

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»

ХИМИЯ. ЭКОЛОГИЯ. УРБАНИСТИКА

*Материалы
международной научно-практической конференции*

г. Пермь, 26–28 марта 2025 г.

В четырех томах

Том 2

Пермь
2025

УДК 504.06+711+54.057+504.054+504.064.2:54
Х46

Х46 Химия. Экология. Урбанистика : матер. междунар. науч.-
практ. конф., г. Пермь, 26–28 марта 2025 г. : в 4 т. / ФГАОУ
ВО «Пермский национальный исследовательский политехни-
ческий университет». – Пермь, 2025.

ISBN 978-5-398-03299-4

Т. 2. – 115 с. – 978-5-398-03300-7

Приведены результаты исследований в области экологии, химиче-
ской технологии и биотехнологии, строительства дорог и транспортных со-
оружений, машиностроения и материаловедения, направленных на разра-
ботку энерго- и ресурсосберегающих технологий.

Главный редактор

В.Н. Коротаев, д-р техн. наук, профессор

Ответственные редакторы

А.Е. Жуланова, канд. техн. наук, доцент

А.В. Портнова, канд. хим. наук, доцент

Д.В. Перишин, старший преподаватель

Е.В. Баньковская, канд. фарм. наук, доцент

Н.И. Кузнецов, канд. техн. наук, доцент

С.И. Сташков, канд. техн. наук, доцент

Е.М. Федосеева, канд. техн. наук, доцент

Е.О. Гладких, ассистент

Редакционная коллегия

А.О. Добрынин, канд. техн. наук, доцент

Н.В. Лобов, д-р техн. наук, профессор

Е.Р. Мошев, д-р техн. наук, доцент

М.В. Песин, д-р техн. наук, профессор

В.З. Пойлов, д-р техн. наук, профессор

Л.В. Рудакова, д-р техн. наук, профессор

Н.Б. Ходяшев, д-р техн. наук, профессор

Ю.Д. Щицын, д-р техн. наук, профессор

УДК 504.06+711+54.057+504.054+504.064.2:54

ISBN 978-5-398-03300-7 (Т. 2)

ISBN 978-5-398-03299-4 (общ.)

© ПНИПУ, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 3. Перспективные химические технологии

<i>М.Ф. Бычков, А.Г. Липин</i> Получение порошка полиэтилена	6
<i>К.С. Валиева, И.М. Насирова, И.Э. Гараева, М.К. Назарова, М.М. Мурадов</i> Хлоргидринирование 2,3-дихлорпропена-1	11
<i>Е.П. Гаврилова, О.В. Манаенков, О.В. Кислица</i> Синтез левулиновой кислоты из углеводных субстратов с использованием твердых кислотных катализаторов на основе сверхсшитого полистирола.....	21
<i>О.А. Гребёнкина, Л.Р. Александрова, А.Г. Старостин</i> Исследование способа грануляции минеральных удобрений с биоуглем с различными связующими.....	25
<i>Ю.М. Исмаилова, А.Г. Старостин</i> Влияние условий синтеза на свойства струвита	29
<i>И.Д. Ишмуратова, М.М. Сажина, А.Г. Старостин, Н.Ф. Данилов, А.А. Осипова, В.М. Мурашова</i> Исследование процесса очистки пасты пентаоксида ванадия сульфатом магния	32
<i>Е.А. Ложкин, В.М. Юрк</i> Гидролиз и гликолиз полиэтилентерефталата: перспективные методы переработки пластиковых отходов.....	36
<i>О.А. Пинегина, И.Г. Мокрушин, Е.А. Курунова</i> Синтез электропроводящих фторфосфатов щелочных металлов и разработка электролитов на их основе	41
<i>В.М. Мурашова, М.М. Сажина, О.А. Федотова, А.А. Осипова</i> Исследование процесса выщелачивания соединений ванадия из отработанных катализаторов.....	46

<i>И.С. Никитина, К.В. Некрасов, М.В. Черепанова</i> Получение органоминерального удобрения на основе отходов птицефабрик	51
<i>А.В. Овчарук, М.Н. Горбунова</i> Наноккомпозиты серебра на основе сополимеров 2,2-диаллил- 1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с акриловыми мономерами	56
<i>А.А. Осипова, М.М. Сажина, Д.В. Саулин, В.М. Мурашова</i> Исследование процесса выделения соединений ванадия из отработанного ванадиевого катализатора	61
<i>Н.П. Сивцева-Гладкина, А.М. Спиридонов</i> Исследование влияния модифицированного диоксида кремния на трибологические свойства ПТФЭ	66
<i>Р.Х. Хузиахметов, Ю.В. Кузнецова, Я.В. Ившин</i> Переработка KCl на бесхлоридные калийные удобрения с регулируемой скоростью растворения	71
<i>Е.К. Швецов, В.М. Мизев, Т.А. Роздяловская</i> Оптимизация методики определения термостабильных солей в растворах алканоламинов	76
Секция 4. Актуальные вопросы получения фармсубстанций и биологически активных веществ	
<i>М.С. Денисов</i> Рациональный подход к очистке полусинтетических биологически активных тритерпеноидов	81
<i>И.А. Елхов, И.А. Толмачева, В.В. Гришко</i> Перегруппировка тритерпеновых 1 α -гидрокси-2 α ,3 α -эпоксидов, катализируемая кислотами Льюиса	86
<i>А.П. Зайцева, Л.В. Волкова, Р.Г. Волков</i> Опыт культивирования перевиваемой клеточной линии SPEV в условиях учебной лаборатории ПНИПУ	89

<i>П.А. Мокин, А.В. Кулаков, А.И. Краснова, И.А. Бахтин</i> Модернизация получения биологически активных веществ фенольной природы из растительного сырья.....	93
<i>О.В. Назарец, А.В. Романова, В.Л. Гейн, О.В. Бобровская</i> Получение спироциклических соединений на основе енаминоэфиров ароилпировиноградных кислот, содержащих остаток 2-аминобензамида	98
<i>А.А. Сухановская, К.Э. Мухаметшина, Е.П. Козлова, Н.Ю. Лисовенко, С.Ю. Баландина</i> Синтез медных солей 1-замещенных-4,4,4-трифторбутан-1,3- дионов и их противомикробная активность.....	102
<i>Р.Г. Хайбуллин, Л.В. Волкова, Р.Г. Волков</i> Изучение биологической активности настоя на основе микробно-ферментированной субстанции листьев <i>Arctium Lappa</i> L.....	106
<i>Д.В. Чалков, О.В. Бобровская, В.Л. Гейн</i> Взаимодействие 4-(2-арил-3-ароил-4-гидрокси-5-оксо- 2,5-дигидро-1 <i>h</i> -пиррол-1-ил)бензойных кислот с гидразин гидратом.....	111

Секция 3. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 678

М.Ф. Бычков, А.Г. Липин

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ПОЛИЭТИЛЕНА

Рассмотрена функциональная схема получения полимерного порошка путем диспергирования раствора полимера с последующим удалением растворителя. Приведены результаты математического моделирования процесса отгонки органического растворителя из капель раствора полимера в токе водяного пара.

Ключевые слова: полиэтилен, отходы, порошок, моделирование, переработка.

M.F. Bychkov, A.G. Lipin

PRODUCTION OF POLYETHYLENE POWDER

A functional scheme for obtaining a polymer powder by dispersing a polymer solution followed by solvent removal is considered. The results of mathematical modeling of the process of distillation of an organic solvent from droplets of a polymer solution in a stream of water vapor are presented.

Keywords: polyethylene, waste, powder, modeling, recycling.

Переработка отходов полиэтилена в порошок является одним из способов рециклинга полимера. Области применения полимерных порошков довольно разнообразны. Полимерные порошки используются в качестве сорбентов нефти и нефтепродуктов, в качестве наполнителя фильтрующих насадок для очистки промышленных стоков, применяются в производстве защитных покрытий, в качестве наполнителей, входящих в состав различных композиционных материалов, в аддитивных технологиях изготовления деталей. Полимерные порошки находят широкое применение в косметологии. Полиэтиленовый порошок входит в состав пилингов – продуктов, способных отшелушивать клетки эпидермиса [1, 2].

В настоящее время применяются четыре основных способа получения полимерных порошков: суспензионная полимеризация, переосаждение из растворов, криогенное измельчение, дробление при нормальной температуре с использованием комбинированного ударного, сдвигового воздействия, резания и истирания [3, 4]. В данной работе рассматривается получение полимерного порошка путем диспергирования раствора полимера с последующим удалением растворителя. Функциональная схема химико-технологической системы производства полимерного порошка приведена на рис. 1.



Рис. 1. Функциональная схема ХТС

Измельченные отходы полимера растворяются в органическом растворителе. Раствор полимера диспергируется на капли, и проводится отгонка органического растворителя в токе водяного пара. В результате получается влажный полимерный порошок. Сушка порошка осуществляется нагретым воздухом. Затем проводится рассев продукта на фракции.

На стадии отгонки образуется смесь паров воды и органического растворителя. Паровая смесь конденсируется в теплообменнике при охлаждении водой. Полученная эмульсия разделяется в декантаторе на водную и органическую фазы. Отделенный органический растворитель направляется на стадию приготовления раствора полимера. Таким образом, осуществляется рецикл используемого органического растворителя.

Для определения рациональных режимных параметров и основных габаритных размеров установки для осуществления диспер-

гирования раствора полимера на капли и отгонки органического растворителя в токе водяного пара разработаны математическая модель данного процесса и программа для реализации алгоритма решения системы уравнений математической модели. Математическая модель включает уравнения гидродинамики двухфазной струи, истекающей из форсунки, уравнение движения капли, уравнения тепло и массообмена, дополняющие соотношения для расчета коэффициентов модели.

Выполнен вычислительный эксперимент. Расчеты проведены для аппарата лабораторного масштаба. На рис. 2 приведены зависимости скоростей пара и частицы на оси струи, температур парового потока и частицы от координаты по длине струи. На начальном участке струи происходит быстрый разгон частицы (капли) до скорости 12 м/с и ее прогрев до 63 °С. Скорость пара на оси струи снижается с 79 до 37 м/с, температура парового потока изменяется незначительно. Далее на расстоянии 0,3 м от форсунки скорость парового потока снижается до 3,2 м/с, а температура уменьшается до 94 °С. Скорость частицы снижается до 10,5 м/с, а температура возрастает до 82 °С.

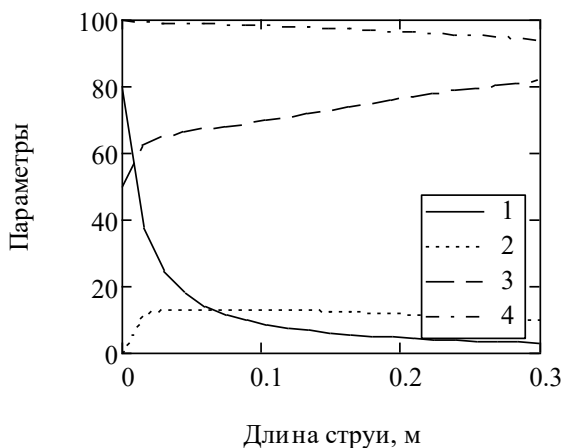


Рис. 2. Изменение скорости пара 1, скорости капли 2, температуры капли 3, температуры парового потока 4 по длине струи

Вследствие испарения растворителя меняется фазовое состояние частицы. Из форсунки вылетают капли раствора полимера. Далее по мере снижения концентрации растворителя капли превращаются в гелеобразные, а затем и твердые полимерные частицы. На рис. 3 приведены графики изменения концентраций полимера, растворителя и воды при движении частицы в паровом потоке. При выбранных технологических параметрах на расстоянии 0,3 м от форсунки концентрация растворителя в частицах равна нулю. Они представляют собой твердые полимерные частицы, насыщенные влагой.

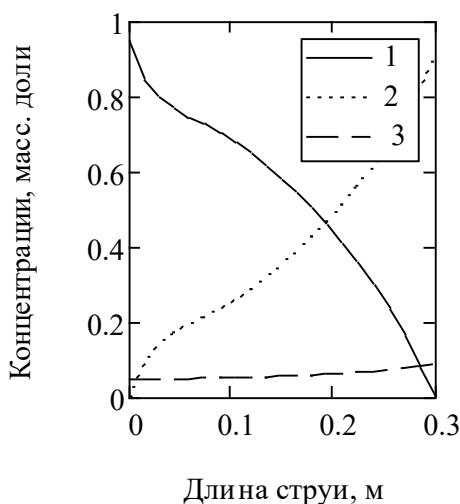


Рис. 3. Изменение концентрации растворителя 1, воды 2 и полимера 3 в частице

Разработанная математическая модель позволяет исследовать влияние на протекание процесса получения полимерного порошка таких регулируемых параметров, как расход раствора и водяного пара, концентрация и температура исходного раствора полимера, давление в аппарате, а также диаметра газового канала форсунки, диаметра капель. Проведенный анализ показал, что модель правильно отражает основные закономерности и особенности процесса и может быть использована на этапе предпроектных расчетов.

Список литературы

1. Дерновая Е.С., Филатов С.Н., Папилов Р.В. Редиспергируемые полимерные порошки на основе винилацетата // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – № 3. – С. 139–151.
2. Сони́на Е.Г. Эластичные редиспергируемые полимерные порошки // Технологии бетонов. – 2022. – № 4 (183). – С. 64–65.
3. Липин А.Г., Липин А.А. Энерго- и ресурсосберегающие процессы с участием полимерной фазы // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66, № 7. – С. 203–213.
4. Синтез и свойства полиэфиркетона для применения в аддитивных технологиях / С.Ю. Хаширова, А.А. Жанситов, К.Т. Шахмурзова [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – Т. 72, № 2. – С. 546–552.

Об авторах

Бычков Максим Федорович – аспирант кафедры процессов и аппаратов химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, e-mail: mr.maxisim@mail.ru

Липин Александр Геннадьевич – д-р техн. наук, профессор кафедры процессов и аппаратов химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, e-mail: lipin@isuct.ru

**К.С. Валиева, И.М. Насирова, И.Э. Гараева,
М.К. Назарова, М.М. Мурадов**

ХЛОРГИДРИНИРОВАНИЕ 2,3-ДИХЛОРПРОПЕНА-1

Исследована реакция хлоргидринирования хлоролефинов аллильного типа, в том числе 2,3-дихлорпропена-1 в условиях электролиза соляной кислоты в бездиафрагменном электролизере. Установлено, что в присутствии 2,3-дихлорпропена-1 в основном получается 1,3-дихлорацетон. В результате хлорирования 2,3-дихлорпропена-1 определено, что оптимальному режиму процесса соответствуют концентрации HCl 4 %, плотность тока на аноде 60 А/дм², температуре электролиза 25–30 °С. При этом выход основного продукта по току составляет 76 %.

Ключевые слова: хлоргидрин, хлоролефин, дихлорпропан, электролиз, дихлорацетон, электролизер, соляная кислота.

K.S. Valieva, I.M. Nasirova, I.E. Garaeva, M.K. Nazarova, M.M. Muradov

CHLORHYDRINIROVANIE 2,3-DICHLORPROPENE-1

The investigated reaction of chlorohydrogenation of chloroolefins of the allyl type, including 2,3-dichloropropene-1 in the conditions of electrolysis of hydrochloric acid in a diaphragmless electrolyzer. It is established that 1,3-dichloroacetone is mainly obtained in the presence of 2,3-dichloropropene-1. As a result of the chlorination of 2,3-dichloropropene-1, it was determined that the optimal mode of the process corresponds to: concentration of HCl 4 %, current density at the anode 60 A/dm², temperature of electrolysis 25–30 °C. At the same time, the output of the main product according to the current is 76 %.

Keywords: chlorohydrin, chloroolefin, dichloropropane, electrolysis, dichloroacetone, electrolyzer, hydrochloric acid.

Реакция хлоргидринирования хлоролефинов аллильного типа, в том числе 2,3-дихлорпропена-1, исследована в условиях электролиза соляной кислоты в бездиафрагменной электролизной установке в электролитической системе. Установлено, что в присутствии 2,3-дихлорпропена-1 в основном образуется 1,3-дихлорацетон. В результате хлорирования 2,3-дихлорпропена-1

установлено, что оптимальным режимом процесса является следующий: концентрация соляной кислоты 4 %, анодная плотность тока 60 А/дм², температура электролита 25–30 °С. В настоящее время выход основного продукта составляет 76 % от текущего.

Эпоксидные соединения в основном используются в качестве сырья для производства эпоксидных смол, лаков, клеев, поверхностно-активных веществ, эмульгаторов и т.д. Это бесценный материал при покупке. Эпихлоргидрин занимает особое место среди эпоксидных соединений.

Производство эпихлоргидрина основано на методе хлорирования, при котором 1,2,3-трихлорпропан также получается в качестве побочного продукта на начальном этапе процесса – производстве дихлоргидринглицерина [1, 2]. Из-за особенностей технологического процесса – данный продукт не подлежит вторичной переработке. Поэтому с экологической точки зрения его использование в любом направлении считается актуальным, а любые научные исследования, проводимые в этой области, достойны похвалы.

Учитывая вышеизложенное, 2,3-дихлорпропен-1, продукт дегидрохлорирования 1,2,3-трихлорпропана, был электрохимически хлорирован в растворе соляной кислоты [2, 3]. Поскольку данный процесс осуществляется впервые, для выяснения данной проблемы на основе имеющихся в литературе данных рассмотрены химические реакции хлоргидринирования хлорированных соединений аллильного типа.

Следует отметить, что в литературе имеются сведения о кинетике и механизме реакций сочетания хлорированных соединений аллильного типа с хлорноватистой кислотой.

Реакция сочетания хлорноватистой кислоты с аллилхлоридом изучена более подробно. Изучение реакции с помощью кинетического анализа показывает, что количество 2,3-дихлорпропанола-1 в полученных хлоргидринах составляет 70 % [3]. Этот результат отличается от результата, полученного в реакции сочетания хлорноватистой кислоты с пропиленом, где в качестве основного продукта получается 90 % 1-хлорпропанола-2 [4].

В то же время известно, что группа ОН при соединении с аллилхлоридом соединяется со 2-м и 3-м атомами углерода, образуя изомерные смеси хлоргидринов в соотношении 70:30 [5].

Для изучения влияния боковых групп на миграцию при присоединении хлорноватистой кислоты к двойной связи была изучена реакция хлоргидрирования аллилхлорида, 3,3-дихлорпропена-1 и 3,3,3-трихлорпропена-1 [1]. Установлено, что в результате присоединения хлорноватистой кислоты к этим олефинам получены следующие соединения: 2,3,3-трихлорпропанол-1 (98 %) и 1,3,3-трихлорпропанол-2 в результате присоединения в 3,3-дихлорпропен; добавление 3,3,3-трихлорпропена-1 дает 2,3,3,3-тетрахлорпропано-1. Так, аллильная изомеризация практически наблюдается при реакции хлорноватистой кислоты с 3,3-дихлорпропеном-1 и 3,3,3-трихлорпропеном-1. Однако при сочетании с аллилхлоридом изомеризация составляет 30 %. Это также объясняется индуктивным эффектом атомов хлора в боковой цепи.

В то же время был изучен механизм реакции сочетания хлорноватистой кислоты с 3-хлор-2-метилпропеном [2]. В этом случае была затронута 2-метильная группа, что привело к образованию симметричного 1,3-дихлор-2-метилпропанола-2. Кроме того, было получено 6 % 2,3-дихлор-2-метилпропанола-1. Следует отметить, что на долю этого изомера приходится 70 % аллилхлорида. Таким образом, 2-метильная группа существенно направляет реакцию.

Результаты, полученные в этих реакциях, были также подтверждены экспериментально на примере 2,3-дихлорпропена-1. Генри [3] впервые показал, что хлорирование 2,3-дихлорпропена-1 (в водной среде) дает симметричный дихлорацетон с выходом 50 %. В этой реакции наблюдается потеря хлора. Баллингера [4] определил, что эта реакция изучена более подробно, и что в дополнение к симметричному дихлорацетону были получены также 2,2,3-трихлорпропанол-1 и продукты замещения: СНС- и транс-1,2,3-трихлорпропены в этой реакции.

При использовании в качестве катализаторов хлорноватистой кислоты и хлората серебра в процессе сочетания хлорноватистой кислоты с 2,3-дихлорпропеном наблюдается образование 1,2,3-трихлорпропена [6]. Для подтверждения механизма образования этого соединения наряду с симметричным дихлорацетоном они использовали соединение с атомом хлора, обозначенным ^{36}Cl , у третьего атома углерода при присоединении хлорноватистой кислоты к 2,3-дихлорпропену.

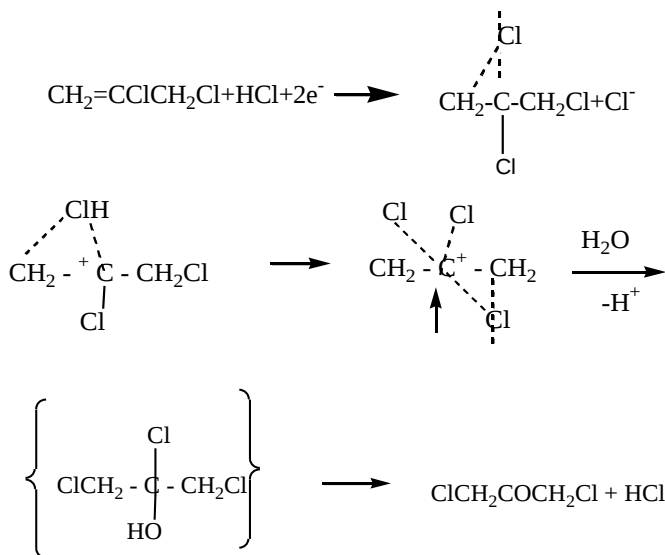
Исследование показало, что в ходе реакции образуется 3,7 % цис- и 4,3 % трансизомеров 1,2,3-трихлорпропена.

Изучено электролитическое хлорирование 2,3-дихлорпропена-1. В электролизную ванну помещают 250 мл растворов соляной кислоты различной концентрации. Как только раствор доводится до требуемой температуры, в систему подается ток. Сила постоянного тока измеряется амперметром и регулируется реостатом. Напряжение, генерируемое в электролизной ванне, контролируется с помощью вольтметра.

Перспективным считается производство хлорсодержащих органических соединений с использованием соляной кислоты электрохимическими методами. Среди этих соединений 1,3-дихлорацетон обычно синтезируют химическими методами. Его производство не может быть основано на химической реакции хлорирования ацетона, поскольку эта реакция неселективна и приводит к образованию хлорированных соединений. Однако в настоящее время 1,3,3-трихлорацетон получают путем хлорирования ацетона и используют в витаминной промышленности. Выход трихлорацетона по этой реакции не превышает 25–30 %, поэтому перспективными считаются электрохимический метод получения 1,3-дихлорацетона из промышленных отходов и синтез трихлорацетона путем рехимического хлорирования.

С учетом этого впервые разработан электрохимический метод получения 1,3-дихлорацетона. Для этого в качестве электродных материалов были исследованы графитовый анод и графитовый катод. Установлено, что при введении в анодную зону

2,3-дихлорпропен-1-соляной кислоты в условиях бездиафрагменного электролиза в результате электрофильного действия, выделяющегося на аноде молекулярного хлора на двойную связь, образуется промежуточный комплекс.



Как видно из схемы, промежуточный «хлорониевый комплекс» в дальнейшем переходит в более энергетически устойчивое состояние, а поскольку атом углерода, находящийся в центре, более электроположителен, то на него действует хелатирующая молекула воды, в результате чего высвобождается протон и образуется соединение, содержащее хлоргидрин, которое также электростатически нестабильно, легко теряет HCl. Несомненно, представленный выше принципиальный механизм требует отдельного кинетического исследования.

С учетом этого изучено влияние концентрации анионов хлора, плотности тока на аноде и температуры электролита при электролизе соляной кислоты на графитовом аноде с целью определения высокого выхода 1,3-дихлорацетона в реакции

электрохимического хлоргидринирования. реакция
2,3-дихлорпропена.

При изучении влияния плотности тока на аноде на увеличение интенсивности процесса электросинтеза концентрацию соляной кислоты поддерживали постоянной на уровне 5 или 10 %, а температуру электролита – на уровне 35 °С. Выход 1,3-дихлорацетона изучался как в 5 % HCl (рис. 1), так и в 10 % (рис. 2) в диапазоне плотностей анодного тока 10–60 А/дм². Полученные результаты показывают, что хотя выход составляет 45–50 % при относительно низких значениях плотности тока (10–20 А/дм²), выход основного продукта существенно снижается с ростом плотности тока и достигает 25–30 % при значениях 50–60 А/дм², наблюдается снижение. Примерно такая же картина наблюдается и в 10%-ой соляной кислоте. Однако в 10%-ой соляной кислоте выход 1,3-дихлорацетона по току составляет 55–50 % при 10–20 А/дм².

Тот факт, что выход по току в графитовом аноде настолько низок и что он еще больше уменьшается при более высоких значениях плотности тока, несомненно, объясняется поглощением побочных продуктов, в том числе кислорода, на аноде за счет использования оставшейся части тока. Это вызывает как химическое, так и механическое разрушение графитового анода. Химическое разложение подтверждается наличием углекислого газа в газах, выделяющихся в результате реакции.

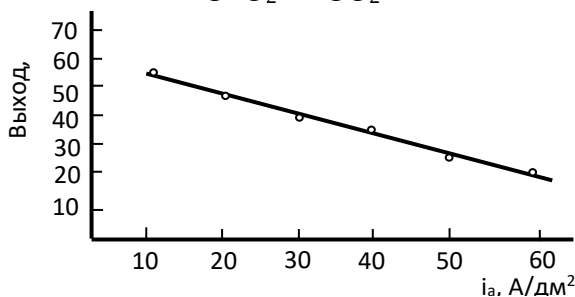
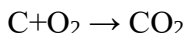


Рис. 1. Зависимость выхода 1,3-дихлорацетона от плотности тока на графитовом аноде HCl = 5 %, T = 35 °С

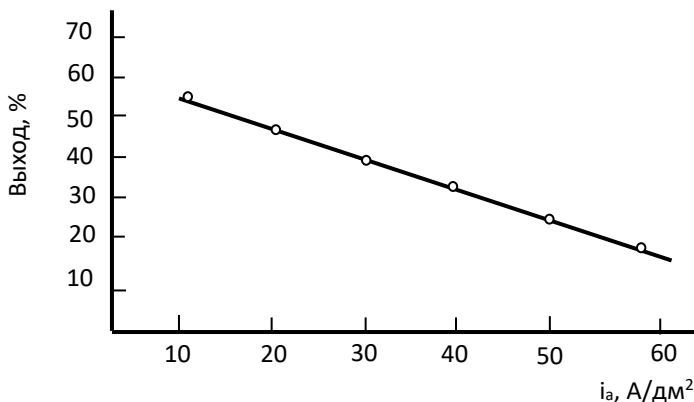


Рис. 2. Зависимость выхода 1,3-дихлорацетона от плотности тока на графитовом аноде $\text{CHCl} = 10\%$, $T = 35^\circ\text{C}$

Как было установлено, концентрация соляной кислоты, одного из факторов, влияющих на ход реакции, изучалась при плотности тока 10 A/дм^2 и температуре 35°C . Полученные результаты показаны на рис. 3.

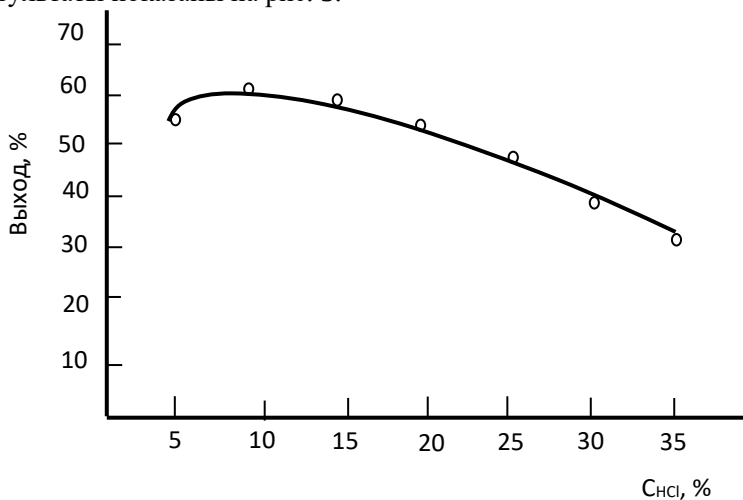


Рис. 3. Изменение выхода соляной кислоты на графитовом аноде 1,3-дихлорацетона в зависимости от ее концентрации $i = 10 \text{ A/дм}^2$, $T = 35^\circ\text{C}$

Как видно из рис. 3, концентрация соляной кислоты в растворе существенно влияет на выход 1,3-дихлорацетона по току. Так, в 5–10%-ой соляной кислоте выход значительно выше, точнее, он составляет 55–60 %. Однако по мере увеличения концентрации соляной кислоты выход постепенно снижается и в 30–35%-ой соляной кислоте составляет уже 25–30 %. По нашему мнению, увеличение концентрации анионов хлора улучшает режим электролиза и существенно снижает выход кислорода на аноде, что обеспечивает долговечность графитового анода в этих условиях. Однако снижение выхода 1,3-дихлорацетона в этих условиях обусловлено образованием других хлорированных соединений 2,3-дихлорбутена. Действительно, эксперименты подтверждают, что хотя использование более высоких концентраций соляной кислоты практически выгодно, оно не считается желательным из-за снижения выхода основного раствора.

Одновременно изучалось влияние температуры электролитной системы при плотности тока на аноде 10 А/дм² и концентрации соляной кислоты 10 %.

Установлено, что влияние температуры на ход реакции практически мало меняется в диапазоне 20–60 °С и дает результаты с выходом 50–60 %. Однако дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода 1,3-дихлорацетона до 40 %.

Таким образом, на процесс получения 1,3-дихлорацетона в электрохимической реакции хлоргидринизации 2,3-дихлорпропена существенное влияние оказывают плотность тока графитового анода, концентрация соляной кислоты и температура. Согласно полученным результатам, оптимальным режимом получения 1,3-дихлорацетона является следующий: при плотности анодного тока 10–20 А/дм², концентрации соляной кислоты 5–25 % и температуре 30–50 °С выход основного продукта по току составляет 55–60 %.

Список литературы

1. Benzolun 2-xlorpropanola elektrokimyəvi sistemdə alkülləşməsi / M.M. Muradov, M.M. Hətəmov, F.X. Şahgəldiyev,

М.К. Nəzərova, Ə.Ə. Ağayev // Elmi xəbərlər. Təbiət və texniki elmlər bölməsi. – 2021. – Vol. 21, no. 4. – P. 15–20.

2. Синтез хлоргидринов эфиров бензойной кислоты в электрохимической системе / М.М. Атамов, М.М. Мурадов, Ф.Х. Шахгелдиев, К.С. Велиева, С.Г. Джавадова // Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии: материалы II Междунар. Российско-Азербайджанской науч. конф., посвященной 880-летию Великого Азербайджанского поэта-просветителя Низами Гянджави. – Уфа, 2021. – С. 111–112.

3. Разработка метода утилизации абгазной соляной кислоты и хлористого водорода / М.М. Мурадов, Г.С. Рустамова, К.С. Велиева, М.К. Назарова, М.М. Гатамов, А.А. Агаев // Международный научно-исследовательский журнал. – 2021. – С. 155–157.

4. Электрохимическое хлоргидринирование сопряженных диенов / М.М. Мурадов, М.К. Назарова, Д.А. Ашуров, А.А. Агаев // Актуальные проблемы современной химии: материалы междунар. конф., посвященной 90-летию Института нефтехимических процессов имени академика Ю.Х. Мамедалиева. – Баку, 2019. – С. 249.

5. Хлорирование п-крезола в электрохимической системе / М.М. Мурадов, М.М. Гатамов, Т.Р. Просочкина, А.А. Агаев // Башкирский химический журнал. – 2020. – Т. 27, № 3. – С. 25–27.

6. Инграм И.Ш. Совершенствование промышленного способа получения 3-хлор-2-метилпропена и утилизации побочных продуктов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2009. – 23 с.

Об авторах

Валиева Конул Сейфеддин гызы – зав. лаборатории при Сумгайтском государственном университете, Сумгаитский государственный технический колледж, e-mail: konul.veliyeva1969@gmail.com

Насирова Ирада Маммад гызы – старший преподаватель кафедры химической инженерии и экологии, Сумгаитский государственный университет, e-mail: irada.nasirova@sdu.edu.az

Гараева Ирада Эйваз гызы – канд. хим. наук, доцент кафедры химической инженерии и экологии, Сумгаитский государственный университет, e-mail: irada.qarayeva@sdu.edu.az

Назарова Мушкуназ Кичмирза гызы – канд. хим. наук, доцент кафедры химической инженерии и экологии, Сумгаитский государственный университет, e-mail: mushkunaz.nazarova@sdu.edu.az

Мурадов Махал Маил оглу – канд. техн. наук, доцент кафедры химической инженерии и экологии, Сумгаитский государственный университет, e-mail: Mahal.Muradov@sdu.edu.az

Е.П. Гаврилова, О.В. Манаенков, О.В. Кислица

**СИНТЕЗ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ УГЛЕВОДНЫХ СУБСТРАТОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА**

В работе предложена методика синтеза левулиновой кислоты из фруктозы и инулина с использованием твердых кислотных катализаторов, представляющих собой сульфированный сверхсшитый полистирол марки MN270. Данные твердые кислотные катализаторы были протестированы в реакции получения левулиновой кислоты из моносахарида (фруктозы) и полисахарида (инулина) и охарактеризованы различными методами. Конверсия исходных субстратов составила 100 %, а выход левулиновой кислоты достиг значений 38,5 и 37,4 % при 180 °C за 1 ч из фруктозы и инулина соответственно.

Ключевые слова: сверхсшитый полистирол, левулиновая кислота, фруктоза, инулин.

E.P. Gavrilova, O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa

**SYNTHESIS OF LEVULINIC ACID FROM CARBOHYDRATE
SUBSTRATES USING SOLID ACID CATALYSTS BASED
ON HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE**

The paper proposes a method for the synthesis of levulinic acid from fructose and inulin using solid acid catalysts, which are sulfonated hypercrosslinked polystyrene grade MN270. These solid acid catalysts were tested in the reaction of obtaining levulinic acid from monosaccharide (fructose) and polysaccharide (inulin), and characterized by various methods. The conversion of the initial substrates was 100 %, and the yield of levulinic acid reached values of 38.5 and 37.4 % at 180 °C for one hour from fructose and inulin, respectively.

Keywords: hypercrosslinked polystyrene, levulinic acid, fructose, inulin.

Левулиновая кислота (ЛК) представляет собой одно из наиболее ценных химических соединений, получаемых из биомассы, поскольку включена в список веществ с наибольшей добавочной стоимостью [1]. Наличие двух функциональных групп позволяет легко вступать в реакции полимеризации, окисления, восстановления. Она

служит предшественником множества необходимых для химической промышленности реагентов и находит широкое применение в производстве смазочных материалов, присадок к топливу, растворителей, хиральных реагентов, смол, фармацевтических препаратов, биологически активных веществ, адсорбентов, а также в электронике и аккумуляторах. Обработка углеводов кислотным катализатором – широко используемый метод получения ЛК. Минеральные кислоты являются очень эффективными катализаторами данных процессов, однако из-за загрязнения окружающей среды, сложности отделения продуктов и коррозии оборудования предпочтение отдают гетерогенным катализаторам [2]. Среди них весьма перспективными являются полимерные катализаторы за счет своей контролируемой пористости, возможности модификации и развитой удельной поверхности [3].

В данной работе разработана методика синтеза сульфированных полимеров на основе сверхсшитого полистирола марки MN270. Исходный катализатор, согласно методическим указаниям, смешивают с 1,2-дихлорэтаном и перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем к смеси добавляют концентрированную серную кислоту и нагревают до 80 °С. Смесь выдерживают при данной температуре в течение нескольких часов. Сульфированный полимер отделяют на фильтре, промывают водой и этанолом, высушивают. При варьировании времени сульфирования были получены следующие образцы: SMN270-1Н, SMN270-2Н, SMN270-4Н и SMN270-6Н.

Синтезированные полимеры были подвергнуты физико-химическим исследованиям. Методом низкотемпературной адсорбции было установлено, что синтезированные катализаторы обладают микромезопористой структурой. Термогравиметрический анализ показал, что сульфированные полимеры сохраняют стабильность до температур 200–250 °С. Методом РФЭС было подтверждено наличие сульфогрупп.

Сульфированные полимерные катализаторы были протестированы в реакции конверсии фруктозы (рисунок). Реакция проводилась в течение 3 ч при температуре 180 °С и соотношении катализатора к субстрату 1:1 (табл. 1).

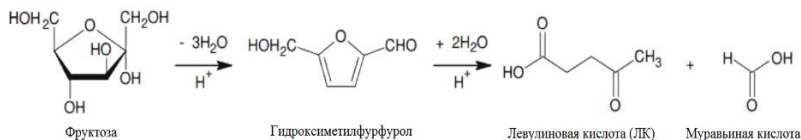


Рис. Получение ЛК из фруктозы

Таблица 1

Конверсия фруктозы в левулиновую кислоту

Образец	Выход ЛК, %
СПС MN270 исходный	4,4
SMN270-1H	38,5
SMN270-2H	34,7
SMN270-4H	33,3
SMN270-6H	34,8

Как видно из табл. 1, наибольший выход был достигнут при использовании катализатора SMN270-1H, поэтому этот катализатор был также использован в реакции получения ЛК из инулина (табл. 2).

Таблица 2

Конверсия инулина в левулиновую кислоту

Образец	Время реакции, ч	Температура, °C	Выход ЛК, %
SMN270-1H	1	180	37,4
SMN270-1H	2	180	37,1
SMN270-1H	3	180	37,5

Конверсия инулина во всех экспериментах составила 100 %. Следует отметить, что время реакции незначительно влияет на выход ЛК, поэтому увеличение времени реакции более 1 ч не является необходимым.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-79-00009).

Список литературы

1. Kohli K., Prajapati R., Sharma B.K. Bio-Based Chemicals from Renewable Biomass for Integrated Biorefineries // *Energies*. – 2019. – Vol. 12. – P. 233–273.
2. Production of Levulinic Acid from Cellulose and Cellulosic Biomass in Different Catalytic Systems / C. Liu, X. Lu, Z. Yu, J. Xiong, H. Bai, R. Zhang // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 10 (9). – P. 1006–1027.
3. Synthesis, adsorption and molecular simulation study of methylamine-modified hypercross-linked resins for efficient removal of citric acid from aqueous solution / X. Peng, P. Yang, K. Dai, Y. Chen, X. Chen, W. Zhuang, H. Ying, J. Wu // *Sci. Rep.* – 2020. – Vol. 10. – P. 9623.

Об авторах

Гаврилова Евгения Павловна – магистрант I курса кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, e-mail: ga.evgenya@yandex.ru

Манаенков Олег Викторович – канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, e-mail: ovman@yandex.ru

Кислица Ольга Витальевна – канд. хим. наук доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, e-mail: kislitza@yandex.ru

О.А. Гребёнкина, Л.Р. Александрова, А.Г. Старостин

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ГРАНУЛЯЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ С БИОУГЛЕМ С РАЗЛИЧНЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ

Объектом исследования является технология получения органоминерального удобрения на основе биоугля с использованием различных микроэлементов и связующих. Были проведены научно-информационный поиск теоретических основ получения органоминеральных удобрений методом гранулирования, определение наиболее подходящего связующего и внесение микроэлементов. Установлены оптимальное соотношение компонентов, тип связующего вещества и метод грануляции. Определены показатели прочности, влагоемкости и вымываемости.

Ключевые слова: биоуголь, микроэлементы, биочар, струвит, сорбент, магниевый аммоний фосфат, софэксил.

O.A. Grebyonkina, L.R. Aleksandrova, A.G. Starostin

STUDY OF THE METHOD OF GRANULATION OF MINERAL FERTILIZERS WITH BIOCHAR USING VARIOUS BINDING AGENTS

The object of the study is the technology for producing organomineral fertilizer based on biochar using various microelements and binding agents. A scientific and informational search was conducted on the theoretical foundations of producing organomineral fertilizers through granulation, determining the most suitable binding agent, and incorporating microelements. The optimal ratio of components, the type of binding agent, and the granulation method were established. Indicators of strength, moisture capacity, and leachability were determined.

Keywords: biochar, microelements, struvite, sorbent, magnesium ammonium phosphate, sofexil.

Органоминеральные удобрения обладают более высокой агрохимической эффективностью по сравнению с азотными удобрениями, эффективность которых не превышает 30–40 %. Наибольший эффект наблюдается на почвах с низким содержанием гумуса, таких как сероземы и песчанистые почвы [1]. В состав этих удобрений входят гуминовые вещества, которые улучшают усвоение растениями основных

элементов питания, а также содержат микроэлементы и стимуляторы роста. Гуматы привлекательны в сельском хозяйстве не только благодаря своей эффективности как органического стимулятора и удобрения для растений, но и благодаря низкой стоимости в сравнении с минеральными удобрениями [2]. Гуминовые вещества улучшают структуру почвы, адсорбируют питательные элементы и влагу, минимизируя их вымывание. В результате можно значительно сократить нормы внесения удобрений, повысить урожайность, улучшить качество продукции и сохранить плодородие почвы.

Использование органоминеральных удобрений также способствует улучшению микроклимата почвы. Гуминовые вещества, входящие в их состав, улучшают аэрацию почвы, что благоприятно сказывается на развитии корневой системы растений. Кроме того, они способствуют сохранению влаги в почве.

На уголь как на сырьевой источник получения органических и органоминеральных удобрений исследователи обратили внимание давно. Уголь сам по себе не содержит питательных веществ для растений. Однако благодаря своей пористой структуре уголь обладает высокой влагоемкостью. Он способен поглощать избыток влаги и растворенные в ней вещества, а затем высвобождать их в условиях засухи. Это свойство угля сохраняется в течение длительного времени, так как он не гниет и может долгое время оставаться в почве без изменений [3]. Также благодаря его структуре возможно внесение в него микроэлементов. К этим микроэлементам относятся фосфор, марганец, медь, цинк, бор, ванадий и т.д. В качестве связующих компонентов были использованы органические и неорганические соединения.

В ходе работы были получены 22 образца с различными микроэлементами, внесенными в уголь, и связующими. Был выявлен наиболее удачный образец, который отвечал требованиям прочности, вымываемости. На рисунке представлен данный образец под микроскопом.

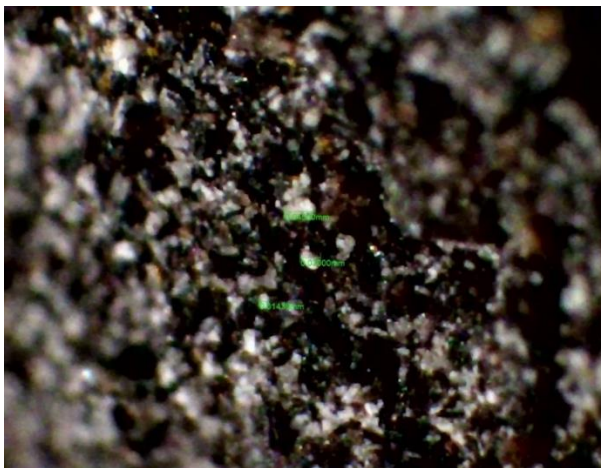


Рис. Поверхность полученного образца под микроскопом

Состав состоял из угля, микроэлементов, органического соединения и воды. Перед грануляцией полученная масса имела пастообразный вид для лучшего формирования первичных гранул через сито. Далее в барабанном грануляторе при температуре 50 °С после пяти минут формируются итоговые гранулы, которые впоследствии помещаются в сушильный шкаф при 110 °С на час для удаления воды. Усилие гранул составляет 6,8 Н. При добавлении воды гранулы не растворяются. Показатель влажности конечных гранул составил 5,187 %. Также образец был исследован на вымываемость микроэлементов из угля. В ходе выполнения анализа на приборе получившиеся показатели вымываемости были низки. Содержание микроэлементов в растворе из-под угля составило 2,034 %.

Список литературы

1. Получение азотно-гумусовых удобрений на основе карбамида, окисленного бурого угля и их ИК-спектроскопическое исследование / Н.Х. Усанбаев, Ш.С. Намазов, Б.М. Беглов, У.Д. Рахматжанов, А.Г. Эшимбетов // Электронный научный журнал «Universum: технические науки». – 2016. – № 9 (30).

2. Исследование процесса производства гуминовых органоминеральных удобрений в системе экономической безопасности страны / А.М. Бондаренко, Л.С. Качанова, С.М. Челбин, А.Н. Головки // Дальневосточный аграрный вестник. – 2022. – № 1 (61). – С. 98. DOI: 10.24412/1999-6837-2022-1-95-103

3. Древесный уголь. Чем он полезен для сада и огорода? [Электронный ресурс]. – URL: <https://7semyan.ru/blog/drevesnyy-ugol-chem-on-polezen-dlya-sada-i-ogoroda/> (дата обращения: 19.02.2025).

Об авторах

Гребёнкина Ольга Александровна – студентка IV курса кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: olyagrebyonkina03@gmail.com

Александрова Лилия Радиковна – студентка IV курса кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: lilyaradikovna2003@yandex.ru

Старостин Андрей Георгиевич – канд. техн. наук, доцент кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: starostin26@yandex.ru

Ю.М. Исмаилова, А.Г. Старостин

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА СТРУВИТА

В статье рассмотрены ключевые факторы, влияющие на процесс кристаллизации струвита ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Проведены эксперименты по изучению воздействия pH, скорости перемешивания и добавления модифицирующих добавок на морфологию и выход продукта. Установлены оптимальные условия синтеза, способствующие повышению эффективности процесса кристаллизации.

Ключевые слова: струвит, кристаллизация, pH, перемешивание, морфология кристаллов, модифицирующие добавки.

J.M. Ismagilova, A.G. Starostin

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF STRUVITE

The article examines the key factors influencing the crystallization process of struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Experiments were conducted to study the effects of pH, stirring speed, and the addition of modifying agents on the morphology and yield of the product. Optimal synthesis conditions were established, contributing to the increased efficiency of the crystallization process.

Keywords: struvite, crystallization, pH, stirring, crystal morphology, modifying additives.

Струвит, являющийся магний-аммоний-фосфатным соединением, широко применяется в сельском хозяйстве в качестве удобрения с пролонгированным действием. Его получение из сточных вод, содержащих аммонийный азот, представляет собой перспективный метод утилизации отходов. Однако процесс кристаллизации струвита зависит от множества факторов, таких как pH среды, скорости перемешивания и наличия модифицирующих добавок. В данной работе исследуется влияние этих параметров на свойства конечного продукта.

Для синтеза струвита использовались следующие реагенты: шестиводный хлорид магния, дигидрофосфат аммония, хлорид аммония и гидроксид натрия для корректировки pH. Растворы смешивались в стехиометрическом соотношении 1:1:1 при pH 8–9. Эксперименты проводились в различных условиях: без перемешивания, с перемешиванием при 100 и 300 об/мин, а также с добавлением кремнийсодержащих добавок. Полученные кристаллы анализировались с использованием оптического и сканирующего электронного микроскопов, а также рентгенофазового дифрактометра.

Уровень pH среды оказывает значительное влияние на процесс кристаллизации. Оптимальные значения pH для осаждения струвита находятся в диапазоне 8–9. При более низких значениях pH процесс замедляется, а при превышении pH 9 нарушается стехиометрическое равновесие, что снижает выход продукта.

Интенсивность перемешивания играет важную роль в формировании кристаллов. Увеличение скорости до 300 об/мин способствует образованию более мелких и однородных кристаллов, а также повышает выход продукта. Однако чрезмерная турбулентность может привести к насыщению раствора CO_2 , что негативно сказывается на процессе кристаллизации.

Процесс зародышеобразования зависит от степени пересыщения, pH и температуры. При высоком пересыщении преобладает гомогенное зародышеобразование, тогда как при более низких уровнях пересыщения наблюдается гетерогенное зародышеобразование. Рост кристаллов контролируется как диффузией, так и поверхностной интеграцией, причем скорость роста увеличивается с повышением температуры и pH.

Агломерация кристаллов зависит от гидродинамических условий и степени пересыщения. При высоких скоростях перемешивания и пересыщении наблюдается образование агломератов, что может влиять на размер и форму конечных кристаллов. Однако избыточная турбулентность может привести к разрушению агломератов.

Добавление кремнийсодержащих добавок влияет на морфологию кристаллов, способствуя образованию более мелких и однород-

ных частиц. Это может быть использовано для регулирования растворимости и высвобождения питательных элементов при внесении струвита в почву.

Таким образом, оптимальные условия для синтеза струвита включают pH 8–9 и скорость перемешивания 300 об/мин. Скорость зародышеобразования и роста кристаллов зависит от степени пересыщения, температуры и pH среды. Добавление модифицирующих добавок позволяет регулировать морфологию кристаллов и их растворимость.

Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации процессов утилизации аммонийного азота и производства струвита в промышленных условиях.

Список литературы

1. Матусевич Л.М. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. – 304 с.
2. Phosphate recovery by struvite precipitation in a stirred reactor / S. Regy, D. Mangin, J.P. Klein, J. Lieto // LAGEP. – 2022.
3. Bouropoulos N.C., Koutsoukos P.G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions // Journal of Crystal Growth. – 2000. – Vol. 213. – P. 381–388.

Об авторах

Исмагилова Юлия Марсовна – студентка кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: julieismagilova@mail.ru

Старостин Андрей Георгиевич – канд. техн. наук, доцент кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: starostin26@yandex.ru

**И.Д. Ишмуратова, М.М. Сажина, А.Г. Старостин,
Н.Ф. Данилов, А.А. Осипова, В.М. Мурашова**

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПАСТЫ ПЕНТАОКСИДА ДИВАНАДИЯ СУЛЬФАТОМ МАГНИЯ

Рассмотрен процесс очистки пасты пентаоксида диванадия от соединений марганца растворами сульфата магния. Представлены экспериментальные данные процесса очистки. Определена оптимальная концентрация раствора сульфата магния.

Ключевые слова: сульфат магния, пятиокись ванадия, очистка от соединений марганца.

**I.D. Ishmuratova, M.M. Sazhina, A.G. Starostin,
N.F. Danilov, A.A. Osipova, V.M. Murashova**

INVESTIGATION OF THE PURIFICATION PROCESS OF DIVANADIUM PENTOXIDE PASTE WITH MAGNESIUM SULFATE

The process of vanadium pentoxide purification from manganese compounds using magnesium sulfate solutions is considered. Experimental data of the purification process are presented. The optimal concentration of magnesium sulfate solution is determined.

Keywords: magnesium sulfate, vanadium pentoxide, purification from manganese compounds.

На промышленных предприятиях России реализованы два способа извлечения ванадия из шлаков, образующихся при переработке титаномагнетитовых руд: по содовой технологии организовано извлечение ванадия на АО «Чусовской металлургический завод» [1], по известково-серноокислотной – на АО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» [2]. Получаемый продукт – технический пентаоксид диванадия – содержит до 92 масс. % V_2O_5 , а также ряд примесей, в том числе соединения марганца.

Пентаоксид диванадия является основным промышленным ванадийсодержащим продуктом и используется в основном для выплавки

феррованадия – сплава, добавляемого в стали для улучшения прочности, ударной вязкости, устойчивости к нагрузкам. Содержание марганца в быстрорежущих сталях ограничено до 0,4 масс. % MnO. При производстве некоторых марок стали необходим феррованадий, содержащий менее 2 масс. % MnO. Актуальность работы заключается в том, что путем проведения очистки реагентными растворами промышленного пентаоксида диванадия можно снизить содержание соединений марганца и получить продукт более высокого качества. Марганец в пентаоксиде диванадия содержится в виде ванадата марганца. В качестве реагентных растворов могут выступать растворы солей, катионы которых способны замещать катионы марганца в ванадатах марганца: Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , NH_4^+ . Целью данного исследования является определение оптимальной концентрации раствора сульфата магния для очистки технического пентаоксида диванадия от примесей.

В качестве исходного материала использовался технический пентаоксид диванадия с содержанием 84,83 масс. % в пересчете на V_2O_5 .

Чтобы получить очищенную пасту пентаоксида диванадия, проводят реагентную обработку технической пятиокиси ванадия растворами. В стеклянную емкость (стакан) помещается заранее подготовленный реагентный раствор (MgSO_4) с заданной концентрацией. Для непрерывного перемешивания используют мешалку (скорость мешалки более 130 об/мин). После настройки мешалки исходный материал засыпается в стакан, и в течение заданного времени осуществляется процесс очистки. После очистки пульпа фильтруется. Жидкая фаза анализируется на содержание соединений ванадия и марганца [3]. Оставшийся на фильтре твердый осадок отправляется на промывку дистиллированной водой, после чего твердый осадок поступает в сушильный шкаф, высушенный до постоянной массы при 105 °C продукт анализируется на содержание соединений ванадия.

Определение оптимальной концентрации раствора сульфата магния для очистки пятиокиси ванадия проводили при следующих условиях:

– концентрация раствора соли для очистки от соединений марганца 40–80 г/л MgSO_4 ;

- температура процесса очистки 25 °С;
 - продолжительность очистки 30 мин.
- Полученные результаты представлены в таблице.

Результаты исследования влияния концентрации раствора сульфата магния на процесс очистки технической пятиокиси ванадия от соединений марганца

Концентрация раствора MgSO_4 , г/л	pH после очистки	Содержание соединений ванадия в растворе после очистки, V_2O_5 , г/л	Содержание соединений марганца в растворе после очистки MnO , г/л
40	2,77	0,18	1,64
50	2,96	0,02	1,69
60	2,92	0,07	1,27
70	2,94	0,10	1,39
80	2,99	0,11	1,90

Исходя из данных, представленных в таблице, следует, что наибольшая эффективность очистки достигается при использовании на очистке растворов с концентрациями 40, 50 и 80 г/л MgSO_4 . Содержание соединений ванадия в растворе после очистки возрастает с ростом концентрации раствора сульфата магния. Также с ростом концентрации сульфата магния будет возрастать содержание серы в пасте.

Таким образом, очистку пасты рекомендуется проводить раствором сульфата магния с концентрациями от 40 до 50 г/л MgSO_4 , при данных условиях содержание соединений ванадия в растворе после очистки не превышает 0,2 г/л в пересчете на V_2O_5 , содержание соединений марганца в растворе после очистки составляет 1,63–1,69 г/л в пересчете на MnO .

Список литературы

1. Способ переработки ванадийсодержащих конвертерных шлаков: пат. 2230128 Рос. Федерация / Н.Ф. Данилов, В.В. Вдовин,

А.А. Карпов, А.А. Каменских, В.П. Кудряшов. – № 2003109343/02; заявл. 03.04.2003; опубл. 10.06.2004, Бюл. № 16.

2. Способ извлечения ванадия: пат. 2193072 Рос. Федерация / Г.К. Тарабрин, Е.М. Рабинович, В.А. Бирюкова, Л.Л. Сухов, Г.С. Чернявский, С.Е. Кузьмичев, М.Е. Рабинович, А.С. Шаповалов, И.В. Выговская, А.В. Полищук, В.С. Савостьянов; заявитель ОАО «Ванадий-Тула». – № 2001132272/02; опубл. 20.11.2002, Бюл. № 32.

3. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина, В.Л. Золотавин, И.Я. Безруков. – М.: Наука, 1981. – 215 с.

Об авторах

Ишмуратова Ирина Дамировна – магистрант II курса кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ishmuratowa.ira@yandex.ru

Сажина Мария Михайловна – ассистент кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sazhina-mm@yandex.ru

Старостин Андрей Георгиевич – канд. техн. наук, доцент кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: starostin26@yandex.ru

Данилов Николай Фёдорович – канд./ техн./ наук, академик, Академия технологических наук РФ и МАТН, e-mail: super.dan51@yandex.ru

Осипова Анастасия Андреевна – магистрант I курса кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: osipova.anaosipova@yandex.ru

Мурашова Виктория Михайловна – студентка IV курса кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: victoria-murash@mail.ru

Е.А. Ложкин, В.М. Юрк

**ГИДРОЛИЗ И ГЛИКОЛИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА:
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ
ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ**

Одним из наиболее перспективных методов переработки отходов ПЭТ является химический рециклинг. В работе рассмотрены два химических метода рециклинга отходов ПЭТ: щелочной гидролиз и гликолиз. Проведен анализ их эффективности, изучено влияние различных факторов на выход и чистоту продуктов реакции. Полученные результаты демонстрируют перспективность этих методов для глубокой переработки ПЭТ-отходов.

Ключевые слова: ПЭТ-отходы, химический рециклинг, щелочной гидролиз, гликолиз.

E.A. Lozhkin, V.M. Yurk

**HYDROLYSIS AND GLYCOLYSIS OF POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE: PROMISING METHODS FOR PLASTIC
WASTE RECYCLING**

One of the most promising methods for recycling PET waste is chemical recycling. This study investigates two chemical recycling methods: alkaline hydrolysis and glycolysis. A comparative analysis of their efficiency was performed, examining the impact of various factors on product yield and purity. The results demonstrate the potential of these methods for the deep processing of PET-waste.

Keywords: PET-waste, chemical recycling, alkaline hydrolysis, glycolysis.

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) – наиболее используемый в быту полимер. В связи с этим образуется большое количество отходов изделий, содержащих данный полимер, особенно бутылок. Переработка ПЭТ-пластика имеет особую актуальность, так как он обладает высокой химической и термической стойкостью, что затрудняет его разложение в природных условиях [1, 2]. Перспективными способами переработки ПЭТ-отходов являются щелочной гидролиз

и гликолиз, которые заключаются в разложении пластиковых отходов на мономеры или другие низкомолекулярные соединения с помощью химических реагентов и катализаторов [2, 3]. Данные методы позволяют получать высококачественное сырье для синтеза новых полимеров с заданными свойствами, а также избавляться от примесей и загрязнителей. В настоящей работе мы сравнили два способа химической переработки ПЭТ-отходов и оценили возможности их практического применения.

Щелочной гидролиз ПЭТ проводили в спиртовом растворе NaOH при 80 °C в течение 90 мин. В ходе реакции образовывалась ди-натриевая соль терефталевой кислоты, которая обрабатывалась разбавленной серной кислотой для получения терефталевой кислоты (ТФК). Для определения условий разложения ПЭТ-пластика был проведен ряд экспериментов при различных концентрациях NaOH (5, 10, 15, 25 масс. %) и этилового спирта (40, 60, 80 об. %), а также соотношении растворителя к массе навеске ПЭТ (50:1, 200:1 мл:г).

Гликолиз ПЭТ-отходов проводили при 190 °C в среде этиленгликоля в течение 150 мин. В результате реакции получали гликолизат, состоящий из смеси олигомеров и мономера – бис(2-гидроксиэтил) терефталата (БГЭТ). Смесь фильтровали, а после выщелачивали БГЭТ горячей водой при температуре 50 °C в течение 30 мин и проводили перекристаллизацию. Для определения условий разложения ПЭТ-пластика был проведен ряд экспериментов при различном соотношении этиленгликоля к массе навески ПЭТ (8:1, 12:1, 24:1 г:г) с использованием ацетата либо нитрата цинка в качестве катализатора.

Результаты настоящих исследований показали, что гидролиз и гликолиз являются эффективными методами деполимеризации ПЭТ-пластика с целью получения мономера. Однако каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Сравнение этих методов представлено в таблице.

Щелочной гидролиз полиэтилентерефталата в спиртовом растворе щелочи позволяет получить достаточно чистый продукт, чи-

стота которого была доказана с помощью спектроскопических анализов и показателя кислотного числа. Подвергать гидролизу можно ПЭТ-пластик любых цветов, однако стоит учитывать, что красители и добавки, применяемые при производстве изделия из пластика, переходят в растворитель, и для получения чистой ТФК необходимо предварительное отделение динатрий терефталата от раствора после гидролиза, а уже после превращение этой соли в терефталевую кислоту. Щелочной гидролиз позволяет перерабатывать сырье, загрязненное механическими примесями, такими как грязь, остатки клея, пищевые остатки. Загрязнения не попадают в конечный продукт.

Сравнительная характеристика щелочного гидролиза
и гликолиза отходов ПЭТ-пластика при найденных
оптимальных условиях процессов

Критерий	Щелочной гидролиз	Гликолиз
Растворитель	10 масс. % NaOH в 60%-ном этаноле	Этиленгликоль
Соотношение ПЭТ к растворителю, г:мл	1:200	1:22
Катализатор	—	Ацетат цинка
Температура реакции, °С	80	190
Основной продукт	Терефталевая кислота	Бис(2-гидрокси- этил) терефталат
Выход основного продукта, %	98,5	86,0
Побочный продукт	Na ₂ SO ₄	Олигомеры

Главным недостатком гидролиза является очень большой расход растворителя. Так, например, при найденных оптимальных условиях процесса для деполимеризации 1 кг ПЭТ-отходов потребуется 200 л растворителя. Для сравнения, при гликолизе на ту же массу отходов и

при условии полной конверсии потребуется всего 22 л (24 кг) этиленгликоля. Еще одним минусом гидролиза является образование отхода в виде сульфата натрия, для которого нужны рынки сбыта. Сульфат натрия образуется в большом количестве в результате обработки динатрийтерефталата серной кислотой.

Гликолиз ПЭТ-отходов является более эффективным способом переработки полимеров и позволяет получить мономер – БГЭТ, который в теории мог бы использоваться для синтеза нового ПЭТ. Однако продукт получается сильно загрязненным красителями, что в концепции замыкания жизненного цикла пищевого пластика является неприемлемым из-за очень жестких требований к исходному сырью, предъявляемых в технологии синтеза ПЭТ. В результате гликолиза получается смесь БГЭТ с олигомерами, физико-химические свойства которых очень похожи, из-за чего мономер трудно выделить для очистки. С точки зрения практического применения, получить чистый БГЭТ с высоким выходом не совсем рационально, и возможно, гликолизат, полученный из отходов ПЭТ, целесообразнее добавлять в небольшом количестве к БГЭТ в реакторах поликонденсации на существующих предприятиях производства полиэтилентерефталата. Однако из-за наличия примесей в таком гликолизате невозможно будет получить пищевой пластик.

Таким образом, целесообразность промышленного применения того или иного метода будет зависеть от цели использования конечного продукта переработки. С целью получения сырья для синтеза ПАВ, ингибиторов солеотложения, антикоррозионных добавок или пластификаторов подходят оба метода, поскольку позволяют получить сырье достаточно высокой чистоты.

В случае, когда основной целью является эффективная переработка больших объемов отходов ПЭТ-пластика, то лучшим вариантом является гликолиз. Однако нужно иметь в виду, что получается смесь продуктов, разделить и очистить которые достаточно трудно. При этом промышленного опыта по их очистке на данный момент нет.

Если необходимо переработать ПЭТ-отходы в сырье для синтеза свежего ПЭТ, то лучшим способом будет щелочной гидролиз. При этом наилучшим вариантом является интегрирование такого

метода в существующие предприятия по производству ТФК, поскольку получаемая в результате гидролиза кислота соответствует технической марке, а на таких предприятиях уже существует технология по очистке ТФК до требований, предъявляемых к сырью для синтеза ПЭТ.

Возможно, недостатки методов, выявленные в ходе данного исследования, могут быть устранены путем последовательного совмещения этапов гликолиза, а затем гидролиза. Гликолиз позволит предварительно разрушить длинную полимерную цепочку, что, в свою очередь, облегчит протекание реакции щелочного гидролиза и сократит расход растворителя, в результате чего можно получить продукт достаточной чистоты в промышленных масштабах.

Список литературы

1. Shojaei B., Abtahi M., Najafi M. Chemical recycling of PET: A stepping-stone toward sustainability // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2020. – Vol. 31, no. 12. – P. 2912–2938.
2. Polyethylene terephthalate (PET) recycling: A review / T. Muringayil Joseph, S. Azat, Z. Ahmadi [et al.] // *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. – 2024. – Vol. 9. – P. 100673.
3. Babaei M., Jalilian M., Shahbaz K. Chemical recycling of Polyethylene terephthalate: A mini-review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2024. – Vol. 12, no. 3. – P. 112507.

Об авторах

Ложкин Евгений Андреевич – аспирант кафедры химической технологии топлива и промышленной экологии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, e-mail: ealozhkin@urfu.ru

Юрк Виктория Михайловна – канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии топлива и промышленной экологии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, e-mail: v.m.iurk@urfu.ru

О.А. Пинегина, И.Г. Мокрушин, Е.А. Курунова

СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ФТОРФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Описаны способы получения проводящих солей и технология однореакторного синтеза гексафторфосфатов (PF_6^-) и трис(пентафторэтил)трифторфосфатов $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$, FAP-3) лития, натрия, калия, рубидия и цезия из карбоната/гидрокарбоната соответствующего металла и гексафторфосфорной либо трис(пентафторэтил)трифторфосфорной (HFAP-3) кислоты, которая получена взаимодействием трис(пентафторэтил)дифторфосфорана $\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_2$ с плавиковой кислотой. Введение перфторированных групп придает аниону большую гидрофобность, снижает способность к сольватации и повышает термическую стабильность. Электропроводность 1М растворов в этиленкарбонате, этилметилкарбонате, диметилкарбонате и их разных сочетаниях исследована с помощью импедансной спектроскопии. Наилучшие показатели электропроводности были зафиксированы для смесей растворителей EC:DMS и EC:EMC:DMS. Натриевые электролиты с добавлением FAP-3 в соотношении 50:50 показали сопоставимую электропроводность с литиевыми. Калиевые электролиты обладают более низкой электропроводностью, чем литиевые и натриевые, но в смесях KFAP:KPF₆ 50:50 достигают перспективных для дальнейшего изучения значений.

Ключевые слова: фторфосфаты щелочных металлов, электролиты, металл-ионные аккумуляторы трис(перфторэтил)трифторфосфат, трис(пентафторэтил)дифторфосфоран, гексафторфосфат, FAP.

O.A. Pinegina, I.G. Mokrushin, E.A. Kurunova

SYNTHESIS OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE ALKALI METAL FLUOROPHOSPHATES AND DEVELOPMENT OF ELECTROLYTES BASED ON THEM

The methods for producing conducting salts and the technology of one-pot synthesis of hexafluorophosphates (PF_6^-) and tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphates $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$, FAP-3) of lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium from carbonate/hydrogen carbonate of the corresponding metal and hexafluorophosphoric or tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphoric (HFAP-3) acid, which is obtained by the interaction of tris(pentafluoroethyl)difluorophosphorane $\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_2$ with hydrofluoric acid are described. The introduction of perfluorinated groups imparts

greater hydrophobicity to the anion, reduces the solvation capacity and increases thermal stability. The electrical conductivity of 1 M solutions in ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, dimethyl carbonate and their various combinations was studied using impedance spectroscopy. The best conductivity values were recorded for the EC:DMC and EC:EMC:DMC solvent mixtures. Sodium electrolytes with the addition of FAP-3 in a 50:50 ratio showed comparable conductivity to lithium electrolytes. Potassium electrolytes have lower conductivity than lithium and sodium electrolytes, but in KFAP:KPF₆ 50:50 mixtures they reach values promising for further study.

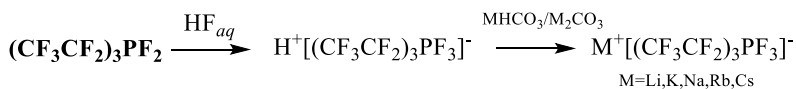
Keywords: alkali metal fluorophosphates, electrolytes, metal-ion batteries tris(perfluoroethyl)trifluorophosphate, tris(pentafluoroethyl)difluorophosphorane, hexafluorophosphate, FAP.

Исследование электролитов и добавок на базе фторфосфатов щелочных металлов для ионных аккумуляторов, поиск оптимальных составов, обеспечивающих высокую ионную проводимость, хорошую стабильность и долговечность аккумуляторов, является актуальной задачей. Переход к натрий- и калий-ионным аккумуляторам продиктован растущим спросом на системы хранения энергии и ограниченностью ресурсов лития. Калий-ионные батареи (KIB) представляют собой перспективное направление в развитии технологий хранения энергии, предлагая альтернативу литий-ионным (LIB) и натрий-ионным (SIB) аккумуляторам.

Тип катиона (Li⁺, Na⁺, K⁺) и природа растворителя оказывают значительное влияние на ион-ионные и ион-сольвентные взаимодействия, структуру сольватной оболочки и, как следствие, на транспортные свойства электролита. В качестве электропроводящих солей обычно используются гексаторфосфаты PF₆⁻ и бис(трифторметансульфонил)имиды FSI лития, натрия, калия. FSI-анион реагирует с алюминиевой подложкой при высоких напряжениях (выше 4 В), что ограничивает его применение в высоковольтных катодных системах. Разные отношения заряда к радиусу катионов и их различная кислотность по Льюису приводят к различиям в координационных числах и структурах сольватации [1]. Более крупный размер катиона и соответствующие более слабые взаимодействия с растворителем благоприятны для приложений с высокой мощностью. Улучшенные ионные транспортные свойства позволят существенно

увеличить токи заряда электрода [2]. Важную роль играет пассивирующий межфазный слой SEI (Solid Electrolyte Interphase), который может модифицироваться солями рубидия и цезия. Органические электролиты оказывают решающее влияние на межфазные явления, играют важную роль в металл-ионных батареях и представляют интерес благодаря широкому диапазону напряжения, высокой ионной проводимости и перспективным температурным характеристикам. В качестве растворителей часто применяются комбинации EC/DEC, EC/DMC и EC/PC.

Этиленкарбонат (EC), этилметилкарбонат (EMC), диметилкарбонат (DMC) и гексафторфосфат калия были закуплены из доступных коммерческих источников и применялись без дополнительной очистки. В качестве проводящих солей новых составов электролитов были использованы традиционно применяющиеся гексафторфосфаты (PF_6^-) и трис(пентафторэтил)трифторфосфаты щелочных металлов, в структуре которых имеются три перфторированных заместителя, способствующих повышению гидрофобности и термической стабильности соединения [3]. В литературе уже рассматривают применение литиевой соли с трис(пентафторэтил)трифторфосфат анионом (FAP-анионом) в литий-ионных аккумуляторах в качестве замены гексафторфосфату лития или добавки к нему, исследования показывают перспективность использования перфторированной соли [4]. Синтез трис(пентафторэтил)трифторфосфата калия производили по ранее описанной технологии [5] в соответствии с приведенной схемой.



Исследовано сопротивление 1М растворов в EC, EMC, DMC и их разных сочетаниях, рассчитаны проводимость и молярная электропроводность.

Наилучшие показатели электропроводности были зафиксированы для фторфосфатов на основе смесевых растворителей EC:DMC 1:1 и EC:EMC:DMC 1:1:1. LiPF_6 составы показывают электропровод-

ность на уровне 0,0056 См, при этом введение до 50 % LiFAP-3 приводит к повышению электропроводности до 0,0060 См. Электролиты на основе NaPF₆ и NaFAP-3, взятые в соотношении 50:50, продемонстрировали значение 0,0057 См, близкое к литиевым. Электролиты с KPF₆ и KFAP демонстрируют более низкую электропроводность, чем литиевые, но в смеси в соотношении 50:50 достигают 0,0042 См, что делает их перспективными для дальнейшего изучения.

Исследования электролитов для Li-, Na- и K-ионных аккумуляторов направлены на поиск оптимальных составов, обеспечивающих высокую ионную проводимость, хорошую стабильность и долговечность аккумуляторов. Природа катиона, аниона и растворителя, а также их взаимодействие играют ключевую роль в определении транспортных свойств электролита.

Исследование осуществлено при поддержке Российского научного фонда, грант № 24-23-00511, <https://rscf.ru/project/24-23-00511/>

Список литературы

1. Comparison of ionic transport properties of non-aqueous lithium and sodium hexafluorophosphate electrolytes / J. Landesfeind [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2021. – Vol. 168, no. 4. – P. 040538.
2. Comparative study of alkali-cation-based (Li⁺, Na⁺, K⁺) electrolytes in acetonitrile and alkylcarbonates / S. Amara [et al.] // Chem-PhysChem. – 2019. – Vol. 20, no. 4. – P. 581–594.
3. Hard carbon anode for lithium-, sodium-, and potassium-ion batteries: Advancement and future perspective / S.K. Saju [et al.] // Cell Reports Physical Science. – 2024.
4. On the use of LiPF₃(CF₂CF₃)₃ (LiFAP) solutions for Li-ion batteries. Electrochemical and thermal studies / J.S. Gnanaraj [et al.] // Electrochemistry communications. – 2003. – Vol. 5, no. 11. – P. 946–951.

5. Пинегина О.А., Мокрушин И.Г. Совершенствование технологии получения трис(пентафторэтил)трифторфосфатов щелочных металлов // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 10. – С. 58–62. DOI: 10.55421/1998-7072_2024_27_10_58

Об авторах

Пинегина Ольга Александровна – младший научный сотрудник, АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)», e-mail: pinegina.olga1@yandex.ru

Мокрушин Иван Геннадьевич – канд. хим. наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, e-mail: mig@psu.ru

Курунова Екатерина Александровна – магистр, Пермский государственный национальный исследовательский университет, e-mail: kurunovva@psu.ru

В.М. Мурашова, М.М. Сажина, О.А. Федотова, А.А. Осипова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Данная статья посвящена исследованию процесса выщелачивания отработанного ванадиевого катализатора. Приведены результаты выщелачивания растворами серной кислоты и карбоната натрия. Определена оптимальная концентрация растворов.

Ключевые слова: отработанные ванадиевые катализаторы, выщелачивание, пятиокись ванадия.

V.M. Murashova, M.M. Sazhina, O.A. Fedotova, A.A. Osipova

THE STUDY OF VANADIUM COMPOUNDS LEACHING PROCESS FROM SPENT CATALYSTS

The article focuses on the study of the spent vanadium catalyst leaching process. The data of sulfuric acid and sodium carbonate leaching are presented. The optimal solution concentration has been determined.

Keywords: spent vanadium catalyst, leaching, vanadium pentoxide.

Высокий спрос на ванадийсодержащую продукцию, истощение природных ресурсов и увеличение объемов техногенных отходов обуславливают необходимость переработки вторичного сырья. В качестве такого сырья могут выступать отходы ванадиевого производства, золы ТЭС, ванадиевые катализаторы, шламы титанового и глиноземного производств [1]. Отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) являются перспективным источником, поскольку характеризуются сравнительно высоким содержанием соединений ванадия (более 4,5 масс. %V₂O₅), однородны по структуре и химическому составу.

ОВК процессов нефтепереработки [2] содержит следующие основные элементы: O, Al, V, Ni, Mo, Na, Fe, Si, S. Также в ОВК присутствуют P, Ca, Zn, Ti. По данным рентгенофазового, рентгено-спектрального анализа и электронной микроскопии ванадий в ОВК

содержится в виде растворимых ванадатов натрия, алюминия и железа, находящихся на поверхности носителя Al_2O_3 . Поскольку ванадий в ОВК находится в растворимой форме, переработка может быть осуществлена путем проведения выщелачивания соединений ванадия кислотными и щелочными растворами [3], причем целесообразно рассмотреть выщелачивание как измельченного, так и неизмельченного образца.

Проведены экспериментальные исследования процесса выщелачивания растворами H_2SO_4 и Na_2CO_3 . В качестве исходного материала был использован образец ОВК, содержащий в пересчете на V_2O_5 , масс. % водорастворимые, суммарнорастворимые и общие соединения ванадия соответственно: $\text{V}_2\text{O}_5_{\text{в/р}} = 2,75 \%$, $\text{V}_2\text{O}_5_{\text{с/р}} = 9,60 \%$, $\text{V}_2\text{O}_5_{\text{общ}} = 10,92 \%$.

Методика проведения процесса выщелачивания включает в себя следующие операции: приготовление раствора реагента для выщелачивания с заданной концентрацией; выщелачивание исходного материала в течение заданного времени при комнатной или повышенной температуре и непрерывном перемешивании; фильтрация полученной пульпы. Образцы твердой фазы до и после выщелачивания, а также растворы после выщелачивания были проанализированы на содержание соединений ванадия химическим способом [4].

Степень выщелачивания рассчитывали по формуле (1):

$$\alpha = \frac{\text{V}_2\text{O}_{5\text{общ(с/р)}}^{\text{исх}} - \text{V}_2\text{O}_{5\text{общ(с/р)}}}{\text{V}_2\text{O}_{5\text{общ(с/р)}}^{\text{исх}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где $\text{V}_2\text{O}_{5\text{общ(с/р)}}^{\text{исх}}$ – содержание V_2O_5 общ. (с/р) в исходном материале до выщелачивания; $\text{V}_2\text{O}_{5\text{общ(с/р)}}$ – содержание V_2O_5 общ. (с/р) в материале после выщелачивания.

Результаты выщелачивания неизмельченного и измельченного ОВК растворами H_2SO_4 и Na_2CO_3 с концентрацией 5 масс. % приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты выщелачивания неизмельченного и измельченного
ОВК 5%-ми растворами H_2SO_4 и Na_2CO_3

Материал	Сернокислотный раствор		Содовый раствор	
	α (V_2O_5 с/р), масс. %	α (V_2O_5 общ.), масс. %	α (V_2O_5 с/р), масс. %	α (V_2O_5 общ.), масс. %
Неизмельченный ОVK	25,25	21,67	66,28	56,94
Измельченный ОVK	22,02	23,66	49,43	46,08

При выщелачивании неизмельченного ОVK степень выщелачивания соединений ванадия по суммарнорастворимым соединениям ванадия выше: растворимые ванадаты поверхности гранул переходят в раствор.

В табл. 2 и 3 приведены результаты выщелачивания ОVK с использованием растворов H_2SO_4 и Na_2CO_3 различных концентраций.

Таблица 2

Результаты выщелачивания неизмельченного ОVK растворами
 H_2SO_4 различных концентраций

Концентрация раствора, H_2SO_4 масс. %	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Содержание в растворе, V_2O_5 , г/л	7,30	7,17	9,68	10,61	11,51	11,80
Степень выщелачивания по V_2O_5 общ., масс. %	17,25	38,62	31,46	20,88	42,78	45,34

Таблица 3

Результаты выщелачивания неизмельченного ОВК растворами Na_2CO_3 различных концентраций

Концентрация раствора, Na_2CO_3 масс. %	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
Содержание в растворе, V_2O_5 , г/л	8,32	9,93	11,99	13,33	13,39	13,99
Степень выщелачивания по V_2O_5 общ., масс. %	34,36	33,66	43,59	48,74	52,08	56,21

С повышением концентрации раствора H_2SO_4 увеличивается содержание соединений ванадия в жидкой фазе, при этом степень выщелачивания составляет менее 50 %. Низкие значения степени выщелачивания предположительно связаны с протеканием гидролиза V_2O_5 на поверхности ОВК. Повышение концентрации раствора Na_2CO_3 позволяет увеличить содержание соединений ванадия в жидкой фазе и степень выщелачивания до 56 %.

Наиболее полное извлечение ванадия из ОВК достигается при использовании 3 % раствора H_2SO_4 и 7 % раствора Na_2CO_3 . Степень выщелачивания по общим соединениям ванадия не превышает 56,21 %, причем измельчение материала не приводит к росту степени выщелачивания. Для более полного извлечения ванадия необходимо рассмотреть способы повышения содержания растворимых ванадатов в исходном образце.

Список литературы

1. Гунько И.М., Червоний И.Ф., Егоров С.Г. Анализ техногенных источников и технологических схем производства пентаоксида ванадия // Металургія: наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – 2011. – № 25. – С. 59–67.

2. Методология переработки отработанных катализаторов, содержащих ванадий / В.М. Мурашова, М.М. Сажина, Н.Ф. Данилов, И.Д. Ишмуратова // Химия. Экология. Урбанистика. – 2024. – Т. 2 – С. 73–76.

3. Сравнительная характеристика методов гидрометаллургической переработки отработанного ванадиевого катализатора / И.И. Лапин, Р.Д. Пичугов, Е.А. Пономарева, А.В. Нистратов // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 12 (261). – С. 134–136.

4. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина, В.Л. Золотавин, И.Я. Безруков. – М.: Наука, 1981. – 215 с.

Об авторах

Мурашова Виктория Михайловна – студентка IV курса кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: victoria-murash@mail.ru

Сажина Мария Михайловна – ассистент кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sazhina-mm@yandex.ru

Федотова Ольга Александровна – канд. техн. наук, доцент кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: chydinova.olga@rambler.ru

Осипова Анастасия Андреевна – магистрант I курса кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: osipova.anaosipova@yandex.ru

И.С. Никитина, К.В. Некрасов, М.В. Черепанова

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПТИЦЕФАБРИК

В настоящее время существует проблема утилизации куриного помета. На птицефабриках накапливаются отходы в виде куриного помета. Предложен способ переработки куриного помета с получением гранулированного удобрения пролонгированного действия.

Ключевые слова: удобрение, куриный помет.

I.S. Nikitina, K.V. Nekrasov, M.V. Cherepanova

OBTAINING ORGANOMINERAL FERTILIZER BASED ON POULTRY FARM WASTE

Currently, there is a problem with the disposal of chicken manure. Poultry farms accumulate waste in the form of chicken manure. A method for processing chicken manure to obtain granulated fertilizer with prolonged action is proposed.

Keywords: fertilizer, chicken manure.

Актуальность данной работы велика, так как Российская Федерация является одним из лидеров птицеводства во всем мире, в 2022 г. она была на четвертом месте по мировому объему производства мяса птицы [1]. Данное лидерство сопровождается большим объемом отходов, а именно птичьего помета. Незаконные свалки куриного помета – это угроза для флоры и фауны на территории складирования и высокая вероятность загрязнения водоемов и грунтовых вод. В свежем виде куриный помет нельзя вывозить в поля и использовать как удобрение в связи с его высокой токсичностью, кроме того, возможны ожоги растений и даже их гибель. Куриный помет также опасен и для человека, длительное вдыхание испускаемых пометом газов (NH_3 , H_2S , CO_2 и др.) ведет к поражению легких и дыхательной недостаточности.

В настоящее время плодородие почвы достаточно высокое из-за внесения микро- и макроэлементов, таких как азот, калий, фос-

фор, железо, цинк, медь и т.д. Органические и минеральные удобрения содержат одинаковые питательные вещества, но их количество разительно отличается. При использовании только минеральных удобрений усвоение питательных веществ невелико, а внесение больших доз минеральных удобрений ведет к деградации почвы – количество гумуса и плодородие снижаются. Органические удобрения улучшают агрономические свойства почвы и пополняют запасы гумуса в ней. Гумус важен для растений, так как способен переводить органические питательные вещества в доступную для растений форму, повышает усвоение минеральных удобрений, улучшает структуру почвы. При применении органических удобрений часть элементов питания (ранее изъятых из почвы с урожаем) обратно вовлекается в круговорот питательных веществ [2]. Органоминеральные удобрения сочетают в себе лучшие качества органических и минеральных удобрений, они дополняют друг друга и обеспечивают высокую усвояемость и внесение достаточного количества питательных веществ в почву без агрессивного воздействия. Вариантом переработки куриного помета может быть получение органоминеральных удобрения пролонгированного действия.

В статье [3] приведены положительные аспекты использования удобрений пролонгированного действия. При использовании удобрений пролонгированного действия наблюдается следующее:

- происходит значительное снижение потерь питательных элементов. В отношении азотных удобрений это особенно актуально, так как из-за вымывания и улетучивания потери азота достаточно велики;
- снижается или исключается осмотический токсический эффект от использования минеральных удобрений;
- уменьшается содержание нитратов в растениях;
- понижается деградация почв.

Также стоит отметить, что даже совместное применение пролонгированных удобрений с быстродействующими может сократить использование последних на 20–30 %.

Гранулирование можно рассматривать как способ преобразования быстродействующего удобрения в удобрение пролонгированного действия. Одним из показателей длительности действия удобрения является статическая прочность гранул. Прочность гранул в значительной степени зависит от влажности исходного сырья.

Исходное сырье для получения органоминерального удобрения представляет собой перепревший куриный помет влажностью 32 масс. % и без внесения дополнительной влажности не подвергается экструзии.

Было проведено исследование влияния влажности куриного помета на статическую прочность гранул, определяемую на проборе ИПГ-1М. Предлагаемая методика для получения органоминерального удобрения на основе отходов птицефабрик состоит из следующих стадий:

- 1) доведение куриного помета до необходимой влажности (от 35 до 47,5 масс. %);
 - 2) гранулирование экструзией через матрицу 5 мм;
 - 3) сушка гранул при температуре 100 °С в течение одного часа.
- Результаты работы представлены на рисунке.

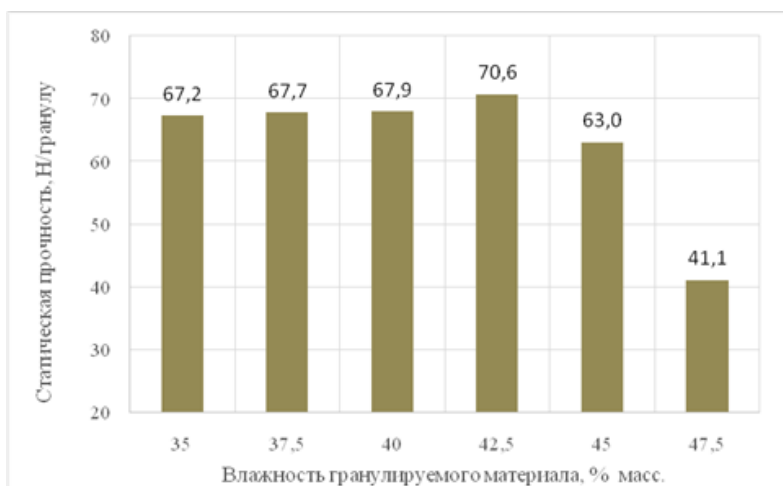


Рис. Влияние влажности гранулируемого куриного помета на статическую прочность гранул

Из анализа рисунка можно сказать, что зависимость статической прочности гранул от влажности исходного материала нелинейная и проходит через экстремум.

При значениях влажности гранулированной смеси в пределах 35–40 масс. % значения прочности находятся в диапазоне 67,2–67,9 Н/гранулу. Этой влажности недостаточно для получения гранул плотной упаковки, что в целом снижает их прочность. Однако в указанном диапазоне содержания влаги в гранулируемом материале возможно повысить прочность гранул за счет применения связующих веществ и упрочняющих добавок.

При влажности 42,5 масс. % статическая прочность возрастает почти на 4 % и достигает максимума – 70,6 Н/гранулу. При влажности 42,5 масс. % частицы в грануле плотно прилегают друг к другу, гранула становится однородной, что и приводит к повышению прочности.

При влажности куриного помета более 45 масс. % прочность снижается. Минимальное значение статической прочности 41,1 Н/гранулу отмечено при максимальном содержании влаги 47,5 масс. %. В данном случае избыток влаги при сушке разрушает структуру гранулы и снижает прочность продукта, кроме того, происходят затруднения при гранулировании материала за счет его налипания на матрицу экструдера. При влажности более 47,5 масс. % куриный помет не подвергается гранулированию по указанной выше методике.

Переработка отходов птицеводства путем создания органоминеральных удобрений пролонгированного действия может не только защитить флору, фауну и самого человека от токсичного воздействия, но и поддерживать плодородие почв в достаточной степени эффективно, без агрессивного воздействия на растения. Пролонгированное удобрение из перепревшего куриного помета можно получить путем его гранулирования методом экструзии через перфорированную матрицу. Значительное влияние на качество получаемых гранул и их статическую прочность оказывает содержание влаги в гранулируемом материале. В ходе исследований установлено, что

при влажности материала 42,5 масс. % получены гранулы максимальной прочности 70,6 Н/гранулу.

Список литературы

1. Обзор рынка мяса птицы. Евразийский экономический союз. Евразийская экономическая комиссия [Электронный ресурс]. – URL: <https://eec.eaeunion.org/upload/medialibrary/0bf/rgmpmt5j3c407wrclkj35q9tn3gognh9/Obzor-myaso-ptitsy.pdf> (дата обращения: 25.02.2025).
2. Агрохимия: учеб. пособие для студентов. – М.: КолосС, 2004. – 384 с.
3. Мухина М.Т., Боровик Р.А., Коршунов А.А. Удобрения пролонгированного действия: основные этапы и направления развития // Плодородие. – 2021. – № 4. – С. 77–82. DOI: 10.25680/S19948603.2021.121.23

Об авторах

Никитина Ирина Сергеевна – студентка кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: nikitinairinas02@list.ru

Некрасов Кирилл Владимирович – студент кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: kirillnekrasov41@gmail.ru

Черепанова Мария Владимировна – канд. техн. наук, доцент кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru

А.В. Овчарук, М.Н. Горбунова

**НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ
2,2-ДИАЛЛИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАЭТИЛГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА
С АКРИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ**

Сополимеры 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с акрилонитрилом и акриламидом были синтезированы методом радикальной сополимеризации в присутствии радикального инициатора азобисизобутиронитрила. Боргидридным методом получены новые полимерные наноккомпозиты, содержащие наночастицы серебра размерами 22–29 нм, стабилизированные синтезированными сополимерами 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида. Структурные особенности наноккомпозитов исследованы с использованием УФ-, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и РФА.

Ключевые слова: 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид, акриловые мономеры, радикальная сополимеризация, наноккомпозиты.

A.V. Ovcharuck, M.N. Gorbunova

**SILVER NANOCOMPOSITES ON THE BASIS OF 2,2-DIALLYL-1,1,3,3-
TETRAETHYLGUANIDINIUM CHLORIDE WITH ACRYLIC MONOMERS**

Copolymers of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with acrylonitrile and acrylamide were synthesized by radical copolymerization in the presence of a radical initiator azobisisobutyronitrile. New polymer nanocomposites containing silver nanoparticles of 22–29 nm in size stabilized by 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride copolymers were obtained by the borohydride method. Structural features of the nanocomposites were studied using UV-, IR-spectroscopy, scanning electron microscopy and XRD.

Keywords: 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride, acrylic monomers, radical copolymerization, nanocomposites.

Создание наноккомпозиционных материалов представляет интерес для фотоники, биотехнологии, фармацевтической промышленности и сельского хозяйства [1–3]. В таких материалах реализуется выгодное для полимеров и наночастиц серебра взаимодействие компонентов. С одной стороны, полимеры выступают в качестве

стабилизирующих матриц и обуславливают биологические, каталитические, оптические, магнитные, электрические свойства нанокомпози́тов, с другой стороны, включение наночастиц в традиционные полимеры приводит к образованию материалов с комплексом принципиально новых функциональных свойств.

Целью работы является получение нанокомпози́тов, состоящих из наночастиц серебра и сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида (АГХ) с акрилонитрилом (АН) и акриламидом (АА).

Сополимеры 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с акрилонитрилом и акриламидом были синтезированы методом радикальной сополимеризации в присутствии радикального инициатора азобисизобутиронитрила (ДАК). Исследования показали, что при сополимеризации, независимо от среды, образующиеся продукты имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макромолекуле. При сополимеризации акриловый мономер значительно активнее АГХ, поэтому при всех исходных соотношениях мономеров образующиеся сополимеры обогащены звеньями акрилового мономера. Установлено, что АГХ вступает в реакции сополимеризации с акриловыми мономерами с участием обеих двойных связей с образованием пирролидиниевых структур (рисунок).

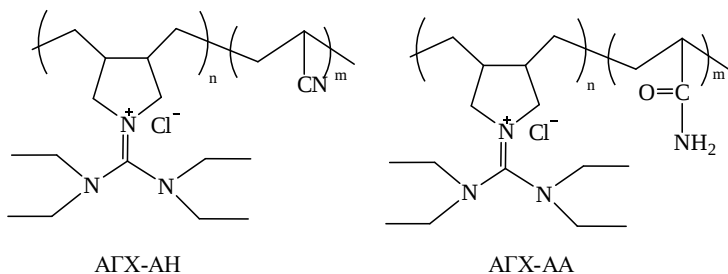


Рис. Сополимеры АГХ с АН и АА

Полученные сополимеры были использованы в качестве наностабилизирующих матриц для синтеза наночастиц серебра. Для синтеза полимерных нанокомпози́тов с наночастицами серебра был ис-

пользован подход, основанный на эффекте самоорганизации неорганогано-органических полимерных структур, включающий регуляцию размеров частиц металлов на наноразмерном уровне за счет адсорбции молекул полифункциональных сополимеров на растущем металлическом наноядре. Синтез нанокомпозитов серебра с сополимерами проводили восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в водном или спиртовом растворе сополимера. Реакция протекает с образованием устойчивых темно-коричневых зольей, из которых были выделены растворимые нанокомпозиты. Соотношение нитрата серебра, восстановителя и сополимера влияет на концентрацию серебра в нанокомпозитах.

Выявлено, что полученные нанокомпозиты растворимы в воде при содержании серебра менее 20 %. При высоком содержании серебра происходит потеря растворимости, что связано с усилением межмолекулярного взаимодействия под действием кооперативных сил.

В ИК-спектрах полученных нанокомпозитов кроме сигналов исходных сополимеров других сигналов не обнаружено, что в целом указывает на неизменность химической структуры полимерной матрицы.

В электронных спектрах водных растворов нанокомпозитов на основе сополимеров АГХ с АН и АА появляется характерная полоса плазмонного поглощения, свидетельствующая об образовании серебра с размерами в нанометровом диапазоне. Максимум полосы плазмонного поглощения растворов нанокомпозитов на основе сополимеров АГХ-АН наблюдается в области 410 нм, а в случае сополимеров АГХ-АА пик в области 425 нм. Результаты сканирующей электронной микроскопии подтверждают получение нанокомпозитов с узкодисперсным распределением наночастиц серебра сферической формы в полимерной матрице. Наличие в композитах частиц серебра нанометрового размера подтверждено результатами рентгенофазового анализа. Основные характеристики нанокомпозитов серебра на основе сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидин хлорида с АН и АА представлены в таблице.

Характеристики нанокомпозитов серебра на основе сополимеров АГХ

Характеристика	АГХ-АН	АГХ-АА
Содержание АГХ в сополимере, мол. %	41	45
Содержание Ag, масс. %	7,4	13,2
Средний размер частиц (SEM), нм	22	29

Таким образом, сополимеры 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с акрилонитрилом и акриламидом являются перспективными высокомолекулярными соединениями для стабилизации частиц серебра. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа подтверждено образование композиционных материалов с равномерным распределением сферических наночастиц серебра в полимерной матрице.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (тема № 124021400012-1).

Список литературы

1. Karak N. Nanomaterials and polymer nanocomposites. Raw materials to applications: ch. 2 "Silver Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites". – Elsevier, 2019. – P. 47–89.
2. Inamuddin T.S., Kumar Mishra R., Asiri A.M. Sustainable polymer composites and nanocomposites: Impact of nanoparticle shape, size, and properties of silver nanocomposites and their applications. – Springer, Cham, 2019. – P. 1067–1091.
3. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 3. – С. 242–269.

Об авторах

Овчарук Андрей Васильевич – студент кафедры биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, e-mail: andov4444@mail.ru

Горбунова Марина Николаевна – д-р хим. наук, старший научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН, профессор кафедры биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, e-mail: mngorb@yandex.ru

А.А. Осипова, М.М. Сажина, Д.В. Саулин, В.М. Мурашова
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ
ВАНАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАННОГО ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Рассмотрены процессы переработки отработанных ванадиевых катализаторов. Исследован способ выделения соединений ванадия из отработанного ванадиевого катализатора путем проведения обжига с добавками и последующим выщелачиванием обожженного материала. Приведены экспериментальные данные.

Ключевые слова: отработанные ванадиевые катализаторы, пятиокись ванадия, термическая обработка, выщелачивание.

A.A. Osipova, M.M. Sazhina, D.V. Saulin, V.M. Murashova
INVESTIGATION OF THE PROCESS OF ISOLATION OF VANADIUM
COMPOUNDS FROM A SPENT VANADIUM CATALYST

The processing of spent vanadium catalysts is considered. A method for V-compounds ejection from a spent vanadium catalyst by roasting with additives and subsequent leaching of the roasted material has been investigated. Experimental data are presented.

Keywords: spent vanadium catalysts, vanadium pentoxide, heat treatment, leaching.

Ванадий обладает высокой химической активностью, а его соединения применяются в металлургии и химической промышленности. Чаще всего ванадий применяется в качестве легирующего компонента для улучшения качества стали. Также ванадий в виде пентаоксида ди-ванадия и ванадатов щелочных металлов входит в состав катализаторов в химической промышленности.

В чистом виде ванадий в природе не встречается, а основным его сырьевым источником являются ванадийсодержащие шлаки, которые образуются в процессе переработки титаномагнетитовых руд. Помимо шлаков, существуют вторичные источники, содержащие ванадий, такие как зольные остатки теплоэлектростанций, отработанные катализаторы, растворы переработки урановых руд. Одним из наиболее перспективных источников являются отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК), поскольку они однородны по составу и характеризуются

сравнительно высоким содержанием соединений ванадия. Известные способы извлечения ванадия из катализаторов: экстракция [1], выщелачивание органическими соединениями [2], электролиз [3], все они требуют значительных затрат на реализацию и обслуживание.

Для установления оптимального метода переработки был проведен анализ состава ОВК. Методом рентгеноспектрального анализа установлено, что в состав катализатора входят такие элементы, как ванадий (23,98 масс. %), алюминий (27,24 масс. %), кислород (32,20 масс. %), молибден, никель, натрий и железо, также в незначительных количествах (менее 1 масс. %) содержатся сера, кремний и кальций. По результатам рентгенофазового, рентгеноспектрального анализа и данных электронной микроскопии катализатор представляет собой оксид алюминия с нанесенными на него ванадатами натрия и железа. Также было определено содержание водорастворимых, суммарнорастворимых и общих соединений ванадия в пересчете на V_2O_5 , масс. % в исходном образце: $V_2O_{5в/р} = 2,54$, $V_2O_{5с/р} = 9,05$, $V_2O_{5общ} = 11,68$.

Содержание соединений ванадия в образце в пересчете на V_2O_5 составляет более 10 масс. %, что позволяет назвать катализаторы концентрированным сырьем. Таким образом, ванадий из ОВК возможно извлекать по известным способам переработки ванадий-содержащих конвертерных шлаков, которые включают в себя следующие стадии: термообработка с добавками солей натрия, необходимая для образования растворимых ванадатов натрия; выщелачивание соединений ванадия кислотными и щелочными растворами для перевода соединений ванадия в раствор.

Методика переработки отработанного ванадиевого катализатора включала в себя обжиг с добавлением карбоната натрия в мольном соотношении $Na_2O : V_2O_5 = (0,1 - 0,5) : 1$ в муфельной печи при $800^\circ C$ в течение 120 мин. Далее проводилось выщелачивание раствором серной кислоты с концентрацией 5 масс. % H_2SO_4 и карбоната натрия с концентрацией 5 масс. % Na_2CO_3 в соотношении Т:Ж = 1:5 в течение 60 мин при непрерывном перемешивании.

Степень перевода ванадия в водо- и суммарнорастворимые соединения рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{\%V_2O_5}{\%V_2O_5 (\text{общ})}, \quad (1)$$

где α – степень перевода в водо- или суммарнорастворимые соединения; $\%V_2O_5$ – содержание V_2O_5 водо- или суммарнорастворимых соединений в обожжённой шихте, масс. %; $\%V_2O_5(\text{общ})$ – содержание V_2O_5 (общ) в обожжённой шихте, масс. %.

Степень извлечения ванадия рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{\%V_2O_5(\text{до выщ-я}) - \%V_2O_5(\text{после выщ-я})}{\%V_2O_5(\text{до выщ-я})}, \quad (2)$$

где α – степень извлечения ванадия на стадии выщелачивания; $\%V_2O_5$ до выщ-я – содержание V_2O_5 , масс. % в материале до выщелачивания; $\%V_2O_5$ после выщ-я – содержание V_2O_5 масс. % в материале после выщелачивания.

Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты исследования влияния количества
добавки Na_2CO_3 на процесс обжига

Соотношение $Na_2O:V_2O_5$	Продолжительность, мин	$V_2O_{5в/р}$, масс. %	Степень перевода $V_2O_{5в/р}$, %	$V_2O_{5с/р}$, масс. %	Степень перевода $V_2O_{5с/р}$, %	$V_2O_{5общ}$, масс. %
	Исходный образец	2,54	21,75	9,05	77,48	11,68
0,1:1	30	8,08	65,43	10,32	83,56	12,35
	60	8,32	67,21	10,49	84,73	12,38
	90	8,56	71,57	10,76	89,97	11,96
	120	8,35	68,95	10,41	85,96	12,11
0,3:1	30	7,91	67,43	9,91	84,48	11,73
	60	8,48	70,66	10,19	84,92	12,00
	90	8,39	70,80	10,28	86,75	11,85
	120	8,28	70,23	10,28	87,19	11,79
0,5:1	30	7,22	61,66	9,54	81,47	11,71
	60	8,12	69,34	10,29	87,87	11,71
	90	8,28	70,41	9,73	82,74	11,76
	120	7,67	65,39	10,43	88,92	11,73

Таблица 2

Содержание соединений ванадия после выщелачивания

Реагент	Содержание в растворе V_2O_5 , г/л	$V_2O_{5c/p}$, масс. %	Степень выщ-я $V_2O_{5c/p}$, %	$V_2O_{5общ}$, масс. %	Степень выщ-я $V_2O_{5общ}$, %
H_2SO_4	18,79	11,95	24,18	13,63	25,84
Na_2CO_3	41,95	0,05	99,68	1,43	92,22

В результате обжига содержание растворимых соединений ванадия увеличивается, как и степень перевода. Степень перевода в водорастворимые соединения увеличивается с 21,75 до 71,57 масс. %, а степень перевода в суммарнорастворимые соединения увеличивается с 77,48 до 88–90 масс. %.

Содержание соединений ванадия в растворе при выщелачивании раствором H_2SO_4 5 масс. % возрастает и достигает более 19 г/л V_2O_5 , но при этом степень выщелачивания не превышает 25,84 % по общим соединениям ванадия.

Содержание соединений ванадия в растворе при выщелачивании раствором Na_2CO_3 5 масс. % возрастает и достигает более 40 г/л V_2O_5 . Степень выщелачивания не превышает 92,22 % по общим соединениям ванадия.

В результате проведенных исследований было выявлено, что процесс обжига с щелочной добавкой способствует росту содержания растворимых соединений в образце катализатора. При выщелачивании обожженного катализатора раствором Na_2CO_3 5 масс. % процесс перевода ванадия в жидкую фазу протекает более полно в сравнении с выщелачиванием раствором H_2SO_4 5 масс. %.

Список литературы

1. Способ извлечения ванадия из отработанных катализаторов окисления диоксида серы: пат. 2081834 Российская Федерация, МПК C01G 31/00, C01G 31/02 / А.Г. Касиков; заявитель и патенто-

обладатель Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН. № 95107636/25; заявл. 12.05.1995; опубл. 20.06.1997.

2. Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: Laboratory and semi-pilot tests / C. Erust, A. Akcil, Z. Bedeliva, K. Anarbekov, A. Baikonurova, A. Tuncuk // Waste Management. – 2016. – Vol. 49 – P. 455–461.

3. Способ выделения ванадия из отработанного катализатора нефтепереработки: пат. 1758088 СССР, МПК C25B 1/06, C1B 31/00, C25B 1/00 / С.А. Петрашев; заявл. 04.06.1990; опубл. 30.08.1992; Бюл. № 32.

Об авторах

Осипова Анастасия Андреевна – магистрант I курса кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: osipova.anaosipova@yandex.ru

Сажина Мария Михайловна – ассистент кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: sazhina-mm@yandex.ru

Саулин Дмитрий Владимирович – канд. техн. наук, доцент кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: dmitry.saulin@yandex.ru

Мурашова Виктория Михайловна – студентка IV курса кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: victoria-murash@mail.ru

Н.П. Сивцева-Гладкина, А.М. Спиридонов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПТФЭ

Установлена зависимость скорости массового изнашивания композитов на основе политетрафторэтилена и наполнителя от концентрации адсорбированных катионов алюминия на поверхности диоксида кремния. Показано, что Al^{3+} участвуют в формировании вторичной структуры при изнашивании, ответственные за повышение износостойкости материалов.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, адсорбция, диоксид кремния, катион алюминия.

N.P. Sivtseva-Gladkina, A.M. Spiridonov

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR MODIFYING THE SURFACE OF SILICON OXIDE WITH ALUMINUM CATIONS

The dependence of the rate of mass wear of composites based on PTFE and filler on the concentration of adsorbed aluminum cations on the surface of silicon dioxide was established. It was shown that Al^{3+} participate in the formation of a secondary structure during wear, responsible for increasing the wear resistance of materials.

Keywords: polytetrafluoroethylene, adsorption, silicon dioxide, aluminum cation.

Диоксид кремния – универсальный наполнитель для производства полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1]. Его применяют для повышения эксплуатационных свойств получаемых изделий, термоустойчивость и устойчивость полимерных материалов к перепадам температур, к тому же он нетоксичен. Но из-за того, что оксид кремния является полярным порошком за счет наличия силанольных групп и силоксановых мостиков на его поверхности, а политетрафторэтилен (ПТФЭ) неполярным полимером, межфазная связь между полимерной матрицей и частицами наполнителя будет слабой, что приведет к низким механическим свойствам. К тому же частицы диоксида кремния имеют склонность к агломерации. Ранее уже были

предложены способы активации поверхности диоксида кремния ультразвуковым облучением, измельчение в шаровой мельнице, прививание органических соединений по силанольным группам. Таким образом, ключевыми проблемами являются улучшение совместимости SiO_2 с полимерной матрицей, а также его диспергируемость [2].

Как известно [3], на трибологические характеристики композиций влияют условия окружающей среды, концентрация наполнения, материал контртела и условия испытаний. Как показывает практика, характерной особенностью ПКМ, применяемых в узлах трения металлополимерных трибосистем, является образование пленки переноса на поверхности трения. Эволюция образования вторичной структуры на сопрягаемых поверхностях трения изучена не до конца, но были выдвинуты предположения, что на образование износостойких вторичных структур могут влиять катионы металлов, присутствующие в различных наполнителях. Для подтверждения данной теории было решено создать ПКМ на основе ПТФЭ, наполненного диоксидом кремния, модифицированного катионами алюминия [4].

Способ активации поверхности оксида кремния катионами алюминия был описан в работе [4]. Установлено, что с увеличением концентрации начального раствора AlCl_3 понижается значение pH при введении в него SiO_2 . Предположено, что гидратированные катионы алюминия после гидролиза «оседают» на поверхности наполнителя, характеризующегося отрицательным зарядом поверхности за счет силанольных и силоксановых групп. Вследствие чего концентрация H_3O^+ в растворе повышается, что приводит к понижению значения pH.

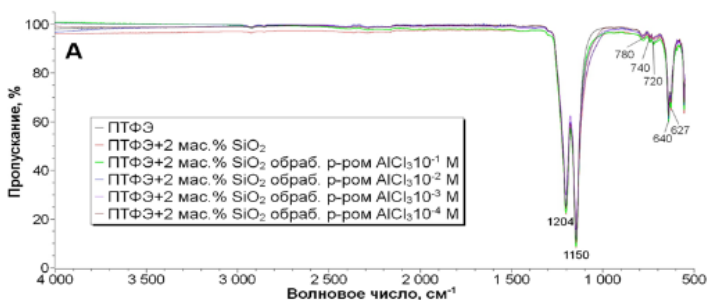
Полученные изотермы адсорбции-десорбции азота при 77K для обработанного и необработанного диоксида кремния относятся к IV типу с петлей гистерезиса, что свидетельствует о протекании капиллярной конденсации и наличии мезопор.

Наличие осажденных Al^{3+} на поверхности наполнителя подтверждаются данными элементного анализа, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа и ИК-спектрами поглощения. На основании проведенных исследований установлено, что количество адсорбированных Al^{3+} на поверхности SiO_2 зависит от концентрации раствора AlCl_3 , примененного для его обработки, что исходит от закономерностей адсорбции.

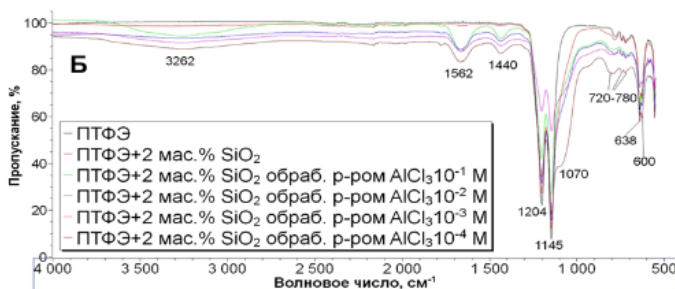
Композиты на основе ПТФЭ и наполнителя были изготовлены согласно стандартной технологии.

В результате проведенных исследований установлена зависимость скорости массового изнашивания с концентрацией осажденных катионов алюминия на поверхности наполнителя в полимере. Показано, что снижение концентраций растворов AlCl_3 , необходимых для обработки наполнителя, приводит к повышению износостойкости в несколько раз по сравнению с необработанным оксидом кремния в том же соотношении. При этом коэффициент трения остается на уровне ненаполненного полимера независимо от обработки наполнителя.

Для изучения процессов, происходящих при трении, были получены ИК-спектры композитов до и после трения (рисунок).



a



б

Рис. ИК-спектры до (*a*) и после (*б*) трения композитов на основе ПТФЭ в зависимости от концентрации AlCl_3

Данные ИК-спектроскопии ПКМ до и после трения

Полосы поглощения, см ⁻¹		Отнесение
до трения	после трения	
–	600	δCF_2 и oopCF_2
627	–	
640	638	$\gamma\omega\text{CF}_2$
–	1070	$\nu\text{Si} - \text{O}$
1150	1145	νCF_2
1204	1204	
–	1440	$\text{syC} = \text{O}$
–	1562	$\text{asC} = \text{O}$
–	3262	νOH

Как видно из рисунка и таблицы, в ИК-спектрах до и после трения ПКМ наблюдаются существенные изменения. Так, в спектрах образцов после трения наблюдаются полосы поглощения, соответствующие концевым группам перфторированных карбоксилатов COO^- , образующихся на пленке переноса и изношенной поверхности. Протекание трибоокислительных реакций в процессе трения ПКМ на основе ПТФЭ с модифицированным наполнителем доказывает наличие адсорбированных катионов алюминия на его поверхности, которые принимают участие в образовании солей карбоновых кислот, подавляющих окислительные процессы, тем самым формируя вторичные структуры, ответственные за повышение износостойкости материалов.

На основании проведенных исследований было установлено, что в ходе фрикционного контакта на поверхностях трения полимерных композитных материалов, содержащих модифицированный SiO_2 , образуются вторичные структуры, что способствует снижению скорости массового изнашивания. Исследования с использованием ИКС продемонстрировали, что образование этих вторичных структур на фрикционных поверхностях полимерных композитов с модифицированным наполнителем зависит от содержания Al^{3+} , которое активизирует трибохимические реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ № FSRG-2024-0004.

Список литературы

1. Vishal K., Rajkumar K., Sabarinathan P. Effect of recovered silicon filler inclusion on mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene (PTFE) composite // *Silicon*. – 2022. – Vol. 14, no. 9. – P. 4601–4610.

2. A Review on Surface Functionalization and Characterization of Silicon Oxide Nanoparticle: Implications for Enhanced Hydrocarbon Recovery / Y. Zhou, Y. Jiang, J. Lin, S. Aidarova, M. Gabdullin, M. Isakhov, H. Fan // *Energies*. – 2024. – Vol. 17, no. 14. – P. 3429.

3. Role of reinforcement on the tribological properties of polytetrafluoroethylene composites: A comprehensive review / D. Deshwal, S.U. Belgamwar, S.I. Bekinal, M. Doddamani // *Polymer Composites*. – 2024. – Vol. 45, no. 16. – P. 14475–14497.

4. Влияние модифицированного ионами алюминия диоксида кремния на структуру и свойства композиционных материалов на основе политетрафторэтилена / Н.П. Гладкина, С.А. Слепцова, В.И. Федосеева, А.А. Дьяконов // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. – 2022. – № 3. – С. 179–186.

Об авторах

Сивцева-Гладкина Наталия Павловна – младший научный сотрудник лаборатории полимерных композитов для Севера Института естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, e-mail: Lan41453@gmail.com

Спиридонов Александр Михайлович – канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией полимерных композитов для Севера Института естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, e-mail: spalmik@mail.ru

Р.Х. Хузиахметов, Ю.В. Кузнецова, Я.В. Ившин

ПЕРЕРАБОТКА KCl НА БЕСХЛОРИДНЫЕ КАЛИЙНЫЕ УДОБРЕНИЯ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СКОРОСТЬЮ РАСТВОРЕНИЯ

Представлены результаты исследований по жидкофазной низкотемпературной конверсии KCl серной кислотой и переработке образующегося KHSO_4 на щелочное K(Mg)-удобрение путем нейтрализации магниевыми вяжущими. Показано, что использование различных продуктов обжига доломита, полученных при температуре 750–1000 °C, позволяет варьировать скорость растворения гранул в широких пределах.

Ключевые слова: бесхлоридные калийные удобрения, гидросульфат калия, доломит, «магниевое вяжущее», скорость растворения гранул.

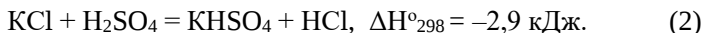
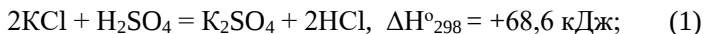
R.H. Khuziakhmetov, Yu.V. Kuznetsova, Ya.V. Ivshin

PROCESSING OF KCl INTO CHLORIDE-FREE POTASH FERTILIZERS WITH ADJUSTABLE DISSOLUTION RATE

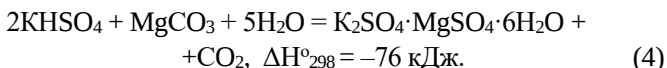
The results of studies on the liquid-phase low-temperature conversion of KCl with sulfuric acid and the processing of the resulting KHSO_4 into an alkaline K(Mg)-fertilizer by neutralization with magnesian binders are presented. It is shown that the use of various dolomite firing products obtained at a temperature of 750–1000 °C makes it possible to vary the rate of granule dissolution over a wide range.

Keywords: chloride-free potassium fertilizers, potassium hydrosulfate, dolomite, "magnesium binder", the rate of dissolution of granules.

Основным видом калийных удобрений является KCl, однако хлор-ион отрицательно влияет на развитие некоторых культур. Промышленное производство K_2SO_4 твердофазной конверсией KCl серной кислотой при высоких температурах ~700–800 °C в настоящее время отсутствует (из-за значительных выбросов газообразного HCl в окружающую среду). В случае «жидкофазной» конверсии при температуре ~150 °C HCl не попадает в атмосферу, однако при этом образуется кислая соль KHSO_4 (оптимальные параметры процесса конверсии: $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{KCl} = 1,25$ моль, $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 70 \%$, $T = 110$ °C):



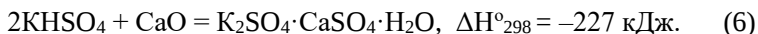
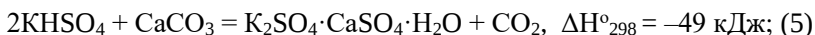
Применение KHSO_4 в качестве удобрения недопустимо, поэтому его перерабатывают на комплексные удобрения с использованием различных нейтрализаторов (аммиак, фосфорит, магнезит и т.д.) [1]. При нейтрализации KHSO_4 каустическим магнезитом (MgO с примесью MgCO_3) по известному способу получается шенит ($\text{K}_2\text{O} = 23,4 \%$; растворимость – $18,3 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$):



В настоящее время значительно возрос спрос на медленнодействующие азотные и калийные удобрения (быстрое вымывание этих удобрений из почвы приводит к загрязнению подземных вод и эвтрофикации открытых водоемов) [2, 3]. С учетом вышесказанного нами предложен способ получения K(Mg) -удобрения с регулируемой скоростью растворения на основе мелкодисперсного KCl размером менее $0,1 \text{ мм}$ (отходы ПАО «Уралкалий») с использованием различных магнезиальных вяжущих (МВ), полученных обжигом доломита (месторождения доломита имеются во многих регионах страны).

Состав МВ определяется температурой и продолжительностью обжига доломита. Продукт, получаемый при температуре разложения $\text{MgCO}_3 \sim 700\text{--}750 \text{ }^{\circ}\text{C}$, называется доломитовым цементом (ДЦ) (смесь $\text{MgO} + \text{MgCO}_3$), при температуре начала разложения CaCO_3 ($\sim 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$) получается каустический доломит (ДК) ($\text{MgO} + \text{CaCO}_3$), при $\sim 950\text{--}1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ – доломитовая известь (ДИ) ($\text{MgO} + \text{CaO}$).

В случае нейтрализации KHSO_4 продуктами обжига доломита образуется шенит (по реакциям (3) и (4)), а также малорастворимый сингенит ($\text{K}_2\text{O} = 28,6 \%$; растворимость – $0,2 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$):



Продолжительность реакции нейтрализации определяется по величине pH (до нейтральной реакции смеси). При нейтрализации KHSO_4 магнезитом (MgCO_3) в течение 30 мин реакционная смесь остается кислой (для 1%-ной суспензии продукта нейтрализации $\text{pH} \sim 0,2-0,3$), в случае каустического магнезита pH смеси становится практически нейтральной за 10–15 мин. Состав $\text{K}(\text{Mg})$ -удобрений зависит от вида и количества нейтрализатора, а также условий проведения реакции. При температуре менее 100°C основными продуктами являются шенит и сингенит (таблица).

Состав $\text{K}(\text{Mg})$ -удобрений на основе различных магнезиальных вяжущих (доломит Матюшинского месторождения Татарстана:

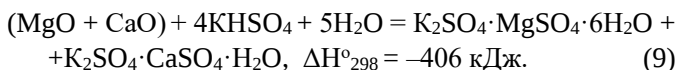
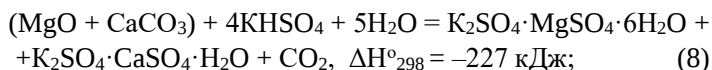
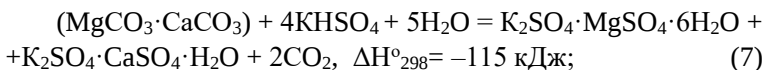
$\text{MgCO}_3 = 40 \%$, $\text{CaCO}_3 = 50 \%$)

Номер варианта	МВ	Состав МВ, % ($\text{MgO}:\text{MgCO}_3:\text{CaCO}_3:\text{CaO}$)	Соотношение $\text{KHSO}_4:\text{МВ}:\text{H}_2\text{O}$	Состав удобрения, %		pH (1 %)
				шенит:сингенит	$\text{K}_2\text{O}:\text{MgO}$	
1	МК	79:3:1:0	1:0,17:0,7 (стех.)	94,3:1,2	22,4:9,4	3
			1:0,4:0,85	78,9:0 ($\text{Mg}(\text{OH})_2=14\%$)	18,5:17,8	6
2	Доломит	0:40:50:0	1:0,37:0,35 (стех.)	50,8:43,3	24,3:5,1	4
3	ДЦ	18:4:62:0	1:0,32:0,4 (стех.)	45,2:47,4	24,2:4,5	4,5
			1:0,4:0,5	51,1:35,7 ($\text{CaCO}_3 = 6\%$)	22,2:5,1	8,5
4	ДК	25:0:61:2	1:0,29:0,4 (стех.)	50,5:43,2	24,2:5	6,5
			1:0,4:0,6	61,1:23,5($\text{CaCO}_3 = 9\%$)	21:6,1	9,1
5	ДИ	34:0:0:53	1:0,2:0,5 (стех.)	49,7:44,9	24,5:4,9	4
			1:0,4:0,45	0:78,6 $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 13\%$	22,5:9,1	11

Сушка при температуре $\sim 120-200^\circ\text{C}$ позволяет увеличить содержание K_2O в 1,4 раза (так как при дегидратации шенита образуется безводный $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ с содержанием $\text{K}_2\text{O} = 31,9\%$). При этом содержание K_2O в калимагнезии (вариант № 1) достигает 30 % (по ТУ 2184-022-32496445-00 для различных марок калимагнезии: $\text{K}_2\text{O} - 28-32\%$;

MgO – 9–12 %; S – 20,5 %). Суммарное содержание $\Sigma K(MgS)$ в калимагнезии ~47 %, в случае использования исходного доломита $\Sigma K(MgS)$ ~45 % (с учетом кальция $\Sigma K(MgCaS)$ ~53 %) и при нейтрализации продуктами обжига доломита величина $\Sigma K(MgCaS)$ остается постоянной (меняется лишь соотношение $K_2O:MgO$).

В случае нейтрализации $KHSO_4$ стехиометрическим количеством доломита ($KHSO_4$:доломит: $H_2O=1:0,37:0,35$ мас.) и продуктами его обжига (ДЦ, ДК, ДИ) получается удобрение с нейтральным pH:



Избыток КД и ДИ способствует получению щелочного удобрения, содержащего остаточное количество $CaCO_3$, который является нейтрализатором кислотности почв (для 1%-ного раствора удобрения величина pH = 8–11). Однако в случае доломитовой извести уже при ее 20 % избытке образуются лишь малорастворимые сингенит и $Mg(OH)_2$ при отсутствии хорошо растворимого шенита (слишком малая растворимость удобрений может приводить к недостаточному поступлению элементов питания в растения и, следовательно, к задержке их развития).

Скорость вымывания K_2O из смеси «шенит + сингенит» уменьшается с возрастанием доли сингенита. Гранулы калимагнезии средних размеров 2–3 мм при орошении водой со скоростью 2 мл/мин растворяются полностью в течение 5–6 мин (время, в течение которого убыль массы достигает 90 % от исходной массы, $\tau_{90} = 5$ мин). Время растворения $K(Mg)$ -удобрения, полученного нейтрализацией $KHSO_4$ доломитовой известью (смесь «сингенит + шенит»), значительно больше ($\tau_{90} = 110$ мин). Использование других продуктов обжига (а также варьирование соотношения $KHSO_4$: (ДЦ,

ДК):H₂O) дает возможность получить удобрения с необходимой скоростью растворения (в случае стехиометрического количества ДЦ и ДК величина $\tau_{90} = 17$ мин и 96 мин соответственно).

Список литературы

1. Технология пролонгированных бесхлоридных азотно-калийных удобрений на основе KCl и оценка их агрохимической эффективности в вегетационных опытах / Р.Х. Хузиахметов, Р.Н. Хузиахметова, Ю.В. Кузнецова, С.В. Лановецкий // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2024. – № 4. – С. 6–30.

2. Мухина М.Т., Боровик Р.А., Коршунов А.А. Удобрения пролонгированного действия: основные этапы и направления действия // Плодородие. – 2021. – № 4. – С. 77–82.

3. Патент РФ 2752942. Способ получения удобрения пролонгированного действия / С.В. Афанасьев. заявл. 22.12.2020; опубл. 11.08.2021, Бюл. № 10. – 12 с.

Об авторах

Хузиахметов Рифкат Хабибрахманович – д-р техн. наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и материалов, Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: gafiat2013@mail.ru

Кузнецова Юлия Вячеславовна – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и биотехнологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: julietta44perm@mail.ru

Ившин Яков Васильевич – д-р техн. наук, профессор кафедры технологии электрохимических производств, Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: ya.ivshin@gmail.com

Е.К. Швецов, В.М. Мизев, Т.А. Роздяловская

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ СОЛЕЙ В РАСТВОРАХ АЛКАНОЛАМИНОВ

В работе исследована возможность применения воды в качестве растворителя для определения содержания термостабильных солей в растворах алканолламинов до и после регенерации методом потенциометрического титрования.

Ключевые слова: алканолламины, термостабильные соли, методика определения, потенциометрическое титрование.

E.K. Shvetsov, V.M. Mizev, T.A. Rozdyalovskaya

OPTIMIZATION OF METHOD FOR DETERMINING THERMOSTABLE SALTS IN ALKANOLAMINE SOLUTIONS

The paper investigates the possibility of using water as a solvent for determining the content of thermostable salts in alkanolamine solutions before and after regeneration by potentiometric titration.

Keywords: alkanolamines, thermostable salts, method of determination, potentiometric titration.

Способ абсорбционной очистки углеводородных газов растворами алканолламинов от сероводорода и углекислого газа нашел широкое применение в нефтегазовой промышленности. К основным недостаткам можно отнести загрязнение аминовых растворов в результате термоокислительной деструкции, обусловленной присутствием кислорода в очищаемом газе. Кроме карбонильных соединений, продуктами данного химического процесса являются карбоновые кислоты, например, муравьиная, уксусная, гликолевая, щавелевая и др. В результате взаимодействия алканолламинов с кислотными анионами образуются термостабильные соли (ТСС). Эти соединения не разрушаются при термической регенерации аминов и своим накоплением влекут множество эксплуатационных проблем.

Увеличение концентрации ТСС способствует росту коррозионной активности абсорбентов, образованию механических примесей, снижению поглотительной способности растворов, также ТСС и механические примеси вызывают повышенное пенообразование аминов [1, 2].

Таким образом, необходимо поддерживать содержание ТСС и других продуктов деградации на определенном уровне, допустимом для нормальной работы установок очистки. Оптимизация уже существующих методик определения содержания ТСС является актуальной задачей.

Известна методика определения содержания ТСС в растворах аминов, основанная на потенциометрическом титровании в среде изопропилового спирта раствором NaOH. В стакан объемом 150 см³ вносят 75 см³ изопропилового спирта и при постоянном перемешивании приливают 0,1 моль/дм³ раствор NaOH до pH 11,20±0,02 pH. После этого добавляют пробу образца амина массой порядка 2 г. Анализируемый раствор титруют NaOH до pH 11,20±0,02. Массовую долю ТСС в растворе алканолamina (X, масс. %), вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot 0,1 \cdot K \cdot M \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где V – объем 0,1н NaOH, пошедший на титрование, см³; m – масса раствора амина, г; 0,1 – молярность раствора NaOH, моль/дм³; K – коэффициент поправки 0,1 н NaOH; M – молярная масса амина (M(моноэтаноламина (МЭА)) = 61 г/моль, M(метилдиэтаноламина (МДЭА)) = 119 г/моль); 100 – коэффициент перевода в %.

Предложено заменить изопропиловый спирт на воду. Возможность замены растворителя оценивали двумя способами: с разбавлением образцов аминов и разбавлением изопропилового спирта.

1. Выполнен анализ пяти различных образцов аминов по методике, описанной выше, где в качестве растворителя была использована вода. Растворы образцов аминов готовили из отобранных растворов МЭА, разбавляя водой в соотношении 1:3, 1:1, 3:1 и без разбавления.

Показано, что с уменьшением концентрации МЭА образцов МЭА № 2.1 и 3.1 до регенерации содержание ТСС снижается нелинейно, что свидетельствует о снижении точности определения. Для растворов № 1.1 и 1.2 (МЭА до и после регенерации), № 2.2 (МЭА после регенерации) линейность соблюдается во всем интервале концентраций (рисунок).

2. Выполнен анализ шести образцов МЭА до и после регенерации. В качестве растворителя при титровании использовали смеси «вода – изопропанол» в различном соотношении.

Результаты определения ТСС при различной концентрации изопропанола в смеси «вода – изопропанол» представлены в таблице.

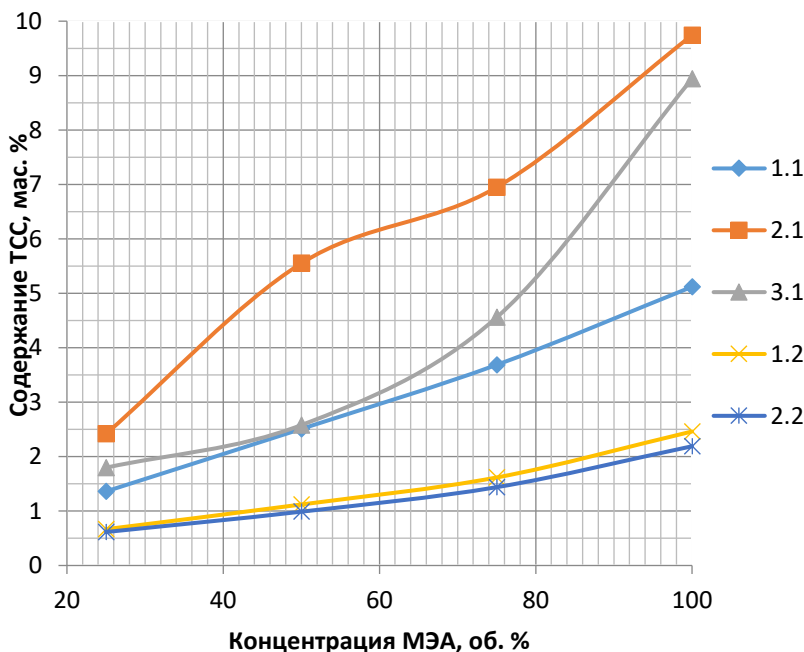


Рис. Зависимость содержания ТСС от концентрации МЭА

Результаты определения ТСС

Концентрация изопропанола, об. %	Содержание ТСС, масс. % / отношение ТСС масс. % (чистый изопропанол) / ТСС масс. % (смеси «вода – изопропанол»)					
	4.1 (МЭА до регенерации)	4.2 (МЭА после регенерации)	5.1 (МЭА до регенерации)	5.2 (МЭА после регенерации)	6.1 (МЭА до регенерации)	6.2 (МЭА после регенерации)
0,00 (вода)	4,60 / 0,99	1,84 / 1,27	7,31 / 0,98	0,37 / 3,37	9,50 / 0,81	0,89 / 2,53
50,00	4,99 / 0,92	2,21 / 1,06	7,69 / 0,93	1,16 / 1,08	8,54 / 0,91	1,72 / 1,31
86,67	5,06 / 0,90	2,50 / 0,93	7,48 / 0,95	1,24 / 1,01	10,17 / 0,76	1,88 / 1,20
100,00	4,57	2,34	7,13	1,25	7,74	2,26
50%-ный раствор 4.1 (МЭА до регенерации)	Концентрация изопропанола, об. %			Содержание ТСС, масс. %		
	50			2,404		
	86,67			2,298		

Таким образом, исследования показали, что для всех регенерированных растворов МЭА № 4.2, 5.2 и 6.2 нельзя использовать воду в качестве растворителя при потенциометрическом титровании для определения ТСС. Результаты испытаний смесей, содержащих 50,00 и 86,67 об. % изопропанола, показывают завышенный результат в среднем в 1,1 раза от первоначальной методики, за исключением растворов МЭА № 6.1 и 6.2.

Список литературы

1. Ахияров Р.Ж., Денисов Р.С., Соловьев Р.А. Лабораторные методы анализа ключевых показателей чистоты аминных растворов // SOCAR Proceedings Special Issue. – 2022. – № 2. – С. 006–014.

2. Методы очистки углеводородных газов от кислых компонентов [Электронный ресурс] / Б.Ж. Сафаров, С.Б. Усмонов, А.Р. Хафизов, Б.Н. Сирожов // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2022. – № 11 (104). – С. 5–11. – URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14626> (дата обращения: 15.03.2025).

Об авторах

Швецов Егор Константинович – студент кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: egor_konst@mail.ru

Мизев Владислав Михайлович – студент кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: dvladlam@gmail.com

Роздяловская Татьяна Александровна – канд. хим. наук, доцент кафедры химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: rozdta@mail.ru

Секция 4. АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФАРМСУБСТАНЦИЙ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 542.06+547.914.4

М.С. Денисов

РАЦИОНАЛЬНЫЙ ПОДХОД К ОЧИСТКЕ ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКИХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ

В данной работе рассматриваются полусинтетические тритерпеноиды, получаемые из природных соединений бетулина и обладающие разнообразной биологической активностью, включая противоопухолевую. Обсуждаются проблемы накопления примесей в процессе синтеза тритерпеноидов и оптимальные методы их очистки: экстракция, флэш-хроматография и колоночная хроматография. Анализируются преимущества и недостатки каждого метода для получения веществ высокой чистоты. Приведен пример рационального подхода к очистке тритерпеноида, активного против колоректального рака, с рекомендациями по применению различных методов на разных стадиях синтеза. Работа подчеркивает важность выбора оптимальных методов для достижения необходимой чистоты целевого продукта.

Ключевые слова: полусинтетические тритерпеноиды, бетулин, примеси, методы очистки.

M.S. Denisov

A RATIONAL APPROACH TO THE PURIFICATION OF SEMI-SYNTHETIC BIOLOGICALLY ACTIVE TRITERPENOIDS

This study examines semi-synthetic triterpenoids derived from the natural compound betulin, which exhibit various biological activities, including anticancer properties. It discusses the issues related to the accumulation of impurities during the synthesis of triterpenoids and optimal purification methods: extraction, flash chromatography, and column chromatography. The advantages and disadvantages of each method for obtaining high-purity substances are analyzed. An example of a rational approach to purifying a triterpenoid active against colorectal cancer is provided, along with recommendations for applying different methods at various stages of synthesis.

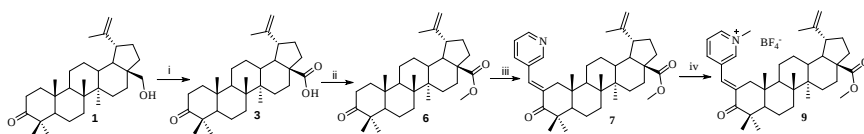
The work emphasizes the importance of selecting optimal methods to achieve the required purity of the target product.

Keywords: semi-synthetic triterpenoids, betulin, impurities, purification methods.

Полусинтетические тритерпеноиды представляют собой вещества, получаемые в результате химической модификации природных тритерпеноидов, например, бетулина, извлекаемого из бересты березы. Эти соединения обладают разнообразной биологической активностью, включая противоопухолевую. В процессе синтеза полусинтетических тритерпеноидов сохраняются примеси, изначально присутствующие в природном источнике, а также накапливаются новые примеси на каждой стадии химического синтеза. Существует множество методов очистки, среди которых можно выделить грубые методы, такие как экстракция, осаждение и флэш-хроматография. Эти простые и надежные методы позволяют выделить и очистить вещество, однако они не всегда способны удалить примеси, близкие по своим физико-химическим свойствам, что может привести к тому, что конечный продукт не достигнет технической чистоты (<tex). Перекристаллизация как метод очистки может обеспечить получение вещества особой степени чистоты (ОСЧ), но при условии, что целевое соединение изначально имело химическую чистоту (ХЧ), что требует применения других методов очистки перед перекристаллизацией. Кроме того, перекристаллизация является ненадежным методом, так как не гарантирует получение продукта ОСЧ и может привести к потере вещества. Наиболее эффективным методом очистки тритерпеноидов является колоночная хроматография, поскольку она позволяет получить продукт степени ХЧ, даже если вещество изначально содержалось в следовых количествах. Для проведения доклинических испытаний достаточно вещества степени ХЧ, но желательно ОСЧ. Тем не менее колоночная хроматография также имеет ряд ограничений. Обычно тритерпеноиды демонстрируют изотерму сорбции Генри или слабо выраженную изотерму Ленгмюра. Однако если изотерма сорбции Ленгмюра выражена сильно, то это усложняет процесс хроматографии и снижает чистоту продукта. Если тритерпеноид демонстрирует изотерму

сорбции Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ), следует применять флэш-хроматографию, так как к такому веществу колоночная хроматография не применима. В случае если тритерпеноид имеет электрический заряд, никакой вариант препаративной хроматографии не применим. Среди недостатков колоночной хроматографии можно выделить большой расход растворителей, сорбента и рабочего времени по сравнению с другими методами очистки. По этой причине применение колоночной хроматографии после каждой стадии химического синтеза не рационально. В рамках получения биологически активного тритерпеноида наиболее целесообразно и достаточно применять колоночную хроматографию дважды на стадиях, максимально приближенных к завершению синтеза.

В таблице представлен пример рационального подхода к очистке тритерпеноида, активного в отношении клеток колоректального рака НСТ116 ($IC_{50} = 7,21 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$). Целевое вещество **9**, образующееся в IV реакции синтеза, является заряженным тритерпеноидом, в то время как полупродукт **3**, получаемый реакцией I, демонстрирует изотерму сорбции БЭТ. Таким образом, целесообразно применять колоночную хроматографию после II и III реакций синтеза. Перед и после I реакции синтеза следует использовать экстракцию из бересты и флэш-хроматографию соответственно (данные методы не указаны в таблице), они не позволяют удалить примеси, указанные в последней колонке таблицы. Вещество **9**, полученное по реакции IV, ХЧ и может быть дополнительно очищено до ОСЧ с помощью перекристаллизации. Получение веществ **7** и **9** опубликовано в работах [1, 2] соответственно.



Синтез и очистка хроматографией

Стадия	Целевое вещество	Чист.	Примеси в порядке уменьшения содержания
Выделение	Бетулин (1)	Тех	Лупеол (2)
Реакц. I	Бетулоновая кислота (3)	<Тех	Лупеон (4), бетулоновый альдегид (5)
Реакц. II	Метил-3-оксо-луп-20(29)-ен-28-оат (6)	<Тех	Бетулоновая кислота (3), лупеон (4), бетулоновый альдегид (5)
Колон. хромат. I	Метил-3-оксо-луп-20(29)-ен-28-оат (6)	ХЧ	Бетулоновый альдегид (5)
Реакц. III	Метил-3-оксо-2-(Е)-(пиридин-3-илметилиден)луп-20(29)-ен-28-оат (7)	<тех	1,2-ди(пиридин-3-ил)этан-1,2-дион (8) и др. Вещества
Колон. хромат. II	Метил-3-оксо-2-(Е)-(пиридин-3-илметилиден)луп-20(29)-ен-28-оат (7)	ХЧ	Не идентифицированы
Реакц. IV	3-{(Е)-[28-метокси-3,28-диоксо-луп-20(29)-ен-2-илиден]метил}-1-метилпиридиний тетрафторборат (9)	ХЧ	Метил-3-оксо-2-(Е)-(пиридин-3-илметилиден)луп-20(29)-ен-28-оат (7)
Перекристаллизация	3-{(Е)-[28-метокси-3,28-диоксо-луп-20(29)-ен-2-илиден]метил}-1-метилпиридиний тетрафторборат (9)	ОСЧ	—

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания № 124021400012-1.

Список литературы

1. Денисов М.С., Ерошенко Д.В. Синтез 2-никотинилидентри-терпеноидов: структура, комплексообразование с палладием и цитотоксическая активность *in vitro* // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – Т. 72, № 9. – С. 2206–2214.

2. Денисов М.С., Воронина А.О., Майорова О.А. Синтез, комплексообразование с Pd(II) и цитотоксичность новых C2-никотинилиденовых производных метилового эфира бетулоновой кислоты // ХПС. – 2025. – Т. 61, № 1. – С. 91–96.

Об авторах

Денисов Михаил Сергеевич – канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории биологически активных соединений, Институт технической химии УрО РАН, e-mail: denisov.m@itcras.ru

И.А. Елхов, И.А. Толмачева, В.В. Гришко

**ПЕРЕГРУППИРОВКА ТРИТЕРПЕНОВЫХ
1 α -ГИДРОКСИ-2 α ,3 α -ЭПОКСИДОВ, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ
КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА**

Показано, что региоселективность и стереоселективность кислотно-катализируемой перегруппировки лупановых и 19 β ,28-эпокси-18 α H-олеанановых 1 α -гидрокси-2 α ,3 α -эпоксидов зависят от природы кислоты Льюиса.

Ключевые слова: тритерпеноид, эпоксид, кислота Льюиса.

I.A. Elkhov, I.A. Tolmacheva, V.V. Grishko

**REARRANGEMENT OF TRITERPENOID
1 α -HYDROXY-2 α ,3 α -EPOXIDES CATALYZED BY LEWIS ACIDS**

The acid-catalyzed rearrangement of lupane and 19 β ,28-epoxy-18 α H-oleanane 1 α -hydroxy-2 α ,3 α -epoxides has been researched, with its regio- and stereoselectivity determined by the type of Lewis acid.

Keywords: triterpenoid, epoxide, Lewis acid.

Регио- и стереоселективность кислотно-катализируемых перегруппировок оксиановых производных часто зависят от присутствия вицинальных по отношению к эпоксиду функциональных групп [1]. Нами исследовано раскрытие эпоксидного цикла лупановых и 19 β ,28-эпокси-18 α H-олеанановых 1 α -гидрокси-2 α ,3 α -эпоксидов **1** [2], **2** [3] в условиях катализа кислотами Льюиса. Показано, что в присутствии CH₃MgI или BF₃·Et₂O протекают регио- и стереоселективные перегруппировки эпоксидов **1**, **2** в алкендиолы **3**, **4** или **5**, **6** соответственно. В то же время применение 25%-ного LiI/Al₂O₃ в качестве катализатора привело к продуктам цис-раскрытия эпоксидного кольца – 1 α ,2 α ,3 α -триолам **7** и **8** (рисунок).

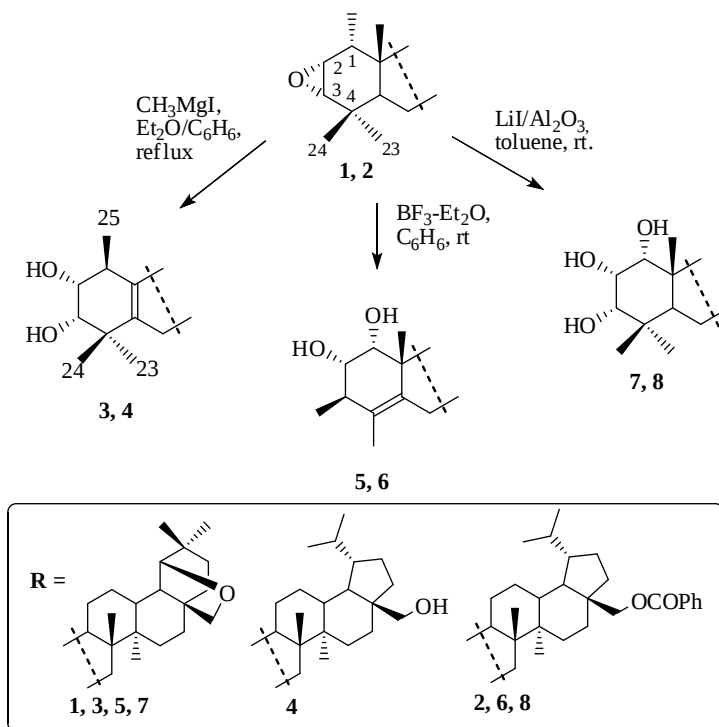


Рис. Раскрытие оксианового кольца соединений **1, 2**
в условиях катализа кислотами Льюиса

Работа выполнена в рамках Государственного задания: номер государственной регистрации темы № 124021400012-1.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные и аналитические исследования.

Список литературы

1. Gouygou M., Urrutigoity M. Acid-catalyzed rearrangement of epoxides // Comprehensive Organic Synthesis II (Second edition). – 2014. – No. 3. – P. 757–794.

2. Synthesis of 1,10-seco-triterpenoids by the Beckmann fragmentation from allobetulin. / I.A. Tolmacheva, A.V. Nazarov, M.V. Dmitriev [et al.] // Tetrahedron. – 2017. – No. 73. – P. 6448–6455.

3. Synthesis of furanotriterpenoids from betulin and evaluation of Tyrosyl-DNA phosphodiesterase 1 (Tdp1) inhibitory properties of new semi-synthetic triterpenoids. / I. Tolmacheva, D. Eroshenko, I. Chernyshova, M. Nazarov, O. Lavrik, V. Grishko // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2024. – No. 276. – P. 116724.

Об авторах

Елхов Илья Андреевич – студент кафедры биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, e-mail: qwertyngas1@gmail.com

Толмачева Ирина Анатольевна – канд. хим. наук, старший научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН, доцент кафедры биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский институт, e-mail: tolmail@gmail.com

Гришко Виктория Викторовна – канд. хим. наук, зав. лабораторией биологически активных соединений, Институт технической химии УрО РАН, e-mail: grishvic@gmail.com

А.П. Зайцева, Л.В. Волкова, Р.Г. Волков

ОПЫТ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ПЕРЕВИВАЕМОЙ КЛЕТОЧНОЙ ЛИНИИ SPEV В УСЛОВИЯХ УЧЕБНОЙ ЛАБОРАТОРИИ ПНИПУ

Изучение биологической активности веществ, независимо от последующей цели их использования, на первом этапе предполагает проведение оценки их токсичности. Альтернативой оценки токсичности на экспериментальных животных является использование культур клеток в токсикологических исследованиях. Представлены результаты культивирования клеток почки эмбриона свиньи в условиях учебной лаборатории на кафедре охраны окружающей среды ПНИПУ. Показана целесообразность освоения методов культивирования студентами в учебном процессе. Выполнены фотоснимки при различных микроскопических режимах регистрации светорассеивания с оценкой процесса гибели клеток в процессе их длительного культивирования без пересева в условиях *in vitro*: появление темных образований в цитоплазме, нечетких контуров самих клеток.

Ключевые слова: клетки почек эмбриона свиньи, *in vitro*, цитотоксичность, индекс пролиферации.

A.P. Zaitseva, L.V. Volkova, R.G. Volkov

EXPERIENCE OF CULTIVATION OF THE TRANSGENIC CELL LINE SPEV IN THE CONDITIONS OF THE EDUCATIONAL LABORATORY OF PNRPU

The study of biological activity of substances, regardless of the subsequent purpose of their use at the first stage involves the assessment of their toxicity. An alternative to the assessment of toxicity in experimental animals is the use of cell cultures in toxicological studies. The results of cultivation of pig embryo kidney cells in the conditions of the educational laboratory at the Department of Environmental Protection of PNRPU are presented. The expediency of mastering the methods of cultivation by students in the educational process is shown. Photographs under different microscopic modes of light scattering registration were taken to evaluate the process of cell death in the process of long-term cultivation without resettlement *in vitro*: the appearance of dark formations in the cytoplasm, fuzzy contours of the cells themselves.

Keywords: pig embryo kidney cells (SPEV), *in vitro*, cytotoxicity, proliferation index.

Культуры клеток с каждым годом находят все большее применение в самых разнообразных областях медицины, биологии, биотехнологии и сельского хозяйства. Как правило, клеточные культуры нашли свое использование в решении различных общебиотехнологических вопросов, в частности, взаимодействие клеток со средой, адаптация, оценка биологической активности и др. Важную роль клеточные культуры занимают в биотехнологии при производстве вакцин и биологически активных веществ.

Начиная с середины прошлого столетия, обращают внимание на замену опытных животных на использование клеточных культур как альтернативу биологических моделей. В связи с простотой культивирования *in vitro* культуры клеток человека и животных все чаще используют в качестве биологических тест-систем. Преимущества клеточных культур – это их временные и экономические затраты, а также возможность прижизненной визуализации в течение всего эксперимента с использованием микроскопа. Основным требованием является стандартизация культуры клеток.

Культура клеток почки эмбриона свиньи широко используется для оценки как цитотоксического, так и цитостатического эффектов исследуемых объектов [1, 2]. Ранее проведенные нами исследования показали возможность использования перевиваемой линии SPEV для оценки безопасности низкомолекулярного лейкоцитарного пептидного комплекса [3].

Цель исследования – оценить возможность культивирования перевиваемой клеточной линии SPEV в условиях учебной лаборатории.

Объект исследования – культура клеток почек эмбрионов свиньи (SPEV) из криобанка коллекции клеточных культур ООО «БиолоТ» (г. Санкт-Петербург). Культивирование проводили в среде 199 (ООО «БиолоТ») с глутамином +10 % сыворотки крови крупного рогатого скота для культур клеток (ООО «БиолоТ») + гентамицин (ООО НПП «ПанЭко»). Клетки культивировали в CO₂-инкубаторе при температуре 37 °С. Контроль нарастания клеточного монослоя оценивали визуально, используя микроскопические режимы, на оптическом микроскопе ADF1350B, цифровую видеокамеру ADFUL-TRA09(*) с программным обеспечением ADF Image Capture.

Отмечали цитоморфологические признаки при визуализации: форма клеток, возникновение внутриклеточной грануляции как свидетельство последующей гибели клеток. Для снятия клеток использовали трипсин 0,25 % и раствор Версена 0,02 % в соотношении 1:4. Жизнеспособность клеток оценивали при окрашивании красителем трипановым синим. При оценке каждого пассажа контаминации грибами и бактериями не обнаружено.

Питательная среда должна быть пригодна для культивирования клеток и обладать ростовой активностью. Контроль среды 199 проводили на паспортизованной линии клеток SPEV. При испытании в среду добавляли 10 % сыворотки крупного рогатого скота. Культивирование проводили в течение пяти последовательных пассажей с четырехсуточным циклом. Специфическая активность среды 199 – индекс пролиферации (ИП) – это отношение количества выросших клеток на 3–4 сутки роста к числу засеянных клеток. Посевные дозы клеток в каждом пассаже составляли 70–100 тыс. кл./мл. Культивирование осуществляли в парных культуральных флаконах объемом 50 мл. Флаконы помещали CO₂-инкубатор: температура 37 °C, CO₂–5 %.

ИП проводят не менее чем на пяти пассажах. Среда 199 считается пригодной, если клетки прикрепляются к матрицу на первые сутки после засева, и к 3–4 суткам культивирования формируется монослой без признаков дегенерации. Количество живых клеток составляет менее 75 %. ИП должен быть не менее 4–5 пассажа.

Проведенные исследования показали возможность культивирования клеточной линии SPEV для выполнения лабораторных работ в условиях обучения студентов на базе кафедры ООС ПНИПУ.

Проведена оценка ростовых свойств коммерческой питательной среды 199. Выполнен расчет

$$\text{ИП} = K/C_{\text{исх.}},$$

где K – общее количество клеток во матрице; $C_{\text{исх.}}$ – начальная нагрузка на матрицу.

Полученные результаты показали, что в нашем случае ИП = 7,4, что удовлетворяет предъявляемым требованиям.

Таким образом, изучение чувствительности культур клеток SPEV *in vitro* к действию биологически активных веществ на различных этапах их изучения чрезвычайно актуально в настоящее время.

Список литературы

1. Цитоморфологические изменения в культуре клеток почки эмбриона свиньи при воздействии экстракта аврана лекарственного (*Gratiola officinalis* L.) / Н.А. Наволокин, А.В. Полуконова, О.А. Бибикова [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 10. – С. 1369–1374.

2. Романова С.А., Додонова А.Ш. Изучение цитотоксичности биологически активных соединений на культуре клеток // Молодой ученый. – 2016. – № 18 (122). – С. 110–114.

3. Гришина Т.А., Волков А.Г., Волкова Л.В. Цитотоксичность и токсикологическая характеристика нового лейкоцитарного полипептида // Вопросы экспериментальной биологии и медицины. – 2020. – Т. 23, № 5. – С. 54–58.

Об авторах

Зайцева Анастасия Павловна – студентка кафедры охраны окружающей среды, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: zaplyseum@gmail.com

Волкова Лариса Владимировна – д-р мед. наук, профессор кафедры охраны окружающей среды, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: wolkow-alw@mail.ru

Волков Роман Геннадьевич – магистрант кафедры охраны окружающей среды, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: 89963250366@mail.ru

П.А. Мокин, А.В. Кулаков, А.И. Краснова, И.А. Бахтин

**МОДЕРНИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ФЕНОЛЬНОЙ ПРИРОДЫ
ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Приведен способ модернизации получения биологически активных веществ фенольной природы из растительного сырья, который позволяет повысить технологичность процесса извлечения биологически активных веществ, эффективность обработки растительного сырья и полноту очистки, а также сократить энерго- и трудозатраты процесса. Приведены результаты улучшения выхода биологически активных веществ из растительного сырья.

Ключевые слова: экстракция, модернизация, растительное сырье, флавоноиды, полифенольные соединения.

P.A. Mokin, A.V. Kulakov, A.I. Krasnova, I.A. Bakhtin

**MODERNIZATION OF TECHNIQUE BIOACTIVE COMPOUNDS
RECOVERY FROM PLANTS OF PHENOLIC NATURE**

This article contains information about a method of modernization of technique bioactive compounds recovery from plants of phenolic nature, which makes it possible to improve the manufacturability of the process of extracting bioactive compounds recovery, the efficiency of processing plants and the completeness of purification, as well as reduce the energy and labor costs of the process. The results of improving the yield of biologically active substances from plant materials are presented.

Keywords: extraction, modernization, plants, flavonoids, polyphenolic compounds.

Современная формула оптимального питания (нутриом) обязательно включает в себя минорные биологически активные соединения, поскольку, несмотря на небольшие концентрации (милли- и микрограммы), они необходимы для реализации важнейших метаболических процессов, регуляции адаптационных механизмов и в целом для поддержания здоровья человека [1]. Особое внимание привлекает одна из самых многочисленных групп биологически активных веществ (БАВ) – полифенольные соединения, которые при

поступлении в организм, как правило, включаются в работу антиоксидантной системы, в регуляцию липидного и белкового обмена, проявляя множество сопутствующих положительных фармакологических эффектов [2]. При этом для реализации терапевтического и нутриентного потенциала растительных полифенолов требуются их целенаправленное, максимально полное извлечение из растительных ресурсов, концентрирование и снижение потерь в ходе дальнейшей переработки. Кроме того, современный подход извлечения БАВ должен быть ориентирован на эффективность экстракции с увеличением выхода БАВ и экологичность, выбор безопасных экстрагентов, сокращение энерго-, трудо- и финансовых затрат и т.д. [3, 4]. В связи с этим разработка и внедрение в практику ресурсосберегающего, высокоэффективного способа экстракции растительного сырья с целью максимального извлечения веществ фенольной природы является актуальной задачей.

Для решения поставленной задачи был предложен инновационный способ экстрагирования [5]. В качестве растительного сырья может быть использована древесная зелень (листья, молодые ветки и соцветия листьев) березы (род растений *Betula*), персика (род растений *Prunus*), облепихи (род растений *Hippophae*) и других листовых растений и трав. Фитосырье измельчали до фракции 4–8 мм. В качестве экстрагента использовалась подготовленная деминерализованная вода (жесткость воды до удельного сопротивления не менее 1 МОм·см). После загрузки экстракционной установки сырьем и экстрагентом систему герметизировали, проводили стадию намачивания (15–60 мин) при постоянном перемешивании и нагреве не выше 95 °С для предупреждения термодеструкции активных веществ. В ходе последующей стадии экстракции в емкости создавали условия вакуума, поддерживая цикличность его нагнетания и выравнивания до атмосферного давления, количество таких циклов определяли исходя из анатомо-морфологических особенностей сырья или установления периода окончания процесса экстракции.

Технологический подход со снижением давления водяных паров над экстракционной массой обеспечивает удаление воздуха из пор частиц сырья и его замещению порцией экстрагента, что приводит к значительному гидродинамическому перемешиванию и вытал-

киванию экстрактивных веществ, растворившихся на стадии намачивания в объем экстрагента и, как следствие, возрастанию скорости экстракции и полноты извлечения. За счет вышеизложенных процессов, наблюдаемых при получении экстрактов по указанному способу, возникает возможность достигнуть полноты экстракции однократным извлечением сырья всем рассчитанным объемом экстрагента. Следующие этапы включали в себя: отжим сырья; удаление экстрагента в условиях вакуума от $-0,5$ до $+0,95$ атм. ($-50,6 \div 96,2$ КПа) до получения необходимого объема или концентрации полифенольных соединений, флавоноидов или других БАВ, охлаждение до $2-6$ °С и выдерживание при заданной температуре в течение 24–48 ч, удаление балластных веществ (БВ) декантацией, центрифугированием или осветляющей фильтрацией. Удаление БВ обусловлено необходимостью сохранения терапевтической активности действующих веществ, поскольку балластные вещества выпадают в процессе хранения в виде нерастворимого осадка, который на своей поверхности адсорбирует действующие вещества, что особенно актуально в концентрированных системах.

Проведено исследование эффективности извлечения веществ полифенольной природы (полифенольных соединений и флавоноидов) из растительного сырья по вышеуказанному способу. Сравнительную оценку влияния процесса намачивания, способа экстракции и очистки на количество выделенных БАВ (выход экстрактивных веществ) проводили по содержанию флавоноидных соединений в пересчете на рутин, полифенольных соединений – в пересчете на галловую кислоту. В качестве объекта исследования использовали концентрированный очищенный водный экстракт листовой смеси листьев березы, облепихи крушиновидной и персика обыкновенного (1:1:1), полученный по вышеописанному способу (способ Б). В качестве сравнительного способа (способ А) использовали технологию, не включающую вакуумную экстракцию, удаление экстрагента в условиях вакуума и состоящую из двукратного извлечения.

Было показано, что модернизация процесса получения БАВ (способ Б) способствует более полному истощению сырья за один цикл экстракции (рисунок). Количество флавоноидов, получаемых из 1 кг растительного сырья, увеличилось в среднем на 18 %, полифенолов –

на 14 %, достигнута гомогенная стабильность в процессе хранения, выражаемая в отсутствии образования осадка балластных веществ.

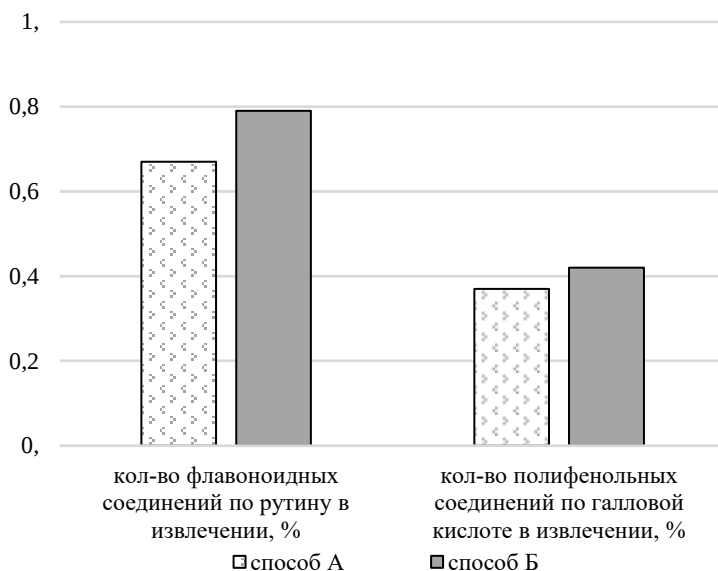


Рис. Влияние кратности извлечения и наличие стадии намачивания на выход экстрактивных веществ

Таким образом, предлагаемый способ обеспечивает получение водных экстрактов с повышенным содержанием биологически активных веществ, в том числе полифенольных соединений. Модернизация технологического процесса обеспечивает снижение количества используемого сырья на единицу продукции, что связано с максимальным истощением сырья за один цикл экстракции, способствует уменьшению энерго- и трудозатрат, повышению эффективности обработки растительного сырья и полноты очистки. Учитывая ценность БАВ фенольной природы, предлагаемый способ является важным инновационным подходом для использования в производстве фитопрепаратов из лекарственных растений, а также в пищевой промышленности.

Список литературы

1. Методические рекомендации МР 2.3.1.0253-21 «Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации», утв. руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека – Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 22.07.2021.
2. Полифенолы как перспективные биологически активные соединения / Т.Н. Бобрышева, Г.С. Анисимов, М.С. Золоторева, Д.В. Бобрышев [и др.] // Вопросы питания. – 2023. – Т. 92, № 1. – С. 92–107.
3. Инновационные методы экстракции биологически активных веществ из растительного сырья / Ю.С. Сидорова, Н.А. Петров, С.Н. Зорин [и др.] // Вопросы питания. – 2023. – Т. 92, № 6. – С. 28–37.
4. Conventional and modern techniques for bioactive compounds recovery from plants: Review / C.P. Mungwari, C.K. King'ondeu, P., Sigauke, B.A. Obadele // Scientific African. – 2025. – Vol. 27. – P. e02509.
5. Патент № 2818097 Российская Федерация, МПК A61K36/736 (2006.01). Способ получения биологически активной добавки к пище из растительного сырья / А.В. Кулаков, П.А. Мокин; заявитель ООО «Милафарма Лабораториз»; № 2023113081: заявл. 19.05.2023; опубл. 24.04.2024. – 7 с.

Об авторах

Мокин Павел Александрович – канд. фарм. наук, главный технолог, ООО «НПК «Миламед», e-mail: pa_mokin@milapharma.ru

Кулаков Алексей Викторович – канд. мед. наук, генеральный директор, ООО «НПК «Миламед», e-mail: dir@milapharma.ru

Краснова Анастасия Ивановна – канд. фарм. наук, руководитель научного отдела, ООО «НПК «Миламед», e-mail: наука@milapharma.ru

Бахтин Илья Александрович – канд. фарм. наук, заместитель генерального директора по производству, ООО «НПК «Миламед», e-mail: bahtin_i@milapharma.ru

О.В. Назарец, А.В. Романова, В.Л. Гейн, О.В. Бобровская
ПОЛУЧЕНИЕ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ
ЕНАМИНОЭФИРОВ АРОИЛПИРОВИНОГРАДНЫХ КИСЛОТ,
СОДЕРЖАЩИХ ОСТАТОК 2-АМИНОБЕНЗАМИДА

При взаимодействии енаминоэфиров ароилпировиноградных кислот с нингридрином в ледяной уксусной кислоте были синтезированы соответствующие потенциально биологически активные 2-{{[3-ароил-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5*H*-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил]амино}бензами́ды, доказана структура полученных соединений с помощью ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

Ключевые слова: 2-аминобензамид, енаминоэфиры ароилпировиноградных кислот, 2-{{[3-ароил-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5*H*-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил]амино}бензами́ды, синтез.

O.V. Nazarets, A.V. Romanova, V.L. Gein, O.V. Bobrovskaya
PREPARATION OF SPIROCYCLIC COMPOUNDS BASED
ON ENAMINOESTERS OF AROYLPYRUVINIC ACIDS,
CONTAINING 2-AMINOBENZAMIDE RESIDUE

The corresponding potentially biologically active 2-{{[3-aroyl-1',3',5-trioxo-1',3'-dihydro-5*H*-spiro[furan-2,2'-indene]-4-yl]amino}benzamides were synthesized by the interaction of aroylpyruvic acids enaminoesters with ningridrine in glacial acetic acid, and the structure of the obtained compounds was proved by IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

Keywords: 2-aminobenzamide, enaminoesters of aroylpyruvic acids, 2-{{[3-aroyl-1',3',5-trioxo-1',3'-dihydro-5*H*-spiro[furan-2,2'-indene]-4-yl]amino}benzamides, synthesis.

Известно, что енаминоэфиры ароилпировиноградных кислот обладают высокой реакционной способностью и являются удобными исходными веществами для синтеза спироциклических соединений [1], проявляющих высокую биологическую активность [2]. В то же время антраниловая кислота и ее производные обладают широким спектром

фармакологических эффектов, таких как анальгетический [3], противовоспалительный [4], противомикробный [5] и др. В связи с этим представляло интерес получить спирогетероциклические соединения на основе енаминоэфиров ароилпировиноградной кислоты, содержащие в своей структуре остаток 2-аминобензамида, являющегося функциональным производным антраниловой кислоты.

В ходе исследования было установлено, что реакция метил (2*Z*)-4-арил-2-[(2-карбамоилфенил)амино]-4-оксобут-2-еноатов с нингидрином протекает при кипячении в течение 15 мин в ледяной уксусной кислоте с образованием 2-{[3-ароил-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5*H*-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил]амино} бензамидов **1–3**.

Схема синтеза соединений **1–3** представлена на рисунке.

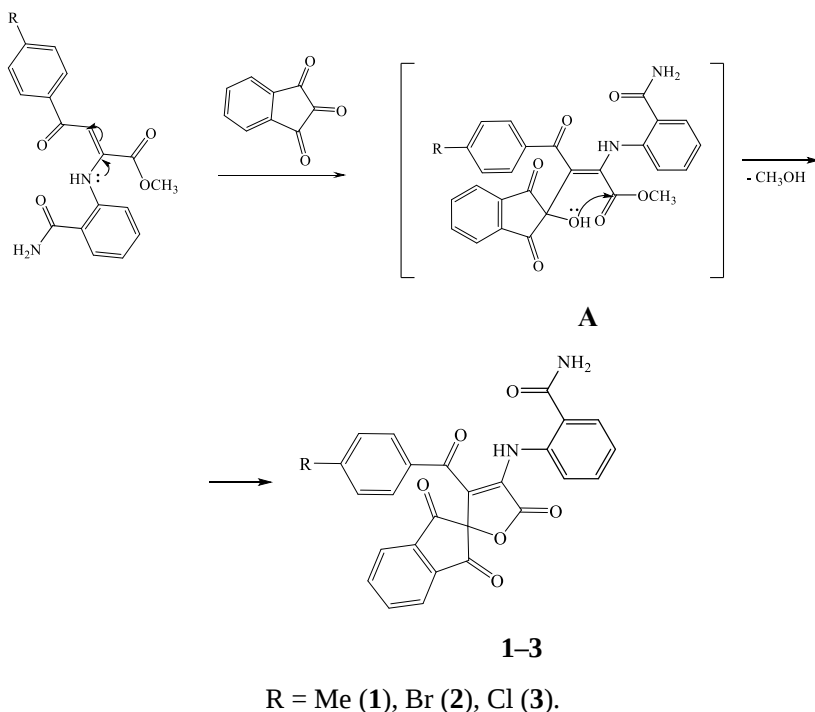


Рис. Схема синтеза 2-{[3-ароил-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5*H*-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил]амино} бензамидов

На первой стадии метил (2Z)-4-арил-2-[(2-карбамоилфенил)амино]-4-оксобут-2-еноаты (енаминоэфир ароилпировиноградных кислот) присоединяются по двойной связи карбонильной группы нингидрина в положении 2 с образованием промежуточного соединения **A**, которое циклизуется в соединения **1–3** (см. рис.).

Соединения **1–3** представляют собой оранжевые кристаллические вещества, растворимые в ДМСО, ДМФА, при нагревании – в этаноле, уксусной кислоте, диоксане, нерастворимые в воде.

В ИК спектрах соединений **1–3** наблюдаются полосы, обусловленные валентными колебаниями NH_2 и NH связей ($3495\text{--}3352\text{ см}^{-1}$), лактонной карбонильной группы ($1792\text{--}1788\text{ см}^{-1}$), карбонильных групп фрагмента индандиона ($1719\text{--}1718\text{ см}^{-1}$), кетонной карбонильной группы боковой цепи ($1638\text{--}1616\text{ см}^{-1}$).

В спектрах ЯМР ^1H соединений **1–3**, кроме сигналов ароматических протонов, присутствуют два уширенных синглета протонов CONH_2 группы при 7,71–7,73 м.д. и 8,10–8,16 м.д., синглет четырех ароматических протонов фрагмента индандиона (8,17–8,18 м.д.) и синглет протона NH группы (11,04–11,19 м.д.).

Таким образом, 2-[[3-ароил-1',3',5-триоксо-1',3'-дигидро-5H-спиро[фуран-2,2'-инден]-4-ил]амино}бензамиды достаточно легко образуются в ходе реакции и представляют собой интересные объекты для дальнейшего изучения их химических свойств и биологической активности.

Список литературы

1. (Гет)ароилпировиноградные кислоты и их производные как перспективные «строительные блоки» для органического синтеза / С.Г. Перевалов, Я.В. Бургарт, В.И. Салоутин [и др.] // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 11. – С. 1039–1058.
2. Synthesis of the functionalized spiro[indoline-3,5'-pyrroline]-2,2'-diones via three-component reactions of arylamines, acetylenedicarboxylates, and isatins / Y. Han, Q. Wu, J. Sun [et al.] // Tetrahedron Lett. – 2012. – Vol. 68, no. 41. – P. 8539–8544.
3. Коркодинова Л.М., Марданова Л.Г., Шеленкова С.А. Поиск анальгетических и противовоспалительных средств в ряду амидов

N-ацилантраниловой кислоты // Фармакология: состояние и перспективы исследования: тезисы докладов VI съезда фармакологов. – Харьков, 1990. – С. 156–157.

4. Novel Anthranilic Acid Hybrids – An Alternative Weapon against Inflammatory Diseases / M. Milusheva, M. Todorova, V. Gledacheva [et al.] // Pharmaceuticals. – 2023. – Vol. 16, no. 12.

5. Anthranilamide-based Short Peptides Self-Assembled Hydrogels as Antibacterial Agents / V.R. Aldilla, R. Chen, A.D. Martin [et al.] // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10, no. 1. – P. 1–12.

Об авторах

Назарец Ольга Владимировна – ассистент кафедры фармакологии, Пермская государственная фармацевтическая академия, e-mail: reinardin@yandex.ru

Романова Ангелина Витальевна – канд. биол. наук, доцент кафедры микробиологии, Пермская государственная фармацевтическая академия, e-mail: angel80008@mail.ru

Гейн Владимир Леонидович – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой общей и органической химии, Пермская государственная фармацевтическая академия, e-mail: geinvl48@mail.ru

Бобровская Ольга Васильевна – д-р фарм. наук, профессор кафедры фармацевтической химии, Пермская государственная фармацевтическая академия, e-mail: bobban@mail.ru

**А.А. Сухановская, К.Э. Мухаметшина, Е.П. Козлова,
Н.Ю. Лисовенко, С.Ю. Баландина**

СИНТЕЗ МЕДНЫХ СОЛЕЙ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ-4,4,4-ТРИФТОРБУТАН-1,3-ДИОНОВ И ИХ ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ

При взаимодействии моногидрата ацетата меди с 1-замещенными 4,4,4-трифторметилбутан-1,3-дионом были синтезированы медные комплексы 1-замещенных 4,4,4-трифторметилбутан-1,3-дионов, структура одного из них была подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: 1,3-дикетоны, медные соли бутан-1,3-дионов, биологическая активность.

**A.A. Sukhanovskaya, K.E. Mukhametshina, E.P. Kozlova,
N.Yu. Lisovenko, S.Yu. Balandina**

SYNTHESIS OF COPPER SALTS OF 1-SUBSTITUTED-4,4,4-TRIFLUOROBUTANE-1,3-DIONES AND THEIR ANTIMICROBIAL ACTIVITY

By reacting copper acetate monohydrate with 1-substituted 4,4,4-trifluoromethylbutane-1,3-diones, copper complexes of 1-substituted 4,4,4-trifluoromethylbutane-1,3-diones were synthesized, the structure of one of which was confirmed by X-ray diffraction analysis.

Keywords: 1,3-diketones, copper salts of butan-1,3-diones, biological activity.

Известно, что многие фторсодержащие 1,3-дикетоны и их производные демонстрируют широкий спектр биологической активности, включая противовоспалительное, противоопухолевое и антибактериальное действие [1, 2]. Интерес к этим соединениям обусловлен их способностью хелатировать ионы металлов, что может играть ключевую роль в механизмах их биологической активности. Ранее нами было установлено, что калиевые, натриевые и серебряные соли 1-замещенных-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионов проявляют противомикробные и анальгетические свойства [3–5]. В рамках продолжения наших исследований, направленных на поиск новых перспек-

тивных антимикробных агентов, нами были синтезированы комплексы меди с 1-замещенными-4,4,4-трифторметилбутан-1,3-дио-нами (**2a–h**). Синтез проводили путем взаимодействия 1,3-дикетон-ов (**1a–h**) с ацетатом меди (II) в этаноле при температуре 0 °C в те-чение 2 ч (рис. 1).

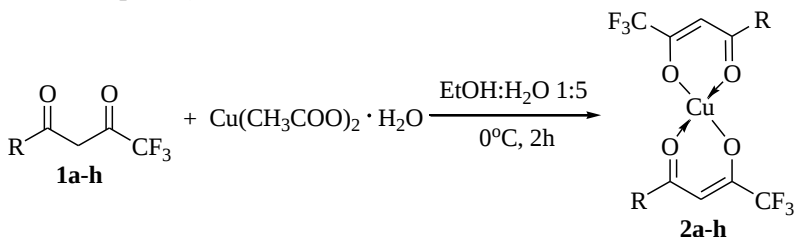


Рис. 1. Схема синтеза R = C₆H₅ (**a**); 4-Me-C₆H₄ (**b**); 4-MeO-C₆H₄ (**c**); 4-F-C₆H₄ (**d**); 4-Cl-C₆H₄ (**e**); 4-Br-C₆H₄ (**f**); 4-NO₂-C₆H₄ (**g**); 2-тиенил (**h**)

Структура полученных медных комплексов (**2a–h**) подтвер-ждена с помощью ИК-спектроскопии и РСА (рис. 2).

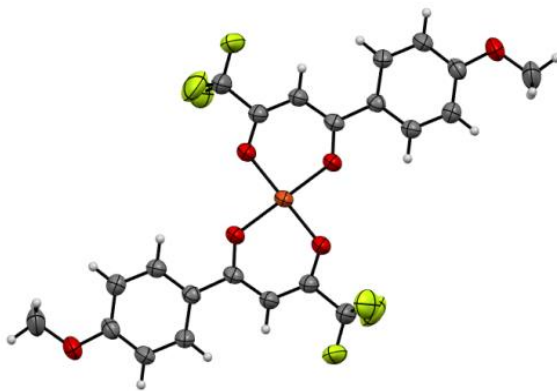


Рис. 2. Структура соединения **2c** по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50 % вероятностью

Физико-химические характеристики соединений представ-лены в таблице.

Физико-химические характеристики соединений **2a–h**

Соединение	$t_{пл}$, °C	ИК, см ⁻¹	ω , %
2a	230–233	3160 уш., 1608, 1574, 1543, 1505	91
2b	289–291	3168 уш., 1589, 1559, 1524, 1501	70
2c	265–267	3175 уш., 1613, 1586, 1563, 1505	85
2d	257–259	3183 уш., 1609, 1574, 1551, 1501	96
2e	250–255	3164 уш., 1605, 1590, 1566, 1543, 1528	84
2f	272–273	3160 уш., 1605, 1582, 1563, 1539, 1520	90
2g	285–286	3183 уш., 1620, 1590, 1543, 1524, 1493	70
2h	240–242	3183 уш., 1597, 1574, 1539, 1505	92

Был проведен скрининг биологической активности полученных соединений.

Анализ полученных данных показал, что медные комплексы 1-замещенных-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионов **2a–h** обладают противомикробным действием и являются перспективными для дальнейшего исследования в качестве потенциальных антимикробных агентов.

Список литературы

1. Bhowruth V., Brown A.K., Besra G.S. Synthesis and biological evaluation of NAS-21 and NAS-91 analogues as potential inhibitors of the mycobacterial FAS-II dehydratase enzyme Rv0636 // Microbiol. – 2008. – Vol. 154, no. 7. – P. 1866–1875. DOI: 10.1099/mic.0.2008/017434-0
2. A Screen for and Validation of Prodrug Antimicrobials / L.E. Fleck, E.J. North, R.E. Lee, L.R. Mulcahy, G. Casadei, K. Lewis // Antimicrob. Agents Chemother. – 2014. – Vol. 58, no. 3. – P. 1410–1419. DOI: 10.1128/AAC.02136-13
3. Evaluation of Antimicrobial and Analgesic Activity of Sodium Salts of 1-Aryl-4,4,4-trifluorobutane-1,3-diones / E.P. Kozlova, S.Yu. Balandina, R.R. Makhmudov, N.Yu. Lisovenko // Russ. J. Gen. Chem. –

2024. – Vol. 94, no. 5. – P. 1019–1023.
DOI: 10.1134/S1070363224050013

4. Оценка противомикробной активности серебряных солей 1-арил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионов / Е.П. Козлова, С.Ю. Баландина, Р.Р. Махмудов, Н.Ю. Лисовенко // Экспериментальная и клиническая фармакология. – 2023. – Т. 86, № 10. – С. 38–42.
DOI: 10.30906/0869-2092-2023-86-9-38-42

5. Оценка противомикробной активности моногидратов калиевых солей 1-арил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионов *in vitro* / Е.П. Козлова, С.Ю. Баландина, И.А. Кондрашов, Н.Ю. Лисовенко // Экспериментальная и клиническая фармакология. – 2024. – Т. 87, № 11. – С. 31–34. DOI: 10.30906/0869-2092-2024-87-11-31-34

Об авторах

Сухановская Анастасия Андреевна – студентка кафедры биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, e-mail: saa@psu.ru

Мухаметшина Карина Эмилевна – студентка кафедры биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, e-mail: fadeewamil@yandex.ru

Козлова Екатерина Павловна – ассистент кафедры биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, e-mail: katrink94@yandex.ru

Лисовенко Наталья Юрьевна – канд. хим. наук, зав. кафедрой биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, e-mail: lisovn@mail.ru

Баландина Светлана Юрьевна – зав. научно-исследовательской лабораторией «Бактерицид», Пермский государственный национальный исследовательский университет, e-mail: bactericid@yandex.ru

Р.Г. Хайбуллин, Л.В. Волкова, Р.Г. Волков

**ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАСТОЯ НА ОСНОВЕ
МИКРОБНО-ФЕРМЕНТИРОВАННОЙ СУБСТАНЦИИ ЛИСТЬЕВ
*ARCTIUM LAPPA L.***

В статье представлены результаты изучения биологической активности настоя, полученного из ферментированных пробиотическими микроорганизмами листьев *A. lappa L.* Изучены антибактериальная и гипогликемическая активности, а также показатели острой токсичности.

Ключевые слова: *A. lappa L.*, ферментация, биологическая активность.

R.G. Khaibullin, L.V. Volkova, R.G. Volkov

**STUDY OF THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF MICROBIAL-FERMENTED
ARCTIUM LAPPA L. LEAVES INFUSION**

The article presents the results of microbial-fermented *A. lappa L.* leaves infusion biological activity. Antibacterial and hypoglycemic activities as well as acute toxicity indicators were studied.

Keywords: *A. lappa L.*, fermentation, biological activity.

Микробная ферментация биомассы лопуха (*A. lappa L.*) представляет собой технологический процесс, в котором используются определенные микроорганизмы, чаще всего пробиотические, для биохимической трансформации растительного сырья в биологически активные продукты с улучшенными питательными и вкусовыми качествами [1]. Биомасса *A. lappa L.*, традиционно применяемая в кулинарии, фармации и медицине, привлекает внимание исследователей благодаря своему богатому химическому составу, а также полезным свойствам [1, 2].

В настоящий момент широкое распространение получили корни *A. lappa L.*, в то время как биомасса его листьев используется не так часто и в научной литературе информация по их изучению и

получению ферментированных продуктов практически не представлена, что делает их исследование актуальным и перспективным.

Цель исследования – анализ некоторых биологических свойств настоя ферментированной субстанции листьев *A. lappa* L.

В качестве объекта исследования выступал водный настой (в концентрации 1:10) ферментированных листьев *A. lappa* L., полученных с использованием разработанного запатентованного способа ферментации растительного сырья (RU 2733141 от 29.09.2020 «Способ получения фитокомпозиции») при помощи микроорганизмов *Lactobacillus plantarum* 8P-A3 [3].

Противомикробную активность настоя определяли *in vitro* методом серийных двукратных разведений в отношении *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и *Candida albicans*. Контролем служил настой, полученный из листьев *A. lappa* L., ферментированных эндогенными ферментами биомассы.

Гипогликемические свойства настоя оценивали *in vivo* на самцах белых беспородных крыс посредством стандартного глюкозолерантного теста в сравнении с широко распространенным гипогликемическим препаратом метформином. Исследуемые средства вводили перорально в объеме 7,5 мл на 1 кг массы тела животных после 12-часовой пищевой депривации и перорального ввода 40%-ого раствора глюкозы. Уровень глюкозы в крови животных оценивали при помощи глюкометра натошак и далее через 30, 60, 120 мин после введения исследуемых средств [4].

Острую токсичность полученного настоя исследовали *in vivo* на здоровых самцах белых мышей линии CD-1 в течение 14 дней в соответствии со стандартной методикой оценки острой токсичности [5]. Исследуемый настой вводили однократно перорально через зонд в объеме 1,0 мл. Проводили наблюдение за самочувствием животных в течение 12 ч и далее оценивали их состояние каждые 24 ч в течение 14 сут.

По полученным результатам было обнаружено наличие антибактериальной активности исследуемых образцов в отношении грамположительного штамма *S. aureus* ATCC 6538P и грамотрицательного штамма *E. coli* ATCC 25922 (таблица). При этом настоем,

приготовленный из микробно-ферментированных листьев, показал существенно более выраженный антибактериальный эффект, что, вероятно, связано с присутствием в нем метаболитов, продуцируемых *L. plantarum* [6]. Этот факт указывает на потенциал использования ферментированных настоев в качестве природного антимикробного средства. Однако, в отличие от антибактериальных свойств, образцы не продемонстрировали фунгицидной активности в отношении гриба *C. albicans* NCTC 885-653.

Результаты противомикробной активности
настоя ферментированных листьев *A. lappa* L.

Вид микроорганизма	Штамм	МПК исследуемого настоя	МПК настоя сравнения*
<i>Staphylococcus aureus</i>	ATCC 6538P	1:80	1:40
<i>Escherichia coli</i>	ATCC 25922	1:80	1:20
<i>Candida albicans</i>	NCTC 885-653	<1:20	<1:20

Примечание: *настой традиционно-ферментированных (эндоферментами листа) листьев *A. lappa* L.

Исследование гипогликемических свойств выявило сопоставимую эффективность настоя с известным антидиабетическим препаратом метформин. Значение постгликемического коэффициента Рафаэльского составило 1,11 для настоя и 1,08 для метформина [4]. Незначительная разница указывает на потенциал настоя в регулировании уровня глюкозы в крови. Важно отметить, что полученные положительные результаты в краткосрочном исследовании позволяют предположить наличие гипогликемического эффекта и обосновывают необходимость дальнейших, более продолжительных испытаний для подтверждения стабильности и долговременной эффективности.

Введение мышам перорально 1,0 мл исследуемого настоя с последующим двухнедельным наблюдением и физикальной диагностикой не выявило признаков интоксикации. Выживаемость животных со-

ставила 100 %, что свидетельствует о том, что водный настой в исследуемой дозировке является практически нетоксичным. Данный факт является важным этапом в оценке безопасности настоя и позволяет перейти к дальнейшим исследованиям, направленным на изучение хронической токсичности и потенциальных побочных эффектов.

В настоящей работе исследована биологическая активность водного настоя (1:10), полученного из ферментированных листьев *A. lappa* L. Предварительные *in vivo* исследования продемонстрировали гипогликемические свойства настоя. Также была выявлена выраженной антибактериальная активность в отношении штаммов *S. aureus* ATCC 6538-Р и *E. coli* ATCC 25922. Оценка острой токсичности показала, что настой является малотоксичным.

В целом результаты указывают на перспективность дальнейшего изучения данного настоя в качестве потенциального антибактериального и гипогликемического средства. Для полного понимания механизма действия и потенциала настоя в качестве терапевтического средства необходимы дальнейшие, более углубленные исследования.

Список литературы

1. Хайбуллин Р.Г., Волкова Л.В. Перспективы получения биологически активных субстанций из биомассы растений методом микробной ферментации (обзор) // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. – 2021. – Т. 24, № 4. – С. 3–8. DOI: 10.29296/25877313-2021-04-01
2. Лопух, репейник – перспективное растительное лекарственное средство (обзор литературы) / И.Д. Кароматов [и др.] // Биология и интегративная медицина. – 2017. – № 5. – С. 163–182.
3. Способ получения фитокомпозиции: пат. RU 2 733 141 С9 Рос. Федерация: МПК A23F 3/34 / Л.В. Волкова, Р.Г. Хайбуллин; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО ПНИПУ. – № 2019119049 ; заявл. 18.06.19 ; опубл. 29.09.20, Бюл. № 20.
4. Research of *A. lappa* L. leaves microbial-fermented biomass hypoglycemic activity / R.G. Khaibullin, A.A. Burluckaya, L.V. Volkova,

G.P. Vdovina // Innovations and Tendencies of State-of-Art Science: Proceedings of the XIX International Multidisciplinary Conference. – Mijnbestseller Nederland, 2022. – Iss. 19, no. 5. – P. 61–66. DOI: 10.32743/netherlandsconf.2022.5.19.339225

5. Миронов А.Н. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств: часть первая. – М.: Гриф и К, 2012. – 944 с.

6. Методики количественного определения короткоцепочечных жирных кислот в экстрактах биомассы листьев *A. lappa* L. / Р.Г. Хайбуллин, Е.Ю. Тумилович, Л.В. Волкова, Т.Л. Малкова // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. – 2022. – Т. 25, № 11. – С. 16–22. DOI: 10.29296/25877313-2022-11-03

Об авторах

Хайбуллин Руслан Гайсаевич – аспирант кафедры охраны окружающей среды, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: ruslan.khaibullin@yandex.ru

Волкова Лариса Владимировна – д-р мед. наук, профессор кафедры охраны окружающей среды, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: wolkow-alw@mail.ru

Волков Роман Геннадьевич – магистрант кафедры охраны окружающей среды, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: 89963250366@mail.ru

Д.В. Чалков, О.В. Бобровская, В.Л. Гейн

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-(2-АРИЛ-3-АРОИЛ-4-ГИДРОКСИ-5-ОКСО-2,5-ДИГИДРО-1Н-ПИРРОЛ-1-ИЛ)БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ
С ГИДРАЗИН ГИДРАТОМ**

При взаимодействии 4-(2-арил-3-ароил-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1Н-пиррол-1-ил)бензойных кислот с гидразин гидратом в ледяной уксусной кислоте были синтезированы потенциально биологически активные 4-(3,4-диарил-6-оксо-2,6-дигидропирроло[3,4-с]пиразол-5(4Н)-ил)бензойные кислоты. Доказана структура полученных соединений с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: 4-(2-арил-3-ароил-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1Н-пиррол-1-ил)бензойные кислоты, гидразин гидрат, 4-(3,4-диарил-6-оксо-2,6-дигидропирроло[3,4-с]пиразол-5(4Н)-ил)бензойные кислоты, синтез.

D.V. Chalkov, O.V. Bobrovskaya, V.L. Gein

INTERACTION OF 4-(3-AROYL-2-ARYL-4-HYDROXY-5-OXO-2,5-DIHYDRO-1H-PYRROL-1-YL)BENZOIC ACIDS WITH HYDRAZINE HYDRATE

The potentially biologically active 4-(3,4-diaryl-6-oxo-2,6-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrazol-5(4H)-yl)benzoic acids were synthesized by the interaction of 4-(3-aryl-2-aryl-4-hydroxy-5-oxo-2,5-dihydro-1H-pyrrol-1-yl)benzoic acids with hydrazine hydrate in glacial acetic acid. The structure of the obtained compounds was proved by ^1H NMR spectroscopy and IR spectrometry.

Keywords: 4-(3-aryl-2-aryl-4-hydroxy-5-oxo-2,5-dihydro-1H-pyrrol-1-yl)benzoic acids, hydrazine hydrate, 4-(3,4-diaryl-6-oxo-2,6-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrazol-5(4H)-yl)benzoic acids, synthesis.

В свете решения такой фундаментальной проблемы органического синтеза, как разработка методов, позволяющих быстро и с высокой селективностью получать сложные целевые молекулы, изучение химических свойств 4-(2-арил-3-ароил-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1Н-пиррол-1-ил)бензойных кислот, имеющих в своей структуре несколько реакционноспособных центров, является перспективным.

Ранее нами была изучена реакция метиловых эфиров ароилпириноградных кислот с ароматическими альдегидами и 4-аминобензойной кислотой, которая протекает при кипячении эквимольных количеств исходных реагентов в течение 5 мин в ледяной уксусной кислоте с образованием 4-(2-арил-3-ароил-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-1-ил)бензойных кислот **1a–c** [1].

В продолжение исследований в этом направлении, а также с целью изучения химических свойств 4-(2-арил-3-ароил-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-1-ил)бензойных кислот **1a–c** нами было изучено их взаимодействие с гидразингидратом, в результате которого образуются 4-(3,4-диарил-6-оксо-2,6-дигидропирроло[3,4-*c*]пиразол-5(4*H*)-ил)бензойные кислоты **2a–c**.

Благодаря разнообразию химических свойств и видов фармакологической активности производные пирроло[3,4-*c*]пиразол-6-она представляют значительный интерес для фармацевтической науки. В частности, у производных пирроло[3,4-*c*]пиразол-6-она отмечены такие виды фармакологической активности, как антибактериальная [2], анальгетическая [3], противолейшманиозная [4].

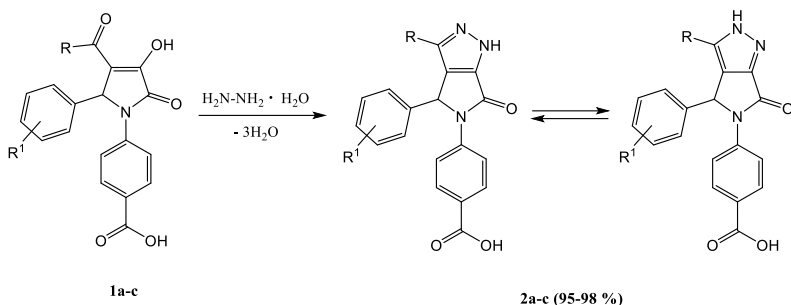
В данной работе мы представляем синтез новых производных пирроло[3,4-*c*]пиразол-6-онов **2a–c**, содержащих в своей структуре остаток 4-аминобензойной кислоты в положении 5 гетероцикла, для получения которых нами были синтезированы 4-(2-арил-3-ароил-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-1-ил)бензойные кислоты по описанной ранее методике [1] и изучено их взаимодействие с гидразингидратом с целью синтеза соединений **2a–c**.

Нами было установлено, что реакция 4-(2-арил-3-ароил-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-1-ил)бензойных кислот **1a–c** с гидразингидратом протекает при кипячении в ледяной уксусной кислоте в течение 2 часов с образованием 4-(3,4-диарил-6-оксо-2,6-дигидропирроло[3,4-*c*]пиразол-5(4*H*)-ил)бензойных кислот **2a–c**. Схема синтеза соединений **2a–c** представлена на рисунке.

Синтезированные соединения **2a–c** представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в диметилформамиде (ДМФА), диметилсульфоксиде (ДМСО), при нагревании – в ледяной уксусной кислоте и нерастворимые в воде.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **2a–c** присутствуют сигналы ароматических протонов в виде мультиплета (6,70–8,05 м.д.), синглет про-

тона в положении 4 гетероцикла C⁴H (6,87–6,97 м.д.), уширенный синглет протона группы COOH (12,76–13,02 м.д.) и уширенный синглет протона в положении 2 гетероцикла N¹H (13,96–14,21 м.д.).



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}^1 = 4\text{-F (a)}, \text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, \text{R}^1 = 2\text{-Br (b)},$
 $\text{R} = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, \text{R}^1 = 3\text{-CH}_3\text{O (c)}$

Рис. Схема синтеза 4-(3,4-диарил-6-оксо-2,6-дигидропирроло-[3,4-с]пиразол-5(4H)-ил)бензойных кислот

В ИК спектре соединения **2b** наблюдаются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связи N–H (3370 см⁻¹), карбоксильной OH-группы (3183 см⁻¹), лактамной и карбоксильной карбонильных групп (1703 и 1680 см⁻¹ соответственно).

Синтезированные соединения **2a–с** не дают характерного вишнево-красного окрашивания со спиртовым раствором железа(III) хлорида, что, наряду со спектральными данными, подтверждает указанную структуру.

Таким образом, разработан препаративный способ синтеза 4-(3,4-диарил-6-оксо-2,6-дигидропирроло[3,4-с]пиразол-5(4H)-ил)бензойных кислот **2a–с**, имеющих в своей структуре несколько реакционноспособных центров, что позволяет получать на их основе различные производные. Синтезированные нами соединения как потенциально биологически активные вещества будут в дальнейшем исследованы на наличие фармакологической активности.

Список литературы

1. Синтез и анальгетическая активность 4-(2-арил-3-ацил-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-1-ил)бензойных кислот / В.Л. Гейн, Д.В. Чалков, А.В. Романова, О.В. Бобровская, С.В. Чашина // Химико-фармацевтический журнал. – 2024. – Т. 58, № 5. – С. 14–17. DOI: 10.30906/0023-1134-2024-58-5-14-17
2. Синтез и антибактериальная активность 3,4-диарил-5-(4-гуанидилсульфонилфенил)-4,6-дигидропирроло[3,4-с]пиразол-6-онов / О.В. Бобровская, И.В. Ковтоногова, В.Л. Гейн, Л.Ф. Гейн, Т.Ф. Одегова // Химико-фармацевтический журнал. – 2016. – Т. 50, № 1. – С. 17–18. DOI: 10.1007/s11094-016-1390-5
3. Pyrrolinone derivatives as a new class of P2X3 receptor antagonists. Part 3: Structure-activity relationships of pyrrolypyrazolone derivatives / Н. Tobinaga, Т. Kameyama, К. Asahi [et al.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2020. – Vol. 30, iss. 24. – P. 127636. DOI: 10.1016/j.bmcl.2020.127636
4. Discovery of pyrazolopyrrolidinones as potent, broad-spectrum inhibitors of *Leishmania* infection / J.A. Kavouris, L.I. McCall, M.A. Giardini [et al.] // Front. Trop. Dis. – 2023. – Vol. 3. – P. 1011124. DOI: 10.3389/fitd.2022.1011124

Об авторах

Чалков Данил Владимирович – аспирант кафедры фармацевтической химии, Пермская государственная фармацевтическая академия, e-mail: sad.frost@mail.ru

Бобровская Ольга Васильевна – д-р. фарм. наук, профессор кафедры фармацевтической химии, Пермская государственная фармацевтическая академия, e-mail: bobban@mail.ru

Гейн Владимир Леонидович – д-р. хим. наук, профессор, зав. кафедрой общей и органической химии, Пермская государственная фармацевтическая академия, e-mail: geinvl48@mail.ru

Научное издание

ХИМИЯ. ЭКОЛОГИЯ. УРБАНИСТИКА

*Материалы
международной научно-практической конференции*

г. Пермь, 26–28 марта 2025 г.

В четырех томах

Том 2

Подписано в печать 21.05.2025. Формат 60×90/16.

Усл. печ. л. 7,18. Тираж 00 экз. Заказ 079

Издательство

Пермского национального исследовательского
политехнического университета.

Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.

Тел. (342) 219-80-33

Отпечатано в типографии Издательства Пермского национального
исследовательского политехнического университета.

Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, к. 113.

Тел. (342) 219-80-33