Микроэлементы в медицине. – 2000. – Т. 1, – № 1. – С. 61-62.
7. О возможности использования лекарственных растений для лечения и профилактики микроэлементозов и патологических состояний / М.Я. Ловкова, Г.Н. Бузук, С.М. Соколова, Л.Н. Деревяго // Микроэлементы в медицине. – 2005. – Т. 6. – № 4. – С. 3–10
8. Маняхин А. Ю. Биологическая активность сухого экстракта шлемника Байкальского / А. Ю. Маняхин, С. П. Зорикова, О. Г. Зорикова // Тихоокеанский медицинский журнал. – 2010. – № 2(40). – С. 66-69.
9. Пиранер Е. Г. Изучение микроскопических признаков травы шлемника обыкновенного / Е. Г. Пиранер, Г. Н. Бузук // Вестник фармации. – 2015. – № 3(69). – С. 46-49.
10. Государственная фармакопея XIV издание. – 2018. – Режим доступа: <http://femb.ru/femb/pharmacopea.php>, свободный (дата обращения 22.11.2022).
11. Уранова, В. В. Исследование содержания важнейших макро- и микроэлементов в растительном сырье *Scutellaria baicalensis* Georgi и *Scutellaria galericulata* L., произрастающих на территории Астраханской области / В. В. Уранова, Н. А. Ломтева, О. В. Близняк // Siberian Journal of Life Sciences and Agriculture. – 2022. – Т. 14, № 5. – С. 77-94. – DOI 10.12731/2658-6649-2022-14-5-77-94.

DETERMINATION OF TRACE ELEMENT CONTENT IN PLANT RAW MATERIALS SCUTELLARIA
BAICALENSIS AND SCUTELLARIA GALERICULATA

Uranova V.V., Lepekhina I.E.

Interest in microelements is based on the identified possibility of their use as a means for the prevention and treatment of various diseases. The current stage of development of pharmacy and medicine is characterized by an increase in research aimed at studying the influence of microelements and their action. Features of the use of microelements of plant raw materials are a promising area of science. Some of the priority plants for study are *Scutellaria baicalensis* and *Scutellaria galericulata*. Target. Determine the content of microelements in plant materials (aerial parts) of *Scutellaria baicalensis* and *Scutellaria galericulata*. Materials and methods. The above-ground parts of two plant species of the family Lamiaceae were used as objects for analysis, namely: *Scutellaria baicalensis* and *Scutellaria galericulata*, collected and harvested in the Astrakhan region (2019). Quantitative determination of the content of microelements was carried out using the pharmacopoeial method of atomic emission spectrophotometry (General Pharmacopoeia Monograph .1.2.1.1.0004.15). Results. The content of microelements in the aerial parts of *Scutellaria baicalensis* and *Scutellaria galericulata* was determined. The percentage contents of nutrients are small, which can characterize their further use without the obvious possibility of exceeding the maximum permissible concentrations of microelements. Titanium, iron and manganese have the highest concentrations in the raw materials under study. Conclusion. The results obtained on the content of nutrients in plant raw materials *Scutellaria baicalensis* and *Scutellaria galericulata* make it possible to determine the prospects for a more detailed study of these raw materials in order to study pharmacological activity and expand the list of indications for use.

Keywords: microelements, *Scutellaria baicalensis*, *Scutellaria galericulata* L., biologically active substances, plant raw materials, atomic emission spectrophotometry.

Сведения об авторах:

Уранова Валерия Валерьевна

Ассистент,

ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ Минздрава России

E-mail: fibi_cool@list.ru

Лепёхина Ирина Евгеньевна

Студент,

ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ Минздрава России

E-mail: irina.letuhina@yandex.ru

ЭКОЛОГИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

УДК: 628.5:661.75:577.15.3

ИННОВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ: ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПИРОЛИЗА, ГИДРОЛИЗА И БИОРАЗЛОЖЕНИЯ

**Анохина Ольга Николаевна,
Зайтов Руслан Ильдарович,
Старовойтова Евгения Валерьевна**

Статья рассматривает инновационные методы обработки и утилизации пластиковых отходов, такие как пиролиз, гидролиз и биоразложение, и их перспективы использования. Каждый метод представляет собой уникальный подход к проблеме пластикового загрязнения окружающей среды и имеет свои преимущества и особенности. Пиролиз предлагает эффективное разложение пластика на ценные продукты, гидролиз использует воду или пар для расщепления пластиковых материалов, а биоразложение осуществляется за счет участия микроорганизмов. Каждый из этих методов способен снизить объем пластиковых отходов, сократить негативное воздействие на окружающую среду и обеспечить дополнительные источники энергии или сырья. Для успешной реализации этих методов необходимо дальнейшее исследование, разработка и внедрение соответствующей инфраструктуры.

Ключевые слова: *пластиковые отходы, утилизация, пиролиз, гидролиз, биоразложение, инновационные методы, окружающая среда.*

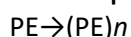
В мире, насыщенном пластиком, проблема управления его отходами становится все более актуальной. Пластиковые отходы проникают в наши океаны, почву и даже в наш организм, представляя серьезную угрозу для окружающей среды и здоровья человека. В этом контексте разработка инновационных методов обработки и утилизации пластиковых отходов становится насущной задачей для обеспечения устойчивого развития нашей планеты.

В данной статье мы обращаем внимание на три перспективных метода обработки и утилизации пластиковых отходов: пиролиз, гидролиз и биоразложение. Эти методы представляют собой инновационные подходы к решению проблемы пластикового загрязнения, обещая не только сокращение объемов отходов, но и возможность получения ценных продуктов из пластиковых материалов.

Пиролиз – это процесс термического разложения органических материалов при высоких температурах (обычно от 400 до 800 градусов Цельсия) в отсутствие кислорода или в анаэробных условиях. Этот процесс является одним из перспективных методов обработки и утилизации пластиковых отходов, обеспечивая превращение их в ценные продукты, такие как топливо или химические вещества [4, с. 132].

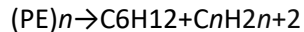
Принцип работы пиролиза можно описать с помощью химических реакций, происходящих при разложении пластиковых отходов. Подвергнув пластик нагреванию в отсутствие кислорода, происходит термическое разложение полимерных цепей на более простые органические соединения, газы и углеродный остаток. Давайте рассмотрим упрощенную химическую реакцию разложения полимера полиэтилена (PE) в процессе пиролиза:

1. Инициация разложения:



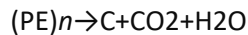
Полимер полиэтилен (PE) представлен в виде длинных цепей молекул $(PE)_n$.

2. Продолжительное разложение:



Длинные цепи полимера разлагаются на более короткие органические соединения, такие как алкены C_6H_{12} и парафины C_nH_{2n+2} .

3. Образование углеродного остатка:



Часть полимера разлагается на углерод (C), углекислый газ (CO_2) и воду (H_2O), образуя углеродный остаток.

Преимущества пиролиза

1. Пиролиз обладает уникальной способностью обрабатывать различные типы пластиковых отходов, что делает его весьма универсальным методом утилизации. В отличие от некоторых других технологий, которые могут ограничиваться определенными типами полимеров или требовать их предварительной сортировки, пиролиз способен эффективно обрабатывать смеси различных пластиковых материалов.

Это особенно важно в условиях современного производства, где пластиковые отходы могут представлять собой сложные смеси различных полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, полистирол и другие. Пиролиз позволяет эффективно обрабатывать такие смеси без необходимости предварительной их сортировки, что сокращает затраты и упрощает процесс утилизации.

Благодаря своей универсальности, пиролиз может быть успешно применен на различных стадиях цепочки управления отходами, включая коммунальные, промышленные и специализированные предприятия. Это открывает широкие перспективы для использования пиролиза в различных отраслях и контекстах, включая обработку отходов из упаковки, автомобильной промышленности, электроники и других секторов производства [7, с. 60].

Пиролиз пластиковых отходов предлагает возможность получения ценных продуктов, которые могут быть использованы в различных отраслях промышленности. Рассмотрим более подробно, какие продукты могут быть получены в результате этого процесса:

1. **Газы:** В процессе пиролиза выделяются газы, такие как метан, этан, пропан, бутан и водород. Эти газы могут быть использованы в качестве топлива для производства электроэнергии или в процессах промышленного производства.

2. **Сырой нефтепродукт:** Пиролиз позволяет получить сырой нефтепродукт, который затем может быть дополнительно переработан в более ценные фракции, такие как бензин, дизельное топливо или мазут. Это позволяет эффективно использовать пластиковые отходы в качестве сырья для нефтехимической промышленности.

3. **Уголь:** В процессе пиролиза образуется угольный остаток, который можно использовать в качестве твердого топлива или как сырье для производства активированного угля, который широко применяется в очистке воды и воздуха от загрязнений.

4. **Жидкие продукты:** Пиролиз также может давать жидкие продукты, такие как мазут, смазочные масла или сырье для производства пластмасс.

Получение ценных продуктов из пластиковых отходов путем пиролиза имеет значительный экономический потенциал, поскольку позволяет превратить отходы в ценные ресурсы. Более того, это содействует уменьшению зависимости от нефтепродуктов и снижению экологического воздействия путем сокращения объемов отходов и снижения выбросов парниковых газов. Дальнейшее развитие технологий пиролиза и его интеграция в промышленные процессы может сделать его ключевым элементом в стратегиях устойчивого развития и борьбы с проблемой пластикового загрязнения.

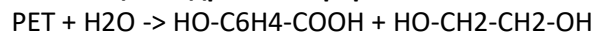
Гидролиз - это процесс химического разложения веществ под действием воды. В контексте утилизации пластиковых отходов, гидролиз представляет собой перспективный метод, позволяющий преобразовать полимеры пластика в более простые органические соединения.

Процесс гидролиза основан на разрыве химических связей в молекулах пластика при воздействии воды. В результате гидролитических реакций происходит образование меньших

фрагментов полимеров, которые могут быть дальше переработаны или использованы в производстве биодизельного топлива или химических веществ.

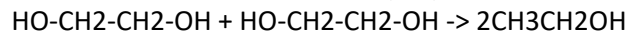
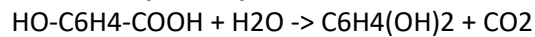
Химическое уравнение гидролиза PET:

1. Реакция гидролиза эфирных связей:



В результате гидролиза, эфирные связи между мономерами этиленгликоля (HO-CH₂-CH₂-OH) и терефталевой кислоты (HO-C₆H₄-COOH) в структуре PET разрываются, образуя соответствующие кислоты и гликол.

2. Последующая реакция:



Полученные кислоты могут дальше разлагаться до простых органических соединений, таких как гликол (этиленгликоль) и кислородсодержащие карбоновые кислоты. Кроме того, возможно образование углекислого газа и метанола.

Гидролиз, как метод утилизации пластиковых отходов, обладает высокой эффективностью в разложении полимеров на более простые органические соединения. Путем химических реакций в присутствии воды, пластиковые отходы подвергаются разложению на меньшие фрагменты, что облегчает их дальнейшую обработку или использование в производстве других продуктов [1, с. 16].

Эффективность гидролиза также проявляется в его способности обрабатывать разнообразные типы пластика, включая смеси различных полимеров. Это делает метод гидролиза универсальным и пригодным для работы с разнообразными потоками пластиковых отходов, что важно с учетом разнообразия типов и марок пластика, используемых в промышленности и повседневной жизни.

Кроме того, эффективность гидролиза проявляется и в его более низких требованиях к температурному режиму и отсутствию необходимости использования агрессивных химических веществ. Это делает процесс более безопасным для эксплуатации и снижает потенциальные негативные воздействия на окружающую среду и здоровье человека.

Одним из значимых преимуществ гидролиза является его относительная безопасность для окружающей среды и операторов. В отличие от некоторых других методов обработки пластика, гидролиз не требует использования агрессивных химических реагентов или высоких температур, что снижает риск для здоровья человека и негативное воздействие на окружающую среду.

При использовании гидролиза основным компонентом, необходимым для проведения процесса, является вода. Это делает его более безопасным в сравнении с технологиями, использующими химические реагенты, которые могут быть токсичными или коррозионно-активными. Более того, процесс гидролиза обычно проводится при относительно низких температурах и давлениях, что снижает риск возникновения аварийных ситуаций и уменьшает энергозатраты.

Еще одним аспектом безопасности является возможность контроля за процессом гидролиза. Технологии мониторинга и регулирования позволяют операторам следить за ходом реакции и своевременно реагировать на любые непредвиденные ситуации или отклонения от заданных параметров.

Несмотря на эти преимущества, важно отметить, что при работе с любыми химическими процессами существует определенный риск. Поэтому соблюдение всех необходимых мер предосторожности, обучение персонала и соблюдение стандартов безопасности являются неотъемлемой частью использования гидролиза в промышленных масштабах [9, с. 158].

Тем не менее, одним из основных ограничений метода гидролиза является его высокая энергозатратность. Для проведения процесса гидролиза требуется значительное количество энергии как для обеспечения необходимых температур и давления, так и для поддержания работы оборудования. Высокие температуры и давления могут быть необходимы для обеспечения достаточной скорости химических реакций и эффективного разложения полимеров.

Для снижения энергозатрат и повышения эффективности процесса гидролиза исследователи и инженеры работают над разработкой новых катализаторов, улучшением технологических процессов и использованием альтернативных источников энергии, таких как возобновляемая энергия. Также исследуются методы интеграции процесса гидролиза с другими производственными процессами, что позволяет эффективнее использовать ресурсы и снизить энергозатраты.

Еще, экономическая целесообразность играет ключевую роль в успешном внедрении метода гидролиза для утилизации пластиковых отходов. На сегодняшний день высокие затраты на технологии гидролиза могут стать значительным препятствием для его широкомасштабного использования.

Одним из основных факторов, влияющих на экономическую целесообразность гидролиза, является стоимость оборудования и инфраструктуры для реализации данного процесса. Внедрение высокотехнологичных установок гидролиза требует значительных инвестиций как на стадии строительства, так и на этапе обслуживания и эксплуатации. Эти затраты могут быть оправданы лишь при наличии высокого спроса на переработку пластиковых отходов и возможности получения прибыли от реализации продуктов, полученных в результате гидролиза.

Важным аспектом экономической целесообразности является также стоимость сырья и энергии, необходимых для проведения процесса гидролиза. Снижение этих затрат может существенно повлиять на конечную стоимость продукции, что сделает метод более конкурентоспособным на рынке.

В то же время, внедрение гидролиза может сопровождаться дополнительными экономическими выгодами в виде сокращения расходов на утилизацию пластиковых отходов и снижения негативного воздействия на окружающую среду, что может привлечь внимание инвесторов и государственных структур [3, с. 51].

Для достижения экономической целесообразности внедрения гидролиза необходимо проведение комплексного анализа финансовых показателей, разработка эффективных бизнес-моделей и поддержка со стороны государственных органов и международных институтов.

Биоразложение представляет собой естественный процесс разложения органических материалов под воздействием микроорганизмов, таких как бактерии, грибы и водоросли. В последние десятилетия исследователи и инженеры активно работают над разработкой методов ускорения биоразложения пластиковых отходов, с целью сокращения времени их разложения в природе и снижения экологического воздействия.

Процесс биоразложения пластика включает в себя несколько химических реакций, в ходе которых органические полимеры разлагаются на более простые соединения под воздействием микроорганизмов. Давайте рассмотрим это более подробно на примере биоразложения полиэтилена, одного из наиболее распространенных видов пластика.

Процесс начинается с атаки микроорганизмов на молекулы полиэтилена. Это может происходить путем окисления, когда кислород атакует связи C-C в структуре полиэтилена, или через гидролиз, когда молекулы воды проникают в полимер и вызывают разрыв связей C-C.

Химические реакции окисления и гидролиза могут быть представлены следующим образом:

Полиэтилен+O₂→Оксидированный полиэтилен

Полиэтилен+H₂O→Полиэтиленовые олигомеры+H₂

O→Полиэтиленовые олигомеры

После окисления или гидролиза длинные цепи полимера разбиваются на более короткие олигомеры или мономеры. Этот процесс иногда называют фрагментацией.

Полиэтилен→Полиэтиленовые олигомеры+Полиэтилен→Полиэтиленовые олигомеры

Молекулы полиэтиленовых олигомеров подвергаются дальнейшему разложению под воздействием микроорганизмов или ферментов. Это может включать в себя дополнительные окислительные или гидролитические реакции.

Полиэтиленовые олигомеры→Мономеры+Полиэтиленовые олигомеры→Мономеры

В результате этих химических реакций полимерные цепи разрушаются на молекулы меньшего размера, которые могут быть более легко утилизированы микроорганизмами или встраиваются в естественные биохимические процессы [10, с. 22].

Хотя процесс биоразложения пластика может варьироваться в зависимости от типа пластика и условий окружающей среды, принцип его работы включает в себя последовательность химических реакций, приводящих к разложению полимерных цепей на более простые органические соединения.

Существует несколько типов биоразлагаемых пластиков, каждый из которых имеет свои особенности и применения. Ниже приведены некоторые из наиболее распространенных типов биоразлагаемых пластиков:

1. **Полимилксайтат (PLA):** PLA производится из молочной кислоты, которая в свою очередь может быть получена из растительных источников, таких как кукуруза или сахарный тростник. Этот вид биоразлагаемого пластика широко используется в упаковке, посуде для еды, медицинских изделиях и 3D-печати.

2. **Полигликолид (PGA):** PGA также производится из молочной кислоты и обладает высокой степенью биоразлагаемости. Он часто используется в медицинской сфере для создания швов и костных винтов.

3. **Полиэкапролактон (PCL):** PCL - еще один биоразлагаемый полимер, получаемый из петрохимических и биологических источников. Он применяется в медицинских имплантатах, косметических изделиях и как материал для 3D-печати.

4. **Полибутиленсукцинат (PBS):** PBS получается из натуральных масел или синтетических источников. Этот биоразлагаемый полимер применяется в упаковке, пленке и сельском хозяйстве.

5. **Полиоксиметилен (POM):** POM, также известный как полиформальдегид, является биоразлагаемым полимером, который может быть использован в различных отраслях, включая автомобильную и электротехническую промышленности.

6. **Полиэфир:** Этот класс биоразлагаемых пластиков включает полибутиленадипат, полиэтиленгликольадипинат и другие, которые могут использоваться в упаковке, медицинских изделиях и прочих приложениях.

Эти и другие типы биоразлагаемых пластиков продолжают развиваться и находить новые применения в различных отраслях промышленности. Вместе с тем, разработка более эффективных и экологически устойчивых методов производства биоразлагаемых материалов является важной задачей для снижения негативного воздействия пластиковых отходов на окружающую среду.

В дополнение к основным преимуществам биоразложения пластика, таким как способность к разложению на более безопасные компоненты и более широкий спектр применений, существуют и другие значимые плюсы данного процесса.

Биоразложение пластиковых отходов играет важную роль в снижении уровня загрязнения окружающей среды. Одним из основных преимуществ этого процесса является его способность к полному разложению на более простые органические соединения при наличии определенных условий, таких как влажность, температура и наличие специфических микроорганизмов. В результате биоразложения пластика не образуются микрочастицы и токсичные вещества, которые могут нанести вред морской жизни и земным экосистемам.

Пластик, разлагаясь биологически, превращается в природные компоненты, такие как вода, углекислый газ и биомасса, которые могут безопасно встраиваться в окружающую среду без негативного воздействия на экосистемы. Этот процесс также способствует снижению количества пластиковых отходов, которые могут накапливаться в природе и на длительные сроки оставаться неизменными, загрязняя окружающую среду и угрожая здоровью человека и животных [6, с. 80].

Еще, биоразлагаемые пластиковые материалы, произведенные из биомассы, представляют собой альтернативу традиционным пластикам, производимым на основе нефтепродуктов. Этот переход к более устойчивым и обновляемым источникам сырья помогает сократить зависимость от нефтяной промышленности и снизить экологическое давление на природные ресурсы.

Важно отметить, что нефтяные продукты, используемые для производства традиционных пластиков, оказывают значительное воздействие на окружающую среду как на этапе добычи, так и на этапе переработки. Их добыча часто связана с загрязнением почвы и водных ресурсов, а также разрушением экосистем. В процессе переработки нефтепродуктов также выделяются вредные вещества и выбросы, вносящие свой вклад в проблемы загрязнения окружающей среды и изменения климата.

Заключение. Инновационные методы обработки и утилизации пластиковых отходов, такие как пиролиз, гидролиз и биоразложение, представляют собой обнадеживающие перспективы для борьбы с проблемой пластикового загрязнения окружающей среды. Эти методы обладают потенциалом не только снизить объемы пластиковых отходов, но и превратить их в ценные ресурсы, такие как топливо, химические вещества или органические компоненты, которые могут быть повторно использованы. Однако для успешной реализации этих методов необходимы дальнейшие исследования, разработки технологий и внедрение эффективных систем управления отходами. Кроме того, важно продолжать работу над сокращением потребления пластика, развитием альтернативных материалов и повышением экологической осведомленности общества. Только совместными усилиями на международном уровне мы сможем добиться значительного прогресса в решении этой проблемы и создать более чистую и устойчивую среду для будущих поколений.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Белоусов, В. И., Корниенко, Н. В. (2018). Перспективы использования пиролиза для утилизации пластиковых отходов. Журнал "Экологическая безопасность и природопользование", 1(15), 35-42.
2. Волков, В. В., Петрова, О. А. (2020). Инновационные методы утилизации пластиковых отходов в России. Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Серия: Естественные науки, (3), 121-129.
3. Гаврилов, П. М., Иванова, Е. С. (2019). Биоразложение пластика: перспективы и ограничения. Журнал "Экологическая химия", 28(4), 315-322.
4. Дмитриев, А. С., Козлов, И. В. (2017). Технологии гидролиза пластиковых отходов: современное состояние и перспективы. Журнал "Водоснабжение и санитарная техника", 10, 54-58.
5. Кузнецова, Е. И., Макаров, А. А. (2021). Переработка пластиковых отходов с использованием метода биоразложения: российский опыт. Экологическая наука и образование, 2(25), 18-24.
6. Миронов, А. В., Никитина, С. П. (2018). Инновационные технологии пиролиза пластиковых отходов в России. Журнал "Экологическая безопасность и рациональное использование природных ресурсов", 3(21), 52-59.
7. Павлов, Г. С., Романова, Н. И. (2019). Гидролиз как метод утилизации пластиковых отходов: анализ эффективности и перспективы применения в России. Журнал "Промышленная экология", 2(36), 67-73.
8. Смирнов, А. П., Тарасова, Е. М. (2020). Проблемы и перспективы биоразложения пластиковых отходов в российских условиях. Журнал "Экология и промышленность России", 24(7), 43-49.
9. Усачева, Н. П., Федоров, Д. С. (2018). Роль пиролиза в обработке пластиковых отходов: российский опыт и перспективы. Журнал "Экологическая инженерия и наука", 5, 112-118.
10. Чернова, О. В., Шишов, А. В. (2017). Инновационные методы утилизации пластиковых отходов: опыт России. Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экономика, (4), 89-95.

INNOVATIVE METHODS FOR PROCESSING AND DISPOSAL OF PLASTIC WASTE: PROSPECTS FOR THE USE OF PYROLYSIS, HYDROLYSIS AND BIODEGRADATION

Anokhina O.N., Zaitov R.I., Starovoitova E.V.

The article examines innovative methods of processing and recycling plastic waste, such as pyrolysis, hydrolysis, and biodegradation, and their prospects for use. Each method represents a unique approach to the problem of plastic pollution and has its own advantages and characteristics. Pyrolysis offers efficient decomposition of plastic into valuable products, hydrolysis uses water or steam to break down plastic materials, and biodegradation occurs through the participation of microorganisms. Each of these methods is capable of reducing the volume of plastic waste, mitigating negative environmental impact, and providing additional sources of energy or raw materials. Further research, development, and implementation of appropriate infrastructure are necessary for the successful implementation of these methods.

Keywords: plastic waste, recycling, pyrolysis, hydrolysis, biodegradation, innovative methods, environment.

Сведения об авторах:

Анохина Ольга Николаевна

ФГБОУ ВО "Калининградский государственный технический университет"

Доцент кафедры технологии продуктов питания

кандидат технических наук, доцент,

г. Калининград, Россия

E-mail: olga.anohina@kigtu.ru

Зайтов Руслан Ильдарович

ФГБОУ ВО "Казанский Государственный энергетический университет"

Кафедра: "Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений"

Аспирант, г.Казань, Россия

E-mail: zaitov_ruslan@rambler.ru

Старовойтова Евгения Валерьевна

Доцент, к.т.н.,

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

Казань, Россия

E-mail: starovojtova@inbox.ru

УДК 502

ХИМИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОГЕННЫХ ВОД ТАВРИЧАНСКОГО УГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИМОРСКОГО КРАЯ

Довгань Сергей Витальевич,
Арефьева Ольга Дмитриевна,
Панасенко Александр Евгеньевич,
Ковехова Анна Васильевна

В настоящей работе дана химико-экологическая оценка техногенных вод ликвидированных предприятий угледобычи пос. Тавричанка Приморского края. Показано, что они могут служить источником загрязнения окружающей среды. По общим гидрохимическим показателям превышений предельно допустимых концентраций отмечено не было. Зафиксировано превышение ПДК по никелю, кобальту и марганцу в отдельных пробах. Впервые проведен анализ содержания сурьмы в водах Тавричанского угольного месторождения. Исследования показали, что концентрация сурьмы не превышает допустимых норм во всех образцах. Количество Sb в воде, отобранной в районе террикона, находится на уровне ПДК. Приведена оценка содержания сурьмы в техногенных водах Партизанского каменноугольного бассейна. Сравнительный анализ показал, что данные воды отличаются большим содержанием сурьмы относительно проб, отобранных в пос. Тавричанка.

Ключевые слова: *Техногенные воды, содержание сурьмы, химико-экологическая оценка, ликвидированные предприятия угледобычи, гидрохимические показатели, содержание металлов, загрязнение, химический состав.*

Согласно Программе развития угольной промышленности России на период до 2035 года, утвержденной распоряжением Правительства РФ от 13 июня 2020 г., в угольных бассейнах ведется оптимизация шахтного и карьерного фондов с ликвидацией неэффективных угледобывающих мощностей. За период 1994–2018 гг. было закрыто 188 шахт, 15 разрезов, ликвидировано более 5000 км горных выработок [1]. Наряду с ликвидацией убыточных шахт, данная Программа ставит своей целью улучшение экологической обстановки в угледобывающих районах. Несмотря на это, масштабная ликвидация шахт «мокрым способом», при котором наблюдается затопление шахтных пространств до уровня естественных отметок зеркала подземных вод производится до сих пор, в том числе и в Приморском крае [2, 3].

Самым масштабным техногенным процессом, связанным с закрытием шахт вышеописанным способом, является выход на поверхность техногенных вод, образующихся при «мокрой» ликвидации. Воды, которыми производилось наполнение закрытых шахт, могут представлять опасность для водных ресурсов и почвы. Особенности техногенных вод зависят от множества факторов: состава и свойств подземных вод, питающих горные выработки; характеристики вмещающих горных пород и угольных пластов; горногеологических и горнотехнических условий; климата; рельефа местности [4].

Техногенные воды ликвидированных угольных шахт отличаются разнообразием химического состава и обладают свойствами, исключающими их использование в технических целях и процессах жизнедеятельности. Цвет воды, может быть, от желтовато-серого до черного и обусловлен растворенными и взвешенными веществами. Взвешенные нерастворимые загрязнения в шахтных водах находятся в виде суспензий с размером частиц 100 до 0,1 мкм, а также коллоидных растворов. Дисперсной фазой в шахтных водах являются частицы угля и

породы. Кислая шахтная вода может содержать гидроксид железа (III) в коллоидной форме [5]. Органические вещества в шахтных водах, как правило, представлены продуктами жизнедеятельности живых организмов. Значения показателей БПК и ХПК довольно разнообразны даже для вод одного угольного месторождения: БПК₅ находится в пределах от 0,2 до 110 мгО₂/л, ХПК – от 5 до 250 мгО/л [5]. Содержание неорганических соединений зависит от их количества в подземных водах угленосных отложений и процессов, связанных с миграцией элементов из горных пород [6]. Каждый угольный бассейн можно охарактеризовать определенным интервалом изменения минерализации шахтных вод, которая также зависит от глубины выработки. Жесткость шахтных вод в среднем изменяется в пределах от 1,5 до 30 ммоль/л и более [7]. Бактериальное загрязнение шахтных вод является следствием попадания в воду продуктов гниения древесины и живых организмов. Это создает благоприятную среду для развития бактерий, среди которых могут быть патогенные, возбуждающие различные желудочно-кишечные заболевания (брюшной тиф, дизентерия и т.д.) [8].

В Приморском крае складывается следующая ситуация по шахтным водам. По данным «Справки о состоянии и перспективах использования минерально-сырьевой базы Приморского края на 15.03.2021 г.», подготовленной Всероссийским научно-исследовательским геологическим институтом им. А.П. Карпинского, в южной части края, которая является наиболее освоенной в сельскохозяйственном и промышленном отношении, расположены ликвидированные (затопленные) угольные шахты и разрезы. В течение порядка 20 лет шахтные воды характеризуются постоянством химического состава со стабильно высокими значениями ПДК по некоторым показателям. По результатам анализов, проведенных в 2019 г. содержание натрия, магния, сульфатов в шахтных водах составляет до 13 ПДК, ионов аммония – до 3 ПДК, марганца – до 41 ПДК, железа – до 85 ПДК. Максимальные концентрации алюминия находились до 4 ПДК, молибдена – до 15 ПДК, бора – до 3 ПДК, фтора – до 46 ПДК, мышьяка – 3 ПДК, фенолов – 6 ПДК [9].

В исследовании [10] показано, что закрытие предприятий угледобычи приводит к многокомпонентному воздействию на окружающую среду. В промышленных зонах ликвидированных шахт и разрезов Приморского края выявлена тенденция по загрязнению тяжелыми металлами водных вытяжек почв, такими как железо (до 3 ПДКв), хром(VI) (до 4 ПДК), кобальт (до 5 ПДК) и никель (до 4 ПДК). Происходит преобразование химического состава водных вытяжек почв под воздействием техногенных наносов отвалов горных пород: изменяется pH, появляются сульфиды и соединения кремния в гумусовом горизонте, аккумулируются соединения железа, хрома и меди в минеральных горизонтах.

Неблагоприятному влиянию шахтных вод в большей степени подвержены подземные воды, на которых основано водоснабжение населенных пунктов, расположенных в районах ликвидированных шахт. Например, в районе г. Партизанск подъем шахтных вод привел к загрязнению подземных вод, эксплуатируемых колодцами. Так, многие колодцы оказались непригодными для питьевого водоснабжения, т.к. в них наблюдается превышение ПДК по следующим показателям: натрий (в 2 раза), литий (в 1,5 раза), бор (в 1,2 раза), железо (в 14 раз), марганец (в 11 раз), нитраты (в 1,2 раза) [9]. Выявлена связь между техногенными водами и нецентрализованными источниками водоснабжения по перманганатной окисляемости ($r=0,72$) [11]. По химико-экологическому состоянию поверхностных водных объектов Партизанского каменноугольного бассейна установлена тенденция по загрязнению катионами алюминия (1,2-2,4 ПДКр/х) и лития (7,4-16,6 ПДКр/х) [12].

Одним из опасных элементов, содержащихся в углях, является сурьма. На сегодняшний день вопрос о содержании сурьмы в природных и техногенных водах крайне мало изучен и ему уделяется недостаточное внимание. Sb может накапливаться в углях в аномальных количествах, поэтому они должны быть объектом пристального внимания как потенциальный источник экологической безопасности ввиду высокой способности сурьмы аккумулироваться в объектах окружающей среды [13].

Например, в Словакии были изучены донные отложения, подземные, поверхностные и шахтные воды на пяти ликвидированных шахтах. В образцах воды была повышенная концентрация сурьмы с максимумом 9300 мкг/л. Высокое содержание сурьмы в шахтных водах было обнаружено вблизи открытых проходов и шахтных отводов. Количество Sb в нескольких

скважинах превышало допустимую концентрацию для питьевой воды более, чем в 25 раз. Источником загрязнения Sb являются также отвалы пустой породы и отстойники хвостохранилищ, в фильтрах которых содержалось до 4060 мкг/л сурьмы [17]. В районе ликвидированной шахты в Сардинии (Италия) были обследованы различные компоненты природной среды – почва, вода, растения. Количество сурьмы в почвенных горизонтах колебалось от 19 до 4400 мг/кг, с наивысшими концентрациями в почвах, расположенных вблизи мест хранения отходов. Воды в районе рудника содержали до 7000 мкг/л сурьмы. Концентрация сурьмы в растениях варьировалась от 0,1 до 22 мг/кг [18].

Сурьма может встречаться в водах рек в значительных концентрациях и хорошо мигрировать. В подземных водах сурьма встречается довольно часто, особенно в районах зон высокой минерализации [14]. Исследования, проведенные в Кыргызстане, показали, что концентрация сурьмы в природных водах, родниках, шахтных колодцах и артезианских скважинах находилась в пределах от 0,63 до 0,67 мг/л, от 0,89 до 0,96 мг/л и от 0,14 до 0,23 мг/л соответственно [15]. В северо-западной части Сибирской платформы в водах болот среднее содержание сурьмы составляло 1,7 мкг/л, в водах рыхлых образований – 2,8 мкг/л и в водах коренных пород – 3,6 мкг/л. В Забайкалье в районе таликовой многолетней мерзлоты концентрация сурьмы была в диапазоне от 0,3 до 0,6 мкг/л [14].

Сурьма является основным источником загрязнения водных объектов на таких канадских территориях как Британская Колумбия и Нью-Брансуика. Концентрация сурьмы в поверхностных водах данных территорий изменялась в пределах от 0,001 до 9,1 мг/л. В Соединенных Штатах сурьма была идентифицирована в 16,5 % пробах питьевой воды, отобранных из случайно выбранных домов в 35 районах, в концентрациях от 0,6 до 4,0 мкг/л [16].

Согласно литературным данным, в углях месторождений Приморского края содержание Sb может достигать 20-30 г/т, что превышает допустимую норму в 3-5 раз. Находится она, как правило в сульфидной, органической и силикатной формах. В углях, где присутствуют признаки благороднометалльной минерализации, наблюдается геохимическая ассоциация Hg – Sb(As) – Tl [19-21]. Но на сегодняшний день отсутствуют данные по содержанию сурьмы в водных источниках Приморского края, поэтому целью настоящей работы является проведение химико-экологической оценки техногенных вод Тавричанского угольного месторождения, включая содержание сурьмы.

Объекты исследования

В настоящей работе был проведен анализ экологического состояния техногенных вод, отобранных в промышленных зонах ликвидированных шахт Тавричанского месторождения Угловского бурогоугольного бассейна (рисунок 1): Т-1 – район Федоровских сопок; Т-2 – террикон; Т-3 – рудник Кларксона; Т-4 – шахта 5. Пробы были отобраны в июне и октябре 2021 года.

Месторождение располагается в западной части Угловского бассейна на берегу Амурского залива в 28 км к северу от г. Владивосток. По местоположению находится в пос. Тавричанка Надеждинского района. Район месторождения представляет собой холмистую поверхность с эрозионным ландшафтом, главная река – р. Раздольная (Суйфун), которая протекает в западной части и впадает в Амурский залив. В общем случае месторождение состоит из следующих участков [22]: центральный (шахта 5); шахты 3–4; Федоровские сопки (к юго-западу от Центрального участка); Северный (к северу от Центрального участка); шахта 6 (к востоку от шахт 3–4). Мощность угольных пластов непостоянна. В некоторых окрестностях она достигает 3–5 м, а иногда и 10–12,6 м. Наибольшая угленасыщенность наблюдается в юго-западной и восточной частях месторождения. В северном направлении к шахте 5 можно заметить постепенное уменьшение угленосности пластов вследствие размыва угленосной толщи [22].

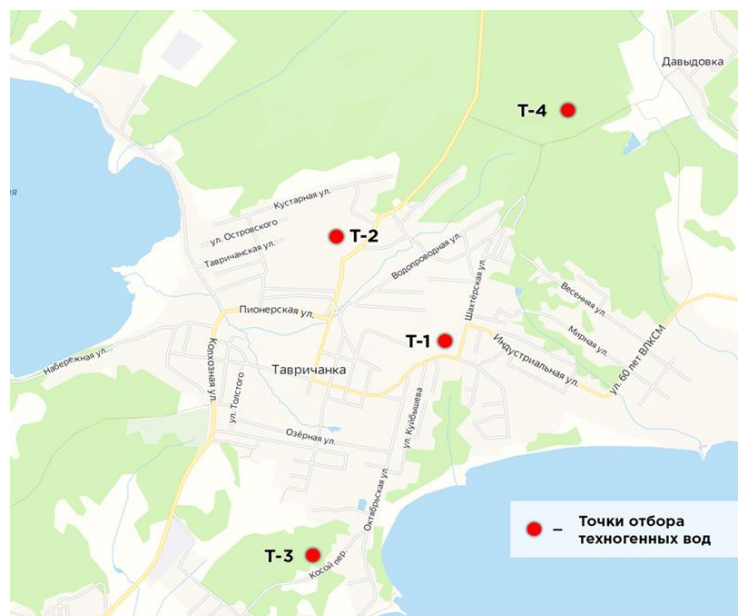


Рисунок 1. Точки отбора проб техногенных вод Тавричанского угольного месторождения

Как видно из таблицы 1, основными составляющими золы углей Тавричанского месторождения являются оксиды кремния и алюминия, присутствуют также оксиды железа(III), калия, магния, кальция, натрия, марганца(II) и титана(IV). Аналогичный химический состав золы характерен и для углей других угольных месторождений Дальнего Востока [23].

Таблица 1

Химический состав золы углей Тавричанского месторождения [22]

Вещество	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
Содержание, %	42,6- 57,0	0,2- 0,9	26,7- 34,5	3,6- 20,0	0,01- 0,11	1,0- 2,5	1,2- 2,0	2,6- 3,2	1,0- 2,4

Экспериментальная часть

Основные гидрохимические показатели водных объектов

Исследование химического состава техногенных вод производили по основным гидрохимическим показателям по утвержденным методикам. В исследуемых пробах были определены следующие показатели: солесодержание на стационарном кондуктометре S230 (SevenCompact, Швейцария), водородный показатель на рН-метре FiveEasyPlus 20 (Mettler Toledo, Швейцария) [24], щелочность [25], общая жесткость и содержание кальция [26], хлориды [27], сульфаты [28]. Содержание железа, никеля, кобальта, хрома(VI), меди, марганца, алюминия определяли спектрофотометрическим методом на портативном спектрофотометре DR2700-01B1 (Hach, Германия) по методикам, заложенным в память прибора [29].

Определение сурьмы в водных растворах

Содержание сурьмы в техногенных водах определяли на спектрофотометре AA-780 (Shimadzu, Япония) с использованием генератора гидридных паров (гидридная приставка) P/N 206-17143. Пробу объемом 100 мл предварительно концентрировали в 10 раз и обрабатывали 2 мл 20 %-ого раствора иодида калия.

Результаты и их обсуждение

Гидрохимический анализ техногенных вод Тавричанского угольного месторождения, проведенный в июне 2021 г. (таблица 2) показал, что они являются слабоминерализованными и относятся к нейтральным по уровню рН. Среди исследованных образцов можно выделить пробу Т-2, которая отличается относительно других повышенной минерализацией и слабощелочной средой. Вероятно, это следствие того, что точка отбора находилась на территории террикона и могло произойти насыщение воды солями.

Исследование техногенных вод, проведенное в октябре 2021 г., показало, что воды остаются слабоминерализованными и нейтральными. Повышенная минерализация наблюдалась в точках отбора Т-2 и Т-3. Следует отметить, что согласно данным таблицы 2 превышений ПДК согласно СанПиН 1.2.3685-21 [30] по всем исследуемым показателям не было зафиксировано.

Таблица 2

**Общие гидрохимические показатели техногенных вод
Тавричанского угольного месторождения**

Проба	Показатель							
	pH	Минерализация, мг/л	Щелочность общая, мг-экв/л	Жесткость общая, °Ж	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	Cl ⁻ , мг/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л
ПДК [30]	6,0–9,0	1000	–*	7,0	–*	50	350	500
Июнь 2021								
Т-1	7,45	155	1,4	0,9	15	2	22	9
Т-2	7,96	305	3,6	2,9	42	10	17	14
Т-3	6,61	82	0,7	0,6	8	2	16	15
Т-4	7,45	196	2,2	0,9	14	2	15	54
Октябрь 2021								
Т-1	7,1	130	1,2	1,1	14	5	39	7
Т-2	7,4	298	5,1	< 0,1	< 1	< 1	16	29
Т-3	6,4	295	0,5	< 0,1	< 1	< 1	41	94
Т-4	7,8	122	2,4	1,2	11	2	15	3

Примечания:

* - норматив не установлен.

Сравнивая данные, полученные в летнем и осеннем периодах, установлено, что в образце Т-2 обнаружено увеличение щелочности в 1,4 раз. В пробе Т-3 в осеннем периоде повысилась минерализация в 3,6 раз, и концентрации хлоридов и сульфатов в 2,6 раз и в 6,3 раз соответственно. Это связано с тем, что осенью точка отбора Т-3 была смещена непосредственно в сторону самого рудника. Таким образом, можно констатировать, что за исследуемый период по гидрохимическим показателям наблюдалась относительно стабильная ситуация.

Оценивая данные по содержанию металлов в пробах (таблица 3), можно сделать следующие выводы. В изученных пробах было высокое содержание хрома, за исключением образца Т-3 в осенний период. Данную ситуацию можно объяснить тем, что согласно литературным данным [20] для углей Приморских месторождений характерны аномальные количества хрома – от 100 до 400 г/т при норме в 94 г/т. Стоит обратить внимание на точку Т-4, в которой обнаружено большее содержание металлов по сравнению с тремя другими, что обусловлено ее нахождением на территории отработанного рудника.

Таблица 3

Содержание металлов в техногенных водах Тавричанского угольного месторождения

Проба	Показатель						
	Fe _{общ} , мг/л	Ni ²⁺ , мг/л	Co ²⁺ , мг/л	Cr(VI), мг/л	Cu ²⁺ , мг/л	Mn ²⁺ , мг/л	Al ³⁺ , мг/л
ПДК [30]	0,3	0,02	0,1	0,05 (сумм.)	1,0	0,1	0,2
Июнь 2021							
Т-1	0,12	> 0,007	0,005	0,04	> 0,04	0,003	> 0,008
Т-2	0,01	> 0,007	0,007	0,02	> 0,04	0,017	> 0,008
Т-3	0,09	> 0,007	0,014	0,03	> 0,04	0,009	> 0,008

Т-4	0,22	0,007	0,044	0,02	> 0,04	0,028	0,008
Октябрь 2021							
Т-1	0,29	0,018	< 0,01	0,01	0,06	0,024	< 0,008
Т-2	0,08	0,009	< 0,01	0,02	0,09	1,370	0,011
Т-3	0,16	0,014	0,020	< 0,01	0,07	1,580	< 0,008
Т-4	0,20	0,044	0,196	0,02	0,06	0,198	< 0,008

По концентрации металлов выявлены сезонные изменения состава техногенных вод. В осенний период зафиксировано увеличение концентрации общего железа в трех пробах из четырех, во всех пробах увеличилась концентрации никеля, меди, марганца, в пробе Т-4 – концентрации кобальта и хрома(VI). Такие изменения обусловлены тем, что в летом в районе Тавричанки за 4-8 дней до дня отбора наблюдались осадочные явления в виде дождя, тогда как осенью в течение трёх недель до дня опробирования осадков не было [31]. Высокие концентрации Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , превышающие установленные ПДК (Рисунок 2-4), являются следствием того, что в единичных пробах угольных месторождений Приморского края содержание марганца достигает 2000 г/т (норма – 1000 г/т), а кобальта и никеля – 500 г/т (норма и для кобальта, и для никеля – 100 г/т) [19].

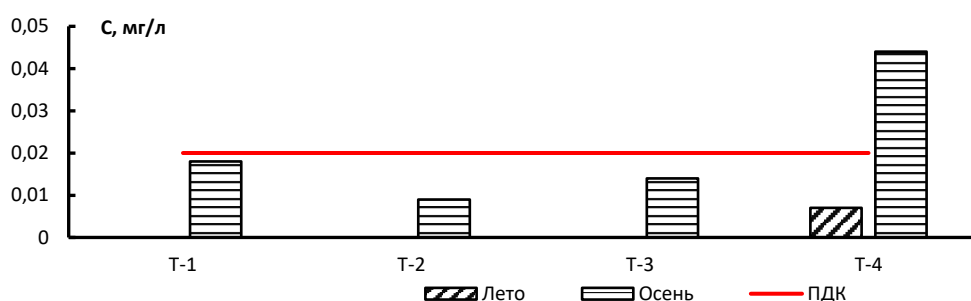


Рисунок 2. Содержание никеля в техногенных водах Тавричанского угольного месторождения

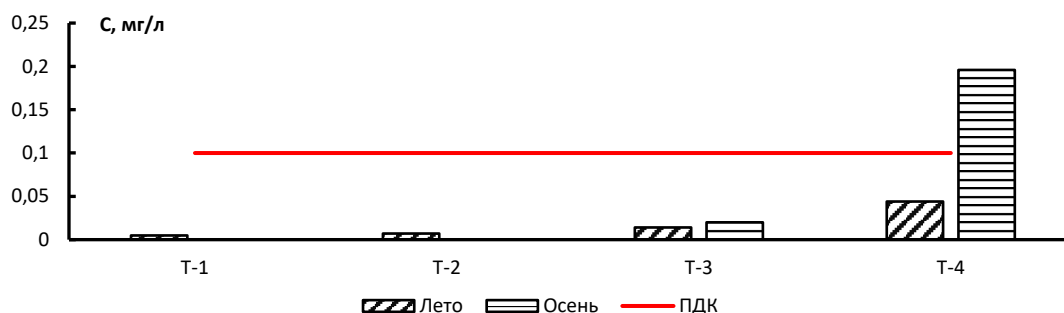


Рисунок 3. Содержание кобальта в техногенных водах Тавричанского угольного месторождения

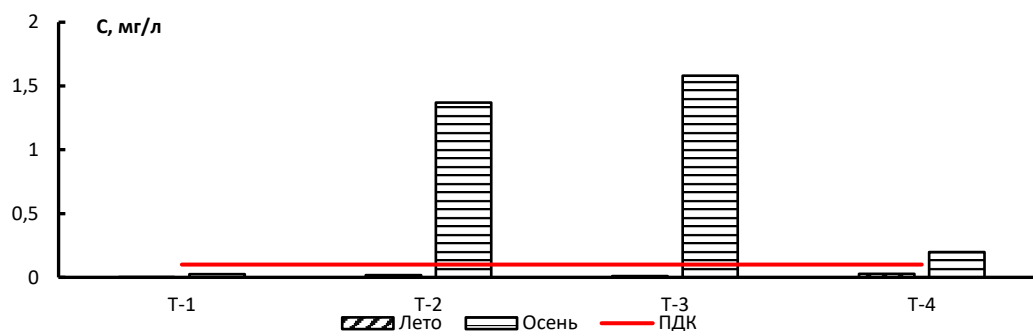


Рисунок 4. Содержание марганца в техногенных водах ликвидированных угольных месторождений

Содержание сурьмы в техногенных водах Тавричанского угольного месторождения

На сегодняшний день сурьма является одним из приоритетных загрязнителей природных вод ввиду своей токсичности и влияния на окружающую среду и здоровье человека. Результаты исследования на содержание сурьмы в техногенных водах Тавричанского угольного месторождения представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Содержание сурьмы в техногенных водах ликвидированных предприятий угледобычи пос. Тавричанка

Проба	Содержание Sb, мг/л
Т-1	0,0005
Т-2	0,0045
Т-3	0,0012
Т-4	0,0007

Как можно видеть из таблицы 4, превышений ПДК по сурьме во всех пробах не зафиксировано. Однако в пробе Т-2 содержание сурьмы находится на уровне ПДК, что определяется тем, что данная точка отбора находится на территории террикона.

Ранее в работе [32] были проведены исследования по содержанию сурьмы в техногенных водах ликвидированных шахт Партизанского каменноугольного бассейна (таблица 5). Пробы 1-Наг и 2-Наг были отобраны в районе шахты «Нагорная», Угл, Аван – на территории шахт «Углекаменская» и «Авангард». Река Черная, которая также была опробирована, находится непосредственно на территории г. Партизанск.

Таблица 5

Содержание сурьмы в техногенных водах ликвидированных шахт и водных объектах Партизанского каменноугольного бассейна [32]

Проба	Содержание, мг/л	
	2019 г.	2021 г.
1-Наг	0,002	0,003
2-Наг	0,002	-
Угл	0,010	0,018
Аван	<0,001	0,001
р. Черная	0,002	0,001

В целом, образцы воды, отобранные в районе Партизанского каменноугольного бассейна, выделяются большим содержанием сурьмы относительно проб Тавричанского месторождения. В пробах техногенных вод на ликвидированной шахте «Углекаменская» обнаружена достаточно высокая концентрация сурьмы, превышающая ПДК в 2-3,6 раза. Такие различия вероятно связаны с горно-геологическими особенностями месторождений, а также скоростью вымывания сурьмы из пород.

Таким образом, в работе была проведена химико-экологическая оценка техногенных вод ликвидированных предприятий угледобычи на территории пос. Тавричанка Приморского края. Показано, что они являются источником загрязнения окружающей среды. Установлено, что воды отличаются по содержанию металлов. Характерной особенностью является повышенная концентрация в некоторых пробах никеля (до 2 ПДК), кобальта (до 2 ПДК), марганца (до 16 ПДК) в осеннем сезоне. Превышений ПДК по общим гидрохимическим показателям зафиксировано не было.

Впервые было проведено исследование техногенных вод Тавричанского угольного месторождения на содержание сурьмы. Показано, что она присутствует в исследованных образцах в концентрациях от 0,1 до 0,9 ПДК. Наиболее загрязненной сурьмой оказалась вода, выходящая на поверхность в области террикона. Сложившаяся ситуация требует дальнейшего

систематического контроля химического состояния не только по основным гидрохимическим показателями, но и по содержанию сурьмы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (FWFN(0205)-2022-0002).

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Программа развития угольной промышленности до 2035 года : Распоряжение Правительства Российской Федерации от 13.06.2020 года № 1582-р. // АО «Кодекс»: электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – 2020. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/565123539/> (дата обращения 14.07.2021).
2. Головкин, И. В. Проблемы влияния на природную среду массового затопления угольных шахт / И. В. Головкин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2004. – № 6. – С. 148–150.
3. Шачков, А. С. Экологический мониторинг ликвидированных месторождений / А. С. Шачков, А. В. Ветошкина, И. В. Соляник // Новое в процессах рудообразования : тезисы докладов. – Москва : ИГЕМ РАН. – С. 319–322.
4. Лисутина, Л. А. Оценка состояния природных объектов Восточного Донбасса / Л. А. Лисутина, Л. З. Ганичева, А. В. Павлов // Инженерный вестник Дона. – 2012. – № 3 (21). – С. 833–835.
5. Долина, Л. Ф. Сточные воды предприятий горной промышленности и методы их очистки: справочное пособие / Л. Ф. Долина. – Днепропетровск : Молодежная комиссия, 2000. – 61 с. – ISBN 966-7480-00-5.
6. Чаш-оол, Н. Н. Химический анализ поверхностных и шахтных вод территории Межегейского угольного месторождения / Н. Н. Чаш-оол, У.В. Ондар – Тува : Сборник материалов ежегодной научно-практической конференции преподавателей, сотрудников и аспирантов. – 2018. – С. 198–199.
7. Красавин, А. П. Защита окружающей среды в угольной промышленности / А. П. Красавин. – Москва : Недра, 1991. – 221 с. – ISBN 5-247-01311-5.
8. Попова, Д. С. Экологические проблемы угледобывающих регионов России / Д. С. Попова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – № 8. – С. 126–131.
9. Справка о состоянии и перспективах использования минерально-сырьевой базы Приморского края на 15.03.2021 г. : [Справка подготовлена в рамках выполнения Государственного задания Федерального агентства по недропользованию от 14.01.2021 №049-0016-21-00] // Федеральное агентство по недропользованию – РОСНЕДРА. – 2021. – URL: <https://www.rosnedra.gov.ru/data/Fast/Files/202104/cceda8c2feaa28e1507247bb689ed442.pdf> (дата обращения 20.07.2021).
10. Арефьева, О. Д. Оценка влияния техногенных вод на почву в промышленных зонах ликвидированных предприятий угледобычи Приморского края / О.Д. Арефьева, Н.В. Грущакова // Вода: химия и экология. – 2016. – № 7. – С. 86–93.
11. Арефьева, О. Д. Оценка качества водных объектов промышленных зон ликвидированных угольных шахт Партизанского каменноугольного бассейна Приморского края / О.Д. Арефьева, Н.В. Грущакова, Е.Ф. Гриненко // Вода: химия и экология. – 2018. – № 10-12 (117). – С. 3–10.
12. Арефьева, О. Д. Влияние ликвидированных шахт на загрязнение бассейна реки Партизанская Приморского края / О.Д. Арефьева, П.И. Миткина, В.С. Петин – DOI 10.58551/20728158_2023_10_34 // Вода: химия и экология. – 2023. – № 10. – С. 34–40.
13. Середин, В. В. Первые данные об аномальных накоплениях сурьмы в германиеносных углях / В.В. Середин // Доклады Академии наук. – 2003. – № 2. – С. 239–243.
14. Шварцева, Н. М. Распространение сурьмы в подземных водах / Н. М. Шварцева // Известия Томского политехнического института [Известия ТПИ]. – 1976. – Т. 264. – С. 103–106.

- 15.Кубатбеков, Т. С. Сурьма в природно-техногенных условиях биосферы: вода, почва, растения / Т. С. Кубатбеков, М. Б. Айтматов, М. Ибраимакунов // Вестник Российского Университета Дружбы Народов. Серия: агрономия и животноводство. – 2012. – № 4. – С. 56–60.
- 16.Byrd, J. T Comparative geochemistries of arsenic and antimony in rivers and estuaries / J. T. Byrd. – DOI 10.1016/0048-9697(90)90247-R // Science of the Total Environment. – 1990. – Vol. 97-98. – P. 301-314.
- 17.Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia / E. Hiller, B. Lalinska, M. Chovan [et al.] – DOI 10.1016/j.apgeochem.2011.12.005 // Applied Geochemistry. – 2012. – Vol. 27. –P. 598–614.
- 18.Antimony in the soil-water-plant system at the Su Suergiu abandoned mine (Sardinia, Italy): strategies to mitigate contamination / R. Cidu, R. Biddau, E. Dore [et al.] – DOI 10.1016/j.scitotenv.2014.07.117 // Science of the Total Environment. – 2014. – N 1. – P. 497–498.
- 19.Юдович, Я. Э. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях / Я. Э. Юдович, М. П. КетРисунок – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 650 с. – ISBN 5-7691-1521-1.
- 20.Seredin, V. V. Ge-bearing coals of Russian Far East deposits: An example from the Luzanovka openmine / J. A. Danileheva, V. F. Cherepovsky, A. M. Vassianovieh. – Amsterdam : Elsevier, 1999. – 140 p.
- 21.Seredin, V. V. Metalliferous coals: a new potential source of valuable trace elements as by-products / V. V. Seredin, M. Y. Shpirt. – Amsterdam : Elsevier, 1995. – 1652 p.
- 22.Фандюшкин, Г. А. Угли Приморья / Г. А. Фандюшкин // [Электронный ресурс] / Разработчик : Лаборатория компьютерных технологий ДВГИ ДВО РАН. – URL : <http://www.fegi.ru>, свободный. – Загл. с экрана.
- 23.Китаев, И. В. Золообразующие и малые элементы углей Дальнего Востока : монография / И. В. Китаев – Владивосток : Изд-во ДВО АН СССР, 1989. – 140 с.
- 24.ПНД Ф 14.1:2:3:4. 121-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом : издание 2016 г. / разработан ФГБУ «Федеральный центр анализа и оценкитехногенного воздействия». – Москва, 2016. – 7 с.
- 25.ГОСТ 31957-2012. Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов / Подготовлен Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Закрытым акционерным обществом «Роса». – Москва : Стандартиформ, 2013. – 25 с. – (Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу). – URL: <https://gostinform.ru/razdel-oks-13-060-45/gost-31957-2012-obj18540.html> (дата обращения 14.07.2021).
- 26.ГОСТ 31954-2012. Вода питьевая. Методы определения жесткости / Подготовлен Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Закрытым акционерным обществом «Центр исследования и контроля воды». – Москва : Стандартиформ, 2015. – 12 с. – (Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу). – URL: <https://gostinform.ru/razdel-oks-13-060-50/gost-31954-2012-obj58275.html> (дата обращения 14.07.2021).
- 27.ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения хлоридов – Москва : Стандартиформ, 2015. – с. 487–492. – (Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу). – URL: <https://gostinform.ru/razdel-oks-13-060-50/gost-31954-2012-obj58275.html> (дата обращения 14.07.2021).
- 28.Строганов, Н. С. Гидрохимия (Практ. рук.) / Н. С. Строганов, Н. С. Бузинова. – Москва : Изд-во Моск. ун-та, 1969. – 168 с.
- 29.Hach Company. Colorimeter Procedures Manual / Hach Company – 10 ed. – U.S.A : Hach Company, 2013 – URL: <https://www.hach.com › asset-get.download.jsa> (дата обращения: 21.11.2020).
- 30.СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания // АО «Кодекс»: электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – 2021. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (дата обращения 14.11.2021).

31. Архив погоды во Владивостоке // RP5: Расписание погоды : [официальный сайт]. – 2004-2022. – URL: https://rp5.ru/Архив_погоды_во_Владивостоке (дата обращения 02.12.2021).

32. Арефьева О.Д., Ковехова А.В., Ковалева Е.В., Земнухова Л.А. Содержание сурьмы в водных объектах Партизанского каменноугольного бассейна // XXXI Международная научно-практическая конференция «Приоритетные направления развития науки и технологий» : сборник докладов / под общ. ред. В.М. Панарина. Тула : Изд-во «Инновационные технологии», 2022. С. 65–67.

CHEMICAL AND ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF TECHNOGENIC WATERS OF THE TAVRICHANSK COAL DEPOSIT IN PRIMORSKY KRAI

Dovgan S.V., Arefyeva O.D., Panasenko A.E., Kovekhova A.V.

In this article, a chemical and environmental assessment of technogenic waters of abandoned coal mining enterprises in the Tavrichanka village of Primorsky Krai is given. It is shown that they can be a source of environmental pollution. According to the general hydrochemical indicators, there were no exceedances of the maximum permissible concentrations. Individual samples showed excess MPC for nickel, cobalt, and manganese. For the first time, the antimony content in the water of the Tavrichansk coal deposit has been analysed. Studies have shown that the concentration of antimony does not exceed the acceptable limits in all samples. The amount of Sb in the water sampled in the waste pile area is at the MPC level. The antimony content in the technogenic waters of the Partizansky coal deposit is assessed. Comparative analysis showed that these waters have a high antimony content relative to the samples taken in the Tavrichanka village.

Keywords: Technogenic waters, antimony content, chemical and environmental assessment, abandoned coal mining enterprises, hydrochemical indicators, metal content, pollution, chemical composition.

Сведения об авторах:

Довгань Сергей Витальевич

Аспирант, Дальневосточный федеральный университет
г. Владивосток, о. Русский, Россия
E-mail: dovgan.sv@dvfu.ru

Арефьева Ольга Дмитриевна

Доктор химических наук,
Дальневосточный федеральный университет
Институт химии ДВО РАН,
г. Владивосток

Панасенко Александр Евгеньевич

Кандидат химических наук,
Институт химии ДВО РАН

Ковехова Анна Васильевна

Кандидат химических наук,
Дальневосточный федеральный университет
Институт химии ДВО РАН
г. Владивосток, Россия

УДК 502.656.628

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Зубрилов Сергей Павлович,
Растрыгин Николай Васильевич

Представлена краткая характеристика современного состояния радиационных технологий очистки воды, обозначены основные направления развития названных технологий. Приведены основные результаты теоретических и экспериментальных исследований воздействия радиации и радиоактивности на воду и примеси, содержащиеся в ней. Обосновано предположение о принципиальной схожести химических преобразований, протекающих в водных системах при использовании лазерных, плазменных, кавитационных и радиационных технологий. Отмечено, что при высоких концентрациях ненасыщенных молекул в сточных водах могут образовываться полимеры и других соединения. Подчеркнута необходимость проведения более детальных исследований процессов преобразования сложных органических соединений под воздействием радиации.

Ключевые слова: радиация, радиоактивность, вода, очистка воды.

Впервые в мире промышленная радиационная установка очистки хозяйственно-бытовых сточных вод г. Палмдейл (США) была введена в эксплуатацию в 1970 году, а в 1976 году — экспериментальная установка глубокой очистки городских сточных вод с целью получения питьевой воды (г. Морганхилл, США) [2, 4]. С тех пор радиационные технологии получили довольно широкое распространение (в особенности в США, Китае, Южной Корее, Бразилии). Так например: в 2001 году в г. Воронеже введена в эксплуатацию радиационная установка очистки сточных вод от нефтехимических производств [3, 32]; в Китае создана установка для очистки сточных вод от медицинских учреждений (2021 год) [2, 5]; в Бразилии реализуется программа по радиационной обработке сточных вод и осадков с целью разложения токсичных и тугоплавких загрязняющих веществ и уничтожения патогенных микроорганизмов, для чего созданы пилотная электронно-лучевая установка *IPEN* и мобильная радиационная установка, размещаемая на автомобильном прицепе [6]; при содействии МАГАТЭ проводят исследования по использованию радиационных технологий с целью восстановления окружающей среды, очистки питьевой воды, очистки и обеззараживания сточных вод для использования в сельском хозяйстве [2].

Тем не менее, в большинстве случаев радиационные технологии обработки воды находятся на стадии лабораторных исследований или полупромышленных (экспериментальных) установок. Это обусловлено в первую очередь явной недостаточностью теоретических и прикладных исследований в области радиационного воздействия на воду и содержащиеся в ней примеси и последствий такого воздействия [1, 11, 16, 26]. Следует отметить, что в работах, находящихся в свободном доступе, отсутствует детальное рассмотрение элементарных процессов взаимодействия гамма-квантов с водной системой, а приводятся сведения, в основном, связанные с известным радикальным механизмом воздействия, объясняющие конечные экспериментальные данные.

В предшествующих наших работах по лазерной [13], плазменной [12], кавитационной [10] очистки воды отмечена сопутствующая этим технологиям радиационная составляющая, что позволяет сделать предположение о принципиальной схожести химических преобразований, протекающих в водных системах при использовании названных и радиационных технологий. Схема таких преобразований предложена в работе [11]. Она включает в себя четыре основных этапа, на протяжении которых исходные вещества проходят несколько стадий химических

преобразований, в ходе которых образуются от десятков до нескольких десятков тысяч промежуточных и устойчивых соединений.

В соответствии с этой схемой, в результате высокоэнергетических воздействий на воду происходит диссоциация ее молекул с образованием гидроксид-ионов OH^- , а также диссоциация молекул кислорода $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$ и ионизация его атомов $\text{O} \rightarrow \text{O}^+$ и $\text{O} \rightarrow \text{O}^{++}$, не напрямую, а через сложный комплекс многочисленных сверхбыстрых химических реакций.

Данное положение практически полностью подтверждается материалами работы [30]. В этой работе впервые представлен экспериментально установленный механизм образования гидроксильных радикалов при разложении молекул воды под действием радиации. Его суть сводится к тому, что гамма-излучение выбивает электроны из молекул воды и расщепляет ее на положительно заряженные протоны и отрицательно заряженные гидроксильные радикалы не напрямую, а в результате серии сверхбыстрых реакций. Последовательность названных реакций представляется следующей. Положительно заряженная молекула воды, образующаяся в результате выбивания электрона фотоном, притягивает к себе соседние молекулы. Когда одна из соседних молекул сблизается с ней на достаточное расстояние, происходит сверхбыстрая реакция, в ходе которой заряженная молекула воды отдает один из протонов и распадается. В результате этого возникает гидроксоний, комплексное соединение протона и воды (H_3O^+), а также OH -радикал, который мгновенно соединяется с выброшенным ранее электроном, и образуется гидроксид-ион. При этом установлено, что промежуток времени между ионизацией и распадом молекулы воды составляет всего $46 \cdot 10^{-15}$ с, а продолжительность реакции соединения электрона с OH -радикалом — всего за $14 \cdot 10^{-15}$ с.

Работа [16] также подтверждает правильность предложенной схемы. В реальных водах каскадные взаимодействия очень сложны. Известно, что окислительная способность OH -радикала намного выше, чем у Cl_2 , O_2 , HOCl , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, O_3 . Типичные константы скорости реакций OH -радикала с нитрилами, амидами, карбоновыми кислотами, сложными эфирами, и карбонилами составляют от $1 \cdot 10^7$ до $1 \cdot 10^9$ $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; а с предельными углеводородами, спиртами, эфирами, аминами, алкенами, ароматическими соединениями, пиримидинами, дисульфидами, они еще больше ($1 \cdot 10^9$ $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) [2]. Продукты радиолитического окисления реальных вод, в отличие от отдельно взятых исходных загрязняющих веществ, могут превращаться в нерастворимые или труднорастворимые соединения, высокомолекулярные продукты. Образующиеся радикалы подвергаются димеризации, диспропорционированию. Таким образом, высокая концентрация ненасыщенных молекул в сточных водах может привести к образованию полимеров и других соединений.

Кроме рассмотренных процессов известно большое число различных взаимодействий γ -излучения с водой. Практический же интерес представляют: фотоэлектрическое поглощение γ -кванта (фотоэффект), рассеяние γ -кванта на электронах (комpton-эффект) и рождение γ -квантом электрон-позитронных пар (эффект образования пар) [26]. Учет элементарных взаимодействий позволяет детальнее оценить вклад взаимодействия γ -излучения с водой, а не только последствия приводимых в экспериментальных исследованиях.

В настоящее время наибольшее распространение получили комбинированные методы обработки воды, предполагающие сочетание радиационного воздействия с традиционными методами такими как: флотация, биологическая очистка, электродиализ, коагуляция, адсорбция, окисление и другие [27]. Результаты исследований в этом направлении приводятся в широком спектре работ. Наиболее интересные, по нашему мнению, данные таких исследований представлены в работах [6, 2, 27], посвященных повышению эффективности радиационных методов очистки сточных вод с использованием добавок окислителей (в первую очередь озона и пероксида водорода), регулирования активной реакции (pH), насыщения обрабатываемой воды газами, светового облучения как правило в ультрафиолетовом диапазоне (фоторадиационный метод) и так далее. Наиболее интенсивно исследования проводятся в области продвинутой окислительной технологии (*advanced oxidation processes (technologies)*), проявляющих синергетический эффект и позволяющих получать естественные окислители в результате высокоэнергетического воздействия на воду [4, 20, 29, 30, 33].

Основные закономерности и возможности радиационной обработки природных и сточных вод различных производств (в основном под действием гамма-излучения ^{60}Co) установлены еще в 1970-х гг, [26]. В последующие годы исследования были посвящены изучению кинетики типичных процессов, нахождению методов снижения необходимых доз облучения, разработке технологий радиационной очистки сточных вод от отдельных не крупных городов или производств [17,18, 24, 25 и др.] Для этого в качестве источников ионизирующего излучения используют ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{153}Eu , ^{154}Eu , тепловыделяющие элементы, радиационные контуры, смесь продуктов радиационного деления [26]. Установлено, что радиационное воздействие приводит к окислению содержащихся в воде примесей, образованию осадков органических веществ, коагуляции коллоидных растворов, обеззараживанию, дегельминтизации, дезодорации, обесцвечиванию и другим эффектам [19, 21, 22, 23]. За последние 50 лет радиационные технологии получили распространение в 60-и странах мира для обработки пищевой, медицинской и сельскохозяйственной продукции, полимеров, парфюмерии, технической воды теплообменных аппаратов, бытовых сточных вод, сточных вод животноводческих комплексов и так далее, а МАГАТЭ признала гамма-радиационную обработку одним из наиболее эффективных способов обеспечения экологической безопасности продуктов [2, 3, 5, 6]. В России сертифицированы европейские гамма-источники на основе отработанных нейтронопоглощающих элементов российских атомных реакторов как наиболее дешевых источников γ -излучения [32]. Так же в Научно-исследовательском институте атомных реакторов (ГНЦ РФ «НИИАР») в тесном сотрудничестве с Всероссийским научно-исследовательским институтом технической физики и автоматизации (ВНИИТФА) ведется разработка новых промышленных гамма-источников на основе радионуклидов европия [14]. По результатам теоретических и экспериментальных исследований этими организациями разработан проект модульной установки непрерывной пиковолновой обработки сточных вод, производительностью до 6000 м³/сут., предусматривающий ее подземное размещение, что обеспечивает радиационную и экологическую безопасность. Благодаря большим периодам полураспада радионуклидов европия установка рассчитана на 25 лет эксплуатации без перезагрузки излучателя и при минимальном обслуживании.

Недостатком установок обработки питьевых и сточных вод, работающих радиоизотопных источниках γ -излучения (источников радиоактивности), является возможность случайного разрушения этих источников, что может привести к заражению обрабатываемой воды и окружающей среды. Этот недостаток устраняется за счет использования электронных ускорителей (источников радиации). Но нужно учитывать, что проникающая способность γ -излучения в воде составляет 25 – 30 см, а облучение ускоренными электронами поглощается наружным слоем воды толщиной в несколько миллиметров. В связи с этим для радиационной обработки воды ускоренными электронами требуются довольно высокие дозы (на пример, для обработки бытовых сточных вод — от 0,4 до нескольких килогрей, а для промышленных — десятки и более килогрей) [14], следовательно установки, работающие по этому принципу, должны иметь довольно мощную радиационную защиту. Тем не менее, обработка электронными пучками широко применяются для радиационного модифицирования материалов, радиационной полимеризации, стерилизации медицинских изделий, обработки пищевых продуктов, очистки сточных вод [19, 21, 22]. В работе [8] утверждается, что анодный микрозаряд в парогазовом промежутке между металлическим анодом и жидким электролитным катодом действуют на водную среду подобно радиолизу.

В плане практического использования электронно-лучевых методов обработки воды следует отметить ряд отечественных разработок. В ВНИИТФА разработан типовой проект установки для очистки и дезинфекции бытовых сточных вод производительностью до 2000 м³/сут, предусматривающий использование ускорителей электронов. При этом в зависимости от производительности установки, вида и концентрации примесей начальная энергия пучка электронов изменяется от 0,7 до 3,0 МэВ, а мощностью этого пучка — от 30 до 150 кВт [14]. Для станций водоподготовки и очистки сточных вод большой производительности (сотни тысяч кубических метров в сутки) наиболее перспективными источниками ионизирующего излучения считаются мощные промышленные ускорители электронов прямого действия типа ЭЛВ [14]. В ходе экспериментов было установлено, что в результате прохождения ускоренных электронов

через воздушный зазор образуется озон, концентрация которого достигает 200 мг/м^3 [14]. Это позволяет существенно снизить дозу облучения, необходимую для обработки воды. Так же с целью снижения эффективной дозы облучения успешно применяется сочетание радиационных методов с кавитационной обработкой [18]. Так же в работе [14] рассмотрено использование электронно-лучевых технологий, предусматривающих пропуск пучков электронов от одной ускорительной трубки через несколько окон (многооконная компоновка), уже используемая на практике (на пример ускорители «Электрон-10» с 2 пучковыми окнами и «Электрон-17» с 4 окнами). На основе этих технологий разработана установка обработки воды производительностью $400 \text{ тысяч м}^3/\text{сут}$. В работе [23] предложены устройства для очистки сточных вод от малых и средних предприятий, муниципальных организаций, поселков и домовладений с производительностью от 1 до $10 \text{ м}^3/\text{ч}$, позволяющие при энергии встречного электронного пучка $300\text{--}500 \text{ кэВ}$ обходиться местной биологической защитой. Представленные в [9, 28] результаты использования для разложения нефтепродуктов (смесь дизельного топлива, моторного масла и мазута) облучения на ускорителе электронов «Электроника УЭЛВ-10-10-С-70» показывают, что для радиационно-термической очистки воды от деградированной нефти целесообразнее использовать изотопный метод.

Таким образом, в настоящее время накоплен теоретический и экспериментальный материал, позволяющий сделать вывод о технической возможности и экономической целесообразности применения радиационного метода для очистки питьевых и сточных вод. Кроме того, выполненный анализ показывает сопоставимость экспериментальных данных и тождественность эффектов при обработке воды посредством радиации и радиоактивности, что позволяет интерпретировать их с общих позиций. При этом, комплексная электронно-лучевая обработка представляется предпочтительной, так как является более безопасной в случае обработки питьевых вод. Очистка вод в замкнутых циклах возможна с применением радиоактивных источников, исключающее их непреднамеренное разрушение, с подземным размещением установки.

Так же необходимо отметить, что в исследованиях вообще не рассматривается, актуальнейший на сегодня, вопрос предотвращения образования прекурсоров ксенобиотиков и последующей их трансформации под действием радиационной обработки хлорированных питьевых вод городов России [7, 11]. Исследованное в работе [16] разрушение диклофенака, в молекуле которого имеются атомы хлора, может стимулировать необходимые исследования деструкции ксенобиотиков в питьевых и сточных водах.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Betterton C. Introduction to Structured Water with Clayton Nolte Overview of the Health Benefits, Cost Savings and Environmental Advantages of Structured Water / C. Betterton. — Ultimate Destiny Network, Inc., 2011. — 139 p. — URL: <https://ww1.prweb.com/prfiles/2010/06/18/204468/introductiontostructuredwater.pdf>
2. Han B. Wastewater Treatment by Radiation Technology / B. Han, C. Horak, V. Starovoitova, J. Osso Junior, M. Denecke // 30 th Annual Conference and Exhibition. (October 3-8th 2021) Innovation and Smart Technologies Building Resilience in the Water and Waste Industries. — P. 1-8 [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://cwwa.net/wp/wp-content/uploads/2021/10/CWWA-Conference-Papers-2021_7-October-2021_compressed.pdf (дата обращения: 02.12.2023)
3. International Atomic Energy Agency: official site. — Vienna. — URL: <https://www.iaea.org/ru/newscenter/news/pripodderzhke-magate-v-kitae-otkryta-krupneyshaya-v-mireustanovka-po-ochistke-stochnyh-vod-pri-pomoshchielektronno-puchkovyh-tehnologiy> (date of the application: 24.06.2021)
4. Pervov A.G. The determination of the required foulant removal degree in RO feed pretreatment / A.G. Pervov, A.G. Melnikov // IDA world conference on Desalination and Water reuse August 25-29, 1991, Washington. Pretreatment and fouling [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.lenntech.com/abstracts/380/a-simplified-ro-process-design-based-on-understanding-of-fouling-mechanisms.html> (дата обращения: 15.10.2023)

5. Radiation Treatment of Wastewater for Reuse with Particular Focus on Wastewaters Containing Organic Pollutants // IAEA-TECDOC-1855. — Vienna: International Atomic Energy Agency, 2018. — 220 p. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/50/032/50032989.pdf (дата обращения: 15.10.2023)

6. Sampa M.H.O. Electron beam wastewater treatment in Brazil / M.H.O. Sampa, P.R. Rela, C.L. Duarte, S.I. Borrelly, H. Oikawa, E.S.R. Somessari, C.G. Silveira, F.E. Costa. — Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, Sao Paulo, Brazil. — 22 p. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/037/32037230.pdf (дата обращения: 15.12.2023)

7. Анахов С.В. Обоснование способа плазменного дожигания газообразных продуктов переработки опасных отходов / С.В. Анахов, А.В. Матушкин, Ю.А. Пыкин — Текст: электронный // Техносферная безопасность. — 2020. — № 4 (29). — С. 23–36.

8. Бадалян А.М. Физико-химические основы безреагентной технологии очистки воды анодными микроразрядами / А.М. Бадалян, О.В. Поляков, Л.Ф. Бахтурова // Горение и плазма. — 2003. — Т. 1. — № 2. — С. 187-197

9. Гулиева Н.К. Радиационно-химическая очистка воды от деградированных нефтей / Н.К. Гулиева, Р.А. Джафарова, С.Ф. Алиева, А.П. Мамедов, Р.С. Рзаев // KIMYA PROBLEMLƏRİ. — 2013. — № 4. — С. 474-479

10. Зубрилов С.П. Кавитация: эрозия и управление: монография / С.П. Зубрилов, Н.В. Растрыгин. — СПб.: Изд-во ГУМРФ им. адм. С.О. Макарова, 2020. — 120 с.

11. Зубрилов С.П. Микрозагрязнители в питьевой воде городов. Безреагентная очистка воды: монография / С.П. Зубрилов. — СПб.: ГУМРФ им. адм. С.О. Макарова, 2018. — 163 с.

12. Зубрилов С.П. Плазменные технологии обеззараживания воды / С.П. Зубрилов, Н.В. Растрыгин // Вода: химия и экология. — 2023. — №12. — С. 35-42

13. Зубрилов С.П. Физико-химические аспекты лазерных технологий очистки сточных вод от тяжелых металлов / С.П. Зубрилов, Н.В. Растрыгин, О.В. Витязева // Вода: химия и экология. — 2023. — №11. — С. 28-36

14. Ким Ю. Особенности и пути совершенствования электронно-лучевой очистки сточных вод / Ю. Ким, Б.Г. Ершов, А.В. Пономарев // Химия высоких энергий. — 2020. — Т. 54. — № 6. — С. 482-488

15. Лукьянченко М.А. Особенности ультразвуковой кавитации в цементсодержащих системах / М.А. Лукьянченко, О.В. Прудко // Актуальные проблемы архитектуры, строительства и энергосбережения: сб. науч. тр. — Симферополь: НАПКС. — 2012. — Вып. 4. — С. 349–358

16. Лютова Ж.Б. Оценка возможности очистки сточных вод от фармацевтических препаратов радиационным методом / Ж.Б. Лютова, Н.А. Орехова, А.А. Ямщикова, И.В. Юдин // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технологического университета). — 2021. — № 58(84). — С. 27-33

17. Пат. 1057429A1 СССР, МПК C02F 1/30; C02F 101/30 Способ очистки сточных вод от органических веществ / Е.А. Подзорова, В.А. Колодяжный, Н.В. Бычков; заяв. и патентообл. Е.А. Подзорова. — 3487918; заявл. 30.08.1982; опубл. 30.11.1983, Бюл. №44. — 2 с. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://yandex.ru/patents/doc/SU1057429A1_19831130?ysclid=ls68ge7ya7390888045 (дата обращения: 17.12.2023)

18. Пат. 2005107876А Российская Федерация, МПК C02F 1/30; C02F 1/36; C02F 1/78 Способ обеззараживания воды / Б.М. Ванюшкин, Н.Р. Кузелев, Л.Б. Упадышев, В.С. Шибуня, В.В. Пучков, Р.Г. Саруханов; заяв. и патентообл. Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики и автоматизации". — 2005107876/15; заявл. 22.03.2005; опубл. 27.12.2006, Бюл. № 36. — 5 с. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://yandex.ru/patents/doc/RU2005107876A_20061010?ysclid=ls684ddww3959907408 (дата обращения: 17.12.2023)

19. Пат. 2057717C1 Российская Федерация, МПК C02F 1/30 Способ очистки сточных вод от микроорганизмов / Е.А. Подзорова, Г.С. Жданов, О.Н. Майоров; заяв. и патентообл. Научно-

промышленное предприятие «АТОКС». — 93033748/26; заявл. 30.06.1993; опубл. 10.04.1996. — 8 с. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://patents.s3.yandex.net/RU2057717C1_19960410.pdf (дата обращения: 17.12.2023)

20. Пат. 2092448C1 Российская Федерация, МПК C02F 1/32; C02F /36; C02F 1/50; C02F 101/00; C02F 101/10; C02F 103/02 Способ водоочистки и обеззараживания водных сред / А.Н. Ульянов, О.А. Локтев, И.И. Теленков, Е.М. Земсков, В.М. Казанский, В.С. Прокофьев; заяв. и патентообл. Ульянов А.Н. — 96103767/25; заявл. 01.03.1996; опубл. 10.12.1997. — 8 с. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://yandex.ru/patents/doc/RU2092448C1_19971010?ysclid=ls67zzlg6c59078858 (дата обращения: 18.12.2023)

21. Пат. 2130898C1 Российская Федерация, МПК C02F 1/46; C02F 1/48 Способ очистки воды / И.М. Пискарев, В.И. Пискарев; заяв. и патентообл. И.М. Пискарев, В.И. Пискарев. — 97119144/25; заявл. 27.11.1997; опубл. 27.05.1999. — 10 с. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://patents.s3.yandex.net/RU2130898C1_19990527.pdf (дата обращения: 17.12.2023)

22. Пат. 2207323C1 Российская Федерация, МПК C02F 1/30; C02F 103/02; C02F 103/42 Способ обезвреживания жидкости и бытовых отходов с помощью рентгеновского излучения и устройство для его реализации / М.П. Александров, Т.С. Белопотапова, Т.В. Борисова, В.И. Прозоров; заяв. и патентообл. ООО «Энергосистемы». — 2001129425/12; заявл. 01.11.2001; опубл. 27.06.2003. — 6 с. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://patentimages.storage.googleapis.com/e6/98/0d/0e4916e4f6c5ba/RU2207323C1.pdf> (дата обращения: 17.12.2023)

23. Пат. 2473469C1 Российская Федерация, МПК C02F 1/30; C02F 9/12; B01J 19/08 Способ очистки сточных вод / В.А. Маркелов, В.А. Михаленко, А.С. Маслов, Б.А. Сярг, А.В. Попов, Г.Е. Ремнев, А.В. Степанов, М.И. Кайканов, Л.Р. Меринова, И.С. Егоров; заяв. и патентообл. ООО «Газпром трансгаз Томск». — 2011133121/05; заявл. 05.08.2011; опубл. 27.01.2013, Бюл. №3. — 10 с. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://patentimages.storage.googleapis.com/64/75/28/e08cde7500ab62/RU2473469C1.pdf> (дата обращения: 17.12.2023)

24. Пат. 469416A1 СССР, МПК C 02 F 1/30 Способ очистки сточных вод, содержащих органические вещества / Г.К. Никонорова, С.А. Брусенцева, В.Н. Шубин, П.И. Долин; заяв. и патентообл. Институт электрохимии АН СССР. — 1787392; заявл. 22.05.1972; опубл. 25.05.1976, Бюл. №10. — 2 с. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://yandex.ru/patents/doc/SU469416A1_19760525?ysclid=ls68escqpp843763951 (дата обращения: 17.12.2023)

25. Пат. 952750A1 СССР, МПК C02F 1/00; C02F 1/30; C02F 103/38 Установка для очистки сточных вод / Е.П. Петряев, В.П. Бурцев, М.М. Хохлова, А.М. Ковалевская, В.А. Савинов; заяв. и патентообл. Е.П. Петряев. — 2882420; заявл. 29.12.1979; опубл. 23.08.1982, Бюл. №31. — 3 с. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://yandex.ru/patents/doc/SU952750A1_19820823?ysclid=ls68i3kbul949559319 (дата обращения: 17.12.2023)

26. Пикаев А.К. Современное состояние применения ионизирующего излучения для охраны окружающей среды. I. Источники ионизирующего излучения. Очистка природной и питьевой воды. (Обзор) // Химия высоких энергий. — 2000. — Т. 34. — № 1. — С. 3-15

27. Подзорова Е.А. Комбинированные радиационные методы очистки воды и сточных вод: Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук; специальность: 02.00.09 – Химия высоких энергий / Е.А. Подзорова. — М.: Институт физической химии РАН. — 2001. — дисс. докт. хим. наук. - М., 2001. — 299 с.

28. Сафонов А.В. Разработка комплексного радиационно-микробиологического метода очистки воды от нефтепродуктов / А.В. Сафонов, В.Е. Трегубова, Е.А. Подзорова // Химия высоких энергий. — 2015. — Т. 49. — № 2. — С. 99-102

29. Ульянов А. Н. Технология лазурь — новый шаг в обеззараживании воды и стоков / А.Н. Ульянов // Вода: химия и экология. — 2009. — № 3. — С. 11-15

30. Физики впервые проследили за тем, как радиация разрушает молекулы воды. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://nauka.tass.ru/nauka/7490213?ysclid=ls4rkjm6s3604346162> (дата обращения: 10.12.2023)

31. Хамад А. М. С. Радиационные методы очистки воды / А.М.С. Хамад // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика. — 2021. — № 3. — С. 24-31

32. Черняев А.П. Радиационные технологии. Наука. Народное хозяйство. Медицина / А.П.Черняев. — М.: Издательский дом МГУ, 2019. — 231 с.

33. Шиян Л.Н. Химия воды и водоподготовка: учеб. пособие / Л.Н. Шиян. — Томск: Изд-во ТПУ, 2006. — 83 с.

PROSPECTS FOR THE USE OF RADIATION TECHNOLOGIES FOR WATER PURIFICATION

Zubrilov S.P., Rastrygin N.V.

A brief description of the current state of operational water purification technologies is presented, and the main directions of development of these technologies are outlined. The main results of theoretical and experimental studies of the effects of radiation and radioactivity on water and impurities contained in it are presented. The assumption about the fundamental similarity of chemical transformations occurring in aquatic systems using laser, plasma, cavitation and radiation technologies is substantiated. It is noted that polymers and other compounds can form in wastewater at high concentrations of unsaturated molecules. The necessity of conducting more detailed studies of the processes of transformation of complex organic compounds under the influence of radiation is emphasized.

Keywords: radiation, radioactivity, water, water purification.

Сведения об авторах:

Зубрилов Сергей Павлович

Профессор, д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «Государственный университет морского и речного флота имени адмирала С. О. Макарова»,
Санкт-Петербург, Российская Федерация

E-mail: zubrilovsergei@yandex.ru

Растрыгин Николай Васильевич

Профессор, к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «Государственный университет морского и речного флота имени адмирала С. О. Макарова»,
Санкт-Петербург, Российская Федерация

E-mail: rastryginnv@gumrf.ru

УДК 661.183.123

АНАЛИЗ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ НА ТЕРРИТОРИИ САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Полиданов Максим Андреевич,
Масляков Владимир Владимирович,
Гуменный Андрей Валерьевич,
Бзнуни Лаура Паповна

Водный фонд Саратовской области насчитывает около 3,5 тысяч поверхностных водных объектов – рек, озер, водохранилищ, прудов, но главной водной артерией области является река Волга, представленная на территории области двумя водохранилищами (Саратовским и Волгоградским). Основной причиной загрязнения водоемов продолжает оставаться сброс загрязненных сточных вод в результате недостаточного строительства очистных канализационных сооружений в городах и рабочих поселках области, а также состояние существующих очистных сооружений, требующих реконструкции. В работе представлен анализ экологической безопасности водных объектов на территории Саратовской области за 2010 и 2021 года. Несмотря на технологический прогресс, по-прежнему к числу общих водоохранных проблем относится проблема охраны и рационального использования малых рек. Её значение определяется важной природообразующей и экологической ролью малых рек, разносторонним хозяйственным использованием водных ресурсов малых рек.

Ключевые слова: экологическая безопасность, водные объекты, хозяйственно-питьевое водоснабжение, водный фонд Саратовской области.

В условиях неблагоприятной окружающей среды, роста городов и развития промышленности важной задачей современности является сохранение здоровья населения и своевременное оповещение о состоянии окружающей среды с целью выявления причин различных патологий и хронических заболеваний. Решение задач здравоохранения невозможно без объективной информации о состоянии окружающей среды и без оценки ее качества. Особую актуальность приобретает проблема адекватной оценки качества водной среды, без решения которой невозможно эффективно управлять водными экосистемами [1], так как в настоящее время воды практически всех крупных и мелких водных экосистем претерпели в той или иной степени трансформацию [2]. Река Волга на своем протяжении несет воды загрязненные различными веществами и огромный вклад в ее загрязнение вносит инфраструктура города Саратова. Водохозяйственную обстановку в городе определяет деятельность предприятий: ОАО «Саратовский нефтеперерабатывающий завод», МУПП «Саратовводоканал», ООО «Саратоворгсинтез», ОАО «Саратовский подшипниковый завод», филиалы ОАО «Волжская ТГК» СарГРЭС — ТЭЦ-1, Саратовская ТЭЦ-2. Качество сточных вод, сбрасываемых в реку, из года в год не улучшается. Лишь единичные предприятия сбрасывают стоки без нарушения установленных нормативов, значительное количество сточных вод продолжает сбрасываться в водоемы без очистки.

Оценка качества воды природных водоемов проводится с помощью биологических методов, которые дают возможность для объективного заключения о качестве водной среды. Увеличение антропогенной нагрузки на Волгу отражается на состоянии и развитии сообществ макрофитов, которые накапливая поллютанты, информируют о загрязнении водной среды и служат индикатором ее долгосрочных изменений [1]. Для многих макрофитов характерны определенные особенности, которые индицируют изменения параметров среды. Видами,

индицирующими загрязнение водоема тяжелыми металлами, являются роголистник темно-зеленый, рдесты блестящий, курчавый и пронзеннолистный, значительное количество которых встречается в воде обоих пунктов. На загрязнение органическими веществами и эвтрофирование указывают такие виды, как уруть колосистая, рдест курчавый, камыш озерный и роголистник темно-зеленый. К сожалению, в настоящее время характерно снижение качества водной среды по критерию органолептических показателей, а также наблюдается тенденция к превышению ПДК по ряду ингредиентов. Отмечается увеличение степени загрязнения в разные с 3 по 5 классы качества, т. е. от экологически полноценных водоемов к экологически неблагополучным. Биоиндикационный анализ подтвердил ухудшение экологического состояния водной среды исследованных пунктов, о чем свидетельствует видовой состав гидрофитов и их обилие.

В настоящее время состояние малых рек, в особенности европейской части страны, в связи с резко возросшей антропогенной нагрузкой оценивается как катастрофическое и занимает важное место в деле сохранения природных свойств экосистем [1]. В то же время возросла доля загрязненных вод, которые формируются в пределах водосборных бассейнов малых рек, в связи с чем колоссальное количество малых рек в последнее время перестали существовать, а многие находятся на грани исчезновения. К тому же, не менее значительной является проблема загрязнения водоемов отходами сельскохозяйственной деятельности [2].

Водный фонд Саратовской области насчитывает около 3,5 тысяч поверхностных водных объектов – рек, озер, водохранилищ, прудов, но главной водной артерией области является река Волга, представленная на территории области двумя водохранилищами (Саратовским и Волгоградским). Также на территории области создано большое количество прудов и водохранилищ, которые аккумулируют в себе сток весеннего половодья, а также дождевые паводковые воды, которые затем используются на водоснабжение и орошение. Экологическое состояние поверхностных водоемов и водотоков является прекрасным информационным показателем общего экологического состояния окружающей среды урбанизированной территории, выступая индикатором выполнения водным объектом своих функций по сохранению природных ландшафтов и обеспечению экологической безопасности в городской среде [1].

Контроль за санитарным состоянием водоемов области остается одной из основных задач. Так, например, только в 2021 году общий объем сброшенных сточных вод в поверхностные водные объекты составил 183,36 млн. м³, из них 89,59 млн. м³ – загрязненных (без очистки и недостаточно очищенных), что составляет 48,8% от общего объема сброшенных стоков [2]. В 2021 г. зарегистрировано 8 районов (Марксовский, Дергачевский, Энгельсский, Саратовский, Балашовский, Краснопартизанский, Ершовский, Красноармейский) Саратовской области, где доля проб воды водных объектов I категории превысила среднеобластной показатель (22,4%) и 12 районов (Духовницкий, Александрово-Гайский, Базарно-Карабулакский, Федоровский, Озинский, Ершовский, Новобураский, Аркадакский, Саратовский, Балашовский, Дергачевский, Красноармейский), где доля проб воды превысила средний показатель по Саратовской области (25,3%). По микробиологическим показателям не отвечали гигиеническим нормативам 8,5% водных объектов I категории, являющихся источником водоснабжения, и 18,6% водных объектов II категории (зон рекреации) [2]. Проанализировав статические данные докладов о состоянии и об охране окружающей среды Саратовской области за 2010 и 2021 г. [2,3], необходимо отметить следующую динамику: в 2021 г. по сравнению с 2010 г. состояние водных объектов в местах водопользования населения, используемых в качестве питьевого водоснабжения (I категория), улучшилась по санитарно-химическим показателям на 6,9% и ухудшилась по микробиологическим показателям на 1,6%. Тогда как состояние водных объектов, используемых для рекреации (II категория) по санитарно-химическим показателям, ухудшилось на 5,7%, а по микробиологическим показателям улучшилось на 1,2%. Надзор за водоемами проводится Управлением Роспотребнадзора по Саратовской области по руководствам СанПиН 2.1.4.1074-0 [4].

Основной причиной загрязнения водоемов продолжает оставаться сброс загрязненных сточных вод в результате недостаточного строительства очистных канализационных сооружений в городах и рабочих поселках области, состояние существующих очистных сооружений,

требующих реконструкции, внедрение современных технологий очистки сточных вод. На протяжении многих лет от предприятий области в водоемы поступает ежегодно со сточными водами около 100 тыс. т. десятков загрязняющих веществ. Основными загрязняющими отраслями являются предприятия по производству и распределению электроэнергии, газа, воды, химическая промышленность. Наиболее неблагоприятная ситуация с загрязнением поверхностных вод фиксируется на Южном участке Приволжской котловины (Заводской район), что связано в первую очередь с производственной деятельностью таких предприятий как: Саратоворгсинтез (Завод «Нитрон»); Нефтеперерабатывающий завод им. С.М. Кирова; Саратовская ГРЭС-ТЭЦ-1 [5]. Вследствие этого серьезной проблемой в области остается загрязненность водоисточников, используемых для централизованного водоснабжения населения [6-8].

Анализ состояния канализационных и очистных сооружений показал их слабое развитие на территории Саратовской области, а во многих районах и вовсе отсутствие систем ливневой канализации. При этом стоит отметить, что 45% поселков Саратовской области не имеют канализационных очистных сооружений, сточные воды сбрасываются без очистки [9]. В результате этого серьезной проблемой в области остается загрязненность водоисточников, используемых для централизованного водоснабжения населения

За последние десятилетия из-за ненадлежащей эксплуатации и невыполнения необходимых ремонтно-восстановительных работ многие элементы водохозяйственного комплекса Саратовской области стали представлять колоссальную угрозу безопасности населения. Хозяйственное освоение водосборных территорий привело к сильному загрязнению многих малых рек области, которые в силу своей природной уязвимости реагируют в первую очередь на хозяйственную деятельность человека.

Заключение. Таким образом, в ходе нашего анализа было выяснено, что вопросу рационализации водопользования на территории Саратовской области, особенно на малых реках, уделяется крайне мало внимания. Слабо внедряются новые эксплуатационные технологии, учитывающие состояние окружающей среды, поэтому оценка их функционального значения и экологического состояния чрезвычайно важна для поддержания экологического баланса в городской черте. В настоящее время требуется не только восстановление прежних, но и разработка новых подходов к рациональному использованию водных ресурсов и совершенствованию правового обеспечения водопользования. Потенциально возможные направления восстановления малых рек города Саратов должны включать определенные приоритеты: охраны, реконструкции и ликвидации. В связи с растущими темпами жилищного и промышленного строительства и крайней степенью экологической загрязненности рек, которые используются как сбросовые коллекторы для сточных вод, возможно рассмотрение и использование мер ликвидации, как вполне приемлемой для территории г. Саратов. Однако применение этой меры должно осуществляться после ряда комплексных, детальных исследований, с получением обоснованных выводов и прогнозированием возможных последствий подобного кардинального вмешательства.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Сураева А.В., Кондрашова А.В. Экологическое состояние водных объектов города Саратова. Вестник Мичуринского государственного аграрного университета. 2019; 2: 73-76.
2. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Саратовской области в 2021 году [Электронный ресурс]. Сайт Правительства Саратовской области: URL: <http://saratov.gov.ru/gov/auth/minres/doklad-o-sostoyanii-i-ob-okhrane-okruzhayushchey-sredy-saratovskoy-oblasti/dokladOOS.php> (дата обращения 13.03.2024).
3. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Саратовской области в 2010 году [Электронный ресурс]. Сайт Правительства Саратовской области: URL: <http://saratov.gov.ru/gov/auth/minres/doklad-o-sostoyanii-i-ob-okhrane-okruzhayushchey-sredy-saratovskoy-oblasti/dokladOOS.php> (дата обращения 13.03.2024).
4. СанПиН 2.1.4.1074-0. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.

5. Торгашкова О.Н. Воловик Н.С., Опарина А.В. Оценка экологического состояния реки Волга в пределах города Саратова. Бюллетень медицинских интернет-конференций. 2013; 3 (6): 983-985.

6. Сорбат Д.М. Проблема экологического состояния городов и урбанизированных территорий. Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Актуальные вопросы естественных и технических наук-2017». Димитровград: ООО «Научная мысль», 2017; 52-56 с.

7. Доронкина И.Г. Эколого-экономическая эффективность технологических процессов очистки сточных вод. Сервис в России и за рубежом. 2015; 4 (60): 112-121.

8. Полиданов М.А., Масляков В.В., Атавова А.А., Поликарпов Д.А., Пименова А.А. Организация работы медицинской организации стационарного типа в чрезвычайных ситуациях (организационные и экономические аспекты). Экономика: вчера, сегодня, завтра. 2023; 13 (9-1): 647-654.

9. Масляков В.В., Полиданов М.А., Хамзаев М.А., Эзербиев Д.М. Организация оказания медицинской помощи пораженным в зоне затопления: экономические аспекты. Экономика: вчера, сегодня, завтра. 2023; 13 (9-1): 640-646.

ANALYSIS OF ENVIRONMENTAL SAFETY OF WATER BODIES IN THE SARATOV REGION

Polidanov M.A., Maslyakov V.V., Gumenny A.V., Bznuni L.P.

The water fund of the Saratov region includes about 3.5 thousand surface water bodies - rivers, lakes, reservoirs, ponds, but the main water artery of the region is the Volga River, represented on the territory of the region by two reservoirs (Saratov and Volgograd). The main cause of pollution of water bodies continues to be the discharge of polluted wastewater as a result of insufficient construction of sewage treatment facilities in the cities and working villages of the region, as well as the state of existing treatment facilities that require reconstruction. The paper presents the analysis of environmental safety of water bodies in the territory of the Saratov region for 2010 and 2021. Despite technological progress, the problem of protection and rational use of small rivers is still among the common water protection problems. Its importance is determined by the important nature-forming and ecological role of small rivers, versatile economic use of water resources of small rivers.

Keywords: environmental safety, water bodies, drinking water supply, water fund of the Saratov region.

Сведения об авторах:

Полиданов Максим Андреевич

Лаборант научно-исследовательского отдела, аспирант кафедры хирургических болезней, Филиал частного учреждения образовательной организации высшего образования «Медицинский университет «Реавиз» в городе Саратов (Саратовский медицинский университет «Реавиз»), г. Саратов, Российская Федерация;
студент магистратуры, ФГБОУ ВО «Саратовская государственная юридическая академия»; лаборант кафедры мобилизационной подготовки здравоохранения и медицины катастроф, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского» Минздрава России, г. Саратов, Российская Федерация
E-mail: maksim.polidanoff@yandex.ru

Масляков Владимир Владимирович

Доктор медицинских наук, профессор, профессор кафедры мобилизационной подготовки здравоохранения и медицины катастроф, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского» Минздрава России, г. Саратов, Российская Федерация

Гуменный Андрей Валерьевич,

Бзнуни Лаура Паповна,

Студенты лечебного факультета, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского» Минздрава России, г. Саратов, Российская Федерация

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

УДК 66.093.43

РАСЧЕТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА ГИДРАТАЦИИ ЭТИЛЕНА

Жданова Вероника Евгеньевна,
Ермолаева Вера Анатольевна

В данной статье изучается применение реактора для получения технического этилового спирта, как основного аппарата. Подробно рассмотрена схема получения этилового спирта, дана характеристика целевого продукта – технического спирта, рассмотрены основные химические и физические свойства исходных веществ – этилена и водяного пара. Подробно рассмотрена конструкция и правила работы реактора гидратации этилена, как основного аппарата производства. Представлен материальный баланс процесса производства, материальный и конструктивный расчет реактора, применяемого в производстве, его математическая модель и модельный эксперимент в программе Mathcad, а так же его габаритные характеристики.

Ключевые слова: *водяной пар, реактор гидратации, способ прямой гидратации, этилен, этиловый спирт.*

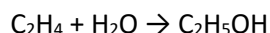
Этиловый спирт занимает лидирующее место по объемам производства среди органических соединений, достигая показателя примерно в 3 миллиона тонн в год на мировом уровне. Этот высокий спрос на этиловый спирт обусловлен его широким спектром промышленного использования. В процессе производства данного соединения ключевую роль играет использование специализированного химического реактора, предназначенного для гидратации этилена. Внутри данного реактора протекает процесс гидратации, в ходе которого происходит химическая реакция между этиленом и водой, в результате чего формируется этиловый спирт. Для достижения наиболее эффективного протекания этой реакции, в реакторе создаются специфические условия, такие как поддержание определенного уровня давления и температуры. Повышенное давление способствует усиленному взаимодействию между молекулами этилена и воды, что в свою очередь ведет к повышению выхода спирта.

Характеристика исходного сырья и целевого продукта. В рамках данного исследования был проведен анализ процесса прямой гидратации этилена для получения этилового спирта. В качестве исходного материала для синтеза этилового спирта использовались водяной пар и этилен. Последний извлекается из газов, образующихся в результате пиролиза, на установках газодифракционирования в форме этилен-этановой фракции. Вода для производства этилового спирта обычно берется из водопроводной системы или других источников питьевой воды. Степень очистки воды должна быть очень высокой, чтобы избежать любых загрязнений и примесей, которые могут негативно повлиять на процесс гидратации этилена. Также важно учитывать степень жесткости воды и ее содержание солей, так как некоторые примеси могут повлиять на катализаторы и прочие реагенты, используемые в процессе. После того как спирт произведен, вода может быть извлечена из продукта и повторно использована.

Этилен – бесцветный горючий газ со слабым сладковатым запахом. Водяной пар является газообразным состоянием воды, не обладает цветом, вкусом и запахом, и формируется в результате испарения молекул воды.

Основным объектом исследования является этиловый спирт с формулой C_2H_5OH . Данный продукт является бесцветной жидкостью со жгучим горьковатым вкусом и запахом [4].

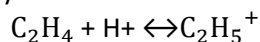
Характеристика технологического процесса. Рассмотрено и описано основное технологическое оборудование и технологический процесс получения этилового спирта методом прямой гидратации этилена. Уравнение реакции выглядит следующим образом:



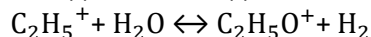
По некоторым предположениям реакция проводится в четыре стадии:

1 стадия - растворение газообразного этилена в пленке кислоты;

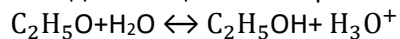
2 стадия - формирование первичного карбокатиона при добавлении протона водорода к этилену:



3 стадия - взаимодействие карбокатиона и воды, с формированием иона этилоксония:



4 стадия - отщепление протона от иона этилоксония с образованием спирта:



Прямая гидратация этилена – это обратимый экзотермический процесс присоединения воды к этилену в присутствии фосфорной кислоты, в качестве катализатора, с образованием этилового спирта [6]:

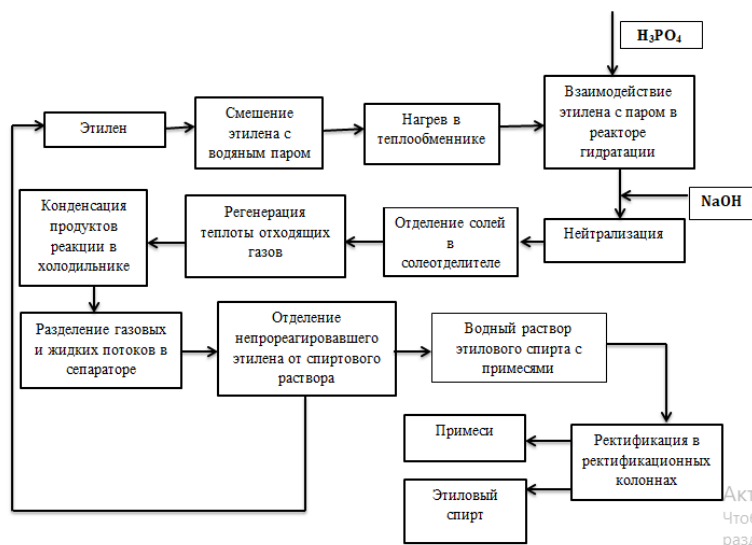


Рисунок 1. Схема процесса производства этилового спирта из этилена

Материальный баланс процесса производства этилового спирта. Для расчета материального баланса процесса задали следующие исходные данные: количество свежей этилен-этановой фракции, содержание этилена в этилен-этановой фракции, циркуляционный поток водяного пара, свежий поток водяного пара, поток ацетальдегида и диэтилового эфира на выходе, содержание спирта в ректификате [5].

Расчет материального баланса процесса был произведен по следующим формулам:

Масса этилен-этановой фракции:

$$m_{\text{фракции}} = m_{\text{C}_2\text{H}_4} + m_{\text{C}_2\text{H}_6},$$

где $m_{\text{C}_2\text{H}_4}$ и $m_{\text{C}_2\text{H}_6}$ - массы этилена и этана.

Масса этилового спирта на выходе:

$$G_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = G_4 \times 0,945,$$

где G_4 - поток этанола на выходе из блока разделения; 0,945 - содержание этанола в ректификате.

Масса пара, которая расходуется в результате процесса:

$$G_{\text{пара}} = N_5 \times M_{\text{H}_2\text{O}},$$

где N_5 - циркуляционный поток водяного пара; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ - молярная масса воды, кг/кмоль.

Выход этилового спирта:

$$h = \frac{G_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} / M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{G_{\text{C}_2\text{H}_4} / M_{\text{C}_2\text{H}_4}} \times 100\%,$$

где $G_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ - масса этилового спирта; $G_{\text{C}_2\text{H}_4}$ - масса этилена; $M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ - молярная масса этилового спирта; $M_{\text{C}_2\text{H}_4}$ - молярная масса этилена.

Таблица 1.

**Материальный баланс процесса производства
этилового спирта прямой гидратацией этилена**

Приход	Количество		Расход	Количество	
	кг/ч	м ³ /ч		кг/ч	м ³ /ч
Этилен	7185	5748	Этиловый спирт	8475,71	10,738
Этан	315	235,2	Вода	493,29	0,493
Водяной пар	41508	51654,4	Водяной пар	41508	51654,4
Вода	4050,36	4,050	Диэтиловый эфир	253,379	76,574
			Ацетальдегид	87,597	44,595
			Отдувка	2280,32	1824,256
Всего	53058,36	57641,65	Всего	53098,296	53611,056

Расчет установки реактора гидратации. Аппарат для гидратации этилена занимает ключевое положение в цепочке производства этилового спирта, активно применяемого в ряде секторов промышленности, в том числе химическом, фармацевтическом и пищевом. Реактор состоит из полый стальной колонны радиусом 1,87 м и высотой 9,5 м. Конструкция гидратационного реактора, оснащенная сферическими днищами, выполнена из монолитных и литых компонентов. Для изготовления трубопроводов следует использовать стали с низким содержанием углерода, характеризующиеся хорошей свариваемостью. Корпус и днище реактора выкладываются листами красной меди для того чтобы избежать коррозии под действием фосфорной кислоты. Верхняя часть аппарата предназначена для ввода предварительно нагретой до необходимой температуры реакции смеси олефина с водяными парами [7].

Таблица 2

Параметры процесса прямой гидратации этилена

Наименование процесса	Единица измерения	Норма
Температура	°С	260-300
Давление	МПа	8
Объемная скорость по этилену	ч ⁻¹	2200-2400
Молярное соотношение Н ₂ О: С ₂ Н ₄	-	0,7:1
Концентрация этилена в циркуляционном газе	%	85
Концентрация этилена в свежем газе	%	96

Материальный баланс прямой гидратации этилена в реакторе. Произвели расчет материального баланса процесса прямой гидратации этилена в реакторе. По следующим исходным данным: давление в реакторе, степень конверсии этилена, температура в начале процесса и в самом реакторе, количество этилена и водяного пара на входе, количество образующего спирта, средняя фиктивная скорость подачи газа и время процесса гидратации этилена.

Расчет материального баланса был произведен по следующим формулам:

Расход этилена на образование продуктов, которые образуются в ходе реакций:

$$A_n = \frac{G_{\text{общ}} \cdot C_n}{100\%},$$

где $G_{\text{общ}}$ - общее количество этилена, потраченное на образование всех продуктов реакции; C_n - распределение этилена на образование продуктов, % масс.

Количество непревращенного этилена, посылаемого в реактор:

$$N = G_{\text{C}_2\text{H}_4} - G_{\text{общ}},$$

где $G_{\text{C}_2\text{H}_4}$ - количество этилена на входе в реактор.

Количество побочных продуктов процесса:

$$G_{B-BA} = \frac{A_n \cdot M_{B-BA}}{2 \cdot M_{C_2H_4}}$$

где A_n - расход этилена на образование n-го продукта; M_{B-BA} - молярная масса вещества, для которого рассчитывается количество; $M_{C_2H_4}$ - молярная масса этилена.

Таблица 3

Материальный баланс гидратации этилена в реакторе

Вход в реактор, кг/ч		Выход из реактора, кг/ч	
Этилен	167093,023	Этиловый спирт	8475,71
Водяной пар	41508	Водяной пар	38118,52
		Этилен	159573,83
		Диэтиловый эфир	198,72
		Ацетальдегид	88,62
		Этан	60,42
		Полимеры	75,19
ИТОГО	208601,023		206591,01

Конструктивный расчет реактора. Произвели конструктивный расчет реактора прямой гидратации этилена в производстве этилового спирта. Исходными данными послужили: количество этилена и водяного пара на входе в реактор, давление на входе в реактор, давление в реакторе, температура на входе в реакторе и самого процесса.

Объём газообразного сырья:

$$V_1 = \frac{V_0 p_0 T_1}{p_1 T_0}$$

p_0 - давление в начале процесса; p_1 - давление в реакторе; T_1 - температура в начале процесса; T_0 - температура в реакторе при процессе; V_0 - объём газообразного сырья на входе в реактор.

Объём реактора:

$$V_R = \frac{V_1 \cdot t}{3600}$$

где t - время процесса гидратации.

Радиус реактора:

$$R = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}}$$

где π – постоянная величина, равная 3,14; S - площадь, которую занимает поток в реакторе.

Масса этилена, которая расходуется на получение 1 тонны этилового спирта:

$$m_{C_2H_4} = \frac{G_{C_2H_4}}{G_{C_2H_5OH}}$$

где $G_{C_2H_5OH}$ - часовая производительность по этиловому спирту, равная 8,48 т/ч; $G_{C_2H_4}$ - расход этилена, равный 7,185 т/ч.

Объём, который занимаем катализатор в реакторе:

$$V = \pi \cdot R^2 \cdot h$$

где R - радиус реактора;

h - высота катализатора в реакторе.

Математическая модель реактора. Математическое описание реактора можно получить из общих уравнений гидродинамики потока, если подставить в них соответствующие выражения для интенсивностей источников массы и тепла [2]. Математическая модель реакций будет выглядеть следующим образом:

$$D(t, c) = \begin{cases} \frac{d \times c_A}{dt} = -k_1 \times c_1 \\ \frac{d \times c_B}{dt} = k_2 \times c_1 - k_4 \times c_2 \times c_5 \\ \frac{d \times c_D}{dt} = k_3 \times c_1 \\ \frac{d \times c_C}{dt} = -k_5 \times c_4 \times c_2 \\ \frac{d \times c_F}{dt} = k_6 \times c_2 \times c_4 \end{cases},$$

где $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$ - коэффициенты скорости реакции.

Затем необходимо построить гидродинамику для работы реактора идеального вытеснения.

Для этого задаем следующие параметры:

Объем реактора = $0,528 \text{ м}^3/\text{с}$;

Скорость потока в реакторе = $0,299$.

Дифференциальное уравнение модели идеального вытеснения имеет следующий вид:

$$\frac{dc_i}{dt} = -U \frac{dc_i}{dt},$$

где C - концентрация веществ;

$U = \frac{v}{S}$ - линейная скорость реакционной смеси в реакторе.

С учетом математической модели, строим компьютерную модель реактора в программе Mathcad.

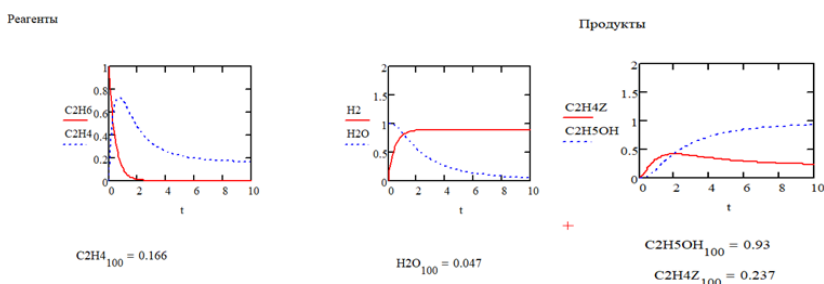


Рисунок 2. Модельный эксперимент кинетики реакций с учётом катализатора

Обобщая сказанное, в данной работе мы исследовали технологический процесс производства этилового спирта из этилена, основное технологическое оборудование, были произведены расчеты материального баланса процесса прямой гидратации этилена и материальный баланс гидратации в реакторе и его габаритных характеристик. Исходя из расчетной части (конструктивного расчета) были найдены следующие параметры: объём газообразного сырья - $4912,25 \text{ м}^3/\text{ч}$, объём реактора - $25,93 \text{ м}^3$, радиус реактора - $1,87 \text{ м}$ и объём, который занимает катализатор в реакторе - $76,862 \text{ м}^3$. Невязка материального баланса составила 1%.

По расчету материального баланса процесса были найдены: масса этилен-этановой фракции – $28,08 \text{ кг}$, масса пара - 41508 кг и выход целевого продукта процесса, который составил 71,8%. По итогу расчета была создана сводная таблица баланса, в которой указаны все рассчитанные параметры процесса, невязка материального баланса равна 0,08%.

Из результатов построенной математической модели реактора был сделан вывод о том, что за время, равное 10 минут этилен расходуется с 100% до 16,6%, вода с 100% до 4,7%, а выход этилового спирта составляет 93%.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Гутник С.П., Сосонко В.Е., Гутман В.Д. Расчеты по технологии органического синтеза. Москва: Издательство «Химия», 1988.
2. Гумеров А.М. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учеб. Пособие - 2 изд.-СПб.: Лань, 2014.

3. Ермолаева В.А., Захаричева А.А. Моделирование технологического процесса производства метанола, Московский экономический журнал, № 1/2022г.
4. Ермолаева В.А., Шметакова П.П., Расчет и проектирование производства этаноламинов, Международный журнал прикладных наук и технологий, №1, 2022.
5. Ермолаева В.А. Алгоритмы расчета и расчетные характеристики химико-технологических процессов, Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, № 5, 2018, стр. 28-33.
6. Кононова Г.Н., Сафонов В.В. Производство этилового спирта прямой гидратацией этилена: Учебное пособие. Издание 3-е, перераб. - М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2006.
7. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. М.: Химия, 2005.
8. Пахомов А.Н., Коновалов В.И., Гатапова Н.Ц., Колиух А.Н. Основы моделирования химико-технологических систем: учебное пособие. - Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008.
9. Щепин Д. В. Производство этилового спирта методом прямой гидратации этилена: Вестник Московского государственного технического университета имени Н. Э. Баумана. Серия "Химическая технология" - 2015.
10. Яровенко В. Л. Технология спирта / В. Л. Яровенко, В. А. Маринченко, В. А. Смирнов; под ред. В. Л. Яровенко. - Москва: Колос, «Колос-Пресс», 2002.

CALCULATION AND MODELING OF AN ETHYLENE HYDRATION REACTOR

Zhdanova V.E., Ermolaeva V.A.

This article examines the use of a reactor for the production of technical ethyl alcohol as the main apparatus. The scheme of obtaining ethyl alcohol is considered in detail, the characteristics of the target product – technical alcohol are given, the main chemical and physical properties of the starting substances – ethylene and water vapor are considered. The design and operating rules of the ethylene hydration reactor, as the main production apparatus, are considered in detail. The material balance of the production process, the material and constructive calculation of the reactor used in production, its mathematical model and model experiment in the Mathcad program, as well as its overall characteristics are presented.

Keywords: water vapor, hydration reactor, direct hydration method, ethylene, ethyl alcohol.

Сведения об авторах:

Жданова Вероника Евгеньевна

Студент направления подготовки «Химическая технология»,
Муромский институт (филиал) Владимирского государственного университета,
г. Муром, Россия
E-mail: zhdanova228@yandex.ru

Ермолаева Вера Анатольевна

Кандидат химических наук, доцент,
Муромский институт (филиал) Владимирского государственного университета,
г. Муром, Россия
E-mail: ermolaevava2013@mail.ru

УДК 574:622.7.016.3

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

Лукаш Ирина Алексеевна,
Галанина Ирина Александровна,
Булгаков Сергей Викторович

В работе приводится общая оценка воздействия производственной деятельности горнопромышленного комплекса на окружающую среду, в частности поверхностного стока, образующегося при инфильтрации атмосферных осадков через «тело» отвалов. Как правило, дренажные и производственные стоки представляют собой высокоминерализованные рассолы многокомпонентного состава, которые со временем меняют гидрогеологические и гидрологические условия в районе месторождения и ухудшают качество подземных и поверхностных вод. Исходя из этого основным этапом работы с полиметаллическими рудами любого формата является установление точного химического состава руды, определяющего дальнейшие этапы её обработки, способы получения концентрата и методы купирования экологических угроз.

В данной работе рассматривается два подхода к аналитическому изучению рудных материалов – в экспресс-лаборатории и в пробирно-аналитической лаборатории (ПАЛ). Отмечаются особенности обоих подходов и представляется сравнительная оценка затрат на проведение лабораторных исследований. Сравнивается безопасность работ для окружающей среды.

Ключевые слова: месторождение, рудное сырьё, геологическая проба, лаборатория, затратность, безопасность.

Горнопромышленный комплекс Российской Федерации – важнейший базовый элемент народного хозяйства, поставщик минерального сырья. Стоит отметить, что по запасам и добыче многих видов полезных ископаемых Россия входит в пятерку мировых лидеров, что в свою очередь, определяет добычу и переработку руд к стратегическим направлениям экономики государства. При этом ущерб, наносимый природным компонентам, постепенно приводит к ощутимым последствиям, так как производственная деятельность горнодобывающих и перерабатывающих производств оказывает значительное воздействие на элементы биосферы: в атмосферу ежегодно выбрасывается около 50 млн т вредных веществ, в водоемы – более 2 млрд м³ загрязненных сточных вод, на поверхности земли складировается свыше 8 млрд т твердых отходов различных классов опасности [1].

Разработка месторождений на всех этапах тесно связана с их осушением и масштабным использованием воды на пылеподавление и иные технологические нужды [2]. Сброс дренажных и сточных вод с отходами переработки полезных ископаемых ведется в поверхностные водоемы и водотоки, что резко меняет гидрогеологические и гидрологические условия в районе месторождения. Нередки случаи ухудшения качества подземных и поверхностных вод.

Сточные воды горно-обогатительных производств являются сложными поликомпонентными системами и существенно разнятся между собой по химическому составу вследствие различий в вещественном составе перерабатываемых руд, схемах и реагентных режимах их переработки, изменения состава загрязняющих примесей в условиях протекания сложных физико-химических процессов [3, 4]. На основании накопленного опыта по влиянию стоков горнорудных месторождений и обогатительных фабрик на природные источники воды разработана следующая классификация по степени их токсичности (Рисунок 1).

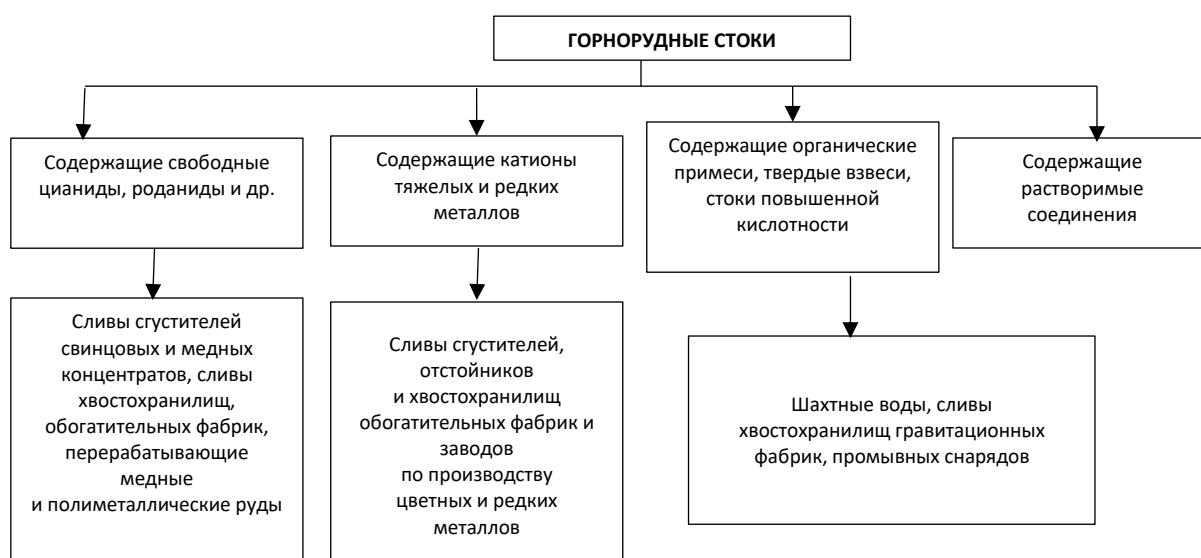


Рисунок 1. Классификация стоков горно-обогатительных производств

Огромный вклад в загрязнение окружающей среды вносят так называемые хвосты обогащения – пустая порода различной крупности с недоизвлеченными минералами и водой. Поверхностный сток, образующийся при инфильтрации атмосферных осадков через «тело» отвалов, представляет собой высокоминерализованные рассолы многокомпонентного состава [5, 6].

Например, при отработке медных месторождений, вследствие окисления сульфидов, содержащихся в отходах, образуются сульфатные воды различной кислотности с высоким содержанием железа, марганца и других химических элементов (Zn, Cd, Cu, Pb, Al и др.). Сульфатные воды резко отличаются от природных речных по физико-химическим условиям, уровню минерализации, лидирующим макрокомпонентам, содержанию рудных и литофильных элементов. По данным, опубликованным в работе Н. Н. Ореховой [7, 8], наиболее распространенными загрязнителями рудничных вод считаются хлориды и свободная серная кислота, которой сопутствуют растворимые соли, главным образом сульфаты тяжелых металлов. На медно-колчеданных месторождениях вблизи рудных тел, залегающих среди туфогенных пород кислого состава, под влиянием окисляющихся сульфидов формируются кислые (pH 3,6–4,3) почти исключительно сульфатные воды (до 96% SO_4^{2-}) с минерализацией до 8–12 г/дм³ неоднородного катионного состава.

Для горнодобывающих и перерабатывающих предприятий основными тенденциями к конкурентоспособному бизнесу являются поддержание высокого качества анализа, достоверность результатов и оптимизация процесса. Основными проблемами в подобной сфере являются специфичность минерального состава, трудноизвлекаемость руд, неоднородность распределения элементов в рудных телах. Исходя из этого, основным этапом работы с полиметаллической рудой любого формата является определение точного химического состава, так как именно от наличия элементов определяются дальнейшие этапы обработки руды и способы получения полезного концентрата.

При технологическом переделе сырья исходные соответствия элементов и форма их присутствия могут существенно изменяться, что требует использования различных методик анализа. Возникает необходимость фиксации содержания элементов в значительно более широких пределах, чем в обычных геологических пробах и просчитывать не только твердые, но и газообразные и жидкие фазы, а также их органические соединения. Отсюда вытекает очень важное требование к методам анализа минерального сырья – высочайшая избирательность к определяемым компонентам при минимальной зависимости результатов анализа от содержания других элементов в продукте анализируемого объекта [9]. В конечном итоге лабораторные исследования определяют уровень мер направленных на минимизацию промышленного воздействия на экосистему разрабатываемого рудного объекта.

Сегодня лабораторные исследования проводятся:

- в экспресс-лаборатории (отбор проб, предварительная обработка, экспресс-анализ);
- в пробирно-аналитической лаборатории (пробирный анализ, полный химический анализ).

Как правило, экспресс-лаборатория и пробирно-аналитическая лаборатория – это два разных места осуществления работ, где решаются разные задачи, но лаборатории функционируют сообща. В полевых условиях экспресс-лаборатория обеспечивает оперативность обработки результатов разведки месторождения, а размещенная в местах переработки рудного сырья, например, на золото-извлекающей фабрике (ЗИФ), условно говоря, выполняет функцию отдела технического контроля ЗИФ. В общем виде технология анализа полиметаллических руд в экспресс-лаборатории представляется в виде схемы (Рисунок 2).



Рисунок 2. Схема анализа полиметаллических руд в экспресс-лаборатории

Преимуществами анализа экспресс-лаборатории являются:

- анализ проб за короткий промежуток времени;
- отсутствие затрат на транспортировку проб;
- низкий уровень загрязнения окружающей среды.

Недостатки:

- ограниченность в методах анализа;
- полуквантитативный анализ не дает аналитической точности;
- высокий риск получения недостоверных результатов;
- высокий риск простоя лаборатории из-за погодных условий (в полевых условиях);
- высокий риск задержек при поставке оборудования и расходных материалов на удаленные участки.

Пробирно-аналитическая лаборатория (ПАЛ), как аккредитованная организация располагается в местах переработки рудного сырья и выполняет развернутый анализ компонентов руды с целью опробования технологического процесса и дальнейшего его сопровождения. На Рисунок 3 графически представлен типовой набор операций с полиметаллическими рудами в ПАЛ.

Сравнивая два подхода к аналитическому изучению рудных материалов, можно видеть, что несмотря на большую точность результатов пробирного анализа, именно в экспресс-лаборатории определяется круг задач, которые формируют эколого-экономическую составляющую проведения анализов в ПАЛ.

Следует отметить, что проведение анализа рудных материалов является достаточно капиталоемким процессом, критически влияющим на рентабельность производства в целом, и, целью данной работы явилась сравнительная оценка затрат на аналитическое исследование геологических проб в экспресс-лаборатории и ПАЛ. Анализ геологических проб выполнялся в двух параллелях и по трем диапазонам методик. Первичное сравнение затратности двух методик проводилось по количеству определений (табл. 1).



Рисунок 3. Схема процесса анализа полиметаллических руд в ПАЛ

Можно видеть, что самым трудоемким процессом является химический элементный анализ, имеющий место только в ПАЛ. Здесь, ввиду специфики работы, количество определений оказалось в два раза выше, чем при проведении экспресс-анализа (табл. 1).

Таблица 1

Количество проанализированных проб

Место осуществления работ	Вид анализа	Количество единичных проб, шт.	Количество параллельных результатов, шт.	Количество определений, шт.
Экспресс-лаборатория	Отбор проб	45	-	45
	Предварительная обработка	45	-	45
	Экспресс-анализ	45	2	90
ПАЛ	Пробирный анализ	45	2	90
	Химический анализ (свинец, цинк)	45	2	180
Всего		180	-	450

Для корректной оценки затрат на выполнение лабораторных исследований, также была проведена работа по сравнительному анализу стоимости лабораторных исследований геологических проб. Были рассмотрены прейскуранты бюджетных организаций и коммерческих лабораторий, аккредитованных в области испытаний горных пород, руд и продуктов их переработки. Согласно политике о конфиденциальности, названия исследуемых организаций не приводятся. Приведённые цены не будут точными, поскольку сделана поправка на нестабильный курс валюты и не была учтена поправка на повторный анализ бракованных результатов. Стоимость лабораторных исследований была сформирована приблизительно и не отражает условия и принципы формирования цен организаций. Расчёт был выполнен по условию, по которому одну отобранную пробу анализировали на содержание трёх элементов, получая по два параллельных определения.

Для оценки затрат ориентировались на среднюю стоимость испытаний. Затраты рассчитывались с учётом количества обработанных проб. В табл. 2 приведены минимальная, максимальная и средняя стоимость химического анализа единичной пробы на июнь 2022 г.

Таблица 2

**Стоимость лабораторных исследований для одной пробы
и для суммарного количества проб и определений**

Место осуществления работ	Этап процесса	Одна проба			Суммарное количество проб
		наименьшая стоимость, руб.	наибольшая стоимость, руб.	средняя стоимость, руб.	средняя стоимость, руб.
Экспресс-лаборатория	Отбор проб	150,0	450,0	300,0	13 500,0
	Предварительная обработка	1000,0	2 500,0	1 750,0	78 750,0
	Экспресс-анализ	500,0	1 500,0	1 000,0	90 000,0
ПАЛ	Пробирный анализ	1600,0	3 500,0	2 550,0	229 500,0
	Химический анализ	300,0	1 500,0	900,0	162 000,0
Итого		3 250,0	7 950,0	5 600,0	573 750,0

Приведённые цифры графически отображены на Рисунок 4.

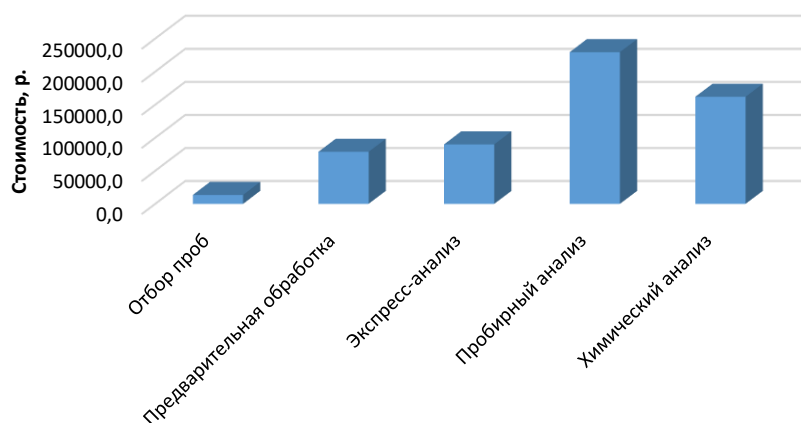


Рисунок 4. Средняя стоимость химического анализа геологических проб

Так, по стоимости самым дорогостоящим этапом процесса определен пробирный анализ на серебро, который включает:

- шихтование (смешивание реагентов с исследуемой пробой);
- получение свинцового плава при температуре от 500 °С (тигельная или шерберная плавка);
- купелирование свинцового сплава до получения серебросодержащего королька (удаление свинца в виде PbO, температура 850-900 °С);
- разваривание королька (растворение в азотной кислоте);
- промывка, прокаливание и взвешивание остатка.

Высокая стоимость пробирного анализа обусловлена применением большого количества вспомогательных реагентов, затрат на дизельное топливо для высокотемпературных печей и тяжелых условий труда для исполнителей (высокая температура, пары свинца и кислот и пр.) [10].

В экспресс-лаборатории для определения содержания серебра используются инструментальные методы анализа, например, рентгено-флуоресцентный, атомно-абсорбционный и др. методы с использованием минимального количества реагентов, расходных материалов и без свинцового «шлейфа» в окружающую среду.

На сегодняшний день российские и зарубежные горнодобывающие предприятия нацелены на снижение выбросов и тщательный экологический мониторинг природных объектов на предмет загрязнения от горных разработок. Проведение полуколичественного анализа является неотъемлемым этапом при проведении геологоразведки, добычи и дальнейшей переработки полиметаллических руд. При этом, для первоначальных поисков и разведки более подходит технология анализа в экспресс-лаборатории, а для дальнейшей разработки месторождения – анализ в ПАЛ.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Литвиненко В.С. Новые технологии обеспечения безопасности при добыче полезных ископаемых в России / В.С. Литвиненко, Ю.В. Шувалов, А.Н. Никулин, Н.А. Гаспарьян, Ю.Д. Смирнов, А.А. Каменский // Записки Горного института. – 2007. – Т.172. – С. 178-185.

2. Ефремов Е.Ю., Рыбников П.А., Рыбникова Л.С. Обоснование осушения гидрогеодинамической системы «водовмещающие отложения – дезинтегрированный массив» при подземной разработке железорудных месторождений // Успехи современного естествознания. – 2023. – № 3. – С. 47-57.

3. Касиков А.Г. Получение концентратов серебра из промежуточных продуктов АО «Кольская ГМК» / А.Г. Касиков, К.М. Волчек, И.А. Михеева // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. №5 (31).

4. Чуюнов Г.Г. Хвостохранилища и очистка сточных вод. – Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 1998.– 246 с.

5. Голик В.И. Охрана природной геологической среды утилизацией хвостов обогащения руд / В.И. Голик, Ю.И. Разоренов, С.А. Масленников // Известия Томского политехнического института. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т.326. – №6. – С. 6-14.

6. Голик В.И. Экологические аспекты хранения хвостов обогащения руд в горном регионе / В.И. Голик, Ю.В. Дмитрак, В.И. Комащенко, Ю.И. Разоренов // Экология и промышленность России. – 2018. – Т.22. – №6. – С. 35-39.

7. Орехова Н.Н. Научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки и утилизации техногенных медно-цинковых вод горных предприятий: дис. ... доктора техн. наук: 25.00.13, 25.00.36 / Магнитогорск, 2014. 388 с.

8. Шадрюнова И.В., Орехова Н.Н. Эколого-экономические аспекты комплексной переработки техногенного гидроминерального сырья // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск №1. Труды научного симпозиума «Неделя Горняка 2014». – С. 161-179.

9. Михайленко О. В. Организация экологически безопасной разработки месторождений полиметаллических руд на природоохранных территориях (на примере Холоднинского месторождения): специальность 05.02.22 "Организация производства (по отраслям)": диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Михайленко Олег Викторович. – Санкт-Петербург, 2011. – 159 с.

10. Сборник сметных норм. Выпуск 7. Глава 4. Пробирный анализ и пробирное концентрирование благородных металлов // URL: http://www.geoeconomica.ru/gnssn/ssn7/ssn7_gl4.htm (дата обращения: 06.03.2024).

CHEMICAL ANALYSIS OF GEOLOGICAL POLYMETALLIC ORE SAMPLES

Lukash I.A., Galanina I.A., Bulgakov S.V.

The paper provides a general assessment of the mining complex's production activity impact on the environment, in particular the influence of surface drain that is formed due to the infiltration of atmospheric precipitation through the "body" of dumps. In general, drainage and industrial effluents are highly mineralized brines of multicomponent composition, which over time change the hydrogeological and hydrological conditions in the ore deposit area and worsen the quality of groundwater and surface water. Consequently, the main stage of any work with polymetallic ores is to establish the exact chemical composition of the ore, which in turn determines the further stages of its processing, methods to obtain concentrate and methods to prevent environmental threats.

In this paper, two approaches of the analytical ore material study are considered - in the express laboratory and the assay laboratory. The features of both approaches are emphasized and a comparative assessment of the conducting laboratory research costs is presented. The environmental performances of work are compared.

Keywords: ore deposit, ore raw materials, geological sample, laboratory, cost, safety.

Сведения об авторах:

Лукаш Ирина Алексеевна

Студент, Тихоокеанского государственного
университета

г. Хабаровск, Россия

E-mail: 2018105445@pnu.edu.ru

Булгаков Сергей Викторович

К.т.н., доцент, доцент ВШ ПРИ,

Тихоокеанского государственного университета

г. Хабаровск, Россия

E-mail: Bulgakov62@mail.ru

Галанина Ирина Александровна

Старший преподаватель ВШ ПРИ Тихоокеанского государственного университета

г. Хабаровск, Россия

E-mail: 000911@pnu.edu.ru

УДК 543.319

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БРОМА ИЗ РАСТВОРА БРОМИСТО-БРОМНОГО ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

Ляпустин Роман Юрьевич,
Сосновская Нина Геннадьевна,
Корчевин Николай Алексеевич

В статье показан разработанный метод проведения исследований влияния концентрации раствора бромисто-бромного железа на расход электроэнергии и выход брома. Эффективность использования электролизера закрытого типа с разделением катодного и анодного пространства с помощью диафрагмы. Исследование показало, что при снижении концентрации раствора уменьшается расход электроэнергии и увеличивается полнота протекания реакций восстановления и окисления.

Ключевые слова. Бромисто-бромное железо, жидкий бром, диафрагма, электролизер.

Бром и его соединения широко используются в разных областях промышленности и, прежде всего, для производства органических и неорганических бромидов и броматов. В разных технологических областях обширно используется метилбромид (для фумигации почвы, растений, зерна), бромиды калия, натрия, аммония (фармацевтические препараты; реактивы, фотография), бромиды кальция, цинка, натрия, (жидкости для бурения скважин в нефтяной и газовой промышленности), различные бромсодержащие соединения в качестве антипиренов для повышения огнестойкости изделий [1].

В настоящее время, все работающие в СНГ производители брома используют недорогой, но очень токсичный реагент – хлор. В связи с этим, предложены различные варианты технологических процессов, исключающих использование опасного хлора и накопление хлорного железа.

Для оптимизации технологии получения брома, исключающей использование опасного хлора и накопление хлорного железа, одним из наиболее перспективных путей является применение электрохимических методов.

Физико-химические свойства брома и области его применения

Бром – химический элемент VII группы периодической системы, относится к галогенам. Бром Br_2 – красновато-бурая жидкость, образующая бурые пары; плавится при $7,25\text{ }^\circ\text{C}$, кипит при $58,78\text{ }^\circ\text{C}$. Плотность жидкого брома $3,187\text{ (}1-0,001086\cdot t\text{) кг/см}^3$. Бром растворим в воде и во многих органических растворителях – эфире, сероуглероде, четыреххлористом углероде, хлороформе, керосине. Растворимость брома в 95 % серной кислоте при $25\text{ }^\circ\text{C}$ 0,75%. Растворимость воды в бrome при $22\text{ }^\circ\text{C}$ 0,046 %. Насыщенный водный раствор содержит при 760 мм.рт ст. 3,22-3,41 % брома в интервале $20-50\text{ }^\circ\text{C}$. Из насыщенного водного раствора ниже $5,84\text{ }^\circ\text{C}$ выделяется $Br_2\cdot 6H_2O$.

Бром сильно разрушает кожу, пары его даже в малых концентрациях разрушают слизистые оболочки. Предельно допустимая концентрация брома в воздухе 0,002 мг в 1 л; смертельная концентрация (при 30-60 минутном воздействии) 0,05 мг в 1 л [3].

Бром – широко распространён в природе и в рассеянном состоянии встречается почти повсеместно (главным образом в магматических породах и галогенидах). В свободном виде в природе не встречается.

Бром получают: из рапы, образованной в жарком климате из морской воды, и в соляных озерах морского или континентального происхождения; из калийных солей и бишофита; из подземных промышленных вод. На месторождения первых двух типов бром обычно получается попутно при производстве или добыче солей. Подземные воды могут разрабатываться специализированно на бром.

В настоящее время производится немногим более 5 тыс. тонн брома в год (около 0,9 % от мирового производства брома), в то время как в 1985 году эта доля составляла 10 %. При этом годовая потребность России в бромной продукции оценивается в 20-25 тыс. тонн и удовлетворяется, в основном, за счет импорта. Одной из причин упадка бромного производства в России является слаборазвитая сырьевая база. Вместе с тем, в районах Восточной Сибири (Красноярский край, Иркутская область, Республика Саха-Якутия) давно обнаружены месторождения подземных хлоридно-кальциевых рассолов, содержащих 4-5 г/л брома и выше. Запасы этих бромсодержащих вод огромны. Главной проблемой освоения месторождений природных рассолов Сибири является удаленность их от промышленно развитых районов и, соответственно, отсутствие развитой инфраструктуры [7].

Промышленные методы получения брома

Основными источниками для промышленного способа получения брома являются: воды океанов, некоторые рассолы соляных озер, буровые воды нефтеносных месторождений. Извлечение брома обычно выгоднее производить из рассолов, более богатых бромидами. Все применяемые в промышленности способы получения брома из природных вод основаны на окислении бромидов до элементарного брома с последующим извлечением последнего из раствора. [8].

С развитием гидрометаллургии, появились сорбционные и экстракционные методы извлечения молекулярного брома, основанные на избирательном поглощении его из рассола твердыми сорбентами или жидкими органическими экстрагентами [9].

Отгонка брома с водяным паром позволяет после охлаждения и конденсации сразу получать жидкий бром. Извлечение брома по этому способу осуществляют в колоннах непрерывного действия при одновременном хлорировании рассола и отгонке выделяющегося брома водяным паром. Часто применяют, колонны – башни высотой 5,5-6 м, сложенные из толстых (18-20 см) гранитных, андезитовых или бештаунитовых плит и имеющие внутреннее сечение 1,5 x 0,8 м. Внутри колонна разделена горизонтальными перегородками на 7-8 камер. Для сообщения камер между собой в перегородках имеются отверстия, перекрытые керамиковыми колпачками, образующими гидравлические затворы. Для свободного прохода газа в двух отверстиях каждой перегородки установлены широкие керамиковые трубы. В каждой камере горизонтально уложены керамиковые дырчатые плиты (на расстоянии 4-5 см), служащие насадкой [3]. Однако, этот способ рентабелен только при высокой концентрации брома в рассоле. Рассмотренный процесс характеризуется большими расходами воздуха, который значительно увеличивается при отдувке брома из холодных растворов, что приводит к повышенным затратам энергии и существенно усложняет применение метода в районах Крайнего Севера, а так же высокие энергетические затраты при использовании паровой отгонки брома. В среднем при исходной концентрации брома 1 г/л расход пара превышает 100 т на 1 т брома. Расходы по реагентам составляют: хлора – 0,55-0,75 т/т, серной кислоты на подкисление рассола – 0,65-0,8 т/т, тиосульфата натрия 0,012-0,045 т/т и соды 0,06-0,2 т/т [2].

Адсорбция брома из бромсодержащего раствора ионитом. Недостатком данного способа является большой расход химических реагентов на десорбцию брома из ионита (обычно используются растворы сульфата и хлорида натрия) и последующее выделение элементарного брома перед десорбцией брома водяным паром из концентрата (обычно используется газообразный хлор). Указанный способ получения брома включает адсорбцию брома из бромсодержащего раствора ионитом, а десорбцию брома из ионита ведут водяным паром с последующим получением жидкого брома при конденсации паробромной смеси.

Извлечение брома из бромсодержащих рассолов путем воздушной десорбции брома, абсорбции выделившихся паров брома раствором бромисто – бромного железа с последующей регенерацией абсорбента с выделением брома. Отработанный абсорбент хлорируют, выделившийся при этом бром является конечным продуктом. Бромисто-бромное железо

дополнительно обрабатывают железной стружкой для перевода ионов железа в двухвалентное состояние и после фильтрации вновь используют как абсорбент паров брома. Основной недостаток этого способа заключается в том, что выделенный бром загрязняется хлором, а регенерация абсорбента связана с затратами на специальную железную стружку и очистку раствора от окалина и масел, что является трудоемкой и вредной операцией [10]. Этот способ более распространен в промышленности, чем отгонка паром, так как дает возможность извлекать бром из низкопроцентного сырья, не требует сложной аппаратуры и легко может быть автоматизирован. На рисунке 1 представлена схема извлечения брома из рассолов методом воздушной десорбции. Рассол, содержащий растворенный бром, поступает в верхнюю часть башни выдувания (десорбер, рисунок 1), где стекает по насадке. Навстречу рассолу из окон, находящихся у днища десорбера, поступает мощный поток воздуха, который извлекает растворенный бром. Полученная бромовоздушная смесь, содержащая некоторое количество хлора и другие примеси, проходит брызгоуловитель и хлорочистительную башню, а затем поглотительные башни (хемосорберы), где бром улавливается. Отработанный воздух выбрасывается хвостовым вентилятором в атмосферу или направляется вновь в десорбционную башню. Во избежание проникновения брома в атмосферу цеха вся аппаратура работает под вакуумом, за исключением воздуховода после хвостового вентилятора.

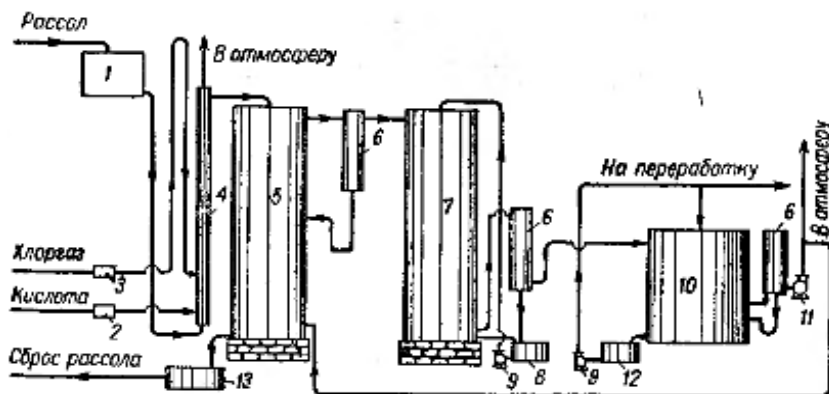


Рисунок 1. Схема извлечения брома из рассолов методом воздушной десорбции: 1 – напорный бак для рассола; 2 – регулирующее устройство для кислоты; 3 – регулирующее устройство для хлора; 4 – хлоратор; 5 – десорбер; 6 – брызгоуловитель; 7 – башня хлорочистки; 8 – бак хлорочистительного раствора; 9 – насос; 10 – хемосорбер; 11 – вентилятор для воздуха; 12 – бак для сорбента; 13 – нейтрализатор [6]

Электрохимическое выделение брома из рассолов основан на потенциале брома на 0,27 Вольт ниже нормального потенциала хлора; следовательно, при электролизе рассола и щелоков, в которых наряду с бромистыми содержатся также и хлористые соли, ион брома будет разряжаться на аноде раньше иона хлора. Однако при техническом осуществлении процесса электрохимического выделения брома из рассолов возникли серьезные затруднения. Использовать хлор, полученный электролизом растворов поваренной соли на крупных заводах (одновременно с другим ценным продуктом – щелочью), оказалось выгоднее, чем эксплуатировать небольшие электролитические установки для выделения брома.

Процесс извлечения брома из природных хлоридных вод и рассолов с получением бромидного концентрата, включает окисление бромида до элементарного брома на аноде двухкамерного электролизера, разделенного катионообменной мембраной. После чего отделяют бром от анолита, извлекают бром из фазы носителя контактом с обратным катодом с последующим восстановлением брома на катоде с получением бромидного солевого концентрата. Исходный бромсодержащий хлоридный раствор подкисляют соляной кислотой до 4-7 г/л. В анодную камеру направляют часть бромсодержащего хлоридного раствора до 10 объемных процентов, которую подкисляют и после анодного окисления объединяют с основной массой бромсодержащего раствора. В катодит добавляют бромид железа до общей концентрации железа 5-6 г/л. Бромид железа регенерируют и возвращают в процесс.

При непрерывном процессе на электродах протекают реакции:

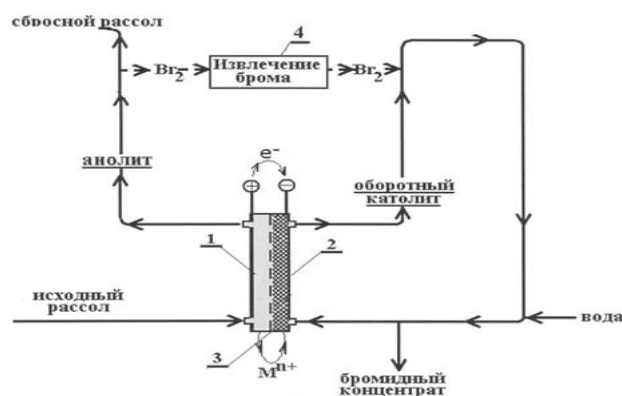
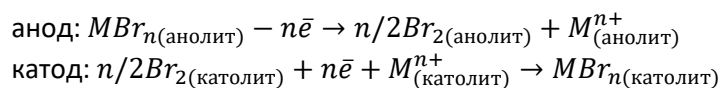


Рисунок 2. Принципиальная схема получения бромного концентрата при переработке хлоридно-бромидных природных вод и рассолов [6, 23]

Катион M^{n+} переносится из фазы анолита в фазу католита электромиграцией через катионообменную мембрану $M^{n+}(\text{анолит}) \rightarrow M^{n+}(\text{католит})$ (рисунок 2):

Осуществление электрохимического способа выделения брома затрудняется главным образом тем, что в рассолах всегда содержатся ионы магния. Поэтому при электролизе на катоде образуется гидроксид магния, которая частично растворяется в щелоках, богатых хлористым магнием, но в основном покрывает электрод, препятствуя таким образом прохождению тока. При электролизе с применением диафрагмы гидрат окиси магния забивает диафрагму.

Электрохимическое выделение брома из бромистых солей процесс электролиза ведут при анодной плотности тока 600-6000 А/м², катодной 1000-800 А/м², температуре анодного пространства 5-30 °С и катодного 15-60 °С. Раствор хлор-бромистого цинка подвергают электролизу на платиновом аноде и титановом катоде. В результате электролиза происходит на аноде выделение брома (выделение хлора не происходит вследствие его более положительного нормального потенциала), а на катоде – выделение цинка в виде губки. В анодном пространстве поддерживают температуру 5-30 °С, с целью уменьшения растворимости брома в воде. При этих условиях происходит выделение жидкого брома, который скапливается на дне анодной камеры и выводится из электролизера. Диафрагма препятствует проникновению жидкого брома в остальной объем электролизера.

Недостатками способа являются использование в электролизере только кислых бромисто-водородных растворов, не содержащих примеси щелочноземельных металлов и магния. Процесс требует больших затрат тепла для подогрева исходного раствора, т.к. не решен вопрос рекуперации тепла. Кроме того, в этом случае затруднительна работа с высоко минерализованными рассолами, обогащенными кальцием и магнием, т.к. они, проникая через катионообменную мембрану в католит, образуют на катоде малорастворимые осадки $Mg(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$, что приводит к быстрому зарастанию катода и прекращению процесса электролиза.

Методика проведения исследований. Состав исследуемого раствора бромисто-бромного железа. Описание лабораторной установки для проведения исследований

Для исследования был использован раствор бромисто-бромного железа, содержащий:

Br^- , г/л (%)	620,2 (36,2);
Cl^- , %	46,0;
Cl^-/Br^- , %	7,4;
Fe^{2+} , г/л	135,8;
Fe^{3+} , г/л	68,4;
ρ , кг/м ³	1,715;
t , °С	20.

Для проведения исследований было использовано три типа электрохимической ячейки:

- без разделения катодного и анодного пространства;
- с разделением катодного и анодного пространства с помощью асбополимерной диафрагмы POLIRAMIX (производство Италия) *открытого типа*;
- с разделением катодного и анодного пространства с помощью асбополимерной диафрагмы POLIRAMIX (производство Италия) *закрытого типа*.

Для исследований была выбрана электрохимическая ячейка без разделения катодного и анодного пространства, представляющая собой сосуд U-образной и цилиндрической формы объемом 400 мл.

Для исследований в электролизере с разделением катодного и анодного пространства была изготовлена электрохимическая ячейка, эскиз которой представлен на рисунке 7. Конструкция данной электрохимической ячейки для проведения исследований была разработана исходя из рекомендуемых в работе [4] технологических условия для получения жидкого брома при анодной плотности тока $600\text{--}6000\text{ А/м}^2$ и использования диафрагмы для препятствия проникновению жидкого брома в остальной объем электролизера. Для использования в качестве источника питания имеющегося в лаборатории выпрямителя с максимальной нагрузкой 30 Ампер, максимальная площадь электродов может составлять $0,0025\text{ м}^2$. В лабораторных условиях целесообразно работать с относительно небольшими значениями тока (до 10-15 Ампер), так как трудно поддерживать постоянную температуру электролита из-за выделения большого количества джоулевой теплоты за счет протекания электродных реакций и разогрева электродов. Используемое для изготовления ячейки оргстекло может эксплуатироваться при максимальных температурах $80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ячейка, представленная на рисунке 3, изготовлена из оргстекла, имеет две разъемные прямоугольные части, представляющие собой анодное и катодное пространство, между которыми устанавливается асбополимерная диафрагма POLIRAMIX. В катодное пространство устанавливается катод, изготовленный из никелевой сетки, покрытой оксидом никеля Ni/NiO. В анодное пространство устанавливается анод ОРТА в виде просеченной сетки.

На рисунке 4 представлен эскиз установки с электрохимической ячейкой с разделением катодного и анодного пространства с помощью диафрагмы. В анодное пространство предусмотрена подача свежего раствора бромисто-бромного железа с определенной скоростью потока раствора. На дне электролитической ячейки имеется штуцер для слива бромсодержащего раствора. В катодном пространстве установлен гидрозатвор.

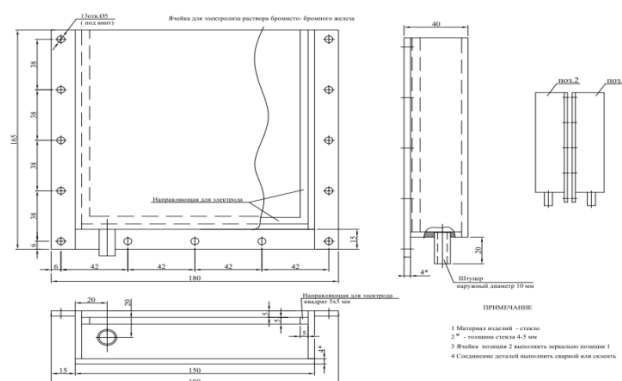


Рисунок 3. Эскиз ячейки для электролиза раствора бромисто-бромного железа открытого типа (без крышки)

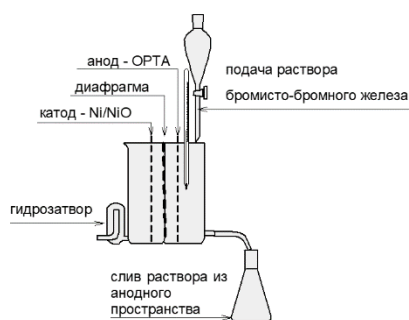


Рисунок 4. Эскиз установки с электрохимической ячейкой с разделением катодного и анодного пространства с помощью диафрагмы

На рисунке 5 представлен эскиз ячейки для электролиза раствора бромисто-бромного железа закрытого типа (с крышкой). Ячейка изготавливается аналогично ячейке, представленной на рисунке 3. Крышка изготовлена герметично.

Для проведения электролиза собирали стандартную принципиальную электрическую схему, включающую в себя электрохимическую ячейку, выпрямитель и реостат, которая представлена на рисунке 6.

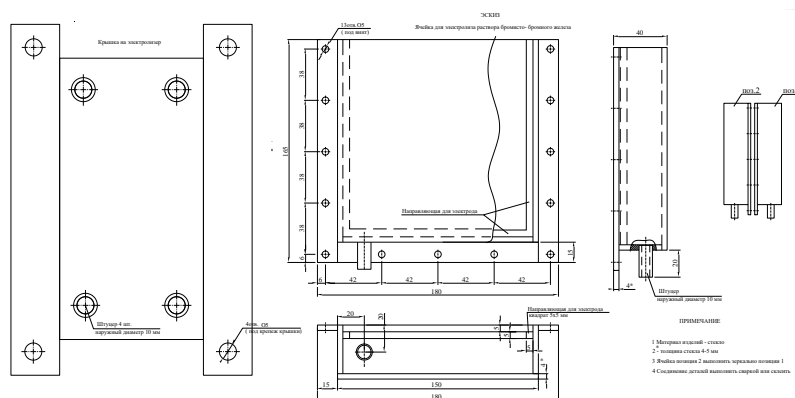


Рисунок 5. Эскиз ячейки для электролиза раствора бромисто-бромного железа закрытого типа (с крышкой)

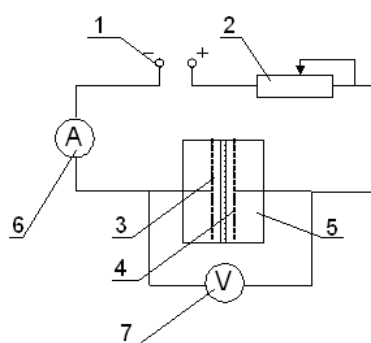


Рисунок 6. Принципиальная схема для проведения электролиза:
1 – источник постоянного тока; 2 – реостат; 3 – катод; 4 – анод; 5 – электрохимическая ячейка; 6 – амперметр; 7 – вольтметр

Методика определения концентраций бромид-ионов и ионов железа. Измерение массовой концентрации бромид- и хлорид-ионов в растворах бромисто-бромного железа

Методика предназначена для выполнения измерений массовой концентрации бромид- и хлорид-ионов в растворах бромисто-бромного железа.

Диапазон измеряемых концентраций: для бромид-ионов – от 400 до 750 г/дм³, для хлорид-ионов – от 14 до 100 г/дм³. Метод измерений – потенциометрический.

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и растворы:

- иономер универсальный типа ЭВ-74 или прибор подобного типа;
- электрод измерительный – серебряный, изготовленный из серебряной проволоки длиной 80 – 100 мм, диаметром 1 – 2 мм;
- электрод вспомогательный типа ЭВЛ-1М1, ЭВЛ-1М3, ЭСр-10105, заполненный насыщенным раствором азотнокислого натрия;
- мешалка магнитная типа ММ-3М;
- бюретка 1-2-2-5-0,02 (тип 1, исполнение 2, класс точности 2, вместимость 5 см³, цена деления 0,02 см³) по ГОСТ 29251-91;
- пипетка 2-2-5 (исполнение 2, класс точности 2, вместимость 5 см³) по ГОСТ 29169-91;
- колба мерная 1-500-2 (исполнение 1, вместимость 500 см³, класс точности 2) по ГОСТ 1770-74;
- цилиндр 1-100-2 (исполнение 1, вместимость 100 см³, класс точности 2) по ГОСТ 1770-74;
- стакан Н-2-250 ТХС (низкий, исполнение 2, вместимость 250 см³) ГОСТ 25336-82;
- серебро азотнокислое (серебра нитрат) по ГОСТ 1277-75, титрованный раствор концентрации с (AgNO₃) = 0,05 моль/дм³, приготовленный по ГОСТ 25794.3-83;
- кислота азотная по ГОСТ 4461-77, раствор с массовой долей 10 %;
- метиловый оранжевый (индикатор), раствор, приготовленный по ГОСТ 4919.1-77;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Этапы выполнения измерений:

1) 5 см³ испытуемого раствора бромисто-бромного железа, измеренные пипеткой, очень медленно вливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

2) 5 см³ раствора из разведения помещают в титрованный стакан вместимостью 250 см³, прибавляют около 100 см³ дистиллированной воды, 3-4 капли метилового оранжевого и азотной кислоты до перехода окраски раствора из желтой в красную и титруют потенциометрическим раствором нитрата серебра концентрации с (AgNO₃) = 0,05 моль/дм³.

3) При приближении к скачку потенциала раствор нитрата серебра прибавляют порциями по 0,1 см³, каждый раз омывая носик бюретки 2-3 каплями воды. Конец титрования бромид-иона определяют по максимальному изменению потенциала, соответствующему полному связыванию бромид-ионов ионами серебра.

4) Отмечают первый скачок потенциала и продолжают титрование до второго скачка потенциала, который соответствует концу титрования хлорид-ионов.

Вычисление результатов измерений:

Массовую концентрацию бромид- (X) и хлорид-ионов (X₁) в г/дм³ вычисляют по формулам:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0.003995 \cdot 500 \cdot 1000}{5 \cdot 5}, \quad X_1 = \frac{(V_1 - V) \cdot K \cdot 0.001773 \cdot 500 \cdot 1000}{5 \cdot 5}$$

где V – объем раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование бромид-ионов, см³;

V₁ – объем раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование бромид- и хлорид-ионов, см³;

K – коэффициент поправки для приведения концентрации раствора нитрата серебра точно к (AgNO₃) = 0,05 моль/дм³;

0,001773 – титр раствора нитрата серебра точной концентрации с (AgNO₃) = 0,05 моль/дм³ по хлорид-иону (масса хлорид-ионов, соответствующая 1 см³ раствора нитрата серебра концентрации с (AgNO₃) = 0,05 моль/дм³), г/см³;

0,003995 – титр раствора нитрата серебра точной концентрации с (AgNO₃) = 0,05 моль/дм³ по бромид-иону (масса бромид-ионов, соответствующая 1 см³ раствора нитрата серебра концентрации с (AgNO₃) = 0,05 моль/дм³), г/см³.

Отношение хлорида к бромиду (X_2) в процентах вычисляют по формуле: $X_2 = \frac{X_1 \cdot 100}{X}$

Контроль точности измерений:

За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значения допускаемого расхождения, равного: для бромид-ионов – $12,0 \text{ г/дм}^3$; для хлорид-ионов – $5,0 \text{ г/дм}^3$ в диапазоне от $14,0$ до $50,0 \text{ г/дм}^3$; $6,0 \text{ г/дм}^3$ в диапазоне от $50,0$ до $100,0 \text{ г/дм}^3$.

Экспериментальные исследования в электрохимической ячейке без разделения катодного и анодного пространства. Влияние технологических параметров на процесс электролиза и определение оптимальных параметров проведения процесса

Исследования проводили в U-образной и цилиндрической электролитической ячейке без разделения катодного и анодного пространства. В качестве анода применяли графит и ОРТА, катод – пластины из графита и титана.

Исследование процесса электролиза раствора бромисто-бромного железа вначале проводили в U-образной ячейке с анодом ОРТА и катодом из титана.

Технологические параметры при силе тока 0,5 А составили:

- катодная плотность тока $i_k = \frac{I}{S_k} = \frac{0,5}{0,0013} = 384 \text{ А/м}^2$;
- анодная плотность тока $i_a = \frac{I}{S_a} = \frac{0,5}{0,00053} = 943 \text{ А/м}^2$;
- объемная плотность тока $i_v = \frac{I}{V_{p-pa}} = \frac{0,5}{0,06} = 8,3 \text{ А/л}$.

Ячейку установили в водную баню и нагрели до $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Электролиз проводили 1 час. Наблюдалось высокое напряжение на ячейке $24-24,5 \text{ В}$. Сильный запах брома. На катоде наблюдался незначительный осадок железа (не взвешивали), который легко отламывался от поверхности титана.

Далее проводили исследование в цилиндрической электролитической ячейке с электродами из графита. В Таблице 1 представлены показатели процесса электролиза.

Технологические параметры при силе тока 2 А составили:

- катодная плотность тока $i_k = \frac{I}{S_k} = \frac{2}{0,00226} = 885 \text{ А/м}^2$;
- анодная плотность тока $i_a = \frac{I}{S_a} = \frac{2}{0,00226} = 885 \text{ А/м}^2$;
- объемная плотность тока $i_v = \frac{I}{V_{p-pa}} = \frac{2}{0,1} = 20 \text{ А/л}$.

Таблица 1

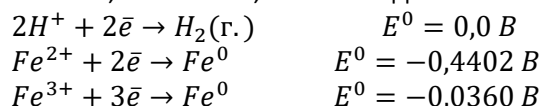
Показатели процесса электролиза раствора бромисто-бромного железа в цилиндрической электролитической ячейке с электродами из графита

Время, час	Температура, $^\circ\text{C}$	Напряжение, В	pH
–	21	19	0,82
1	50	16,5	0,58
2	50	16,6	0,12
3	52	16,4	0,01

На катоде во время электролиза визуально наблюдалось образование небольшой пены из пузырьков водорода вокруг катода. За первые 10 минут электролиза электролит разогрелся до $32 \text{ }^\circ\text{C}$. Потом нагревался медленно до $50-52 \text{ }^\circ\text{C}$ и далее практически не менялась температура. Через 3 часа электролиза продолжать электролиз не было смысла, т.к. pH резко упало и ощущался характерный запах брома, хотя паров брома визуально не было.

Т.к. цвет раствора визуально не изменился сложно сказать сколько брома образовалось, но судя по фото катода (см. фото 1а и 1б) примерно на высоту $0,5 \text{ мм}$ от дна ячейки, т.к. на этой площади осаждения железа не происходило.

На графитовом катоде за время электролиза восстановилось железо в виде твердой пористой массы весом 3,5823 грамм. Так как в растворе бромисто-бромного железа находятся ионы, как Fe^{2+} , так и Fe^{3+} , то на катоде возможно протекание следующих реакций [5]:



а)



б)

Фото 1. Графитовый электрод с осадком железа: а – сразу после электролиза; б – через сутки после электролиза

Выход по току для железа(II):

$$\eta_{\text{т}} = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} 100\% = \frac{m_{\text{практ}}}{I \cdot \tau \cdot g} 100\% = \frac{3,5823}{2 \cdot 3 \cdot 1,042} 100\% = 57,3 \%$$

где I – сила тока, А; τ – время электролиза, час; g – электрохимический эквивалент, г/А·ч.

$$g = \frac{M}{n \cdot F} = \frac{55,85}{2 \cdot 26,8} = 1,042 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$$

где M – молярная масса, г/моль; n – число электронов; F – постоянная Фарадея, А·ч/моль.

Таким образом, выход по току для восстановления железа составил 57,3 %, остальная часть тока на катоде расходуется на побочные процессы – восстановление железа (III) до железа (II) и восстановление водорода.

Дальнейшее исследование решено проводить в электролитической ячейке с разделением катодного и анодного пространства.

Экспериментальные исследования в электрохимической ячейке открытого типа с разделением катодного и анодного пространства с помощью диафрагмы. Влияние технологических параметров на процесс электролиза и определение оптимальных параметров проведения процесса

Опыт 1.

В анодное и катодное пространство залили одинаковый объем раствора бромисто-бромного железа по 750 мл. Сила тока – 9 А. Напряжение – 28 В.

Электролиз проводили 3 часа: 1 час – без протока электролита, с целью образования и накопления брома в анодном пространстве; 2 и 3 час – установили проток электролита со средней скоростью протока 0,25 л/час.

Технологические параметры при силе тока 9 А составили:

– катодная плотность тока $i_k = \frac{I}{S_k} = \frac{9}{0,0225} = 400 \text{ А/м}^2$;

– анодная плотность тока $i_a = \frac{I}{S_a} = \frac{2}{0,0225} = 400 \text{ А/м}^2$;

– объемная плотность тока $i_v = \frac{I}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{9}{0,75} = 12 \text{ А/л}$.

За 3 часа раствор бромисто-бромного железа нагрелся как в анодном, так и в катодном пространстве до 41-42 °С. В катодном пространстве наблюдалось интенсивное выделение водорода и образование на поверхности шапки «водородной пены» (Фото 2).

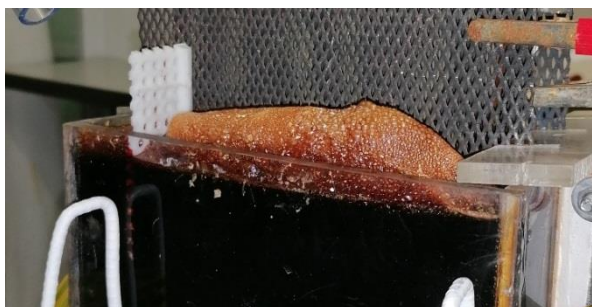


Фото 2. Образование в катодном пространстве на поверхности раствора «водородной пены».

В каждом растворе определили массовые концентрации бромид-ионов, железа (II) и железа (III), а также плотность полученных растворов и pH. Полученные результаты представлены в Таблице 2.

На исследовании Фото 3 и 4 показаны электроды после опыта. Анод ОРТА не изменился. На катоде Ni/NiO наблюдается нарушение поверхностного слоя NiO (вероятно, выделяющимся водородом), железа нет. Диафрагма целая, без деформации.



Фото 3. Катод Ni/NiO

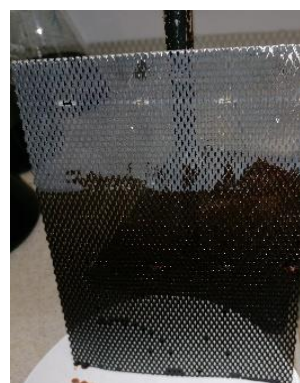


Фото 4. Анод ОРТА

Таблица 2

Результаты опыта 1 (время электролиза 3 часа)

Раствор	Плотность, кг/м ³	pH	Концентрация, г/л					
			Br^-		Fe^{2+}		Fe^{3+}	
			г/л	±	г/л	±	г/л	±
Исходный	1,715	0,82	620,2	0	135,8	0	68,4	0
Слив	1,728	1,58	780,7	+160,5	54,2	-81,6	130,7	+62,3
Анолит	1,718	1,78	752,9	+132,7	81,6	-54,2	97,2	+28,8
Католит	1,611	1,98	602,4	-17,8	150,8	+15,0	13,9	-54,5

На рисунке 7 и 8 представлена графическая зависимость изменения плотности раствора и концентрации ионов брома, железа (II) и железа (III).

Таким образом, в процессе электролиза (за 3 часа) в анодном пространстве ячейки суммарно образуется брома:

$$m_{Br^-} = 160,5 + 132,7 = 293,2 \text{ г/л}$$

Также часть ионов брома (17,8 г/л) переходит из катодного пространства в анодное, следовательно, общая сумма ионов брома составит:

$$m_{Br^-} = 293,2 + 17,8 = 311,0 \text{ г/л}$$

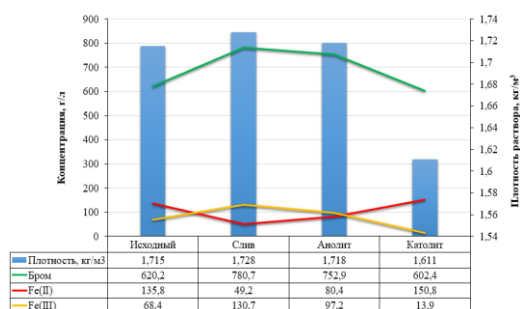


Рисунок 7. Изменения плотности раствора и концентрации ионов брома, железа (II) и железа (III) по опыту 1.

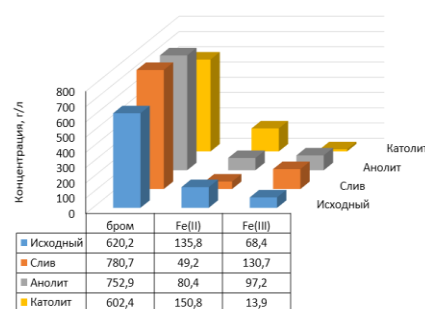


Рисунок 8. Представлена сводная диаграмма изменения концентрации ионов брома, железа (II) и железа (III) для опыта 1.

Опыт 2.

В анодное пространство поместили раствор бромисто-бромного железа объемом 500 мл, в катодное – 250 мл. Сила тока – 20 А. Напряжение – 10 В, через 1 час электролиза снизилось до 6 В.

Электролиз проводили 1 час, первые 30 мин без протока электролита, с целью образования и накопления брома в анодном пространстве, а затем установили проток со скоростью 250 мл/ч.

Технологические параметры при силе тока 20 А составили:

- катодная плотность тока $i_k = \frac{I}{S_k} = \frac{20}{0,0081} = 2469 \text{ A/м}^2$;
- анодная плотность тока $i_a = \frac{I}{S_a} = \frac{20}{0,0108} = 1851 \text{ A/м}^2$;
- объемная плотность тока $i_{v(\text{анод})} = \frac{I}{V_{\text{p-ра}}} = \frac{20}{0,5} = 40 \text{ A/л}$.

$$i_{v(\text{катод})} = \frac{I}{V_{\text{p-ра}}} = \frac{20}{0,25} = 80 \text{ A/л}$$

Через 1 час раствор в анодном пространстве нагрелся до 83 °С и ощущался сильный запах брома. Электролиз прекратили. В катодном пространстве температура раствора составила 78 °С. На катоде наблюдалось незначительное выделение водорода и осаждение слоя железа (фото 5 и 6). Следовательно, при данной плотности тока на катоде могут протекать реакции (7)-(11).

Плотность образованных растворов:

- слив, после анодного пространства – 1,765 кг/м³;
- анодное пространство – 1,772 кг/м³;
- катодное пространство – 1,601 кг/м³.

В каждом растворе определили массовые концентрации бромид-ионов, железа (II) и железа (III), а также плотность полученных растворов. Полученные результаты представлены в Таблице 3.



Фото 5. Катодное пространство выделение водорода



Фото 6. Катод с осажденным железом

Таблица 3

Результаты опыта 2 (время электролиза 1 час)

Раствор	Плотность раствора, кг/м ³	Концентрация, г/л					
		Br^-		Fe^{2+}		Fe^{3+}	
		г/л	±	г/л	±	г/л	±
Исходный	1,715	620,2	0	135,8	0	68,4	0
Слив	1,765	824,3	+204,1	41,3	-94,5	144,1	+75,7
Анолит	1,772	848,1	+227,9	61,4	-74,4	129,6	+61,2
Католит	1,601	348,7	-271,5	156,4	+20,6	6,4	-62,0

На рисунке 9 представлена сводная диаграмма изменения концентрации ионов брома, железа (II) и железа (III) для опыта 2.

На рисунке 10 представлена графическая зависимость изменения плотности раствора и концентрации ионов брома, железа (II) и железа (III).

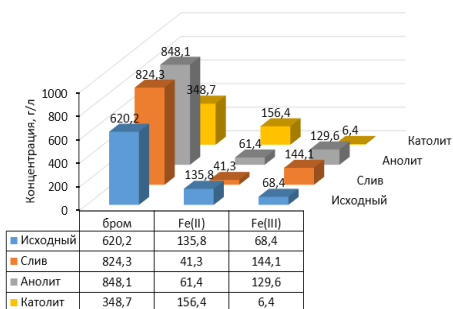


Рисунок 9. Диаграмма изменения концентрации ионов брома, железа (II) и железа (III) для опыта 2.

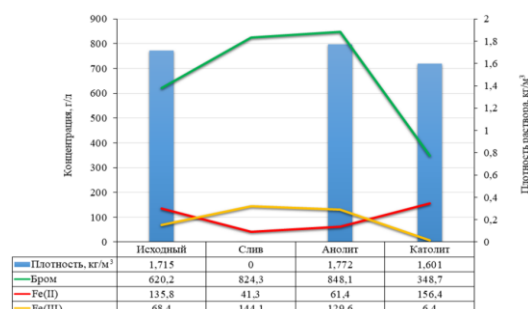


Рисунок 10. Изменения плотности раствора и концентрации ионов брома, железа (II) и железа (III) по опыту 2.

Опыт 3.

В анодное пространство поместили раствор бромисто-бромного железа объемом 500 мл, в катодное – 250 мл. Сила тока – 10 А. Напряжение – 9 В, через 1 час электролиза снизилось до 6 В.

Электролиз проводили 5 часов:

– 1 час проводили электролиз без протока электролита, с целью образования и накопления брома в анодном пространстве;

– через 1 час медленно слили 150 мл раствора из анодного пространства, а в анодное пространство добавили 150 мл свежего электролита. Взяли пробы растворов на анализ. Температура в анодном пространстве 60 °С, в катодном 54,3 °С;

– через 2 часа раствор в катодном пространстве начал расслаиваться (фото 7, 8, 9, 10). Температура в анодном пространстве 64,7 °С, в катодном 56,3 °С;

– через 5 часов появился сильный запах брома, электролиз прекратили. Температура в анодном пространстве увеличилась до 79 °С, в катодном до 59,2 °С. рН раствора в анодном пространстве 0,01, в катодном 0,48 (фото 11).

Расслоение раствора в катодном пространстве, связано с образованием либо $FeO \cdot Fe_2O_3$ (Fe_3O_4), либо $Fe(OH)_3$. В этом случае потенциал катода смещается в более положительную сторону и на катоде, протекают следующие реакции [5]:

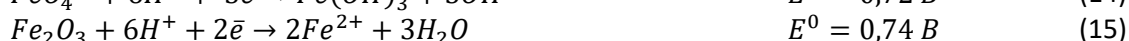
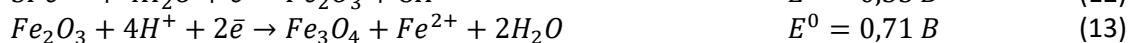




Фото 7. Расслоение раствора через 2 часа электролиза

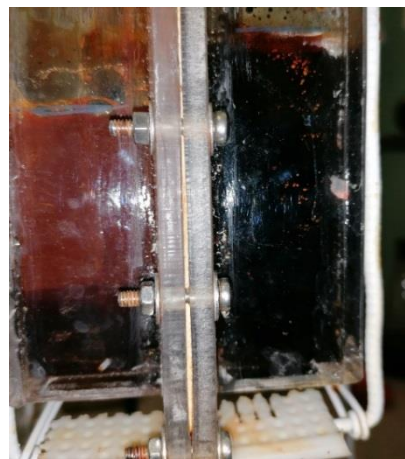


Фото 8. Расслоение раствора через 2 часа электролиза (вид с торца ячейки)



Фото 9. Расслоение раствора через 4 часа электролиза



Фото 10. Расслоение раствора через 5 часов электролиза

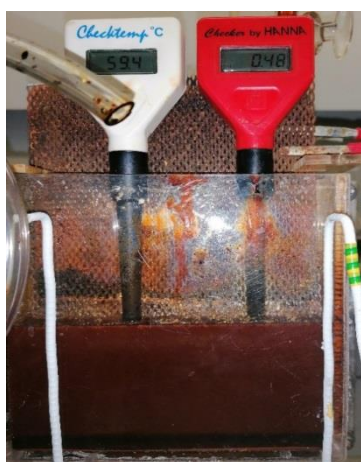


Фото 11. Катодное пространство через 5 часов электролиза

Технологические параметры при силе тока 10 А составили:

$$\text{– катодная плотность тока } i_k = \frac{I}{S_k} = \frac{10}{0,0081} = 1234 \text{ А/м}^2;$$

$$\text{– анодная плотность тока } i_a = \frac{I}{S_a} = \frac{10}{0,0108} = 926 \text{ А/м}^2;$$

$$\text{– объемная плотность тока } i_{v(\text{анод})} = \frac{I}{V_{\text{p-ра}}} = \frac{10}{0,5} = 20 \text{ А/л.}$$

$$i_{v(\text{катод})} = \frac{I}{V_{\text{p-ра}}} =$$

$$\frac{10}{0,25} = 40 \text{ А/л.}$$

В каждом растворе через 1, 3 и 5 часов определили массовые концентрации бромид-ионов, железа (II) и железа (III). Результаты опыта представлены в Таблице 4.

На рисунках 11, 12, 13 представлены графические зависимости изменения концентрации ионов брома, железа (II) и железа (III).

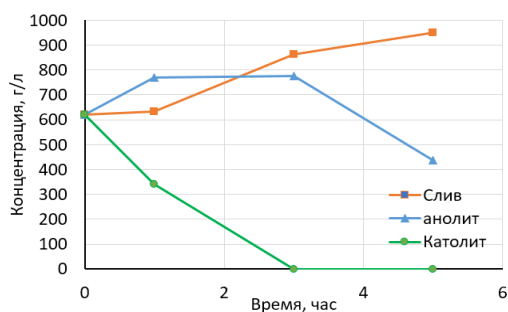


Рисунок 11. Изменения концентрации ионов брома по опыту 3

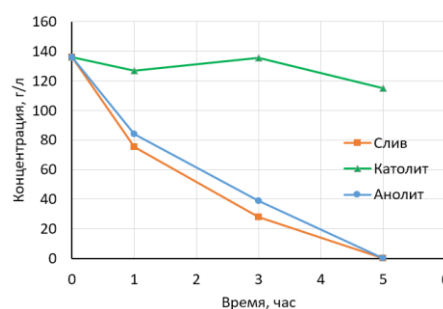


Рисунок 12. Изменения концентрации ионов железа (II) по опыту 3

Таблица 4

Результаты опыта 3 (общее время электролиза 5 часов)

Раствор	Концентрация, г/л					
	Br^-		Fe^{2+}		Fe^{3+}	
	г/л	±	г/л	±	г/л	±
Исходный	620,2	0	135,8	0	68,4	0
1 час						
Слив	634,1	+13,9	75,4	-60,4	103,0	+34,6
Анолит	768,7	+148,5	84,0	-51,8	88,4	+20,0
Катодит	340,8	-279,4	126,8	-9,0	41,9	-26,5
3 часа						
Слив	863,9	+243,7	27,9	-107,9	212,8	+144,4
Анолит	776,7	+156,5	38,9	-96,9	145,4	+77,0
Катодит1	0	-620,2	142,4	270,9	12,0	18,3
Катодит2 – верхний слой	–	–	128,5	-0,3	6,3	-59,25
5 часов						
Слив	951,1	+330,9	0	–	208,9	140,5
Анолит	435,9	-184,3	0	–	209,1	140,7
Катодит – верхний слой	0	–	115,1	-20,7	4,9	-63,5

На рисунке 14 представлена сводная диаграмма изменения концентрации ионов брома, железа (II) и железа (III) для опыта 3.

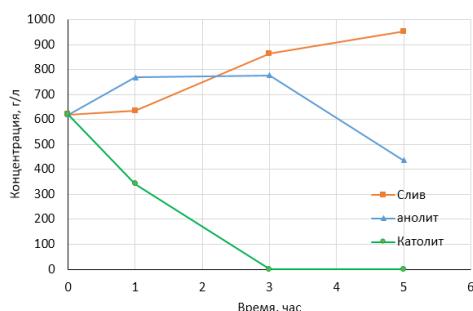


Рисунок 13. Изменения концентрации ионов железа (III) по опыту 3.

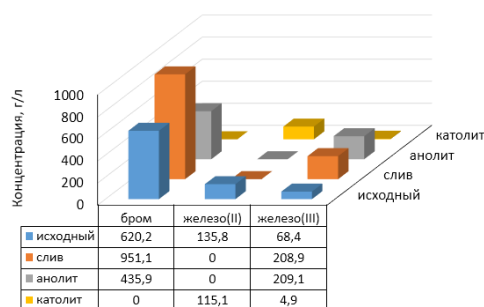


Рисунок 14. Диаграмма изменения концентрации ионов брома, железа (II) и (III) для опыта 3.

Заключение исследования

Проведены исследования процесса получения брома из раствора бромисто-бромного железа методом электролиза. Для исследований применяли три типа электрохимической ячейки:

- без разделения катодного и анодного пространства;

– с разделением катодного и анодного пространства с помощью асбополимерной диафрагмы POLIRAMIX (производство Италия) открытого типа;

– с разделением катодного и анодного пространства с помощью асбополимерной диафрагмы POLIRAMIX (производство Италия) закрытого типа.

В Таблице 6 представлены сводные данные экспериментальных исследований процесса получения брома из раствора бромисто-бромного железа методом электролиза в ячейках двух типов – с разделением катодного и анодного пространства открытого и закрытого типа.

Таблица 6

Сводные данные экспериментальных исследований процесса получения брома из раствора бромисто-бромного железа методом электролиза с разделением катодного и анодного пространства (время электролиза 5 часов)

Концентрация, г/л								
Br^- (620,2)			Fe^{2+} (135,8)			Fe^{3+} (68,4)		
слив	анолит	католит	слив	анолит	католит	слив	анолит	католит
Ячейка открытого типа								
951,1	435,9	0	0	0	115,1	208,9	209,1	4,9
Ячейка закрытого типа								
–	1193,9	0	–	0	199,0	–	204,1	5,3

Проведенные исследования электрохимического получения брома с использованием электролита, содержащего бромистое и бромное железо, показали целесообразность использования электролизера с разделением катодного и анодного пространства с помощью диафрагмы закрытого типа. Характер изменения концентраций ионов брома в католите и анолите свидетельствует об их миграции в анодное пространство, где они окисляются с образованием элементного брома.

Таким образом, можно дать следующие рекомендации по режиму процесса электролиза:

- катодная плотность тока – 1200-2500 А/м²;
- анодная плотность тока – 900-1800 А/м²;
- температура – начальная комнатная, конечная 80-85 °С;
- режим электролиза – стационарный;
- анод – ОРТА, катод – Ni/NiO ;
- диафрагма – фильтрующая, асбестополимерная.

С целью оптимизации процесса электролиза раствора бромисто- бромного железа разработана герметичная конструкция электролизера, которая позволит уменьшить вынос брома в атмосферу и, соответственно, увеличить количество получаемого при электролизе брома. Исследовано влияние концентрации раствора бромисто-бромного железа на расход электроэнергии и выход брома. Установлено, что в разбавленном растворе (1:1) расход электроэнергии снижается почти в 1,5 раза и реакция восстановления Fe^{3+} в катодном пространстве протекает более полно. В то же время образующийся в анодном пространстве находится в виде жидкого слоя на дне электролизера и его извлечение требует дальнейшей доработки конструкции электролизера.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Кузьмин, В.И: Исследование и разработка технологий: извлечения солей брома, йода: и лития из рассолов перспективных областей сибирской платформы: Отчет о НИР (окончат.) / Инст. Хим. и Хим. Техн. Сиб: Отд. Рос. Акад. Наук (ИХХТ СОФАСЦ Рук. В.И Кузьмин; – №ЕР16-00-18/5; Инв.№С60609 – Красноярск, 2002. – 186 с.
2. Ксензенко, В.И. Химия и технология брома, йода и их соединений / В.И. Ксензенко, Д.С. Стасиневич. – М.: Химия, 1995. – 432с.

3. Позин, М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот) / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1974. – 792 с.
4. Пат. 217382 Российская Федерация. Способ получения брома путем электролиза / Межеричкий А.М., Касимов Р.Г. и др.; заявл. 14.09.1966; опубл 07.05.1968.
5. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
6. Пат. 2008146262 Российская Федерация. Способ извлечения брома из природных вод с получением бромидов металлов / Кузьмин В.В., Кузьмин Д.В., Пашков Г.Л.; заявл. 24.11.2008; опубл. 10.09.2010.
7. Кузьмин, Д.В. Экстракционно-электрохимический процесс извлечения брома из природных рассолов. / Д.В. Кузьмин // Автореферат на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Красноярск, 2008. – 23 с.
8. Пат. 1432000 Российская Федерация. Способ извлечения брома из растворов / Лебедев О.В.; заявл. от 26.03.1987; опубл – 23.10.1988.
9. Кузьмин, В.И. Оценка возможности получения бромида калия при экстракции из хлоридно-кальциевых природных рассолов смесью трибутилфосфата и молекулярного йода / В.И. Кузьмин, А.А. Кузьмина, Н.В. Гудкова // Химическая технология. – 2018. – Т.19. №10. – С.468-476.
10. Кузьмин, Д.В. Экстракционное извлечение железа (III) трибутилфосфатом из бромных растворов / Д.В. Кузьмин, В.И. Кузьмин, Н.В. Гудкова, М.Н. Лескив // Прикладная химия. – 2020. – Т.93. №2. – С.27-36.
11. Ткаченко, И.С. Получение брома и йода из подземных рассолов и метод озонирования / И. С. Ткаченко. // МАКС Прес – Москва. – 2018. С.110-119.
12. Пат. 1006369 Российская Федерация. Способ получения брома / Краснов А.П., Лебедев О.В., Трифионов В.Ф.; заявл. от 27.11.1981; опубл 23.03.1983.
13. Пат. 652111 Российская Федерация. Способ получения брома / Мюленбух Д, Блюмель Г, Тобер Р; заявл. 20.03.1973; опубл 15.03.1979.
14. Пат. 2325469 Российская Федерация. Способ извлечения йода и брома / Новиков О.Н., Казакова Ю.В.; заявл. 13.03.2006; опубл 27.05.2008.
15. N. Möller, "The concepts of risk and safety," in Handbook of Risk Theory, S. Roeser, R. Hillerbrand, P. Sandin, and M. Peterson, Eds. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2012, pp. 55–85.
16. K. R. Varshney, "Engineering safety in machine learning," in Proc. Inf. Theory Appl. Workshop, La Jolla, CA, Feb. 2016.
17. H. Shimodaira. Improving predictive inference under covariate shift by weighting the log-likelihood function, Journal of statistical planning and inference, vol. 90, no. 2, pp. 227–244, 2000.
18. On the Safety of Machine Learning: Cyber-Physical Systems, Decision Sciences, and Data Products Kush R. Varshney, Data Science Theory and Algorithms IBM Thomas J. Watson Research Center Yorktown Heights, New York 10598, Homa Alemzadeh Electrical and Computer Engineering University of Virginia Charlottesville, Virginia 22904.
19. Cherepanov A.P. Selection of indicators for assessment of overall, computed, and remaining service lives of production equipment. // Chemical and Petroleum Engineering, Vol. 46, Nos. 9–10, 2011, pp. 624-630(7).
20. Черепанов А.П., Порошин Ю.В. Компьютерная обработка результатов диагностирования сосудов, резервуаров и трубопроводов// Сб. тез. 3-й Междунар. конф. «Компьютерные методы и обратные задачи в неразрушающем контроле и диагностике». – М.: РОНКТД, 2002. – 270 с.
21. Патент РФ №2454648, МПК G01M15/00, G01N3/00. Способ определения ресурса технических устройств // Черепанов А.П. Заявитель: Черепанов А.П. Опубл.: 27.06.2012, Бюл. № 18.
22. Москвичев В.В. Основы конструкционной прочности технических систем и инженерных сооружений: В 3 ч. / В.В. Москвичев; Отв. ред. Н.А. Махутов. – Новосибирск: Наука, 2002. Ч. 1: Постановка задач и анализ предельных состояний. – 2002. – 106 с.

TECHNOLOGY OF BROMINE PRODUCTION FROM IRON BROMIDE-BROMINE SOLUTION BY
ELECTROLYSIS USING AN ELECTROCHEMICAL CELL

Lyapustin R.Y., Sosnovskaya N.G., Istomina N.V.

The article shows the developed method for conducting studies of the effect of the concentration of a bromine-bromine iron solution on power consumption and bromine yield. The efficiency of using a closed-type electrolyzer with separation of the cathode and anode spaces using a diaphragm. The study showed that with a decrease in the concentration of the solution, energy consumption decreases and the completeness of the reactions of reduction and oxidation increases.

Keywords. Bromine-bromine iron, liquid bromine, diaphragm, electrolyzer.

Сведения об авторах:

Ляпустин Роман Юрьевич

Аспирант, Ангарский государственный технический университет,

E-mail: roman.lyapustin@mail.ru

Сосновская Нина Геннадьевна

К.т.н, доцент,

Ангарский государственный технический университет,

E-mail: sosnina148@mail.ru

Корчевин Николай Алексеевич

Д.х.н., профессор,

Ангарский государственный технический университет,

E-mail: tep@angtu.ru

УДК 62

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ФОСФОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Незамаев Сергей Владимирович,
Быков Александр Александрович,
Бобков Владимир Иванович

Предложена содержательная постановка задачи анализа, сложной иерархической системы очистки сточных вод фосфорного производства, отличающаяся учётом осаждения шлама элементарного фосфора и механических примесей. Разработаны методы принятия решений по очистке загрязнённых фосфором и другими токсичными примесями сточных вод до санитарных норм, учитывающие вводимые реагенты, а также повышенную минерализацию воды, которую без многократного разбавления невозможно сбросить в водоём, ни повторно использовать в производстве. Представлен аппаратный инжиниринг сложной системы очистки сточных вод фосфорного производства. Обнаружено, что для механической очистки стоков от элементарного фосфора и взвешенных веществ и для улучшения осаждения частиц применяются в качестве коагулянта железный купорос, действие которого по механизму, аналогично широко применяемому для очистки вод сернокислому алюминию.

Ключевые слова: очистка воды, фосфорное производство, осаждение, коагулянт, аппаратный инжиниринг, реагент.

В сложной иерархической системе производства жёлтого фосфора образуются технологические стоки в количестве 4 – 5 м³ на 1 тонну фосфора [1]. Эти стоки загрязнены фосфором и другими токсичными примесями, очистка от которых до санитарных норм представляет собой очень сложную научно-техническую и дорогостоящую практическую задачу [2]. И если даже её осуществить, то из-за содержащихся в стоках примесей и вводимых в избытке реагентов получится сильно минерализованная вода, которую без многократного разбавления нельзя ни сбросить в водоём, ни использовать в производстве [3, 4]. Поэтому во всех производствах фосфора в нашей стране, Китае и Казахстане используется упрощённая схема очистки фосфорсодержащих стоков до норм, позволяющих их использовать в технологических процессах в замкнутых циклах и безвозвратно [5].

Технология такой схемы заключается в следующем. Стоки подвергаются первичному отстаиванию с использованием коагулянта. При этом в виде шлама осаждаются основная масса элементарного фосфора и механические примеси. Этот шлам сжигается вместе со шламом от отстаивания фосфора-сырца с получением фосфорной кислоты [6].

Осветлённые стоки нейтрализуются известковым молоком. При этом образуются нерастворимые соли фосфатов и фторидов кальция, а также нерастворимые гидроокиси кремния и некоторых металлов [7, 8]. Полученная суспензия подвергается вторичному отстаиванию с использованием флокулянта. Вместе с осадком, образовавшимся в процессе нейтрализации, осаждаются и основная масса элементарного фосфора, прошедшего через первичный отстойник [9, 10]. Этот шлам после дополнительного уплотнения подвергается захоронению в накопителе шлама. Осветлённая вода собирается в двух накопительных ёмкостях, из которых по мере необходимости подаётся на повторное использование. В одной из них она может подогреваться перегретым паром. В основу исходных данных положен опыт

работы действующих промышленных систем очистки содержащих фосфор сточных вод и их повторного использования [11].

Материалы и методы исследования

Для технико-экономического обоснования рекомендуемого метода и выбора мощности системы очистки сточных вод рассмотрены 4 варианта производства фосфора из различного сырья при модуле кислотности 1.

Таблица 1.

Четыре варианта производства фосфора из различного сырья при модуле кислотности 1

Технологические показатели	Агломерат из сырой руды		Агломерат из концентрата печь №1	Окатыши из концентрата печь №2
	Печь №1	Печь №2		
Производительность по фосфору, т/год	13500	27000	25600	24900
Производительность по фосфору, т/сутки (среднее)	44.88	89.76	85.2	82.8
Производительность по фосфору, т/сутки (максимальное)	64.08	126.16	12168	118.32
Потери фосфора со сточными водами, кг/м ³	2.6	2.6	2.63	2.6

Исходя из рассмотренных вариантов, мощность системы выбрана для очистки нормированного с учётом обследований количества сточных вод от двух печей [12]. При выборе размеров отстойников и другого оборудования учитывалась возможность работы печей и соответственного расхода водных стоков при максимальной производительности – 130т/сутки.

Для системы очистки стоков необходимы реагенты: обожжённая известь – 440 т в год в пересчёте на 100% CaO; железный купорос – 75 т в год; полиакриламид – 1.25 т в год в пересчёте на 100% вещества по соответствующим стандартам. Расходы реагентов, энергоресурсов и других материалов аналогичны регламентной схеме, действующей в нашей стране [13, 14].

Методы и технологические параметры системы очистки сточных вод.

В сложную иерархическую систему очистки поступают стоки, м³/сутки: от конденсации фосфора (принят двукратный объём вытесняемый фосфором) – 108; со склада фосфора – 54; от промывки трубопроводов – 108; от станции железнодорожных цистерн – 54; от гидрозатворов – 15; из отделения сжигания шламов – 25; из отделения лаборатории и смыва полов – 34. Состав стоков приведён в таблице 2.

Таблица 2

Состав стоков до очистки и по стадиям очистки.

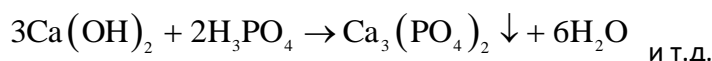
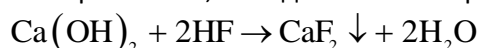
Наименование примесей	Содержание примесей, мг/л		
	Поступающие на очистку	После отстойника 1-ого	После отстойника 2-ого
pH	2.0 – 6.5	2.0 – 6.5	6.5 – 7.5
P ₄	600	100	10
взвешенные вещества	1000	200	100
F	300	300	50
P ₂ O ₅	3000	3000	500
SiO ₂	100	100	10
SO ₄ ²⁻	50	200	200
Cl ⁻	150	150	150
CN ⁻	50	10	10
Fe	30	100	10
Ca ²⁺	60	60	100
Mg ²⁺	50	50	30
K ⁺ + Na ⁺	100	100	100

На первой стадии системы проводится механическая очистка стоков от элементарного фосфора и взвешенных веществ. Для улучшения осаждения частиц обычно применяются коагулянты. В качестве коагулянта рекомендуется железный купорос, действие которого по механизму, аналогично широко применяемому для очистки вод серноокислему алюминию [15]. Однако, кроме коагулирующего действия ионы железа ещё обладают связующими свойствами по отношению к токсичным, и летучим, особенно при pH=6.5, цианид-ионам, образуя с ними комплексные ионы: $Fe^{++} + HCN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$.

Комплексные ионы менее токсичны, менее летучи и обладают свойствами образовывать нерастворимые соединения с ионами многих металлов, тем самым исключается возможность накопления цианидов в сточных водах до опасных концентраций при повторном использовании очищенных стоков [16].

Оптимальный удельный расход железного купороса составляет 10мг $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ на 1мг CN^- или с учётом количества стоков 394 м³/сутки, при концентрации CN^- - 50мг/л суточный расход железного купороса составит 297кг, или примерно 19м³ 1%-ного раствора, или 50л на 1м³ сточных вод, или 0.5кг $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ на 1м³. Удельный расход аналога – $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – обычно 0.36 до 0.6кг/м³. Оба осадка аморфны, рыхлые.

Осветлённая в первом отстойнике сточная вода, подвергается нейтрализации до pH=6.5. В качестве нейтрализующего реагента рекомендуется известковое молоко. В отличие от других нейтрализующих реагентов, как едкий натрий, кальцинированная сода и другие, известковое молоко наряду со снятием кислотности образует нерастворимые соединения кальция с основными примесями, осаждаемые во втором отстойнике:



Таким образом, кроме нейтрализации происходит деминерализация сточной воды, а также её доочистка от фосфора, который осаждается на обильно выпадающих хлопьях осадка. Удельный расход известкового молока рекомендуется принять 3кг на 1м³ стоков в пересчёте на CaO, что составит 31м³ 4%-ного известкового молока в сутки или 75 – 80л на 1м³ стоков. Выбор такой концентрации подтверждается практикой, так как обычно закладываемая в проекты концентрация известкового молока 10% практически на всех заводах соблюдается по разным, в том числе, объективным причинам [17].

Осветление нейтрализованной суспензии во втором отстойнике производится с использованием флокулянтов. В качестве флокулянта хорошо зарекомендовал себя полиакриламид (ПАА) или его зарубежные аналоги. Удельный расход ПАА рекомендуется 5мг/л в пересчёте на 100%-е вещество. С учётом количества стоков после добавки раствора коагулянта и суспензии известкового молока суточный расход ПАА составит 2.2кг или порядка 5м³ его 0.05%-ого раствора, при дозировке 11 – 12л на 1м³ стоков.

Очищенная сточная вода, состав которой представлен в таблице 2, при необходимости подогревается перегретым паром до 80 - 90°C и используется повторно, м³/сутки: для защитного слоя в емкостях на складе – 54, для промывки трубопроводов – 108, для промывки железнодорожных цистерн – 54, для приготовления котельного молока – 38. И без подогрева используется безвозвратно, м³/сутки: для гашения или грануляции огненно-жидкого шлака из расчёта производства фосфора 90т/сутки, образования при этом шлака не менее 900т/сутки и удельного расхода воды 0.55м³ на 1 т шлака – 495, со шламом из отстойников – 31.

Таким образом, при общем объёме стоков с учетом вводимой воды с реагентами составит 449 м³/сутки и их расхода 780 м³/сутки. Дополнительный баланс составит 331 м³/сутки в пользу полного их повторного использования.

Описание технологической схемы и рекомендации по аппаратурному оформлению

Принципиальная схема системы очистки фосфоросодержащих стоков показана на рисунке 1.

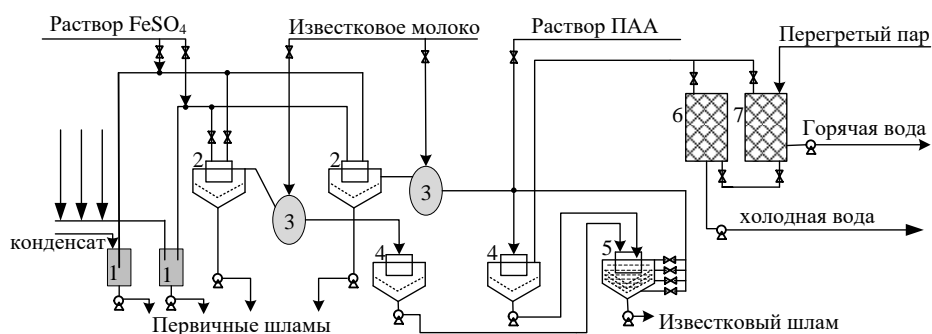


Рисунок 1. Принципиальная схема системы очистки фосфоросодержащих стоков.

1 – усреднители, 2 – первичные отстойники, 3 – нейтрализаторы, 4 – вторичные отстойники, 5 – уплотнитель известкового шлама, 6 – бак накопитель холодной очищенной воды, 7 – бак накопитель горячей очищенной воды

Стоки от конденсации фосфора, склада и промывки трубопроводов, со станции железнодорожных цистерн и установки сжигания фосфорных шламов должны поступать после ловушек фосфора. С целью сокращения потерь фосфора и сокращения расстояний откачки фосфора из ловушек рекомендуется устанавливать их рядом с возможными источниками выбросов фосфора со стоками и обслуживать и своевременно опорожнять ловушки персоналом, работающим на этих участках.

Так как отстойники и нейтрализаторы работают в оптимальном режиме только при равномерной нагрузке и при сравнительно постоянном составе, то стоки поступают в усреднители 1. За короткое время наибольший приток стоков (условно разовый) может быть при промывке трубопроводов и вытеснении защитного слоя воды при прокачке фосфора. Исходя из этого, а также из суточного и среднесуточного расхода стоков воды, объём усреднителей от верха до забора стоков, располагаемого в 50-70 см от дна, целесообразно принять не менее 130 м^3 . Хотя забор стоков идёт снизу, однако опыт использования показал, что на дне усреднителей накапливается шлам вплоть до закупоривания заборного отверстия насоса. Поэтому дно усреднителя целесообразно изготовить конусное с устройством для периодического разогрева и откачки шлама.

Из усреднителей стоки погружными насосами непрерывно с равномерной нагрузкой подаются в центральные стаканы первичных отстойников 2. Отстойники и другое оборудование следует разместить на такой высоте, чтобы в дальнейшем обеспечить прохождение стоков самотёком до вторичных отстойников. При скорости осаждения шлама 0.2 м/час и при средней часовой нагрузке $16.4\text{ м}^3/\text{час}$, а максимальной – $23.4\text{ м}^3/\text{час}$, необходимая поверхность осветления составляет 107 м^2 и диаметр отстойника должен быть не менее 12 м. Днище должно быть коническим с углом наклона не менее 30° , со скребковым механизмом, обогреваемое глухим паром, с выгрузным устройством для шлама.

Дозировка железного купороса с целью его перемешивания со стоками производится в трубопровод за 6-7 м до его впадения в стакан отстойника.

Осветлённая вода из первичных отстойников самотёком поступает в нейтрализаторы 3. Процесс нейтрализации длится не менее 40 минут. Нейтрализованная суспензия самотёком направляется в центральные стаканы вторичных отстойников 4. Не ближе чем за 6-7 м от стакана в трубопровод (или жлоб) в суспензии дозируется раствор полиакриламида. Размеры и разгрузочное устройство для шлама во вторичном отстойнике такие же как и в первичном, за исключением отсутствия подогрева конического днища.

Очищенная вода направляется в накопители 6, 7. Или в какой-либо один из них, если второй заполнен полностью, и затем направляется на повторное использование. Объём накопителей, исходя из суточного запаса, рекомендуется принять по 200 м^3 каждый. Один из них, на схеме позиция 7, оборудуется подводом перегретого пара для подогрева воды.

Опыт работы показал, что при работе на агломерате в процессе конденсации могут образовываться фосфоросодержащие стоки, имеющие нейтральную или даже щелочную реакцию. Это обстоятельство, а также необходимость иметь резервное оборудование на время

отключения отстойников, для ремонта или расшламления, рекомендуется установить 3 технологические нитки. При образовании в системе конденсации фосфора нейтральных или щелочных стоков они выделяются из общего потока и направляются по отдельной нитке, откуда после осветления сбрасываются в накопитель холодной воды 6, которая используется для гашения шлака, где применение щелочной воды безопасно.

Для работы, в режиме уплотнения шлама, рекомендуется, по всей цилиндрической части уплотнителя 5 через 25 – 30 см врезать трубы с задвижками (см. Рисунок 1), по которым перед закачками и откачками шлама выпускать последовательно, начиная с верхней, невзмученную прозрачную воду, непосредственно в накопители. Наблюдение ведётся визуально, для чего каждую трубу снабдить пробоотборником, так как стеклянные окна со временем будут мутнеть.

На станции нейтрализации отстойники и все другие ёмкости с фосфоросодержащими стоками закрываются крышками. Отходящие газы подаются вентилятором на очистку в скруббер, орошаемый известковым молоком. Учитывая опыт функционирования станции нейтрализации и отсутствие замечаний по этой позиции, проектирование рекомендуется вести с учётом количества газов пропорциональному количеству единиц укрытого оборудования. Для орошения скруббера необходимо применять известковое молоко с общего сборника.

Количество твёрдых отходов и их состав: шламы из первичных отстойников – $6\text{ м}^3/\text{сутки}$, удельный вес 1.1, твёрдое/жидкость = 1/10, общее содержание фосфора 3% или $198\text{ кг}/\text{сутки}$. Содержание твёрдых минеральных веществ $402\text{ кг}/\text{сутки}$, их состав: переменный – силикаты, алюмосиликаты, фториды и фосфаты кальция, сажа и её соединения, соединения железа. Шламы из вторичных отстойников – $25\text{ м}^3/\text{сутки}$, удельный вес 1.02, твёрдое/жидкость = 1/10 после уплотнения, общее содержание фосфора – 1.15% или $38\text{ кг}/\text{сутки}$. Содержание твёрдых минеральных веществ $193\text{ кг}/\text{сутки}$, их состав переменный - фосфаты сульфаты, фториды кальция, гидроокислы магния, железа, кремния. Шламы из усреднителей – периодически 1 – 2 раза в месяц $10 - 15\text{ м}^3$, учтены в шламах из первичных отстойников. Недопал извести – до $1\text{ т}/\text{сутки}$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФ в рамках научного проекта № 22-11-00335.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. В.П. Мешалкин, В.А. Орехов, М.И. Дли, В.И. Бобков, Т.Б. Чистякова. Методика расчёта предельных и оптимальных режимов химико-энерготехнологического процесса прокалики кускового и окомкованного рудного фосфатного сырья на колосниковой решётке обжиговой конвейерной машины // Теоретические основы химической технологии. 2023. Т. 57. №4. С. 379-388.
2. Орехов В.А., Бобков В.И. Особенности исследования термической деструкции карбонатов в окомкованных фосфоритах при высокотемпературном обжиге // Тепловые процессы в технике. 2022. Т.14. № 12. С. 555-562.
3. Бобков В.И., Орехов В.А. Особенности методики определения теплофизических свойств фосфоритового агломерата // Современные наукоёмкие технологии. 2022. № 10-1. С. 59-63.
4. Borisov V., Bulygina O., Vereikina E. The use of coevolutionary algorithms for optimizing the operating regimes of the roasting conveyor machine. // Journal of Applied Informatics. 2023. vol.18, no.3, pp.52-60. <https://doi.org/10.37791/2687-0649-2023-18-3-52-60>
5. Zhu, X., Ji, Y. A digital twin-driven method for online quality control in process industry // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2022. 119(5-6), pp. 3045-3064.
6. Дли М.И., Пучков А.Ю., Прокимнов Н.Н., Окунев Б.В. Нечеткологическая модель многостадийной химико-энерготехнологической системы переработки мелкодисперсного рудного сырья // Прикладная информатика. 2023. Т.18. №3. С. 92–104. <https://doi.org/10.37791/2687-0649-2023-18-3-92-104>.

7. Пучков А.Ю., Прокимнов Н.Н., Рысина Е.И., Шутова Д.Ю. Нейрорегулятор комплексной технологической системы переработки рудных отходов // Прикладная информатика. 2023. Т. 18. № 5. С. 91–105. <https://doi.org/10.37791/2687-0649-2023-18-5-91-105>

8. Li, J., An, H.-F., Liu, W.-X., Yang, A.-M., Chu, M.-S. Effect of basicity on metallurgical properties of magnesium fluxed pellets // Journal of Iron and Steel Research International. 2020. 27(3). pp. 239-247.

9. Пучков А.Ю., Дли М.И., Прокимнов Н.Н., Шутова Д.Ю. Многоуровневые алгоритмы оценки и принятия решений по оптимальному управлению комплексной системой переработки мелкодисперсного рудного сырья // Прикладная информатика. 2022. Т. 17. № 6. С. 102–121. <https://doi.org/10.37791/2687-0649-2022-17-6-102-121>

10. Wang, S., Guo, Y., Zheng, F., Chen, F., Yang, L. Improvement of roasting and metallurgical properties of fluorine-bearing iron concentrate pellets // Powder Technology. 2020. 376, pp. 126-135.

11. Nayak, D., Ray, N., Dash, N., (...), Pati, S., De, P.S. Induration aspects of low-grade ilmenite pellets: Optimization of oxidation parameters and characterization for direct reduction application // Powder Technology. 2021. 380. pp. 408-420.

12. Kossoy A. Effect of thermal inertia-induced distortions of DSC data on the correctness of the kinetics evaluated // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2021. Т. 143. № 1. С. 599-608.

13. Курилин С. П., Соколов А. М., Прокимнов Н. Н. Компьютерная программа для моделирования показателей технического состояния электромеханических систем // Прикладная информатика. 2022. Т. 17. № 2. С. 105–119.

14. Tian, H., Pan, J., Zhu, D., Wang, D., Xue, Y. Utilization of Ground Sinter Feed for Oxidized Pellet Production and Its Effect on Pellet Consolidation and Metallurgical Properties // Minerals, Metals and Materials Series. 11th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. 2020. pp. 857-866

15. Дли М.И., Черновалова М.В., Соколов А.М., Моргунова Э.В. Нечеткая динамическая онтологическая модель для поддержки принятия решений по управлению энергоемкими системами на основе прецедентов // Прикладная информатика. 2023. Т. 18. № 5. С. 59–76. <https://doi.org/10.37791/2687-0649-2023-18-5-59-76>

16. Пучков А. Ю., Лобанева Е. И., Култыгин О. П. Алгоритм прогнозирования параметров системы переработки отходов апатит-нефелиновых руд // Прикладная информатика. 2022. Т. 17. № 1. С. 55–68.

17. Бобков В.И., Дли М.И. Цифровизированный инжиниринг энергоресурсоэффективной экологически безопасной химико-энерготехнологической системы производства фосфора // Математические методы в технологиях и технике. 2021. № 8. С. 111-114.

ANALYSE THE TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF THE WASTEWATER TREATMENT SYSTEM FOR PHOSPHATE PRODUCTION

Nezamaev S.V., Bykov A.A., Bobkov V.I.

The substantive formulation of the problem of analysing a complex hierarchical system of wastewater treatment in phosphorus production is proposed, taking into account the deposition of elementary phosphorus sludge and mechanical impurities. Decision-making methods for treatment of wastewater contaminated with phosphorus and other toxic impurities to sanitary standards are developed, taking into account the reagents introduced, as well as the increased salinity of water, which without repeated dilution cannot be discharged into the water body or reused in production. Hardware engineering of a complex wastewater treatment system for phosphate production is presented. It is found that for mechanical treatment of wastewater from elemental phosphorus and suspended solids and to improve sedimentation of particles are used as a coagulant iron sulfate, the action of which by mechanism is similar to the widely used for water treatment sulfuric acid aluminium.

Keywords: water treatment, phosphorus production, sedimentation, coagulant, hardware engineering, reagent.

Сведения об авторах:

Незамаев Сергей Владимирович

Соискатель,

Российский химико–технологический университет им. Д.И. Менделеева,

Москва, Россия

E-mail: sergmeson@gmail.com

Быков Александр Александрович

Кандидат педагогических наук, доцент,

Филиал ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ»

в г. Смоленске, Россия

E-mail: alex1by@mail.ru

Бобков Владимир Иванович

Доктор технических наук, доцент,

Филиал ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ»

в г. Смоленске, Россия

E-mail: vovabobkoff@mail.ru

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

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 редакции: 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», ОГРН 1226100004679),

Адрес типографии: 344114, РОСТОВСКАЯ ОБЛАСТЬ, Г.О. ГОРОД РОСТОВ-НА-ДОНУ,
Г. РОСТОВ-НА-ДОНУ, УЛ БОРЯНА, Д. 20, 24

Подписано в печать 15.03.2024. Выход в свет 20.03. 2024г.

Тираж 250 экз. Заказ № 14-11/ РС–24. Цена свободная

