

ISSN 2782-1900



**ОТ ХИМИИ  
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ  
ЗА  
ШАГОМ**

**ТОМ 3  
ВЫПУСК**

**2  
2022**

ИЗДАНИЕ  
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

# **ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ**

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

**Том 3  
Выпуск 2**

**Ярославль 2022**

# НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ «ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ»

## РЕДАКЦИЯ

Главный редактор:	Д. Б. БЕРЕЗИН (д.х.н., профессор, г. Иваново)
Заместитель главного редактора:	И.Г. АБРАМОВ (д.х.н., профессор, г. Ярославль)
Ответственный секретарь:	О.С. ГОРЯЧЕВА (к.х.н, доцент, г. Ярославль)
Редакционная коллегия:	Т.Н. АНТОНОВА (д.х.н., профессор, г. Ярославль), Н.В. ДВОРЕЦКИЙ (д.х.н., доцент, г. Ярославль) А.А. ИЛЬИН (д.х.н., профессор, г. Ярославль) Е.А. ИНДЕЙКИН (к.х.н., профессор, г. Ярославль) М.К. ИСЛЯЙКИН (д.х.н., профессор, г. Иваново) А.Б. КАПРАНОВА (д.ф.-м.н., профессор, г. Ярославль), Е.Р. КОФАНОВ, (д.х.н., профессор, г. Ярославль) Е.В. КУДРИК (д.х.н., профессор, г. Иваново) Е.А. КУРГАНОВА (д.х.н., г. Ярославль) А.В. КУСТОВ (д.х.н., профессор, г. Иваново). В.Е. МАЙЗЛИШ (д.х.н., профессор, г. Иваново) П.Б. РАЗГОВОРОВ (д.т.н., профессор, г. Ярославль) Н.В. РУСАКОВА (д.х.н., с.н.с., г. Одесса, Украина) А.С. СЕМЕЙКИН (д.х.н., профессор, г. Иваново) С.М. САФАРМАМАДОВ (д.х.н., профессор, г. Душанбе, Таджикистан) А.В. ТАРАСОВ (д.х.н., профессор, г. Ярославль) С.И. ФИЛИМОНОВ (д.х.н., доцент, г. Ярославль) J. SNUPAREK (PhD, г. Пардубице, Чехия)
Редакторы:	М.А. Канакотина, Л.С. Кокина, В.Б. Доронина
Англ. перевод:	Л.А. Тюкина
Компьютерная вёрстка:	А.С. Фролов (к.х.н.)
Корректор:	О.А. Юрасова
Адрес редакции:	150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88, Ярославский государственный технический университет
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Зарегистрирован:	ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Периодичность:	4 раза в год
Форма:	цифровое издание
Подписка и распространение:	свободный доступ
Представитель редакции:	Абрамов Игорь Геннадьевич Телефон +7 (4852) 443547; abramovig@ystu.ru
Представитель технической поддержки:	Фролов Александр Сергеевич frolovas@ystu.ru

PUBLISHED BY  
YAROSLAVL STATE TECHNICAL UNIVERSITY

**FROM CHEMISTRY  
TOWARDS TECHNOLOGY  
STEP-BY-STEP**

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

**Volume 3  
Issue 2**

**Yaroslavl 2022**

# SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL FROM CHEMISTRY TOWARDS TECHNOLOGY STEP-BY-STEP

## EDITORIAL OFFICE

Editor in chief:	D.B. BEREZIN (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo)
Deputy Editor in Chief:	I.G. ABRAMOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Yaroslavl)
Executive Secretary:	O.S. GORJACHEVA (Candidate of Chemical Sc., Associate Prof., Yaroslavl)
Editorial Team:	T.N. ANTONOVA (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl), N.V. DVORETSKY (Doctor of Chemical Sciences, Assoc. Prof., Yaroslavl) A.A. ILYIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) E.A. INDEIKIN (Candidate of Chemical Sc., prof., Yaroslavl) M.K. ISLYAIKIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) A.B. KAPRANOVA (Doctor of Physics and Mathematics, Prof., Yaroslavl), E.R. KOFANOV, (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) E.A. KURGANOVA (Doctor of Chemical Sciences, Yaroslavl) A.V. KUSTOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo). V.E. MAIZLISH (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) P.B. RAZGOVOROV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) N.V. RUSAKOVA (Doctor of Chemistry, Sen. Researcher, Odessa, Ukraine) A.S. SEMEYKIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) S.M. SAFARFAMADOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Dushanbe, Ta- jikistan) A.V. TARASOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) S.I. FILIMONOV (Doctor of Chemical Sciences, Assoc. Prof., Yaroslavl) J. SNUPAREK (PhD, Pardubice, Czech Republic)
Editors:	M.A. KANAKOTINA, L.S. KOKINA, V.B. DORONINA
English translation:	L.A. TYUKINA
Computer layout:	A.S. FROLOV (Candidate of Chemical Sciences)
Proofreader:	O.A. YURASOVA
Editorial office address:	150023, Yaroslavl, Moskovsky ave., 88 Yaroslavl State Technical University
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Registered:	ЭИ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Frequency:	4 issues a year
Form:	online edition
Subscription and distribution:	free access
Editorial Representative:	Igor G. Abramov +7 (4852) 443547 abramovig@ystu.ru
Technical Support Representative:	Aleksandr S. Frolov frolovas@ystu.ru



## СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 8 *В. Е. Копылова, Р. Э. Калаев, С. З. Калаева, Н. Л. Маркелова, А. М. Геннадьева, М. Е. Соловьев*  
Исследование эффективности очистки воды от ионов тяжелых металлов с помощью магнетита, полученного из техногенных отходов
- 17 *Ж. В. Чиркова, С. И. Филимонов, Е. С. Макарова, М. В. Кабанова*  
Синтез замещенных 1,3-дигидропирроло[3,4-*f*]индол-2,5,7-трионов
- 24 *Е. А. Лейтес, Е. С. Яценко, В. А. Петухов*  
Использование химических, растительных веществ и веществ животного происхождения для разработки биоудобрений
- 30 *Р. С. Бегунов, А. А. Соколов*  
Однореакторное восстановление и галогенирование N-(2,4-динитрофенил)-пиперидина
- 37 *О. П. Филиппова, Е. С. Сергеев*  
Исследование возможности извлечения металлов из травильных растворов
- 44 *А. В. Павлов, Е. С. Соболева*  
Комплексная переработка металлизированных тканей электролизом
- 56 *Г. И. Гусев, А. А. Гуцин, В. И. Гриневич, Е. М. Бабурина, Т. В. Извекова*  
Адсорбционная очистка сточных вод от нефтепродуктов обработанным в плазме вермикулитом



## СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 71 *B. E. Kopylova, R. E. Kalaev, S. Z. Kalaeva, N. L. Markelova, A. M. Gennadyeva, M. E. Solovyov*  
Studies on the efficiency of water purification from heavy metal ions using magnetite obtained from technogenic waste
- 79 *Zh. V. Chirkova, S. I. Filimonov, E. S. Makarova, M. V. Kabanova*  
Synthesis of substituted 1,3-dihydropyrrolo[3,4-*F*]indole-2,5,7-trions
- 86 *E. A. Leites, E. S. Yatsenko, V. A. Petukhov*  
The use of chemicals, plant matter and animal sources to develop biofertilisers
- 92 *R. S. Begunov, A. A. Sokolov*  
One-pot reduction and halogenation of N-(2,4-dinitrophenyl)piperidine
- 98 *O. P. Filippova, E. S. Sergeev*  
Study of the possibility of metals extracting from pickle liquors
- 104 *A. V. Pavlov, E. S. Soboleva*  
Complex processing of metallised fabrics by electrolysis
- 115 *G. I. Gusev, A. A. Gushchin, V. I. Grinevich, E. M. Baburina, T. V. Izvekova*  
Adsorption treatment of wastewater from petroleum products with plasma treated vermiculite



Научная статья

УДК 628.161.3:549.7

DOI: 10.52957/27821900\_2022\_02\_08

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ МАГНЕТИТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

**В. Е. Копылова, Р. Э. Калаев, С. З. Калаева, Н. Л. Маркелова,  
А. М. Геннадьева, М. Е. Соловьев**

Вероника Евгеньевна Копылова, магистрант; Рамиль Эйвазович Калаев, магистрант; Сахиба Зияддин кзы Калаева, канд. техн. наук, доцент; Надежда Леонидовна Маркелова, канд. техн. наук, доцент; Алена Максимовна Геннадьева, аспирант; Михаил Евгеньевич Соловьев, д-р физ.-мат. наук, профессор Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, kopilovave.17@edu.ystu.ru ram0299@yandex.ru; kalaevasz@ystu.ru; gurylevanl@ystu.ru; gennadivalena@gmail.com; m.e.soloviev@gmail.com

---

### Ключевые слова:

дисперсионный анализ, регрессионный анализ, магнетит, железосодержащий отход, ионы тяжелых металлов, адсорбция

**Аннотация:** Описано исследование эффективности применения магнетита из техногенных отходов для очистки промывных сточных вод от ионов тяжелых металлов. Выполнен дисперсионный анализ, в ходе которого была проведена оценка значимости влияния основных факторов, влияющих на эффективность очистки отходов.

---

### Для цитирования:

Копылова В.Е., Калаев Р.Э., Калаева С.З., Маркелова Н.Л., Геннадьева А.М., Соловьев М.Е. Исследование эффективности очистки воды от ионов тяжелых металлов с помощью магнетита, полученного из техногенных отходов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 2. С. 8-16 . URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

### Введение

В настоящее время не существует единого метода очистки сточных вод по всем видам загрязнения. Очистка сточных вод ведется суммой различных методов, т.к. появляются новые вещества, новые технологические процессы, при которых возникают новые композиции. Выбор метода зависит от состава сточных вод, концентрации загрязнений, необходимости и возможности повторного использования очищенной воды, режима поступления.

Гальваническое производство считается едва ли не самым опасным источником, негативно отражающимся на состоянии окружающей среды. Основная опасность грозит различным водоемам. При таком производстве образуется много сточной воды, которая и представляет максимальный уровень угрозы. В этой воде содержится множество





примесей с тяжелыми металлами, присутствует щелочной состав и прочие высокотоксичные соединения [1].

В машиностроении широко применяется технология нанесения гальванических покрытий [2]. При химических покрытиях и подготовительных операциях потери химикатов с промывными водами иногда в десятки раз превышают их расход на обработку поверхности [3]. Расход воды на промывку после подготовительных операций в 3-7 раз превышает расход воды на промывку после гальванических покрытий [4].

Основные вещества, подлежащие обезвреживанию – шестивалентные соединения хрома, цианиды ( $\text{CN}^-$ ), ионы тяжелых и цветных металлов:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

На данный момент известно несколько методов очистки воды от различных загрязнений с использованием магнетита, выступающего в роли сорбента, либо являющегося элементом, встраиваемым в различные сорбенты [5]. Магнетит применяют в качестве активного слоя проточных фильтров [6], либо в качестве сорбента с дальнейшим удалением связанных частиц средствами магнитной сепарации [7].

В современном мире новизна методов по очистке гальванических стоков является самым главным критерием, именно поэтому очистка вод от ионов тяжелых металлов после гальванических цехов с помощью магнетита становится актуальным у предприятий. Главный плюс в том, что сам магнетит получен из техногенных отходов, отличается дешевизной, экологичностью и высокой степенью очистки.

Целью настоящей работы является исследование эффективности применения магнетита из техногенных отходов для очистки промывных сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Магнетит был получен способом термовосстановительной углеродной обработки железосодержащего отхода (ЖСО). В качестве углеродсодержащего восстановителя применен отход активированного угля из Федерального классификационного каталога отходов: код 4.42.104.01.49.5 «Уголь активированный, отработанный при осушке воздуха и газов, не загрязненный опасными веществами». Отработанный активированный уголь измельчался, просеивался через сито со стороной ячейки 63 мкм и вводился в пасту ЖСО в расчете на сухое вещество как 1:2. Для создания инертной среды при его разложении при температурах восстановления добавлялся карбонат натрия. Тепловая обработка полученной смеси производилась в трехзонной вращающейся прокалочной печи: 1-я зона - нагрев до температуры 900 °С, 2-я зона выдержка в течение часа при температуре 900 °С, 3-я зона – охлаждение до температуры 50 °С.

Для статистического анализа результатов использовались методы дисперсионного и регрессионного анализа [8].

### **Основная часть**

Объектами исследования служили промышленные (техногенные) отходы (пыль с электрофильтров череповецкого металлургического завода ОАО «Северсталь», гальваношлам, осадок обезжелезивания подземной воды), магнетит, полученный из отходов, а также промывная сточная вода гальваники.



Основные характеристики загрязняющих веществ гальванического производства заданного состава приведены в таблице 1 [9]. Физико-химические свойства железосодержащих отходов приведены в таблице 2 [10].

**Таблица 1.** Характеристика загрязняющих веществ

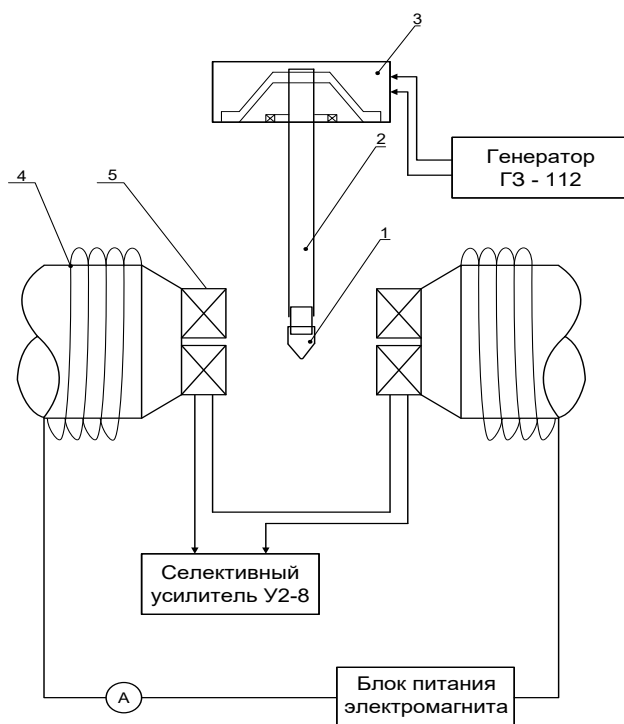
Вещество	ПДК (мг/дм <sup>3</sup> )	Класс опасности	Источники поступления	Воздействие на организм
Медь Cu <sup>2+</sup>	0,5	3	Гальванический цех, меднение	Мутагенное и токсичное действие. Оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки верхних дыхательных путей.
Кадмий Cd <sup>2+</sup>	0,001	2	Гальванический цех, кадмирование, коррозия труб с гальваническим покрытием	Увеличение сердечно-сосудистой заболеваемости (КВЗ), почечной, онкологической заболеваемости, нарушение ОМЦ, течение беременности и родов, мертворождаемость, повреждение костной ткани.
Никель Ni <sup>2+</sup>	0,5	3	Гальванический цех, никелирование	Повышение возбудимости центральной и вегетативной нервной системы, отеки легких и мозга, тахикардия, анемия, рак легких.

**Таблица 2.** Физико-химические свойства железосодержащих отходов

Наименование показателей	Отход ОАО «Северсталь»	ГШ «Вымпел» г. Рыбинск	ГШ Ярославского судостроительного завода)	Отход Оленегорского ГОК	Отход ОАО «Северсталь» (после травления)	Осадок после обезжелез. подз. воды
FeO	2,1±0,50	-	-	26,7±0,70	47,8±5,60	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76,96±0,77	51,7±2,60	55,7±2,80	63,4±1,90	1,6±1,00	60,20
CaO	2,15±1,34	2,9±0,40	8,1±1,20	0,60±0,008	0,09±0,05	14,30
Na <sub>2</sub> O	0,14±0,07	-	-	0,063±0,001	-	-
ZnO	3,17±0,76	3,87±1,00	2,60±0,70	-	-	12,20
C <sub>общ</sub>	0,44±0,05	-	-	-	-	-
CuO	0,22±0,01	0,33±0,09	0,10±0,06	-	-	0,58
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15±0,01	-	-	0,025±0,001	-	-
SiO <sub>2</sub>	1,59±0,35	-	-	7,75±1,10	-	4,10
Cr <sub>общ</sub>	-	1,84±0,87	2,9±1,20	-	-	-
NiO	следы	0,15±0,10	0,41±0,30	-	-	0,25
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> своб.	-	-	-	-	2,9±0,02	-
MgO	-	-	-	-	-	7,80
Потери при прокаливании 600 °С, %	2,1±0,50	24,8±1,90	21,0±2,10	0,53±0,10	45,8±0,30	
Массовая доля нерастворенных в HCl веществ, %	10,10±4,60	6,8±0,20	5,53±0,30	-	1,81±0,010	
Массовая доля растворимых в воде веществ, %	1,2±0,30	7,6±0,50	3,7±0,90	0,9±0,50	-	



Исследование магнитных свойств полученной магнитной фазы и магнитных жидкостей было проведено на вибрационном магнитометре [11], схема которого приведена на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема вибрационного магнитометра: 1 - кювета с образцом; 2 - стержень из немагнитного материала; 3 - вибратор; 4 - электромагнит; 5 - измерительные катушки

Образец 1, представляющий собой кювету с магнитной жидкостью [12] или ее дисперсной фазой, прикреплялся к концу стержня из немагнитного материала 2. Другой конец стержня был жестко связан с диффузором электромагнитного вибратора 3. Питание вибратора осуществлялось от низкочастотного генератора сигналов ГЗ-112. Образец помещался между полюсами электромагнита 4.

Между полюсными наконечниками электромагнита укреплялись четыре одинаковые измерительные катушки, включенные попарно навстречу друг другу 5, в которых при колебаниях образца (с частотой 81 Гц) наводилась ЭДС индукции, пропорциональная намагниченности насыщения образца. Этот сигнал подавался на вход селективного усилителя У2-8 и регистрировался.

Установка калибровалась с помощью образца, взятого за эталон (электролитический никель массой 56 мг). Чувствительность установки составляла  $4 \cdot 10^{-3}$  А·м<sup>2</sup>/кг, погрешность измерений не превышала 3%.

Эффективность очистки промывных сточных вод осуществлялась путем определения концентрации тяжелых металлов в образцах до и после очистки стандартными методами [13-17]. При этом концентрацию ионов тяжелых металлов оценивали на основании градуировочной зависимости концентраций стандартных растворов  $C$  от их оптической плотности  $D$ , измеренной с использованием фотоколориметра КФК-2. Данные зависимости аппроксимировали линейным уравнением регрессии

$$C = kD, \quad (1)$$



где  $k$  – коэффициент линейной регрессии, вычисляемый методом наименьших квадратов на основании выборок, полученных на стандартных растворах.

Концентрацию исследуемого раствора определяли подстановкой в уравнение (1) его оптической плотности.

В ходе исследования методом дисперсионного анализа была проведена оценка значимости влияния основных факторов, влияющих на эффективность очистки отходов.

В таблице 3 приведены результаты дисперсионного анализа по оценке значимости влияния на эффективность очистки соотношения магнетита и ионов хрома (VI).

**Таблица 3.** Проверка значимости влияния соотношения магнетита и ионов хрома (VI) на эффективности очистки (в %)

Параллельные измерения	Соотношение Cr (VI)/магнетит					
	1/2	1/4	1/6	1/8	0,1	0
Опыт 1	4,546	28,563	66,334	85	86,997	88,032
Опыт 2	5,01	26,775	68,245	86 2/3	88,035	89,01
Опыт 3	4,889	29,64	66	85 3/7	87,495	87,5
Опыт 4	5,026	30,005	67,211	86,422	87,3	88,1
Средние	4,868	28,746	66,948	85,874	87,457	88,161
Дисперсии	0,050	2,101	1,009	0,626	0,191	0,393
Дисперсия фактора ошибки	0,728					
Дисперсия фактора	7536,356					
Отношение дисперсий $F$	10350,579					
Критическое значение	2,621					
Вывод о значимости	ЗНАЧИМО					

При таком расположении откликов (степень очистки) в таблице рассеивание между столбцами обуславливается влиянием фактора (соотношение Cr (VI)/магнетит), рассеивание внутри столбцов – влиянием случайных факторов.

Действие фактора случайности проявляется в рассеивании откликов на каждом уровне фактора относительно среднего  $\hat{y}_i$ .

$$\hat{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n y_{ji} \quad (2)$$

Оценить фактор случайности можно, вычислив дисперсии воспроизводимости на каждом уровне фактора:

$$s_{\varepsilon l}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (y_{ji} - \hat{y}_i)^2 \quad (3)$$

Обычно при проведении дисперсионного анализа, считается, что точность измерения отклика не меняется в разных опытах. Поэтому дисперсии  $s_{\varepsilon l}^2$  должны являться оценкой одной и той же генеральной дисперсии  $\sigma_{\varepsilon}^2$ . Проверить это можно, сравнив значимость различия максимальной и минимальной из дисперсий  $s_{\varepsilon l}^2$  по критерию Фишера. Различие будет незначимым при выполнении неравенства:

$$\frac{s_{\varepsilon \max}^2}{s_{\varepsilon \min}^2} \leq F(n-1, n-1, q), \quad (4)$$



где  $F(n - 1, n - 1, q)$  – квантиль распределения Фишера для числа степеней свободы сравниваемых дисперсий  $l_1 = n - 1$ ,  $l_2 = n - 1$  и выбранного уровня значимости  $q$ .

Если неравенство выполняется, то и все остальные дисперсии также различаются незначимо и их можно усреднить, вычислив, таким образом, дисперсию ошибки:

$$s_{\varepsilon}^2 = \frac{1}{k} \sum_{l=1}^k s_{\varepsilon l}^2. \quad (5)$$

Влияние фактора можно оценить с помощью дисперсии:

$$s^2 = \frac{n}{k - 1} \sum_{l=1}^k (\bar{y}_l - \bar{y})^2, \quad (6)$$

где  $\bar{y}$  – среднее всех наблюдений

Для проверки значимости влияния фактора на дисперсию  $s^2$  необходимо сравнить по критерию Фишера с дисперсией ошибки  $s_{\varepsilon}^2$ :

$$\frac{s^2}{s_{\varepsilon}^2} \leq F(n - 1, n - 1, q). \quad (7)$$

Если неравенство (7) не выполняется, то нуль-гипотеза о значимости различия дисперсий  $s^2$  и  $s_{\varepsilon}^2$  отвергается, и влияние фактора следует признать существенным [8].

Исходя из данных таблицы 3 можно сделать вывод о том, что при соотношении магнетита и ионов хрома (VI), равном 1/8, 1/10 и 1/15, наблюдается наиболее высокая степень очистки.

Аналогично проводился дисперсионный анализ зависимости эффективности очистки сточных вод от времени прокаливания магнетита. Результаты представлены в таблице 4.

**Таблица 4.** Проверка значимости влияния времени прокаливания магнетита при  $T = 900$  °С на эффективности очистки (в %)

Параллельные измерения	Время прокаливания, ч			
	1	2	3	4
Опыт 1	86,974	80,997	2,16	1,05
Опыт 2	87,353	81,267	1,97	0,873
Опыт 3	88,02	83,4	1,993	1,134
Опыт 4	87,22	81,315	2,018	1,15
Средние	87,392	81,745	2,035	1,052
Дисперсии	0,200	1,237	0,007	0,016
Дисперсия фактора ошибки	0,365			
Дисперсия фактора	9212,716			
Отношение дисперсий $F$	25226,490			
Критическое значение	3,239			
Вывод о значимости	ЗНАЧИМО			

Из таблицы 4 видно, что при использовании магнетита, прокаленного более 2 ч эффективность очистки промывных сточных вод резко падает. Более эффективно и экономично использование магнетита, прокаленного в течение 1 ч при температуре 900 °С.



Далее была исследована зависимость эффективности очистки воды от времени перемешивания и встряхивания с адсорбентом (магнетитом).

Как следует из результатов анализа эффективная степень очистки 89% обеспечивается при использовании мешалки и времени перемешивания 15 минут. При встряхивании эффективность очистки воды составляет 85%.

В ходе работы было исследовано влияние активации магнетита на эффективность очистки сточных вод. Активация проводилась в переменном магнитном поле.

В качестве исследуемых адсорбентов при очистке хромсодержащих сточных вод были использованы активированные и неактивированный магнетиты, полученные из железосодержащих отходов. Результаты представлены в таблице 5.

**Таблица 5.** Проверка значимости влияния активации магнетита на эффективности очистки хромсодержащих сточных вод (в %)

Параллельные измерения	Без активации	Активированный "Контур"	Активированный "СВЧ-печь"
		1, мин	2, мин
Опыт 1	88,549	97,11	93,041
Опыт 2	89,117	96,142	90,959
Опыт 3	89,02	98,061	92,431
Опыт 4	89,23	96,037	92,415
Средние	88,979	96,838	92,736
Дисперсии	0,090	0,899	0,186
Дисперсия фактора ошибки		0,391	
Дисперсия фактора А		46,347	
Отношение дисперсий $F$		118,416	
Критическое значение		4,459	
Вывод о значимости		ЗНАЧИМО	

Как видно из таблицы 5, наиболее высокая эффективность достигается при использовании сорбента-магнетита, активированного на установке «Контур» (напряжение – 75 В, частота – 50 Гц, магнитная индукция – 0,11 Тл, время – 2 мин) и составляет 96%.

Важно отметить, что полнота очистки более 90% достигается на частицах магнетита, имеющего оболочку из гидроксидов железа (II). В ферромагнитной суспензии образующийся гидроксид хрома (III) прочно удерживается на магнетите. Оболочка состоит из гидроксильных ионов и гидроксидов железа (II), который, как уже было сказано, и способствует восстановлению  $Cr^{6+}$  в  $Cr^{3+}$ . Основные силы взаимодействия при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием в качестве реагента осадителя магнетита являются силы адгезии за счет ионно-электростатических, магнитных и молекулярных взаимодействий.

Полученный магнетит также использовался для очистки никельсодержащих, медьсодержащих и цинксодержащих сточных вод. Эффективность очистки сточных вод представлены в таблице 6.



**Таблица 6.** Проверка значимости влияния ионов тяжелых металлов на эффективность очистки сточных вод (СВ) магнетитом (в %)

Параллельные измерения	Сточная вода с ионами тяжелых металлов		
	Никельсодержащая СВ	Цинксодержащая СВ	Медьсодержащая СВ
Опыт 1	40,749	92,36	89,524
Опыт 2	44,994	95,84	90,675
Опыт 3	46,095	96,092	92,846
Опыт 4	48,15	96,753	93,22
Средние	44,998	94,557	91,566
Дисперсии	14,596	9,649	3,113
Дисперсия фактора ошибки		9,119	
Дисперсия фактора А		2316,794	
Отношение дисперсий <i>F</i>		254,052	
Критическое значение		4,459	
Вывод о значимости		ЗНАЧИМО	

Низкая эффективность очистки никельсодержащих сточных вод, возможно, объясняется влиянием мешающих ионов при анализе очищенной воды (анализ воды проводили и фотометрическим с диметилглиоксимом и тетриметрическим методами) [18].

### Выводы и рекомендации

1. Одной из актуальных проблем промышленных предприятий, имеющих в своем технологическом цикле гальванические процессы, остается проблема глубокой очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Отработанные сточные воды гальванического производства считаются многоэлементными. Ведущими веществами, представляющими угрозу для окружающей среды, считаются хром, цинк, медь, никель. В настоящее время для очистки промышленных сточных вод большое внимание уделяется сорбционным методам. Одним из актуальных направлений считается получение относительно недорогих сорбционных материалов. Использование магнетита, полученного из техногенных отходов, может быть эффективно для выполнения задач очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

2. Проведена оценка физико-химических свойств техногенных железосодержащих отходов, использованных в качестве вторичных материальных ресурсов для производства магнетита. Показано, что отходы содержат в своем составе более 50% ионов железа в пересчете на  $Fe_2O_3$ .

3. Исследована возможность применения полученного магнетита в качестве адсорбента для очистки воды от ионов тяжелых металлов. Главным достоинством данного адсорбента является его дешевизна, доступность и большие располагаемые объемы. Кроме того, магнетит характеризуется способностью осаждаться в магнитном поле, что упрощает выделение его из очищенной воды.

4. Показана высокая эффективность очистки сточных вод содержащих ионы тяжелых металлов. Для хромсодержащих, цинксодержащих, медьсодержащих сточных вод эффективность очистки составила 90-96%.





5. Доказано, что активация магнетита в электромагнитном поле увеличивает эффективность очистки воды на 5-7%.

#### Список источников

1. Dubrovskaya O.G., Kulagin V.A., Kurilina T.A., Li F.Ch. Application of modified sorption material for efficient wastewater treatment of galvanic production // *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*. 2017. Vol. 10, no 5. P. 621-630. DOI: 10.17516/1999-494X-2017-10-5-621-630.
2. Баранов А.Н., Михайлов Б.Н., Михайлов Р.В. Технология нанесения гальванических покрытий. Иркутск: Изд-во Иркутского нац. исслед. техн. ун-та, 2017.
3. Виноградов О.С., Виноградова Н.А. Сокращение ресурсопотребления на промывочных операциях гальванических производств // *XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс*. 2017. № 5-6 (39-40). С. 11-17.
4. Алекина Е.В., Сумарченкова И.А. Анализ методов очистки сточных вод, используемых на машиностроительных предприятиях // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2016. № 1 (97). С. 56-61.
5. Калаева С.З., Маркелова Н.Л., Геннадьева А.М., Калаев Р.Э., Копылова В.Е. Электрохимический способ получения магнетита для очистки сточных вод // *От химии к технологиям шаг за шагом*. 2021. Т. 2, № 4. С. 18-24. DOI: 10.52957/27821900\_2021\_04\_18. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-4>
6. Гаращенко В.И., Астрелин И.М., Гаращенко А.В. Исследование активных параметров процесса магнитной очистки водных сред теплоэнергетики // *Вода и экология: проблемы и решения*. 2014. № 4 (60). С. 10-24.
7. Жакина А.Х., Арнт О.В., Василец Е.П., Шур В.Я., Волегов А.С. Магнитоактивное соединение на основе гуминовой кислоты и магнетита в качестве сорбента для тяжелых металлов // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93, № 9. С. 1317-1322. DOI: 10.31857/S004446182009008X.
8. Соловьев М.Е. Экспериментально-статистические методы в химико-технологических исследованиях с использованием программных средств Open Source. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2012. 1 электрон. опт. диск.
9. Вахнюк И.А., Кириченко К.Ю., Голохваст К.С., Шабалина Е.Г. Обзор исследований воздействия факторов гальванического производства на человека и окружающую среду // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2021. Т. 29, № 1. С. 9-22. DOI: 10.47188/0869-5326\_2021\_29\_1\_9.
10. Лукашевич О.Д., Алгунова И.В., Саркисов Ю.С. Физико-химические аспекты комплексного использования осадков промывных вод // *Вестник Томского гос. арх.-строит. ун-та*. 2004. № 1 (9). С. 129-145.
11. Foner, S. Versatile and sensitive vibrating – sample magnetometer // *Review of Scientific Instruments*. 1959. No 30. P. 548-557.
12. Байбуртский Ф.С. Магнитные жидкости: способы получения и области применения // *Химия и микробиология*. 2002. № 3. С. 24.
13. ГОСТ 31956-2012. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома.
14. ГОСТ 27981.5-2015. Медь высокой частоты. Фотометрические методы анализа.
15. ГОСТ 6689.2-92. Никель. Сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения никеля.
16. ГОСТ 12697.9-77. Алюминий. Методы определения цинка.
17. ГОСТ 12352-81. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения никеля.
18. Дмитриев К.Е., Мухин А.С., Коротнева И.С., Соловьев М.Е. Моделирование кинетики биоразложения полимерных композиций на основе полиизопрена с органическими наполнителями // *Математические методы в технологиях и технике*. 2021. № 6. С. 86-89. DOI 10.52348/2712-8873\_ММТТ\_2021\_6\_86/

Поступила в редакцию 28.03.2022

Одобрена после рецензирования 06.06.2022

Принята к опубликованию 06.06.2022





Научная статья

УДК 547-327:547.756

DOI: 10.52957/27821900\_2022\_02\_17

## СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИГИДРОПИРРОЛО[3,4-F]ИНДОЛ-2,5,7-ТРИОНОВ

**Ж. В. Чиркова, С. И. Филимонов, Е. С. Макарова, М. В. Кабанова**

Жанна Вячеславовна Чиркова, д-р хим. наук, профессор; Сергей Иванович Филимонов, д-р хим. наук, профессор; Елена Сергеевна Макарова, ассистент, аспирант; Мария Валерьевна Кабанова, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, chirkovazhv@ystu.ru

---

**Ключевые слова:**

азид натрия, 5-нитро-4-фенацилфталонитрилы, серная кислота, перегруппировка Шмидта, изоиндол-1,3-дионы

**Аннотация.** Разработан метод получения функциональных производных изоиндол-1,3-дионов на основе 5-нитро-4-фенацилфталонитрилов с использованием перегруппировки Шмидта.

---

**Для цитирования:**

Чиркова Ж.В., Филимонов С.И., Макарова Е.С., Кабанова М.В. Синтез замещенных 1,3-дигидропирроло[3,4-f]индол-2,5,7-трионов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 2. С. 17-23. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

### Введение

Взаимодействие кетонов различного строения с азидоводородной кислотой известно как перегруппировка Шмидта. Данная реакция широко применима в органическом синтезе [1] для получения разнообразных амидов, в том числе и изомерного строения [2, 3], а также аналогов натуральных продуктов [4, 5]. Однако в литературе не описано ее применение для перегруппировок кетонов, содержащих изоиндол-1,3-дионовый или фталонитрильный фрагмент. Из литературы известно, что различные замещенные изоиндол-1,3-дионы или фталимиды могут применяться в качестве лекарственных препаратов (наиболее известным среди них является талидомид [6]), ингибиторов некоторых ферментов, применяемых для терапии различных форм рака [7-9]. Кроме того, известно использование этих соединений для лечения болезни Альцгеймера [10] и разнообразных форм депрессий [11], а также применение в качестве противовоспалительных средств [12]. Обобщая вышесказанное, можно заключить, что азотсодержащие гетероциклические системы различного строения до сих пор привлекают внимание химиков-синтетиков [13-16].

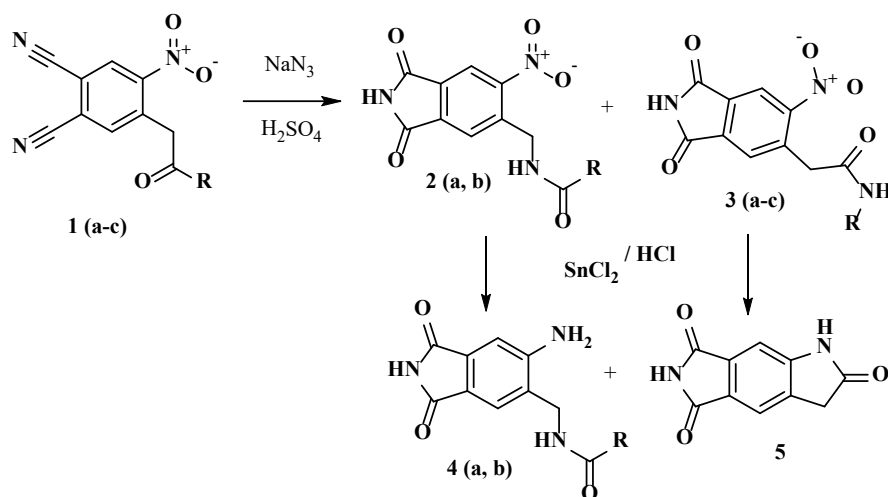
Целью данной работы является разработка метода синтеза замещенных амидов, содержащих изоиндол-1,3-дионовый фрагмент, с использованием перегруппировки Шмидта в присутствии серной кислоты и изучение свойств синтезированных



соединений. Ранее нами был разработан метод синтеза подобных амидов с использованием полифосфорной кислоты (ПФК) [17]. С точки зрения экономики, замена ПФК серной кислотой является технологически более привлекательной, поскольку приводит к снижению себестоимости целевых продуктов.

### Основная часть

Для перегруппировки Шмидта часто используют кетоны различной структуры и азид натрия в присутствии кислот Бренстеда или Льюиса [18], выступающих иногда в качестве растворителей [1, 19] и являющихся промоторами. Для достижения поставленной цели нами было предложено использовать ранее синтезированные 5-нитро-4-фенацилфталонитрилы [20] в реакции Шмидта. Взаимодействие субстратов **1 (a-c)** с двукратным избытком азидата натрия в присутствии 80%-ной  $H_2SO_4$  осуществлялось при температуре 90-100 °С в течение 3.5-5 ч. В данном случае одновременно протекали неселективная перегруппировка Шмидта по карбонильной группе и гидролиз двух цианогрупп 5-нитро-4-фенацилфталонитрилов до соответствующих изоиндол-1,3-дионов (т.н. *one-pot* - реакция) (см. схему ниже).



**1 - 4:** **a** -  $R=C_6H_5$ ; **b** -  $R=4-MeC_6H_4$ ; **c** -  $R=4-MeOC_6H_4$

Нами было установлено, что при использовании серной кислоты в качестве растворителя, так же как и в случае применения ПФК, образовывалась смесь изомерных продуктов **2 (a, b)** и **3 (a, b)**. Только лишь в случае субстрата **1c** ( $R=4-MeOC_6H_4$ ) наблюдалось доминирующее образование амида **3c** (более 95%). Варьирование температурного режима реакции не оказывало существенного влияния на соотношение изомеров (определялось по характерным сигналам амидных протонов в спектрах ЯМР  $^1H$ ). Кроме того, следует отметить, что при увеличении температуры реакции выше 100 °С происходит дальнейший гидролиз изоиндол-1,3-дионов, приводящий к образованию дикарбоновых кислот с выходом до 15%. Ранее нами было показано, что при длительном нагревании 5-нитро-4-фенацилфталонитрилов **1 (a-c)** в серной кислоте протекает гидролиз цианогрупп с образованием соответствующих дикарбоновых кислот [21].

В общем случае рассматриваемую реакцию можно разделить на две: первая – гидролиз цианогрупп 5-нитро-4-фенацилфталонитрилов до соответствующих изоиндол-

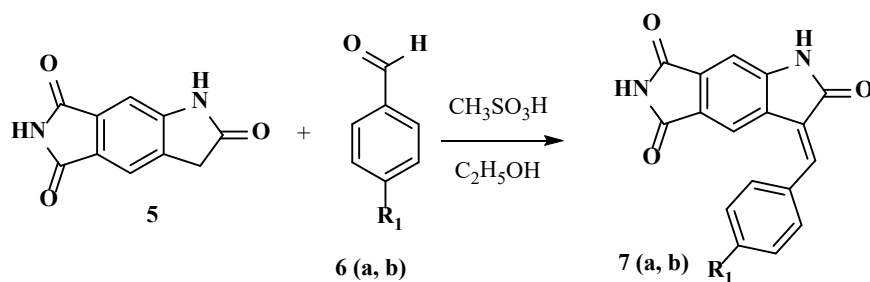


1,3-дионон, вторая - перегруппировка Шмидта образовавшихся изоиндол-1,3-дионон в условиях реакции. При этом было отмечено, что гидролиз цианогрупп является более медленной стадией, поэтому для проведения *one-pot*-реакции наиболее приемлемыми оказались вышеуказанные условия.

Разделение смеси изомерных амидов **2** и **3** оказалось достаточно сложной задачей. Несмотря на это, после восстановления смеси указанных продуктов хлоридом олова по описанной ранее методике [20] наблюдалось образование аминов **4** (**a**, **b**) и пирроло[3,4-*f*]индол-2,5,7(1*H*,3*H*,6*H*)-триона **5**. Оказалось, что эти соединения можно легко разделить перекристаллизацией из спирта, поскольку структура **5** в нем мало растворима. Образование пирролоиндола **5** при восстановлении амидов **3** (**a-c**), вероятно, объясняется тем, что в условиях реакции протекает внутримолекулярное переаминирование с последующим элиминированием ароматического амина.

Строение синтезированных соединений **2**, **3** и **4** подтверждено данными ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрией и совпадает с аналогичными соединениями, синтезированными по методике [17], выход указанных продуктов также незначительно отличается от полученных ранее.

Пирроло[3,4-*f*]индол-2,5,7-трион **5** представлял наибольший интерес как потенциальный билдинг-блок для создания БАВ, поэтому были исследованы его химические свойства на примере альдольно-кетоновой конденсации с ароматическими альдегидами при кислотном катализе. Взаимодействие пирролоиндола **5** с соединениями **6** (**a**, **b**) проводили в спирте в присутствии каталитических количеств метансульфоновой кислоты при температуре 60–80 °С течение 2.5–3.5 ч (см. схему ниже). В результате рассматриваемой реакции в качестве основных продуктов образовывались 3-замещенные 1,3-дигидропирроло[3,4-*f*]индол-2,5,7-трионы **7** (**a**, **b**), которые, по данным ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии, представляли собой смесь *E/Z*-изомеров в соотношении 1:2.



**6**, **7**: **a** - R=Cl; **b** - R=OMe

Структура всех синтезированных соединений доказана совокупностью данных ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрией. При восстановлении соединений **3** (**a-c**) во всех случаях наблюдалось образование пирролоиндолтриона **5** с характерными сигналами NH-протонов в области 10.94 м.д. и 11.09 м.д. Точное соотношение *E/Z*-изомеров структур **7** (**a**, **b**) также было сделано с использованием *NOESY*-спектра соединения **7a** (рис. 1). Для обоих изомеров наблюдается кросс-пик 1-NH/8-H протонов, а для *E*-изомера дополнительно наблюдается кросс-пик 4-H/2'6'-H протонов. В литературе имеются данные, что подобные реакции часто проходят региоселективно с образованием одного *Z*-изомера [22, 23] или *E*-изомера [24].

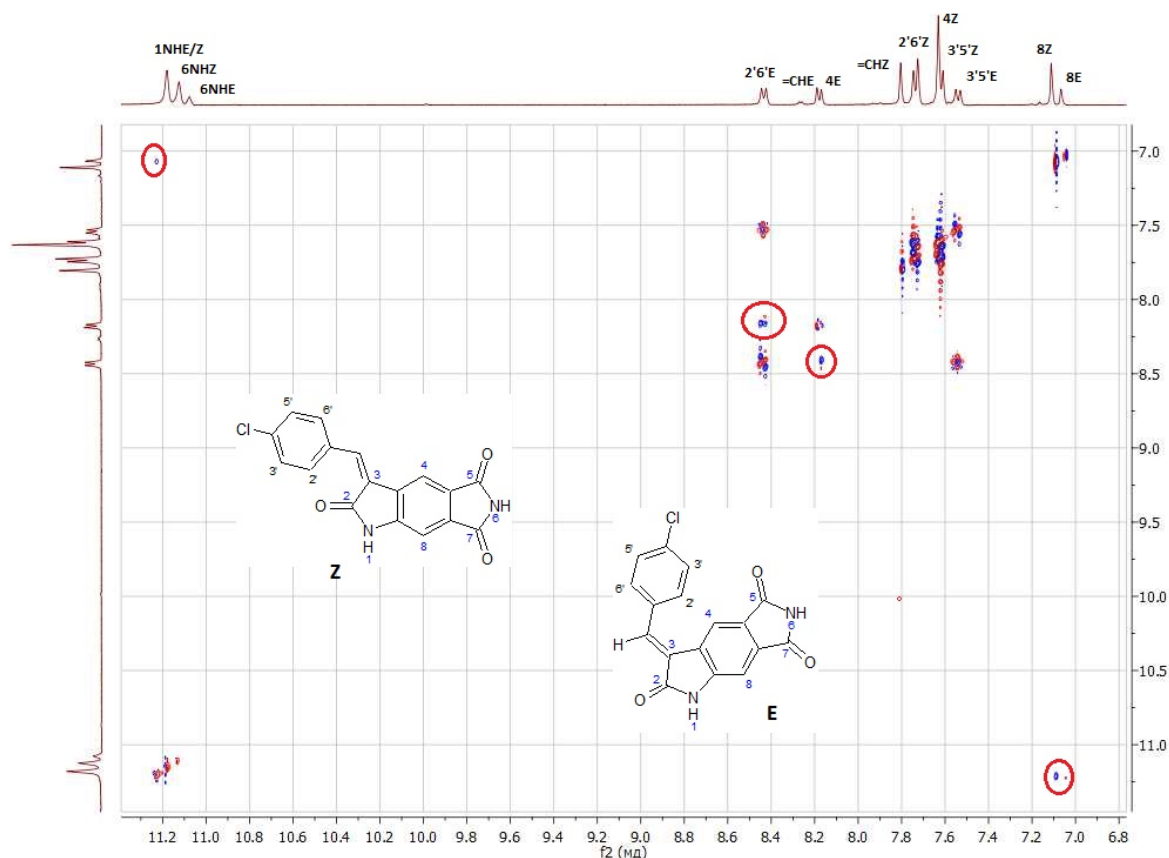


Рис. 1. Фрагмент NOESY-спектра соединения 7а

В результате проведенного исследования разработан метод синтеза замещенных амидов, содержащих изоиндол-1,3-дионовый фрагмент, с использованием перегруппировки Шмидта в присутствии серной кислоты и изучены свойства синтезированных соединений.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на приборе Фурье RX-1 PerkinElmer с длиной волны 700-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Анализируемые вещества находились в виде суспензии в вазелиновом масле.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker DRX-400» или «Bruker DRX-500» для растворов ДМСО- $d_6$  при 30 °С. В качестве эталона для отсчёта химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta_{\text{H}}$  2.50 м.д.) или ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta_{\text{C}}$  39.5 м.д.), в качестве маркера использовали сигнал тетраметилсилана.

Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре «FINNIGAN MAT.INCOS 50» и на масс-спектрометре высокого разрешения «KratosMS-30» (England) при ионизационном напряжении 70 эВ и температуре в камере ионизации 100–220 °С (ИОХ РАН г. Москва).

Элементный анализ проводился в аналитической лаборатории ИНЭОС РАН (г. Москва) на приборе «PerkinElmer 2400».

Температуру плавления фиксировали на аппарате для определения точки плавления и кипения «BüchiM-560».

**Методика синтеза соединений 2 (а, б) и 3 (а-с)**

К раствору 1 ммоль 5-нитро-4-фенацилфталонитрила **1 (а-с)** в 3 мл 80%-ной  $H_2SO_4$  порционно добавляли 2 ммоль  $NaN_3$ , реакционную смесь перемешивали в течение 3.5-5 ч при температуре 90-100 °С. Контроль реакции вели по ТСХ до исчезновения пятна исходного компонента. После завершения реакции смесь охлаждали до комнатной температуры. Реакционную массу выделяли в лед и отфильтровывали образовавшийся осадок смеси продуктов **2 (а, б)** и **3 (а-с)**.

**Методика синтеза 1,3-дигидропирроло[3,4-*f*]индол-2,5,7(6*H*)-триона 5**

К раствору 3 ммоль  $SnCl_2$  в 2 мл концентрированной  $HCl$  и 2 мл  $EtOH$  прибавляли смесь 0.5 ммоль соединений **2/3**, реакционную смесь перемешивали в течение 1-2 ч при 40–50 °С. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывали. Затем нагревали в 2-3 мл спирта до кипения. Нерастворившийся продукт отфильтровывали из горячего раствора и получали соединение **5**. Выход 67%, Т.пл. 298–300 °С. ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 3237 (NH), 1770, 1725, 1706 (C=O), 1615 (Ar). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  (Иотн (%)): 202 [M]<sup>+</sup> (38), 173 (19), 155 (12). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 3.65 (с, 2H, 3-CH<sub>2</sub>); 7.08 (с, 1H, 8-H); 7.62 (с, 1H, 4-H); 10.94 (с, 1H, 1-NH); 11.09 (уш.с, 1H, 6-NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 35.95, 102.81, 119.11, 125.37, 132.14, 133.30, 149.19, 168.98, 169.24, 176.08. Найдено (%): C, 59.18; H, 2.97; N, 13.82.  $C_{10}H_6N_2O_3$ . Вычислено (%): C, 59.41; H, 2.99; N, 13.86.

**Методика синтеза соединений 7 (а, б)**

К раствору 1 ммоль соединения **5** в спирте прибавляли 1.5 ммоль альдегида **6 (а, б)** и 0.1 ммоль метансульфонокислоты, реакционную смесь перемешивали при температуре 60–80 °С течение 2.5–3.5 ч. Выпавший при охлаждении осадок соединений **7 (а, б)** отфильтровывали.

(*E*)-3-(4-хлорбензилиден)-1,3-дигидропирроло[3,4-*f*]индол-2,5,7(6*H*)-трион **7а**: Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 7.07 (с, 1H, 8-H), 7.54 (д, 2H, 3'-H, 5'-H,  $J=8.1$ ), 8.17 (с, 1H, 4-H), 8.19 (с, 1H, =CH), 8.43 (д, 2H, 2'-H, 6'-H,  $J=8.1$ ), 11.08 (уш. с, 1H, 8-NH), 11.18 (уш. с, 1H, 1-NH).

(*Z*)-3-(4-хлорбензилиден)-1,3-дигидропирроло[3,4-*f*]индол-2,5,7(6*H*)-трион **7а**: Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 7.11 (с, 1H, 8-H), 7.62 (д, 2H, 3'-H, 5'-H,  $J=8.1$ ), 7.63 (с, 1H, =CH), 7.74 (д, 2H, 2'-H, 6'-H,  $J=8.1$ ), 7.81 (с, 1H, 4-H), 11.12 (уш. с, 1H, 8-NH), 11.18 (уш. с, 1H, 1-NH).

Выход 83%, Т.пл. 387-388 °С. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  (Иотн (%)): 326 [M]<sup>+</sup> (32), 324 [M]<sup>+</sup> (100), 225 (39), 213 (54), 190 (18), 163 (23), 109 (18), 44 (33).

(*E*)-3-(4-метоксибензилиден)-1,3-дигидропирроло[3,4-*f*]индол-2,5,7(6*H*)-трион **7б**: Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 3.88 (с, 3H, OMe), 7.09 (с, 1H, H-8), 7.15 (д, 2H, 3'-H, 5'-H,  $J=8.5$ ), 7.78 (д, 2H, 2'-H, 6'-H,  $J=8.5$ ), 7.88 (с, 1H, =CH), 8.24 (с, 1H, H-4), 11.10 (с, 1H, 8-NH), 11.18 (с, 1H, 1-NH).

(*Z*)-3-(4-метоксибензилиден)-1,3-дигидропирроло[3,4-*f*]индол-2,5,7(6*H*)-трион **7б**: Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 3.87 (с, 3H, OMe), 7.10 (с, 1H, H-8), 7.14 (д, 2H, 3'-H, 5'-H,  $J=8.5$ ), 7.16 (с, 1H, =CH), 7.78 (д, 2H, 2'-H, 6'-H,  $J=8.5$ ), 7.90 (с, 1H, H-4), 11.18 (с, 1H, 8-NH), 11.20 (с, 1H, 1-NH),



Выход 76%, Т.пл. 393-394 °С. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  (ИотН (%)): 320 [ $M$ ]<sup>+</sup> (100), 289 (15), 213 (48), 107 (18), 44 (33).

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. **Thigulla Ya., Ranga S., Ghosal S., Subbalakshmi J., Bhattacharya A.** One-Pot Two Step Nazarov-Schmidt Rearrangement for the Synthesis of Fused  $\delta$ -Lactam Systems // *Chem. Select.* 2017. Vol. 2, iss. 30. P. 9744-9750. DOI: 10.1002/slct.201701848. URL: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.201701848>
2. Organic azides: syntheses and applications / S. Bräse, K. Banert (Eds.). John Wiley & Sons. 2010. DOI: 10.1002/9780470682517. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470682517.ch4>
3. **Lang S., Murphy J.A.** Azide rearrangements in electron-deficient systems // *Chem. Soc. Rev.* 2006. Vol. 35, iss. 2. P. 146-156. DOI: 10.1039/B505080D. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2006/cs/b505080d/unauth>
4. **Ding S. L., Ji Y., Su Y., Li R., Gu P.** Schmidt Reaction of  $\omega$ -Azido Valeryl Chlorides Followed by Intermolecular Trapping of the Rearrangement Ions: Synthesis of Assoanine and Related Pyrrolophenanthridine Alkaloids // *J. Org. Chem.* 2019. Vol. 84, iss. 4. P. 2012-2021. DOI: 10.1021/acs.joc.8b03018. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.joc.8b03018>
5. **Nyfelner E., Renaud Ph.** Intramolecular Schmidt Reaction: Applications in Natural Product Synthesis // *Chimia.* 2006. Vol. 60, no. 5. P. 276-284. DOI: 10.2533/000942906777674714. URL: [https://chimie.ch/chimia/article/view/2006\\_276/3453](https://chimie.ch/chimia/article/view/2006_276/3453)
6. **Zou H., Zhou L., Li Y., Cui Y., Zhong H., Pan Z., Yang Zh., Quan J.** Benzo[e]isoindole-1,3-diones as potential inhibitors of glycogen synthase kinase-3 (GSK-3). Synthesis, kinase inhibitory activity, zebrafish phenotype, and modeling of binding mode // *J. Med. Chem.* 2010. Vol. 53, iss. 3. P. 994-1003. DOI: 10.1021/jm9013373. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jm9013373>
7. **Figg W. D., Raje S., Bauer K. S., Tompkins A., Venzon, D., Bergan R., Chen A., Hamilton M., Pluda J., Reed E.** Pharmacokinetics of thalidomide in an elderly prostate cancer population // *J. Pharm. Sci.* 2000. Vol. 88, iss. 1. P. 121-125. DOI: 10.1021/js980172i. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1021/js980172i>
8. **Ouenadio F., Walchshofer N., Trentesaux C., Barret R., Paris J.** Synthesis and antiproliferative activity of [2-(phthaloylamino)alkyl]triphenyl phosphonium derivatives against K562 cell line // *Anti-Cancer Drugs.* 2001. Vol. 12, iss. 7. P. 603-606. DOI: 10.1097/00001813-200108000-00007. URL: [https://journals.lww.com/anti-cancerdrugs/Abstract/2001/08000/Synthesis\\_and\\_antiproliferative\\_activity\\_of.7.aspx](https://journals.lww.com/anti-cancerdrugs/Abstract/2001/08000/Synthesis_and_antiproliferative_activity_of.7.aspx)
9. **Sansom G. N., Kirk N. S., Guise C. P., Anderson R. F., Smaill J. B., Patterson A. V., Kelso M. J.** Prototyping kinase inhibitor-cytotoxin anticancer mutual prodrugs activated by tumour hypoxia: A chemical proof of concept study // *Bioorg Med. Chem. Lett.* 2019. Vol. 29, iss. 10. P. 1215-1219. DOI: 10.1016/j.bmcl.2019.03.015. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960894X19301441>
10. **Lee H. J., Lim S. J., Oh S. J., Moon D. H., Kim D. J., Tae J., Yoo K. H.** Isoindol-1,3-dione and isoindol-1-one derivatives with high binding affinity to  $\beta$ -amyloid fibrils // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2008. Vol. 18, iss. 5. P. 1628-1631. DOI: 10.1016/j.bmcl.2008.01.066. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960894X08000838>
11. **Chirkova Z.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Petzer A., Petzer J.P., Firgang S.I., Suponitsky K. Y.** Inhibition of monoamine oxidase by indole-5, 6-dicarbonitrile derivatives // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2015. Vol. 25, iss. 6. P. 1206-1211. DOI: 10.1016/j.bmcl.2015.01.061. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960894X15000827>
12. **Meng X. B., Han D., Zhang S. N., Guo W., Cui J. R., Li Z. J.** Synthesis and anti-inflammatory activity of N-phthalimidomethyl 2, 3-dideoxy-and 2, 3-unsaturated glycosides // *Carbohydr. Res.* 2007. Vol. 342, iss. 9. P. 1169-1174. DOI: 10.1016/j.carres.2007.03.009. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621507001334>
13. **Kabanova M.V., Makarova E.S., Chirkova Z.V., Filimonov S.I.** Simplified method for obtaining 3-bromindol-5,6-dicarbonitrils from 1-hydroxyindol-5,6-dicarbonitriles // *From Chemistry Towards*





- Technology Step-By-Step*. 2021. Vol. 2, no. 1. P. 111-115. DOI: 10.52957/27821900\_2021\_01\_111. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021tom2no1>
14. **Abramov I.G., Karpov R.Z.** Synthesis of 4-heterylamino-5-nitrophthalonitriles based on 4-bromo-5-nitrophthalonitrile // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2020. Vol. 1, no. 1. P. 62-67. DOI 10.52957/27821900\_2020\_01\_62. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2020tom1n1>
  15. **Kotov A.D., Kunichkina A.S., Proskurina I.K.** Transformation of 5-halogen-3-aryl-2,1-benzisoxazoles into quinazolines // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2021. Vol. 2, no. 4. P. 81-84. DOI: 10.52957/27821900\_2021\_04\_81. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-4>
  16. **Filimonov S.I., Makarova E.S., Chirkova Z.V., Kabanova M.V.** Diastereomeric composition of the reaction of the formation of hexahydro-5H-chomeno[4,3-d]pyridin-5-ones // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2022. Vol. 3, no. 1. P. 131-138. DOI: 10.52957/27821900\_2022\_01\_131. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>
  17. **Slastikhina P.V., Chirkova Z.V., Kabanova M.V., Abramov I.G., Filimonov S.I., Begunov R.S., Suponitsky K.Y.** Synthesis of substituted isoindole-1,3-diones with an amide fragment using the Schmidt rearrangement // *Rus. Chem. Bull.* 2020. Vol. 69. P. 2378-2382. DOI: 10.1007/s11172-020-3027-9. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11172-020-3027-9#citeas>
  18. **Desai P., Schildknecht K., Agrios K.A., Mossman C., Milligan G.L., Aube J.** Reactions of alkyl azides and ketones as mediated by Lewis acids: Schmidt and Mannich reactions using azide precursors // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122, iss. 30. P. 7226-7232. DOI: 10.1021/ja000490v. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja000490v>
  19. **Rokade B.V., Prabhu K.R.** Chemoselective Schmidt reaction mediated by triflic acid: selective synthesis of nitriles from aldehydes // *J. Org. Chem.* 2012. Vol. 77, iss. 12. P. 5364-5370. DOI: 10.1021/jo3008258. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jo3008258>
  20. **Filimonov S.I., Chirkova Z.V., Abramov I.G., Firgang S.I., Stashina G.A., Strelenko Y.A., Suponitsky K.Y.** Base-induced transformations of ortho-nitrobenzylketones: intramolecular displacement of nitro group versus nitro-nitrite rearrangement // *Tetrahedron*. 2012. Vol. 68, iss. 30. P. 5991-5997. DOI: 10.1016/j.tet.2012.05.034. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402012007260>
  21. **Chirkova Z.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Petzer A., Petzer J.P., Suponitsky K.Y.** An evaluation of synthetic indole derivatives as inhibitors of monoamine oxidase // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2016. Vol. 26, iss. 9. P. 2214-2219. DOI: 10.1016/j.bmcl.2016.03.060. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960894X16302803>
  22. **Suthar Sh.K., Aggarwal V., Chauhan M., Sharma A., Bansal S., Sharma M.** Molecular docking and biological evaluation of hydroxysubstituted (Z)-3-benzylideneindolin-2-one chalcones for the lead identification as tyrosinase inhibitors // *Med. Chem. Res.* 2015. Vol. 24. P. 1331-1341. DOI: 10.1007/s00044-014-1225-4. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00044-014-1225-4>
  23. **Maroju S., Podila N.K., Velupula G., Chittimalla S., Pasad T.R.** Synthesis and Characterization of New (Z)-5-((1 H-1, 2, 4-Triazol-1-yl)methyl)-3-arylideneindolin-2-ones // *J. Heterocycl. Chem.* 2018. Vol. 56, iss. 1. P. 153-157. DOI: 10.1002/jhet.3389. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jhet.3389>
  24. **Tizzard G.J., Coles S.J., Edwards M., Onyeabo R.O., Allen M., Spencer J.** Synthesis and solid-state characterisation of 4-substituted methylidene oxindoles // *Chem. Central J.* 2013. Vol. 7, no. 1. P. 1-10. DOI: 10.1186/1752-153X-7-182. URL: <https://bmchem.biomedcentral.com/articles/10.1186/1752-153X-7-182>

Поступила в редакцию 13.04.2022

Одобрена после рецензирования 06.06.2022

Принята к опубликованию 06.06.2022



Научная статья

УДК 579.2

DOI: 10.52957/27821900\_2022\_02\_24

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ, РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ И ВЕЩЕСТВ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ БИОУДОБРЕНИЙ

Е. А. Лейтес, Е. С. Яценко, В. А. Петухов

Елена Анатольевна Лейтес, канд. техн. наук, доцент; Елена Сергеевна Яценко, канд. биол. наук, доцент; Виктор Анатольевич Петухов, инженер  
Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия, leites-elena@yandex.ru

**Ключевые слова:**  
глицин, глюкоза,  
*Pseudomonas fluorescens*,  
*Bacillus subtilis*,  
биоудобрения

**Аннотация:** Исследовано влияние глицина, глюкозы, желатина (в порошке и гранулированного), муки мясокостной, гороха и некоторых других растительных веществ на рост численности микроорганизмов *Pseudomonas fluorescens* AP-33 и *Bacillus subtilis* 26-D, применяющихся в составе биологических удобрений. Показано, что некоторые из растительных веществ, таких как зима-любка, кровохлебка, центелла азиатская, способствуют росту бактерий *Pseudomonas fluorescens*, а некоторые - крапива двудомная, крушина, толокнянка – угнетают их рост. Установлено, что наиболее эффективными добавками из изученных, влияющими на увеличение численности *Pseudomonas fluorescens* AP-33, являются химические (глицин), растительные (клетчатка гороха) и вещества животного происхождения (мука мясокостная), увеличивая рост численности в 2,5; 5,0 и 5,8 раз соответственно. Численность *Bacillus subtilis* 26-D возрастала при добавлении клетчатки гороха в 3,3 раза и муки мясокостной - в 6,7 раза.

### Для цитирования:

Лейтес Е.А., Яценко Е.С., Петухов В.А. Использование химических, растительных веществ и веществ животного происхождения для разработки биоудобрений // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 2. С. 24-29. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

### Введение

С ростом численности населения все большее внимание уделяется увеличению количества продуктов питания. Истощение земель и поражение растений различными заболеваниями привело к использованию химических средств защиты растений. Введение химических средств защиты растений в сельскохозяйственную практику позволило повысить урожайность и, соответственно, увеличить выпуск продуктов питания. Мировое производство пестицидов возрастает на 11% в год и достигло порядка 5 млн т [1].

Вместе с тем их повсеместное использование привело к загрязнению химикатами почвы, грунтовых вод и воздуха практически во всех странах, что имеет не только экологические, но экономические и социальные последствия.





Некоторые пестициды содержат в своем составе тяжелые металлы: ртуть, цинк, медь. Минеральные удобрения, добываемые из горных пород, содержат примеси тяжелых металлов. Фосфорные удобрения содержат наибольшее их количество, например, в простом суперфосфате могут присутствовать свинец, кадмий, медь, цинк, хром, кобальт, никель, ванадий [2].

В суперфосфатах, а также в калийных удобрениях могут присутствовать в качестве примесей уран, стронций, радий, торий, которые, попадая в организм человека и животных с растительной пищей, приводят к внутреннему облучению.

Результатом внесения минеральных удобрений является подкисление почвы, вымывание из нее кальция, магния, марганца, цинка, меди, что может снизить устойчивость растений к различным заболеваниям.

Важнейшим фактором повышения продуктивности сельскохозяйственных растений и улучшения почвенного плодородия является научно обоснованное применение удобрений [3].

Увеличение количества вносимых минеральных удобрений с целью повышения урожайности приводит к нарушению баланса основных биогенных элементов, поражению фитопатогенами, возникновению у растений стрессовых реакций. Избыток нитратов при увеличении доз азотных удобрений приводит к накоплению их в растениях и зерне [4-6].

В последнее время в практике сельского хозяйства все больше внимания привлекают экологические способы повышения урожайности, а именно применение биоудобрений. Биоудобрения регулируют поступление загрязняющих веществ из окружающей среды, ограничивают рост фитопатогенов и увеличивают урожаи сельскохозяйственных растений. Ризосферные бактерии, находящиеся в симбиозе с растением способствуют адаптации растений к стрессу [7-10].

Целью данной работы является использование химических, растительных веществ и веществ животного происхождения для разработки биоудобрений.

Действие биопрепаратов, применяемых в сельскохозяйственной практике, еще не досконально изучено, поскольку в полевых условиях в разных климатических регионах и при внесении разных доз минеральных удобрений они могут проявлять различную эффективность [7, 8].

На рынке биологических средств защиты растений можно найти препараты на основе живых культур микроорганизмов. Разработкой новых пестицидов занимаются во всем мире, выпуская биогенные биофунгициды, биоинсектициды и росторегуляторы. Авторы [11] прогнозируют в течение следующих 5-10 лет увеличение использования биологических препаратов для замены/дополнения существующих пестицидов, а также в долгосрочной перспективе – их плотное внедрение в сельскохозяйственную практику.

В литературе встречается достаточное количество работ, посвященных использованию разных штаммов бактерий *Bacillus subtilis*.

*Bacillus subtilis* может растворять фосфор в почве, усиливать фиксацию азота и продуцировать сидерофоры, которые способствуют его росту и подавляют рост патогенов. *Bacillus subtilis* повышает стрессоустойчивость растений-хозяев, индуцируя



экспрессию генов реакции на стресс, фитогормонов и связанных со стрессом метаболитов [12].

В работе [13] изучалось влияние бактерий *Bacillus subtilis* 2, вносимых в почву одновременно с различными дозами азотных удобрений, на физиологическое состояние растительно-микробной системы. Показано, что при ассоциативном симбиозе с микроорганизмами возрастает адаптация растений к высоким дозам азотных удобрений. Штаммы *Bacillus subtilis* 26Д и *Bacillus subtilis* 11 ВМ проявляли ослабляющее действие на токсичные ионы кадмия. Каждый штамм проявлял себя индивидуально в зависимости от вида растений [14].

В обзоре [15] рассмотрены молекулярные механизмы регуляторных систем, их физиологическое значение во взаимовыгодном взаимодействии *Bacillus subtilis* и растений.

Штамм *Bacillus subtilis* 26D применяли после повреждения картофеля колорадским жуком. При этом отмечали быстрое восстановление темпов роста побегов, влажной и сухой массы корней растений после поражения вредителями [16].

Штаммы *Bacillus subtilis* BZR 336g и BZR 517, выделенные из природных источников, проявляющие антифунгальное действие в отношении фитопатогенных грибов *Fusarium graminearum*, *F. culmorum*, *Microdochium nivale* и *Pyrenophora tritici-repentis*, а также способствующие росту и развитию растений, применяли для защиты озимой пшеницы от вредоносных болезней [17].

В последнее время появляются исследования, посвященные применению бактерии *Pseudomonas fluorescens* для защиты растений.

*Pseudomonas fluorescens* – обычная грамотрицательная палочковидная бактерия. *Pseudomonas fluorescens* имеет простые потребности в питании и хорошо растет в среде с минеральными солями, дополненной любым из достаточного количества источников углерода [18].

Показано, что некоторые представители *Pseudomonas fluorescens* являются потенциальными агентами биоконтроля, которые подавляют болезни растений, защищая семена и корни от грибковых инфекций [19]. Использование изолятов *Pseudomonas fluorescens* 9 и 10 может увеличить рост конских бобов и урожайность [20].

Препараты на основе *Pseudomonas fluorescens*, например, планриз и другие, разрешены к применению против болезней картофеля (фитофтороз и др.), сахарной свеклы (кагатная гниль), капусты (черная ножка), ячменя ярового (гельминтоспориозная корневая гниль) и других культур. Штамм AP-33 *Pseudomonas fluorescens* проявляет фунгистатический эффект.

Изучение условий ускоренного роста микроорганизмов *Bacillus subtilis* и *Pseudomonas fluorescens* при добавлении в питательную среду различных веществ будет способствовать расширению ассортимента микробных биопрепаратов на российском рынке экологически безопасных средств защиты растений.

### Основная часть

Для удешевления биопрепаратов важны исследования по влиянию различных веществ на рост численности микроорганизмов. Для культивирования *Pseudomonas*



*fluorescens* используют различные химические вещества: углеводы, аминокислоты, белки, и т.д. В представленной работе для глубинного культивирования *Pseudomonas fluorescens* AP-33 применяли питательную среду следующего состава: меласса, фосфат калия, сульфат железа (III), нитрат аммония, сульфат магния, горох шлифованный, растительный экстракт, вода. Растительное сухое сырье в количестве 10 г на 1 л каждого экстракта внесли после стерилизации в автоклаве. Значение pH выдерживали в пределах 7,5-7,6. Время стерилизации составляло 30 мин. при давлении 1,0 Bar. После автоклавирования питательную среду остужали до комнатной температуры и фильтровали. Культивирование микроорганизмов производилось при температуре  $(28\pm 2)$  °C с принудительной аэрацией со скоростью вращения 125 об/мин в шейкере-инкубаторе «Innova 44» в течение 20–24 часов. Опыты воспроизводили трижды. Численность микроорганизмов оценивали методом стандартных десятикратных разведений с высевом в стерильных условиях в чашки Петри на агаризованную среду вышеуказанного состава. Результаты представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Влияние растительных экстрактов на численность *Pseudomonas fluorescens* AP-33 в процессе культивирования

№	Растительный препарат		KOE/мл · 10 <sup>-8</sup>
1	Зималюбка	<i>Chimáphila umbelláta</i>	60±10
2	Кровохлебка	<i>Sanguisorba officinalis</i>	60±10
3	Крапива двудомная	<i>Urtica díoica</i>	40±10
4	Толокнянка (лист)	<i>Arctostáphylos úva-úrsi</i>	40±10
5	Крушина	<i>Frángula ál nus</i>	30±10
6	Центелла азиатская	<i>Centella asiatica</i>	60±10
7	Без добавления растительных экстрактов		50±10

Из таблицы 1 видно, что некоторые из растений, таких как зималюбка, крово-хлебка, центелла азиатская, способствуют росту бактерий, а некоторые – толокнянка, крапива двудомная, крушина – угнетают их рост.

Поиск стимуляторов роста микроорганизмов привел к использованию различных химических, растительных веществ и веществ животного происхождения, добавлявшихся в среду для культивирования *Pseudomonas fluorescens* AP-33.

Для изучения влияния химических, растительных веществ и веществ животного происхождения на рост *Pseudomonas fluorescens* AP-33 применяли питательную среду следующего состава: меласса, фосфат калия, сульфат железа (III), нитрат аммония, сульфат магния, лопух, хвощ, вода до 1 л. Вещества (глицин, глюкоза и пр.) добавляли в количестве 5 г на 1 л каждого экстракта до стерилизации в автоклаве. Значение pH выдерживали в пределах 7,5-7,6. Время стерилизации составляло 30 мин при давлении 1,0 Bar. После автоклавирования питательную среду остужали до комнатной температуры и фильтровали. Культивирование микроорганизмов производилось при температуре  $(28\pm 2)$  °C с принудительной аэрацией со скоростью вращения 125 об/мин в шейкере-инкубаторе «Innova 44» в течение 20–24 часов. Опыты воспроизводили трижды. Численность микроорганизмов оценивали методом стандартных десятикратных разведений с высевом в



стерильных условиях в чашки Петри на агаризованную среду вышеуказанного состава с соответствующими добавками. Результаты влияния химических, растительных веществ и веществ животного происхождения на рост *Pseudomonas fluorescens* AP-33 представлены в таблице 2.

Для изучения влияния химических, растительных веществ и веществ животного происхождения на рост *Bacillus subtilis* 26-D применяли питательную среду того же состава, что и для *Pseudomonas fluorescens* AP-33. Вещества (глицин, глюкоза и пр.) добавляли в количестве 5 г на 1 л каждого экстракта до стерилизации в автоклаве. Применяемая методика аналогична вышеописанной для *Pseudomonas fluorescens* AP-33. Результаты влияния химических, растительных веществ и веществ животного происхождения на рост *Bacillus subtilis* 26-D также представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Влияние химических, растительных веществ и веществ животного происхождения на рост микроорганизмов *Pseudomonas fluorescens* AP-33 и *Bacillus subtilis* 26-D

Добавка в питательную среду	КОЕ/мл·10 <sup>-6</sup>	
	<i>Pseudomonas fluorescens</i> AP-33	<i>Bacillus subtilis</i> 26-D
Глицин	30±5	5±1
Глюкоза	15±1	10±1
Желатин (порошок)	10±1	10±1
Желатин (гранулированный)	5±1	20±1
Горох (клетчатка)	70±10	50±10
Мука мясокостная	60±5	100±10
Контроль	12±1	15±1

Из таблицы 2 видно, что на рост *Pseudomonas fluorescens* AP-33 оказывают положительное воздействие добавки глицина, увеличивая его в 2,5 раза, муки мясокостной - в 5,0 раз и гороха (клетчатка) - в 5,8 раза. На увеличение численности *Bacillus subtilis* 26-D влияют добавки клетчатки гороха - в 3,3 раза и муки мясокостной - в 6,7 раза.

### Выводы

Исследовано влияние химических, растительных веществ и веществ животного происхождения на рост микроорганизмов *Pseudomonas fluorescens* AP-33 и *Bacillus subtilis* 26-D и показано, что некоторые из растений, таких как зималюбка, кровохлебка, центелла азиатская, способствуют росту бактерий, а некоторые – крапива двудомная, крушина, толокнянка – угнетают их рост.

Установлено, что наиболее эффективными добавками из изученных, влияющими на увеличение численности *Pseudomonas fluorescens* AP-33, являются химические (глицин), растительные (клетчатка гороха) и вещества животного происхождения (мука мясокостная). Численность *Bacillus subtilis* 26-D возрастала при добавлении веществ растительного и животного происхождения – муки мясокостной и клетчатки гороха.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Алтайского государственного университета, проект № 16/22 –ВГ.



## Список источников

1. **Carvalho F.P.** Pesticides, environment, and food safety // *Food and Energy Security*. 2017. Vol. 6, no. 2. P. 48–60.
2. **Белоус Н.М., Шаповалов В.Ф., Моисеенко Ф.В., Драганская М.Г.** Влияние различных систем удобрения на накопление тяжелых металлов в сельскохозяйственной продукции // *Вестник Брянской государственной сельскохозяйственной академии*. Брянск, 2006. С. 22–29.
3. **Сычев В.Г.** Динамика изменения, пути воспроизводства и совершенствование методов оценки плодородия почв Европейской части России: Автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук. Курск, 2000. 48 с.
4. **Кудеяров В.Н.** Цикл азота в почве и эффективность удобрений. М.: Наука, 1989. 216 с.
5. **Хитров Н.Б., Молчанов Э.Н., Назарова Л.Ф.** Методическое обеспечение мониторинга земель сельскохозяйственного назначения // *Почвоведение*. 2010. № 5. С. 634–636.
6. **Baset Mia M.A., Shamsuddin Z.H., Wahab Z., Marziah M.** The effect of rhizobacterial inoculation on growth and nutrient accumulation of tissue-cultured banana plantlets under low N-fertilizer regime // *African J. of Biotechnology*. 2009. V. 8 (21). P. 5855–5866.
7. **Завалин А.А.** Биопрепараты, удобрения и урожай. М.: Изд-во ВНИИА, 2005. 302 с.
8. **Кожемяков А.П., Белоброва С.Н., Орлова А.Г.** Создание и анализ базы данных по эффективности микробных препаратов комплексного действия // *Сельскохозяйственная биология*. 2011. № 3. С. 112–115.
9. **Тихонович И.А., Завалин А.А., Благовещенская Г.Г., Кожемяков А.П.** Использование биопрепаратов – дополнительный источник элементов питания растений // *Плодородие*. 2011. № 3. С. 9–13.
10. **Цыганова Е.Н., Звягинцев Д.Г., Лысак Л.В., Степанов А.А.** Действие бактериально-гумусового препарата на биологическую активность почв // *Почвоведение*. 2013. № 7. С. 867–871.
11. **Максимова Н.В., Феклистова И.Н., Лысак В.В., Гринева И.А.** Бактерии на страже урожая // *Наука и инновации*. 2019. №3 (193). С. 12–16.
12. **Hashem A, Tabassum B, Fathi Abd Allah E.** Bacillus subtilis: A plant-growth promoting rhizobacterium that also impacts biotic stress // *Saudi J Biol Sci*. 2019. No. 6. P. 1291–1297. DOI: 10.1016/j.sjbs.2019.05.004.
13. **Пищик В.Н., Воробьев Н.И., Моисеев К.Г., Свиридова О.В., Сурин В.Г.** Влияние бактерий *Bacillus subtilis* на физиологическое состояние растений пшеницы и микробиоценоз почвы при использовании различных доз азотных удобрений // *Почвоведение*. 2015, № 1. С. 87–94.
14. **Курамшина З.М., Смирнова Ю.В., Хайруллин Р.М.** Влияние эндофитных штаммов бактерий *Bacillus subtilis* на рост сельскохозяйственных культур при Cd-стрессе // *Вестник Башкирского университета*. 2013. Т. 18, № 1. С. 73–76.
15. **Kazutake Hirooka** Transcriptional response machineries of Bacillus subtilis conducive to plant growth promotion, Bioscience // *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. 2014. Vol. 78, iss. 9. P. 1471–1484. DOI:10.1080/09168451.2014.943689.
16. **Sorokan A., Veselova S., Benkovskaya G., Maksimov I.** Endophytic Strain Bacillus subtilis 26D Increases Levels of Phytohormones and Repairs Growth of Potato Plants after Colorado Potato Beetle Damage // *Plants (Basel)*. 2021. Vol. 10 (5). 923. DOI:10.3390/plants10050923
17. **Асатурова А.М., Сидорова Т.М., Томашевич Н.С., Жевнова Н.А., Хомяк А.И., Козицын А.Е., Дубяга В.М., Павлова М.Д., Сидоров Н.М., Аллахвердян В.В.** Изучение антагонистических и ростстимулирующих свойств штаммов Bacillus subtilis, перспективных для создания эффективных биофунгицидов // *Аграрная наука Евро-Северо-Востока*. 2020. Т. 21, № 3. С. 263–272.
18. **Palleroni N.J.** The Pseudomonas story. *Environment microbiology*. 2010. Vol. 12(6). P. 1377–1383.
19. **Girija Ganeshan, A. Manoj Kumar.** Pseudomonas fluorescens, a potential bacterial antagonist to control plant diseases // *Journal of Plant Interactions*. 2005. Vol. 1, iss. 3. P. 123–134.
20. **Fekadu Alemu, Tesfaye Alemu.** Pseudomonas fluorescens Isolates Used as a Plant Growth Promoter of Faba Bean (Vicia faba) in Vitro as Well as in Vivo Study in Ethiopia // *American Journal of Life Sciences*. 2015. Vol. 3(2). P. 100–108. DOI: 10.11648/j.ajls.20150302.17

Поступила в редакцию 09.06.2022

Одобрена после рецензирования 17.06.2022

Принята к опубликованию 17.06.2022





Научная статья

УДК 547.525.5

DOI: 10.52957/27821900\_2022\_02\_30

## ОДНОРЕАКТОРНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ N-(2,4-ДИНИТРОФЕНИЛ)ПИПЕРИДИНА

Р. С. Бегунов, А. А. Соколов

Роман Сергеевич Бегунов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия, begunov@bio.uni-  
yar.ac.ru

Александр Андреевич Соколов, канд. хим. наук, старший научный сотрудник

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия.

---

**Ключевые слова:**

N-(2,4-динитрофенил)пиперидин, хлорид олова (II), восстановление, галогенирование, региоселективность

**Аннотация.** Разработан one-pot метод получения орто-хлоранилинов, содержащих пиперидиновый цикл, при восстановлении динитросубстратов хлоридом олова (II).

---

**Для цитирования:**

Бегунов Р.С., Соколов А.А. Однореакторное восстановление и галогенирование N-(2,4-динитрофенил)пиперидина // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 2. С. 30-36. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

### Введение

Атом хлора является одной из самых распространенных функциональных групп в лекарственных средствах, входя в состав более 15% из них [1]. Заболевания, для терапии которых применяют наибольшее количество хлорсодержащих препаратов, относятся к нервной (18%) и сердечно-сосудистой системам (17%) и онкологическим (14%) [2]. Атом галогена в этих средствах не обязательно является фармакофорной частью и часто используется для настройки других параметров, таких как липофильность. Кроме того, было показано, что для препаратов, местом действия которых является центральная нервная система, наличие галогена улучшает проницаемость гематоэнцефалического барьера [2]. Наиболее важное влияние на биологическую активность соединений неакционноспособный атом хлора оказывает в качестве заместителя в ароматическом или гетероароматическом фрагменте [3]. Введение атомов галогенов в разные положения (гет)аренов часто используется для установления взаимосвязи структура-биологическая активность при разработке кандидатов в новые лекарственные препараты [4].

В связи с этим актуальной задачей является создание методов хлорирования органических субстратов. Хотя газообразный Cl<sub>2</sub> представляет собой доступный и недорогой реагент, прямое галогенирование с использованием его избытка ограничено



неудобствами при работе с ним и образованием токсичного  $\text{HCl}$  [5]. Поэтому активно проводятся исследования по разработке новых методов хлорирования с высоким контролем региоселективности.

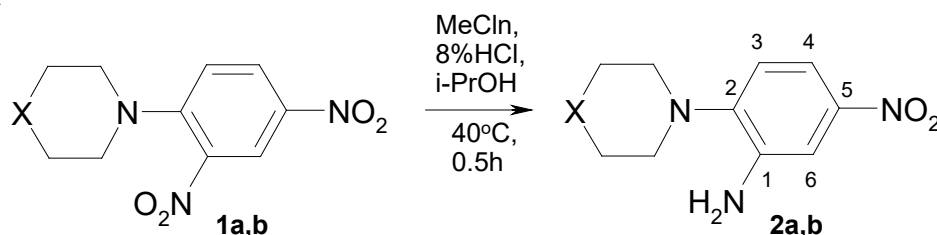
Ранее в работах [6,7] при восстановлении ароматических динитросубстратов хлоридом олова (II) были обнаружены побочные аминопродукты, содержащие атом Cl. При этом процесс галогенирования отдельно не изучался, и не были исследованы условия, позволяющие получать хлорнитроанилины, представляющие интерес в виду их высокой биологической активности [8-12], в чистом виде.

Поэтому цель данной работы заключалась в разработке метода селективного моно-восстановления динитробензолов с одновременным хлорированием молекулы.

### Основная часть

Исследования по разработке каскадного способа синтеза хлорнитроанилинов, содержащих алифатический азгетероцикл, из соответствующих динитросубстратов в присутствии восстановителя, состояли из двух этапов. В ходе первого исследовалось влияние различных факторов на ориентацию моновосстановления. Второй был посвящен подбору условий, способствующих протеканию реакции хлорирования.

Для исследования селективности процесса моновосстановления в качестве восстанавливающих агентов применялись хлориды титана (III) и олова (II). Реакцию проводили, одновременно внося в реактор спиртовой раствор динитросубстрата и раствор восстановителя в 8%-ной соляной кислоте. В качестве субстрата выступали N-(2,4-динитрофенил)пиперидин (**1a**) и N-(2,4-динитрофенил)морфолин (**1b**). С целью избегания образования диаминопродукта, который мешал бы интерпретации результатов реакции моновосстановления, восстановитель брался в расчете 50% конверсии одной нитрогруппы. При использовании  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{SnCl}_2$  для обоих исходных веществ при  $40^\circ\text{C}$  наблюдалось образование нитроаминов **2**. Процесс восстановления не сопровождался галогенированием.



где **a** X=CH, **b** X=O, Me = Ti (n=3) или Sn (n=2)

Структура нитроанилинов **2a,b** была доказана с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 5-нитро-2-пиперидин-1-иланилина (**2a**) представлен на рис. 1. В отличие от динитросубстрата **1a** в спектре появлялся дополнительный пик в виде широкого синглета с интегральной интенсивностью 2 при 5.10 м.д., соответствующий протонам аминогруппы. Все три сигнала протонов бензольного кольца смещались в область низких частот из-за превращения электроноакцепторной  $\text{NO}_2$ -группы в донорную  $\text{NH}_2$ -группу. Наибольшее изменение химического



сдвига наблюдалось у  $H^6$  – на 1.03 м.д. Сдвиг сигнала *para*-расположенного к амино-группе  $H^4$  уменьшался на 0.83 м.д., а у *meta*-расположенного  $H^5$  – только на 0.45 м.д.

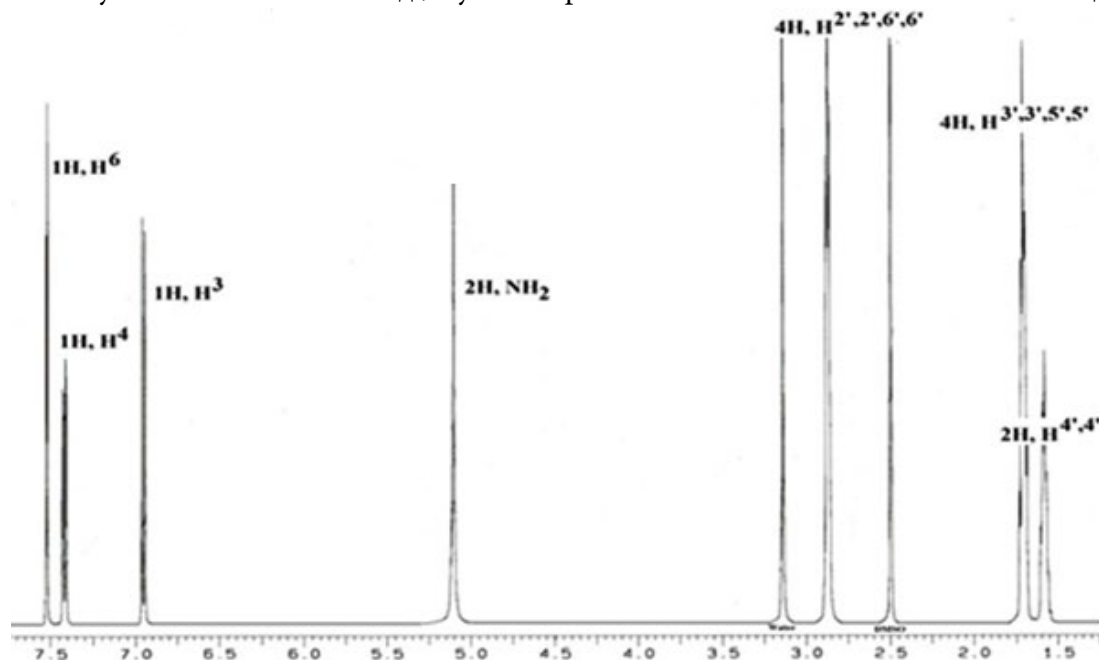


Рис. 1.  $^1H$  ЯМР-спектр 5-нитро-2-пиперидин-1-иланилина (**2a**) (Bruker DRX400, SF=400 МГц, растворитель и внутренний стандарт  $DMSO-d_6$ )

На рис. 2 приведен  $^1H$  ЯМР спектр 5-нитро-2-морфолин-4-иланилина (**2b**). Он содержал пять сигналов от 13 протонов, отличаясь от **2a** только пиками от гетероцикла. Сигналы протонов морфолинового фрагмента имели вид мультиплетов при 3.21-3.32 м.д. от 4 ядер водородов  $N(CH_2)_2$  и 3.65-3.82 м.д. от 4 ядер водородов  $O(CH_2)_2$ . Химические сдвиги и форма сигналов ароматических протонов были идентичны **2a**.

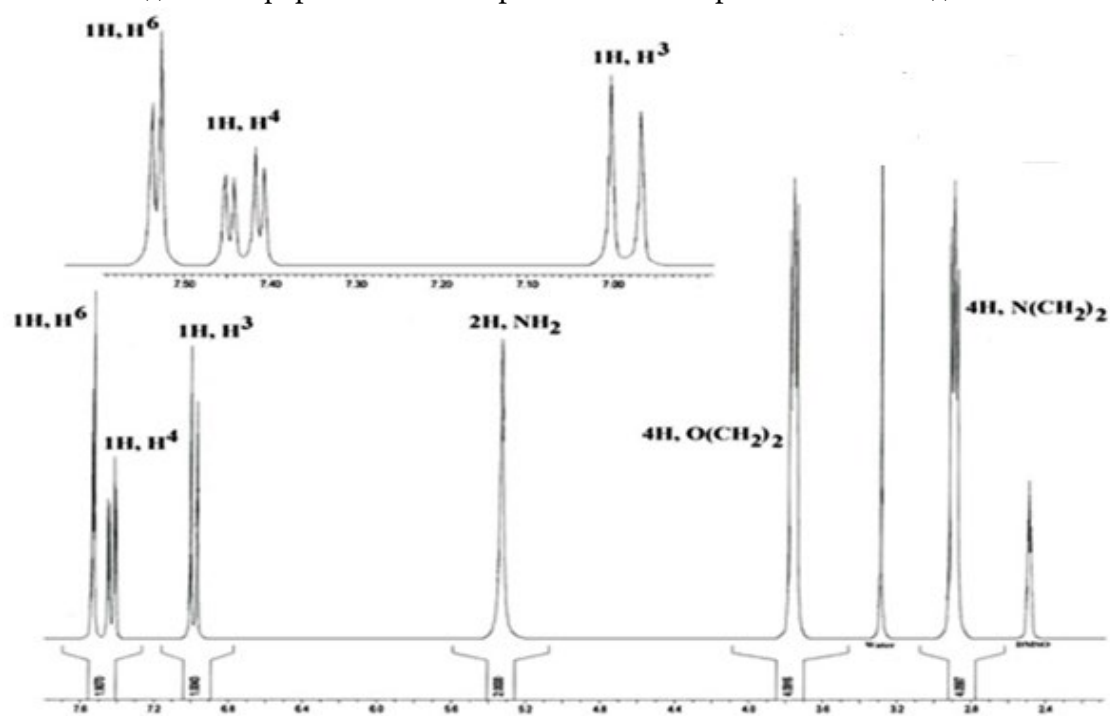


Рис. 2.  $^1H$  ЯМР-спектр 5-нитро-2-морфолин-4-иланилина (**2b**) (Bruker DRX400, SF=400 МГц, растворитель и внутренний стандарт  $DMSO-d_6$ )





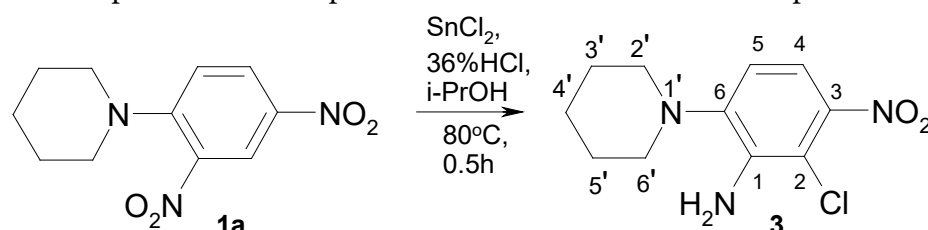
Таким образом, было показано, что оба динитроарена с разными гетероциклическими фрагментами высокоселективно восстанавливались с образованием продуктов восстановления *орто*-нитрогруппы. При этом процесса хлорирования не наблюдалось. Поэтому было проведено изучение влияния температуры и концентрации соляной кислоты на восстановление модельного соединения **1a**. Использование в качестве восстановителя  $\text{TiCl}_3$  не позволило получить галогенированный продукт ни в одном из опытов, результаты для  $\text{SnCl}_2$  представлены в таблице 1. Восстановитель брался из расчета 100%-ной конверсии на одну нитрогруппу.

**Таблица 1.** Влияние температуры и концентрации соляной кислоты на соотношение\* 5-нитро-2-пиперидин-1-иланилина (**2a**) и 6-хлор-5-нитро-2-пиперидин-1-иланилина (**3**) при восстановлении **1a**  $\text{SnCl}_2$

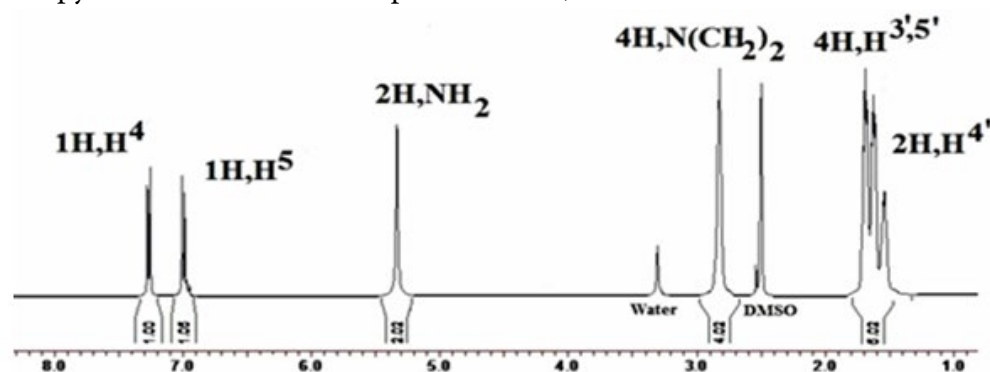
T, °C	Концентрация HCl, %				
	8	12	18	24	36
40	1	1/0.1	1/0.28	1/0.64	1/2.85
80	1/0.35	1/0.43	1/0.57	1/1.08	1/15.67

\*- по данным  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии

Из данных таблицы видно, что при увеличении концентрации соляной кислоты и температуры реакции количество продукта хлорирования **3** увеличивалось. Поэтому для синтеза 6-хлор-5-нитро-2-пиперидин-1-иланилина (**3**) процесс восстановления проводили в смеси изопропилового спирта и 36%-ной соляной кислоты при 80 °C.



В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре полученного нитроанилина (рис. 3) в отличие от соединения **2a** в ароматической области отмечались только два пика: два дублета при 7.00 и 7.27 м.д. с  $J = 8.6$  Гц. При этом наблюдался «эффект крыши», что указывало на *орто*-расположение ядер водорода, дающих сигналы. Таким образом, в молекуле отсутствовал протон между  $\text{NH}_2$  и  $\text{NO}_2$  группой, что возможно при его замещении на атом галогена.



**Рис. 3.**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр 2-хлор-3-нитро-6-(пиперидин-1-ил)анилина (**3**) (Bruker DRX400, SF=400 МГц, растворитель и внутренний стандарт  $\text{DMSO-d}_6$ )



В результате проведенного исследования были отработаны методики, во-первых, селективного моновосстановления динитробензолов, содержащих насыщенные гетероциклические фрагменты, в нитроамины, во-вторых, получения производных анилинов, имеющих в *орто*-положении к  $\text{NH}_2$ -группе атом хлора.

### Экспериментальная часть

Температуры плавления определяли на приборе PolyTherm A со скоростью нагревания  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  и не корректировали. Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker DRX-400» для растворов ДМСО- $d_6$  при  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . В качестве эталона для отсчета химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$  2.50 м.д.) и ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  39.5 м.д.). Масс-спектры высокого разрешения записывали на приборе «Bruker micrOTOF II» (Bruker Daltonics), метод ионизации – электрораспыление (ESI), диапазон сканирования масс ( $m/z$  50) 3000 Da, шприцевой ввод вещества. Растворитель MeCN или MeOH, скорость потока раствора –  $3\text{ мкл}/\text{мин}$ . Температура интерфейса  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , газ распылитель – азот ( $4.0\text{ л}/\text{мин}$ ).

### Методика синтеза соединений 2a,b

В трехгорлую колбу при перемешивании одновременно вносились предварительно нагретые до  $40\text{ }^\circ\text{C}$  раствор (0.004 моль) **1a** или **1b** в 20 мл изопропилового спирта и раствор 2.708 г (0.012 моль)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 20 мл 8%-ной соляной кислоты. Реакционная масса перемешивалась при  $40\text{ }^\circ\text{C}$  в течении 0.5 ч. Затем реакционная смесь охлаждалась, подщелачивалась до  $\text{pH} = 7-8$  и экстрагировалась горячим хлороформом. Хлороформ отгонялся. Полученный сухой остаток перекристаллизовывался в петролейном эфире.

5-нитро-2-пиперидин-1-иланилин (**2a**). Выход 87%. т. пл. =  $78-80\text{ }^\circ\text{C}$ . Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.55 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70 (м, 4H,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 2.85 (м, 4H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 5.10 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.95 (д, 1H,  $\text{H}^3$ ,  $J$  8.0 Гц), 7.40 (дд, 1H,  $\text{H}^4$ ,  $J$  8.0 Гц,  $J$  1.5 Гц), 7.55 (д, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  1.5 Гц). HRMS:  $m/z$  вычислено  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2$  222.1243  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , найдено: 222.1231.

5-нитро-2-морфолин-4-иланилин (**2b**). Выход 93%. т. пл. =  $153-155\text{ }^\circ\text{C}$ . Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.95 (м, 4H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 3.80 (м, 4H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ), 5.20 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.00 (д, 1H,  $\text{H}^3$ ,  $J$  9.0 Гц), 7.45 (дд, 1H,  $\text{H}^4$ ,  $J$  8.5 Гц,  $J$  2.0 Гц), 7.55 (д, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  2.0 Гц). HRMS:  $m/z$  вычислено  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3$  224.1036  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , найдено: 224.1036.

### Методика синтеза 2-хлор-3-нитро-6-(пиперидин-1-ил)анилина (3)

К раствору 1.000 г (0.004 моль) N-(2,4-динитрофенил)пиперидина в 20 мл изопропилового спирта при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  вносился раствор 2.708 г (0.012 моль)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 20 мл 36%-ной соляной кислоты. Реакционная масса перемешивалась при  $40\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч. Затем реакционная смесь охлаждалась, подщелачивалась до  $\text{pH} = 7-8$  и экстрагировалась горячим хлороформом. Хлороформ отгонялся. Полученный сухой остаток перекристаллизовывался в петролейном эфире.

2-хлор-3-нитро-6-(пиперидин-1-ил)анилин (**3**). Выход 81%. т. пл. =  $103-107\text{ }^\circ\text{C}$ . Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.55 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70 (м, 4H,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 2.82 (м,



4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 5.36 (с, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.00 (д, 1H, H<sup>5</sup>, J 8.6 Гц), 7.27 (д, 1H, H<sup>4</sup>, J 8.6 Гц). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (ДМСО-*d*<sub>6</sub>, 100 МГц): 24.4, 26.4, 52.0, 109.0, 114.0, 118.0, 141.2, 144.3, 145.0. HRMS: *m/z* вычислено C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 256.0854 [M+H]<sup>+</sup>, найдено: 256.0854.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-3459.2022.1.3.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Serafini M., Cargnin S., Massarotti A., Pirali T., Genazzani A.A. Essential Medicinal Chemistry of Essential Medicines // *J. Med. Chem.* 2020. 63(18). P. 10170-10187. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.0c00415. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jmedchem.0c00415>.
2. Smith B.R., Eastman C.M., Njardarson J.T. Beyond C, H, O, and N! Analysis of the Elemental Composition of U.S. FDA Approved Drug Architectures // *J. Med. Chem.* 2014. 57(23). P. 9764-9773. DOI: 10.1021/jm501105n. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jm501105n>.
3. Fang W.-Y., Ravindar L., Rakesh K.P., Manukumar H.M., Shantharam C.S., Alharbi N.S., Qin H.-L. Synthetic approaches and pharmaceutical applications of chloro-containing molecules for drug discovery: A critical review // *Eur. J. Med. Chem.* 2019. V. 173. P. 117-153. DOI: 10.1016/j.ejmech.2019.03.063. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0223523419302971?via%3Dihub>.
4. Filimonov S.I., Makarova E.S., Chirkova J.V., Kabanova M.V. Diastereomeric composition of the reaction of the formation of hexahydro-5h-chromeno[4,3-*d*]pyrimidin-5-ones // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2022. 3(1). P. 131-138. DOI: 10.52957/27821900\_2022\_01\_131. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>.
5. Liu F., Wu N., Cheng X. Chlorination Reaction of Aromatic Compounds and Unsaturated Carbon–Carbon Bonds with Chlorine on Demand // *Org. Lett.* 2021. 88(8). P. 3015-3020. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c00704. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.orglett.1c00704>.
6. Бегунов Р.С., Ноздрачева О.И., Косарева Т.Н., Орлов В.Ю. Минорные продукты при восстановлении 1-замещенных 2,4-динитробензолов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2006. Т.49, вып. 10. С. 33-34. URL: [www.elibrary.ru/item.asp?id=9301463](http://www.elibrary.ru/item.asp?id=9301463).
7. Бегунов Р.С., Косарева Т.Н., Валяева А.Н., Яковлева Ю.С. Основной и побочные процессы при восстановлении 2,4-динитроанизола хлоридом олова (II) // *Башкирский химический журнал*. 2010. № 4. С. 11-15. URL: [www.elibrary.ru/item.asp?id=15608400](http://www.elibrary.ru/item.asp?id=15608400).
8. Li Q.-S., Lv P.-C., Li H.-Q., Lu X., Li Z.-L., Ruan B.-F., Zhu H.-L. Synthesis and biological evaluation of novel N, N'-disubstituted urea and thiourea derivatives as potential anti-melanoma agents // *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. 2012. 27(5). P. 708-714. DOI: 10.3109/14756366.2011.608665. URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.3109/14756366.2011.608665>.
9. Zhao W., Yang Y., Zhang Y.-X., Zhou C., Li H.-M., Tang Y.-L., Liang X.-H., Chen T., Tang Y.-J. Fluoride-containing podophyllum derivatives exhibit antitumor activities through enhancing mitochondrial apoptosis pathway by increasing the expression of caspase-9 in HeLa cell // *Scientific Reports*. 2015. 5(17175). P. 1-15. DOI: 10.1038/srep17175. URL: <https://www.nature.com/articles/srep17175>.
10. Windsor M.A., Valk P.L., Xu S., Banerjee S., Marnett L.J. Exploring the molecular determinants of substrate-selective inhibition of cyclooxygenase-2 by lumiracoxib // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2013. 23(21). P. 5860-5864. DOI: 10.1016/j.bmcl.2013.08.097. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960894X13010469>.
11. Gómez-Santacana X., de Munnik S.M., Mocking T.A.M., Hauwert N.J., Sun S., Vijayachandran P., de Esch I.J.P., Vischer H.F., Wijtmans M., Leurs R. A toolbox of molecular photoswitches to modulate the CXCR3 chemokine receptor with light // *Beilstein J. Org. Chem.* 2019. V. 15. P. 2509-2523. DOI: 10.3762/bjoc.15.244. URL: <https://www.beilstein-journals.org/bjoc/articles/15/244>



12. De La Rosa M., Kim H.W., Gunic E., Jenket C., Boyle U., Koh Y.-h., Korboukh I., Allan M., Zhang W., Chen H., Xu W., Nilar S., Yao N., Hamatake R., Lang S.A., Hong Z., Zhang Z., Girardet J.-L. Tri-substituted triazoles as potent non-nucleoside inhibitors of the HIV-1 reverse transcriptase // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2006. 16(17). P. 4444-4449. DOI: 10.1016/j.bmcl.2006.06.048. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960894X06007128?via%3Dihub>

*Поступила в редакцию 10.06.2022*

*Одобрена после рецензирования 17.06.2022*

*Принята к опубликованию 17.06.2022*



Научная статья

УДК 628.4.045

DOI: 10.52957/27821900\_2022\_02\_37

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

О. П. Филиппова, Е. С. Сергеев

Ольга Павловна Филиппова, д-р техн. наук, профессор; Егор Сергеевич Сергеев, аспирант  
Ярославский государственный технический университет, г. Ярославль, Россия, filippovaop@ystu.ru,  
egorsergeev45@mail.ru

---

**Ключевые слова:**

отходы ювелирного производства, аффинаж, тяжелые металлы, магниевая стружка, отработанные травильные растворы

**Аннотация.**

В настоящее время наблюдается увеличение количества отходов, содержащих тяжелые металлы, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду и человека. Данная статья посвящена процессу извлечения меди и других ценных компонентов из отходов ювелирного производства с использованием магниевой стружки, являющейся отходом машиностроительных производств. Данный метод позволяет утилизировать сразу три отхода разных производств, что является выгодным как в экономическом, так и в экологическом отношении.

---

**Для цитирования:**

Филиппова О.П., Сергеев Е.С. Исследование возможности извлечения металлов из травильных растворов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 2. С. 37-43. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

### Введение

Ювелирное дело – один из наиболее древних видов художественного творчества. Сегодня ювелирное производство стремительно развивается, однако, как и любое производство, оно наносит вред окружающей среде. Это связано с обязательной предварительной подготовкой поверхности изделия под декоративное покрытие, так как масляный и оксидный слои изделия препятствуют диффузии, снижая тем самым качество покрытия на поверхности изделия.

Одним из самых распространенных способов подготовки поверхности является химический способ, включающий обезжиривание поверхности (удаление масляного слоя), травление (удаление оксидного слоя) и промывку поверхности (удаление травителя и продуктов травления).

Помимо подготовки, процесс травления используется также и для получения декоративных элементов. Это возможно благодаря простоте процесса травления, возможности проникновения химических реактивов в труднодоступные места, отсутствию пыли, шума и пр. [1].



Главная проблема загрязнения окружающей среды ювелирной промышленностью заключается в образовании, по мере потери качества травильных растворов (ОТР), представляющих главным образом растворы кислот (чаще всего серной) [2, 3]. При этом вследствие высокой агрессивности травильных растворов наблюдаются потеря металла (как самого изделия, так и наносимого), а также наличие вредных паров кислот в ходе технологического процесса и при хранении.

На сегодняшний день ОТР объединяют с другими стоками и на очистных сооружениях предприятий нейтрализуют оксидом кальция. В результате образуются известковый шлам (до 5000 т/год) и сточная вода (до 12000 м<sup>3</sup>/год). Эту сточную воду перед сбросом в коллектор разбавляют в сотни раз из-за высокого содержания хлорида кальция (до 100 г/дм<sup>3</sup>), а известковые шламы не востребованы, и за их хранение предприятия уплачивают штрафы [4].

ОТР содержит в своем составе серную, соляную и азотную кислоты, а также ионы металлов, таких как железо двухвалентное, алюминий, медь, никель, хром трехвалентный и цинк. Также в составе отработанных травильных растворов возможно наличие драгоценных металлов. Поэтому необходим аффинаж драгоценных металлов. Аффинаж (рис. 1) – это процесс очистки извлеченных драгоценных металлов от примесей и сопутствующих компонентов, доведение драгоценных металлов до качества, соответствующего государственным стандартам и техническим условиям, действующим на территории Российской Федерации, или международным стандартам [5].



Рис. 1. Аффинаж драгоценных металлов из отработанного травильного раствора



Рис. 2. Отработанный травильный раствор Костромского ювелирного завода

Цель работы – исследовать состав и свойства отработанного травильного раствора и возможность извлечения из него меди с использованием магниевой стружки (отход Рыбинского авиационного завода «ОДК-Сатурн», Ярославская область).

Объектом исследования является ОТР Костромского ювелирного завода (рис. 2) и отход Рыбинского авиационного завода ПАО «ОДК-Сатурн».

### Основная часть

Проблема ОТР, как и любого отхода, заключается в непостоянстве его состава. Поэтому необходим его постоянный лабораторный контроль. Химический состав





ОТР Костромского ювелирного завода, полученный на основе лабораторных исследований, представлен в таблице 1.

**Таблица 1.** Состав ОТР Костромского ювелирного завода

Название	Fe	Cu	Ni	Zn	Al
Значение	5,56	85,0	4,892	1,529	0,13
Размерность	г/дм <sup>3</sup>	г/дм <sup>3</sup>	г/дм <sup>3</sup>	г/дм <sup>3</sup>	г/дм <sup>3</sup>

Примечание: рН данного раствора составляет 1,98.

Как видно из таблицы 1, в составе рассматриваемого ОТР содержится значительное количество меди. Соли меди весьма токсичны для человека и вызывают функциональные расстройства нервной системы, нарушение функций почек, печени, раздражение кожных покровов и слизистых оболочек и т. п. Кроме того, медь является ферментным ядом [6]. Это обуславливает необходимость ее выделения из ОТР.

Выделение меди предлагается проводить в несколько этапов, первый из которых – добавление раствора хлорида бария к исходному ОТР:



Тяжелый осадок  $\text{BaSO}_4$  «утягивает» с собой механические примеси из раствора. Из 100 см<sup>3</sup> раствора ОТР образуется около 30 г осадка сульфата бария.

Осадок отфильтровывают и к получившемуся раствору добавляют магниевую стружку – отход завода «ОДК-Сатурн». Состав магниевого сплава следующий: магний 89–92%, алюминий 7–9%, марганец 0,1–0,5%, цинк 0,2–0,8%. В процессе хранения стружки образуется до 30% гидроксида магния. Был проведен эксперимент со стружкой разных размеров (рис. 3).



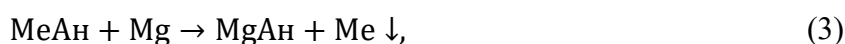
*а*



*б*

**Рис. 3.** Магниева стружка: *а* – мелкая; *б* – крупная

При добавлении магниевой стружки в ОТР происходит бурная реакция, сопровождающаяся выпадением осадка (3) и выделением газа (4). При этом цвет раствора сильно изменяется – от изумрудно-зеленого до синего. Происходят следующие реакции:



где Me –  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ; An –  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Cl<sup>-</sup>.



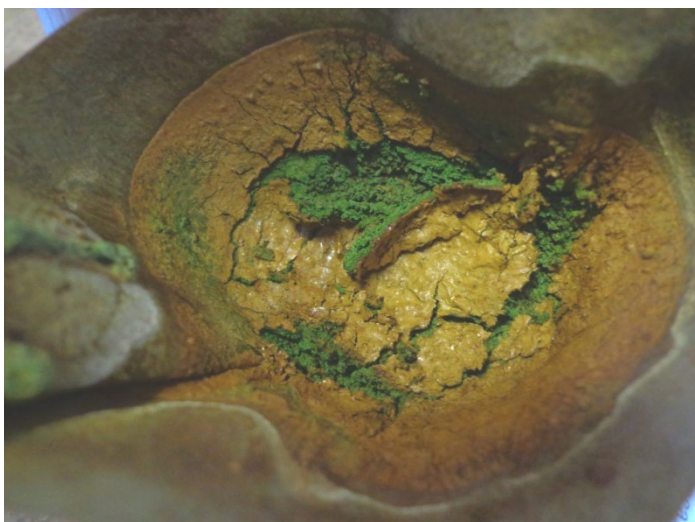
В осадок выпадают те металлы, которые находятся правее магния в электрохимическом ряду напряжений металлов. Происходит реакция замещения, получившийся осадок имеет серо-зеленый оттенок [7].

Выделение водорода (рис. 4) происходит по всей поверхности магниевой стружки, которая постепенно разрушается, попадая в раствор:



где An –  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Экспериментально доказано, что реакция протекает наиболее полно при разовом растворении стружки, чем при ее порционном добавлении в раствор.



**Рис. 4.** Процесс выделения водорода по всей поверхности магниевой стружки **Рис. 5.** Осадок после реакции со стружкой

Эксперимент проводился с крупной и мелкой стружкой. В результате выявлено, что температура реакции с мелкой стружкой достигает  $110^\circ\text{C}$ , а с крупной –  $95^\circ\text{C}$ . Реакция с мелкой стружкой также протекает быстрее и более бурно, чем с крупной, что объясняется большей площадью поверхности взаимодействия магния с раствором. Количество магниевой стружки, растворяющейся в растворе, – 1 г стружки на  $10\text{ см}^3$  раствора.

Масса полученного осадка меди и других металлов составляет 40 г на  $100\text{ см}^3$  раствора. В пересчете на  $1\text{ дм}^3$  раствора можно получить до 400 г осадка. В ходе экзотермической реакции происходит испарение исходного раствора, вследствие чего после ее окончания образуется вязкий тяжелый осадок (рис. 5).

После фильтрации осадка раствор имеет синий цвет, его  $\text{pH} = 7,8$ . Для его осветления к синему раствору был добавлен 0,1 Н раствор щелочи NaOH в количестве 1:1. Осадок был отфильтрован,  $\text{pH}$  после всех этапов составляет 8,6.

Было предложено проводить процесс выделения меди из ОТР с помощью стального стержня. В  $30\text{ см}^3$  ОТР был опущен стальной стержень массой 7,0202 г, на поверхности которого происходила химическая реакция (длительность реакции – около 3 дней). После окончания реакции стержень частично растворился и его масса стала составлять 4,5757 г. Масса образующегося осадка составила 2,5859 г, что практически равно массе растворившейся части стержня.





Суть данного способа в том, что при опускании стального стержня в ОТР происходят реакции (5), (6), подобные описанным выше (3), (4). Однако железо, содержащееся в стали и вступающее в реакцию с раствором, находится правее магния в электрохимическом ряду напряжений металлов. В этом случае протекают реакции



где Me – Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>; An – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>.

В осадок из раствора выпадают все металлы, стоящие в ряду напряжений металлов правее железа: никель, свинец, медь и др.

Также наблюдается выделение водорода:



где An – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>.

В ходе этих реакций цвет раствора практически не изменяется, выпадает коричневый осадок (рис. 6). При расчете отношения массы осадка к объему раствора были получены следующие данные: в 1 дм<sup>3</sup> ОТР образуется 86,197 г осадка. В пересчете на 1 дм<sup>3</sup> раствора масса осадка составляет 86 г. Осадок содержит Ni, Sn, Pb, Cu, Ag, Au.



Рис. 6. Осадок после реакции со стальным стержнем

Для подтверждения полученных результатов о составе ОТР был выполнен спектрально-эмиссионный анализ с помощью аппарата SPECTROMAXx на медной и стальной пластинах.

Принцип работы данного прибора заключается в том, что материал пробы испаряется в результате искрового разряда. Освобождаемые при этом атомы и ионы возбуждаются и излучают свет. Этот свет направляется в оптические системы и измеряется с помощью техники CCD – электронного светочувствительного детектора, который преобразует свет в электрический разряд. В память устройства заранее внесены калибровочные данные. Измеренные значения сравниваются с этими данными и пересчитываются в концентрации.

Полученные данные о составе ОТР представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Содержание металлов в ОТР на медной и стальной пластинах

Металл	На медной пластине, %	На стальной пластине, %
Cu	-	>20.02
Zn	0.8212	>0.036
Pb	0.4825	>0.132
Sn	0.4616	>0.288
Fe	1.4332	-
Ni	2.6275	2.97
Au	0.0619	-
Cr	0.0208	0.018
Ag	0.0473	-
Co	0.1755	0.1067
Al	0.0702	0.059

### Выводы и рекомендации

Экспериментально подтверждено, что ОТР содержит множество ценных металлов (медь, никель, цинк и др.), извлекая которые, можно решить некоторые экономические проблемы, а также проблему загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами.

Метод осаждения меди с помощью магниевой стружки (отхода металлургического завода «ОДК-Сатурн») может применяться на практике. Однако при этом нужно учитывать, что вместе с медью в осадок выпадают и остальные металлы, многие из которых, как и медь, представляют экономическую ценность, например, цинк, олово, никель и др. Данный метод позволяет утилизировать сразу три отхода разных производств, что является выгодным как в экономическом, так и в экологическом отношении.

### Список источников

1. Луговой В.П. Технология ювелирного производства: учеб. пособие. Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2012. 526 с.
2. Даценко В.В., Хоботова Э.Б. Экологический подход к решению проблемы утилизации отходов гальванических производств // *Экология и промышленность России*. 2013. № 2. С. 10-13. DOI: 10.18412/1816-0395-2013-2-10-13.
3. Федосова А.А., Ахлюстин А.С. Эффективная технология совместной утилизации отходов латуни и отработанных травильных растворов // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2018. Т. 26, № 1. С. 16-18. DOI: 10.47188/0869-5326\_2018\_26\_1\_16.
4. Калюкова Е.Н., Савиных В.В., Воронцов А.О. Утилизация солянокислых отработанных травильных растворов, содержащих ионы тяжелых металлов // *Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура*. 2013. № 4 (13). С. 42-44. DOI: 10.17673/Vestnik.2013.S4.12.
5. Производство ювелирных изделий. URL: [www.znaytovar.ru/new489.html](http://www.znaytovar.ru/new489.html)
6. Борисов А.Н. Комментарий к Федеральному закону «О драгоценных металлах и драгоценных камнях» от 26 марта 1998 г. № 41-ФЗ (постатейный). URL: <https://uvelir.info/media/xvn/files/2014/01/29/96866361652e84ead1f559.pdf?ysclid=14fik0mt7c868790563>
7. Евдокимова Н.А., Макаров В.М. Утилизация медьсодержащих отработанных травильных растворов // *Экология и промышленность России*. 2005. № 1. С. 28-29. DOI: 10.18412/1816-0395-2005-1-28-29.
8. Пат. № 2428522 РФ. Способ утилизации отработанных травильных растворов, содержащих сульфаты и хлориды железа(II) / О.С. Винникова, С.В. Лукашов, А.А. Пашаян. опубл. 10.09.2011, Бюл. № 25.
9. Полубояринов П.А. Использование металлического магния для обезвреживания медьсодержащих травильных растворов // *Техносферная безопасность. Современные реалии. Сборник материалов*



- региональной научно-практической конференции. Махачкала, 21 ноября 2018 г. Махачкала: Дагестанский гос. техн. ун-т, 2018. С. 23-25.
10. **Андреев С.Ю., Гарькина И.А., Полубояринов П.А., Князев В.А.** Новая технология обезвреживания высококонцентрированных медьсодержащих отработанных травильных растворов // *Региональная архитектура и строительство*. 2015. № 4(25). С. 102-108.
  11. **Хранилов Ю.П., Лобанова Л.Л., Еремеева Т.В., Бобров М.Н.** Утилизация никеля, хрома и меди из некоторых отходов гальванических производств // *Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии. Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Киров, 4 декабря 2019 г.* Киров: Вятский гос. ун-т, 2019. С. 35-39.
  12. **Филиппов А.А., Пачурин Г.В., Ребрушкин М.Н., Конюхова Н.С.** Снижение комплексного воздействия опасных и вредных факторов в условиях производства стальной проволоки // *XXI век. Техносферная безопасность*. 2020. Т. 5, № 2. С. 222-232. DOI: 10.21285/2500-1582-2020-2-222-232.
  13. **Kladnig W.** Industrielle Oxidrohstoffe - Herstellung nach dem Andritz-Ruthner-Sprührostverfahren // *Sprechsaal*. 1991. V. 124, no. 11/12.
  14. **Макаров В.М., Фролова Е.А.** Промышленная экология. Обращение с опасными отходами: Учебное пособие. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2014. 132 с.
  15. **Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.** Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
  16. **Лурье Ю.Ю.** Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

Поступила в редакцию 27.04.2022

Одобрена после рецензирования 06.06.2022

Принята к опубликованию 06.06.2022



Научная статья

УДК 665.228:669.337

DOI: 10.52957/27821900\_2022\_02\_44

## КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ТКАНЕЙ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

А. В. Павлов, Е. С. Соболева

Александр Владиславович Павлов, канд. техн. наук, доцент; Елена Савватъевна Соболева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, pavlovav@ystu.ru; sobolevae@ystu.ru

### Ключевые слова:

металлизируемая ткань, электрохимическая технология, медное и серебросодержащее катодное покрытие, нитрированные продукты деградации полиамида, олигомеры, резиновые смеси, электрохимическая кинетика

**Аннотация:** В работе обоснована необходимость и экономическая целесообразность переработки металлизированных тканей, потерявших свои эксплуатационные свойства. Выбраны направления переработки, обеспечивающие максимально полную утилизацию тканей, содержащих металлические и полиамидные нити. В качестве основного направления переработки металлических нитей предложена электрохимическая технология, связанная с катодным выделением перерабатываемых металлов в виде покрытий, прочно сцепленных с поверхностью катода. Экспериментально подтверждено, что в результате подготовительных операций перед электролизом происходит деградация полиамидных нитей и последующее их нитрование в азотной кислоте. Предложен способ утилизации образующихся нитрированных продуктов деградации полиамида, предусматривающий использование их в качестве олигомеров для резиновых смесей общего назначения. Результаты, полученные в ходе выполнения работы, подтверждают возможность получения блестящего катодного серебросодержащего осадка прочно сцепленного с поверхностью катода из азотнокислого электролита. Полученные кинетические закономерности электрохимического процесса катодного осаждения перерабатываемых металлов указывают на наличие значительной поляризации в начальный момент времени при протекании процесса разряда катионов серебра и меди.

### Для цитирования:

Павлов А.В., Соболева Е.С. Комплексная переработка металлизированных тканей электролизом // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 2. С. 44-55. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

### Введение

К металлизированным тканям относятся полотна, созданные из металлизированных нитей, или металлизация полотна осуществляется за счет ионноплазменного распыления [1]. Металлизированные ткани, полученные за счет ионноплазменного распыления, не представляют практического интереса для электрохимического комбинированного



способа их переработки ввиду низкой электропроводности. Ткани, произведенные с использованием металлизированных и металлических нитей, можно перерабатывать с использованием электрохимических технологий [2]. К такому классу полотен относятся парчовые ткани и ткани с мишурной металлической нитью.

Парча это тяжелая ткань с узорами, выполненными металлическими нитями с золотом, серебром или их сплавами с другими металлами [3]. Парча используется для шитья церковных облачений, аксельбантов для парадной формы военных и для изготовления электропроводящего снаряжения для спортивного фехтования. Церковные облачения и аксельбанты служат очень долго, а фехтовальное снаряжение выходит из строя, в среднем, через год эксплуатации, так как удельное электрическое сопротивление материала, из которого сшито фехтовальное снаряжение, становится больше 5 Ом·м [4]. Это происходит, в первую очередь, за счет окисления мишурных металлических нитей за счет пота спортсменов, многочисленных выездов на соревнования (перепад температур), механического разрушения (частый контакт с оружием противника) [5].

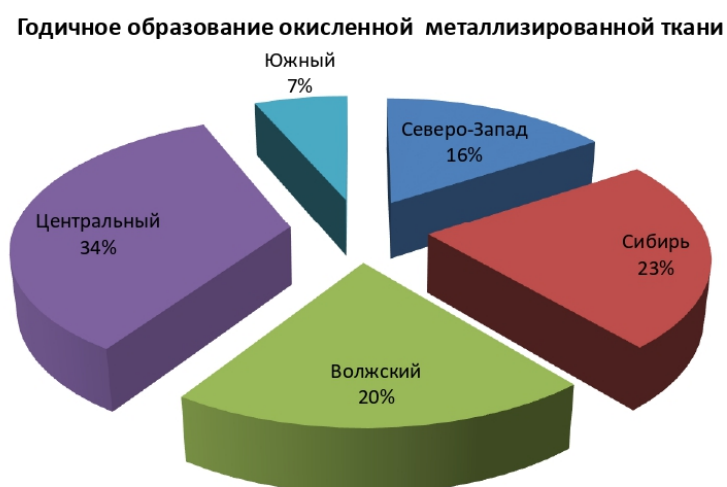
На сегодняшний день это снаряжение, в лучшем случае, накапливается в спортивных учреждениях или просто уходит в бытовые отходы, так как в пунктах Вторцветмета оно не принимается.

### Основная часть

По данным Федерации фехтования России [6] ежегодно в России образуется около 18 тысяч квадратных метров электропроводящей металлизированной ткани в виде спортивного фехтовального электропроводящего снаряжения.

На рис. 1 представлена диаграмма годовичного образования (в %) окисленной металлизированной электропроводящей спортивной ткани по федеральным округам России.

Анализ данных, представленных на диаграмме, позволяет сделать вывод, что практически треть окисленной металлизированной электропроводящей спортивной ткани образуется в Центральном федеральном округе (6 тыс. м<sup>2</sup>), что акцентирует актуальность вопроса, связанного с комплексным извлечением цветных металлов из металлизированных тканей электрохимическим способом.



**Рис. 1.** Диаграмма годовичного образования (в %) окисленной металлизированной электропроводящей спортивной ткани по федеральным округам России



Основой фехтовальной электропроводящей ткани является полиамидная текстильная нить, на которой расположена мишурная металлическая нить из меди толщины 0,1 мм с серебряным покрытием до 5 мкм (рис. 2).

Масса 1 м<sup>2</sup> металлизированной ткани составляет 180–190 г. Живое сечение ткани составляет 84,76%, плотность сетки – 15,24%. Согласно [7], электропроводность ткани обеспечивается нитью мишурной с синтетическим сердечником. Синтетический сердечник состоит из полиамидной нити 45,4 текс. Мишурная металлическая нить изготовлена из меди и полностью покрыта серебром, что предопределяет дальнейшую технологию извлечения этих металлов из металлизированной ткани.

В таблице 1 представлен материальный и экономический баланс металлизированной мишурной нити с полиамидным синтетическим сердечником.

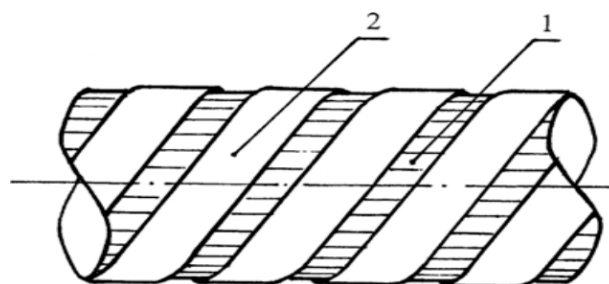


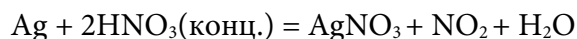
Рис. 2. Структура металлизированной мишурной нити: 1 - полиамидная текстильная нить; 2 - мишурная металлическая нить

Таблица 1. Материальный и экономический баланс металлизированной мишурной нити с полиамидным сердечником

№	Наименование составляющих металлизированной мишурной нити	% мас.	Стоимость 1 г металла на 01.05.22
1	Металлизированная мишурная нить	100	-
2	Медная мишурная нить	75,3	0,585 руб.
3	Серебряное покрытие	4,7	52,89 руб.
4	Полиамидный сердечник	20	-

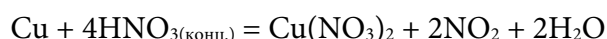
Из данных, представленных в таблице 1, следует, что экономическая эффективность извлечения серебра более чем в 5 раз выше, по сравнению с извлечением меди, поэтому была выбрана технология, предусматривающая извлечение и серебра, и меди.

Известно [8], что серебряное покрытие не окисляется при нагревании до 960 °С. Серебро не взаимодействует с кислородом, водой, растворами щелочей, хлороводородной и разбавленной серной кислотами, но этот металл растворяется в концентрированной азотной кислоте



Медь легко взаимодействует с азотной кислотой любой концентрации:

- с концентрированной азотной кислотой:



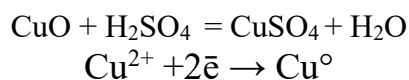
- с разбавленной азотной кислотой:



Поэтому выжигание органической основы (полиамидной нити) не приведет к образованию оксида серебра и, как следствие, оксидов меди.



Оксиды меди позволят при контакте с серной кислотой перевести ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в раствор, где по известной технологии [9] электролизом получить чистую медь.



Учитывая вышеперечисленные аргументы, предлагается следующая технологическая схема извлечения металлов из металлизированных тканей электрохимическим способом, которая представлена на рис. 3.



**Рис. 3.** Технологическая схема извлечения металлов из металлизированных тканей электрохимическим способом

Металлизированную ткань, не удовлетворяющую требованиям эксплуатации по удельному электрическому сопротивлению, погружают на 5–10 секунд в концентрированную азотную кислоту. За этот период времени происходит растворение серебряного покрытия и деструкция полиамидной нити. Деструктурированная полиамидная нить собирается и удаляется из азотной кислоты, после чего осуществляется отмывка ее дистиллированной водой от кислоты и ионов серебра  $\text{Ag}^+$ . Промывные воды и продукты деструкции собираются с целью дальнейшей переработки.

Продукты деструкции полиамидной нити представляют собой нитрированные алифатические олигомеры — 6-[(6-аминогексил)амино]-6-(нитроокси)гексаноаты, что согласуется с данными инфракрасной спектроскопии исходной и деструктурированной полиамидной нити, представленных на рис. 4. ИК-спектры полиамида и нитрированных продуктов деструкции полиамида были получены на спектрофотометре ИК-Фурье RX-1 фирмы Perkin Elmer.





В ИК-спектрах полиамида и нитрированных продуктов деструкции полиамида (рис. 4) обнаружены полосы поглощения 3295 и 3327  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для группы NH, и полосы поглощения 2930 и 2937  $\text{cm}^{-1}$ , присущие  $\text{CH}_2$ . Наличие полосы поглощения 1708-1733  $\text{cm}^{-1}$  на обоих спектрах указывает на наличие группы C=O. Различие в ИК-спектрах заключается в том, у нитрированных продуктов деструкции полиамида имеются полосы поглощения 1616  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для асимметричного колебания  $\text{NO}_2$ , и полосы поглощения 1277  $\text{cm}^{-1}$ , присущие симметричным колебаниям  $\text{NO}_2$ .

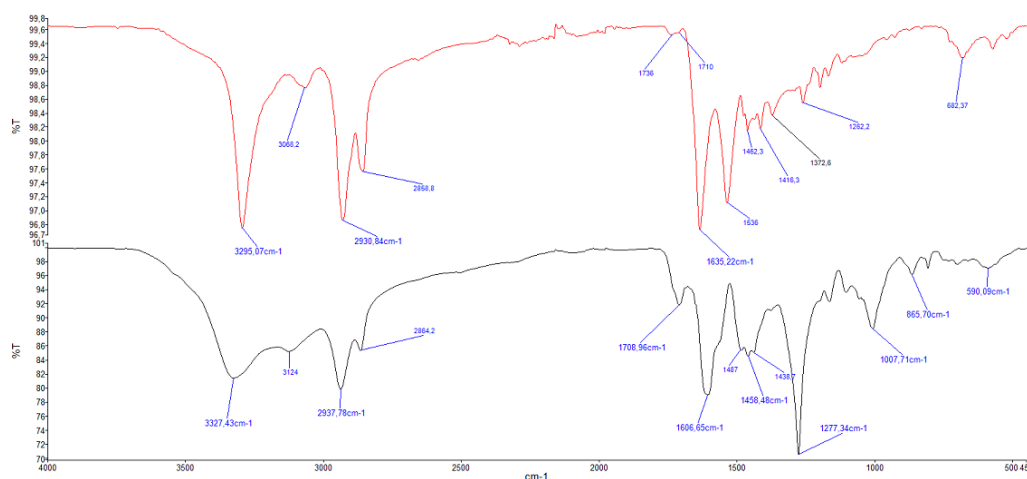
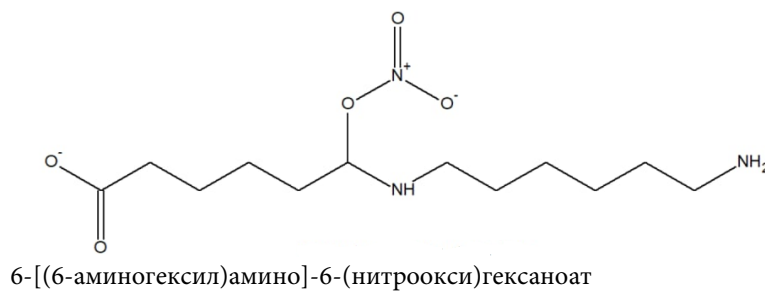


Рис. 4. ИК-спектры исходной (нижний график) и деструктированной полиамидной нити (верхний график)

Спектры (рис. 5), полученные методом протонного ядерного магнитного резонанса (ЯМР  $^1\text{H}$ ), подтверждают нитрование, сигнал на 4,5 м.д. (химического сдвига) идентичен водороду, расположенному рядом с нитрогруппой.

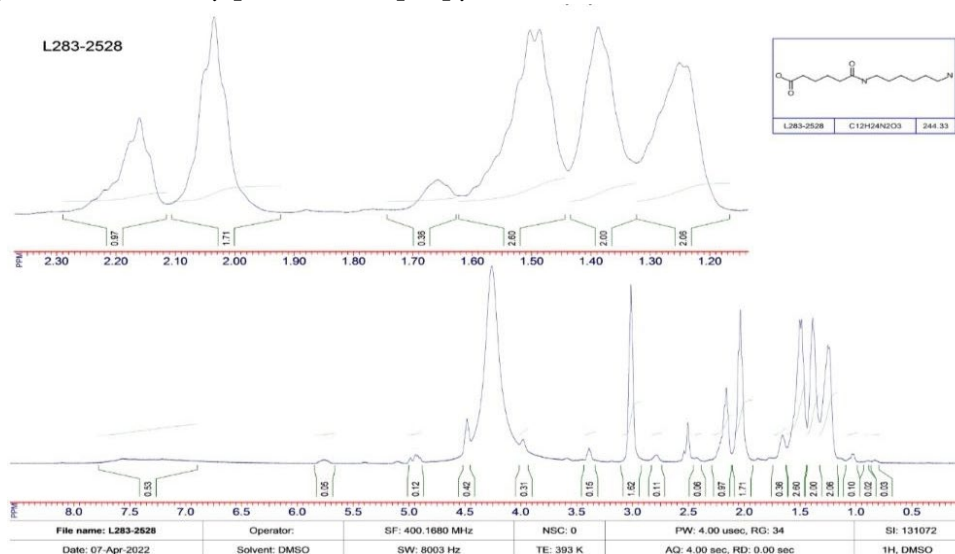


Рис. 5. ЯМР-спектроскопия деструктированной полиамидной нити



Известно, что аналогичные продукты деструкции полиамидной нити (нейлона-6) используются в биомедицинской химии в качестве фермента, разлагающего побочный продукт нейлона-6, из карбоксиэстеразы с бета-лактамазной складкой [10-12]. Л.А. Тихомировым было исследовано взаимодействие продуктов деструкции полиамида-6, полученных в результате термической обработки, с бутадиен-нитрильным каучуком [13]. В данной работе полученные нитрированные алифатические олигомеры из продуктов деструкции полиамидной нити были использованы в рецептурах резиновых смесей общего назначения по методикам, представленных в [14]. Резиновые смеси на основе натурального каучука: исходная и с добавкой нитрированных алифатических олигомеров из продуктов деструкции полиамидной нити были изготовлены на подогревательных вальцах ПД 320 160/160 с фрикцией валков 1:1,08 в течение 15 минут.

В таблице 2 представлены сравнительные свойства резиновой смеси на основе натурального каучука: исходная и с добавкой нитрированных алифатических олигомеров из продуктов деструкции полиамидной нити.

**Таблица 2.** Сравнительные свойства резиновой смеси на основе натурального каучука: исходная и с добавкой нитрированных алифатических олигомеров из продуктов деструкции полиамидной нити

Рецептура и наименование показателей	На 100 мас. частей каучука	
Натуральный каучук	100,0	100,00
Нитрированные алифатические олигомеры из продуктов деструкции полиамидной нити	-	5,00
Сера	2,00	2,00
Меркаптобензтиазол	0,65	0,65
Тетраметилтиурамдисульфид	0,30	0,30
Оксид цинка	15,00	15,00
Стеариновая кислота	2,00	2,00
Свойства резины (151 °С·15мин)		
$f_r$ , МПа	19,75	19,02
$\varepsilon_r$ , %	820	850
$\theta$ , %	9,6	11,7

Условные обозначения:

$f_r$  - условная прочность при растяжении;

$\varepsilon_r$  - относительное удлинение при разрыве;

$\theta$  - относительное остаточное удлинение.

Сравнительные свойства резины, представленные в таблице 2, свидетельствуют о том, что при введении нитрированных алифатических олигомеров из продуктов деструкции полиамидной нити в рецептуру резиновых смесей на основе натурального каучука, упруго-прочностные свойства изучаемых образцов резины при растяжении находятся на практически одинаковом уровне, что для потребительских свойств резиновых смесей общего назначения очень важно.

С целью исключения образования большого количества темного кристаллического осадка на аноде [15, 16] из-за анодного окисления кислорода насыщение электролита серебром осуществлялось за счет химического растворения серебряного покрытия в концентрированной азотной кислоте. Для предотвращения образования оксидов азота в электролит вводилась также добавка концентрированной серной кислоты.



По предложенной технологии исключается возможность смешивания катодного и анодного осадков, свойственных аффинажному способу получения серебра, так как образуется катодный серебросодержащий осадок, плотно сцепленный с поверхностью катода.

Для выбора оптимальных условий получения катодного серебросодержащего осадка была получена поляризационная кривая катодного выделения серебросодержащего осадка из азотнокислого опытного электролита (рис. 6) с использованием платиновых электродов в гальваностатическом режиме.

Из полученных данных следует, что в начальный момент времени (при  $i \rightarrow 0$ ) наблюдается существенная поляризация электрода  $\Delta\varphi = 230$  мВ, вызванная наличием продуктов деструкции полиамидной нити и растворением выделяющегося катодного серебра. Ход поляризационной кривой принимает форму Тафелевской зависимости ( $\eta = a + b \lg i$ ) только при совместном катодном осаждении Ag и  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , то есть с ростом плотности тока ( $i$ ). Анализ поляризационной кривой позволяет выбрать следующие условия выделения серебросодержащего катодного осадка:

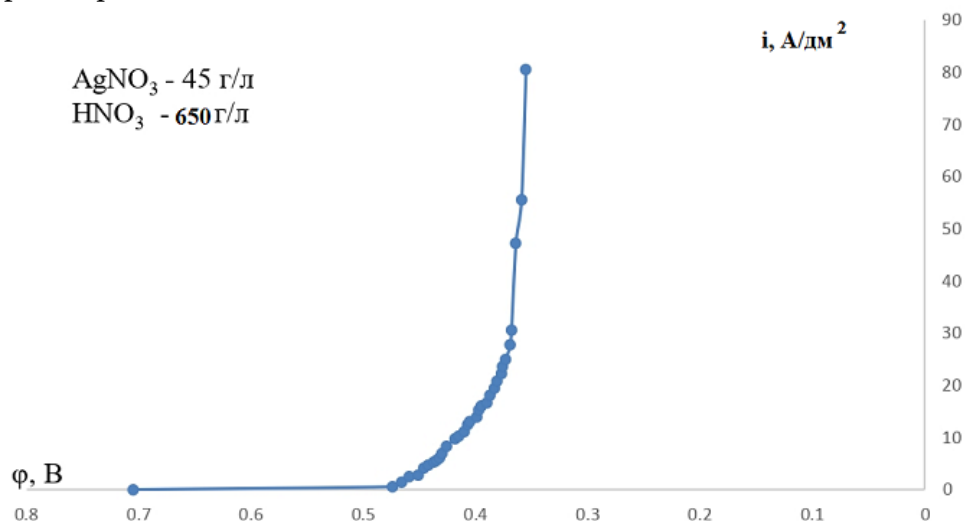


Рис. 6. Поляризационная кривая катодного выделения серебросодержащего осадка из азотнокислого опытного электролита

Электроды: платиновые.

Температура:  $T = (40 \pm 3)$  °С.

Плотность тока:  $i = 35\text{--}90$  А/дм<sup>2</sup>.

Перемешивание: отсутствует.

В результате исследования структуры серебросодержащего катодного осадка методом рентгеновской дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (см. рис. 6) было обнаружено наличие:

1. Платины (Pt) с кубической структурой (пики 1) и параметрами элементарной ячейки  $a = b = c = 3,9237$  Å, при углах:  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;

2. Серебра (Ag) с кубической структурой (пики 2) и параметрами элементарной ячейки  $a = b = c = 4,0855$  Å, при углах:  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;

3. Сульфата серебра ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) с орторомбической структурой (пики 3) и параметрами элементарной ячейки:  $a = 10,269$  Å,  $b = 12,706$  Å,  $c = 5,8181$  Å при углах:  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

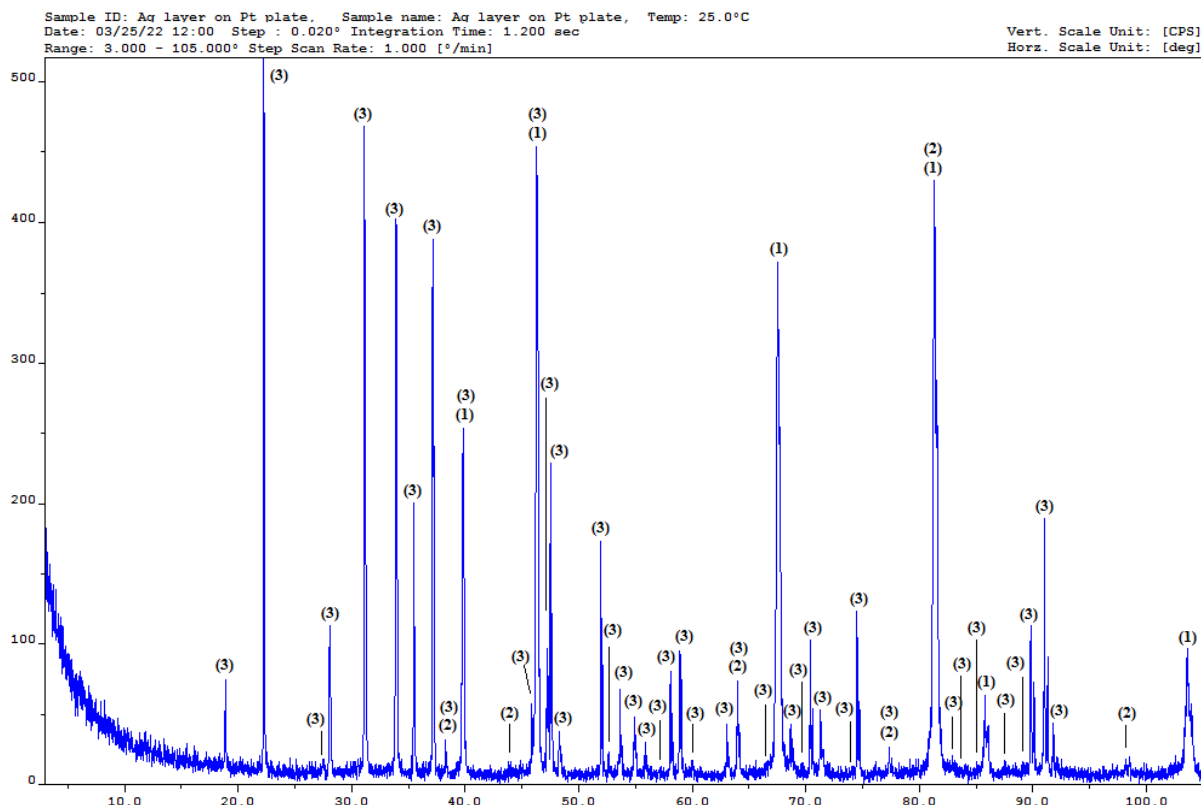


Рис. 7. Дифрактограммы покрытия серебра на платине

В данном покрытии (рис. 7) не были обнаружены продукты деструкции полиамидной нити, однако в электролите эти продукты присутствовали. При провокации электролита дополнительным введением насыщенного KCl в условиях параметров осаждения катодного покрытия

Из данных, представленных в таблице 3, можно предположить, что основным продуктом седиментации являлся 6-[[6-аминогексил)амино]-6-(нитроокси)гексаноат калия и нерастворимые сульфаты, за исключение сульфатов серебра.

Для оптимизации условий получения катодного медного осадка были получены поляризационные кривые в гальваностатическом режиме катодного выделения меди из сернокислого опытного и стандартного электролита (рис. 8) с использованием в качестве анода медных пластин, катодами служили стальные электроды.

Состав опытного электролита был приготовлен из оксидов меди, которые были получены в результате проковки при температуре 650 °С в течение 120 минут мишурных медных нитей и растворенных в концентрированной серной кислоте.

Концентрация ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  в опытном электролите, определенная йодометрическим методом [17], составила 68,43 г/л, серная кислота для растворения оксидов меди имела плотность 1,82 г/см<sup>3</sup>.

Состав стандартного электролита:  $\text{Cu}^{2+}$  - 70 г/л;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 70 г/л.



Таблица 3. Элементный энергодисперсионный анализ анодного продукта

Element	1_1		1_2		2_1		2_2	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
C K	13.3 ± 0.68	24.5	16.7 ± 0.67	28.46	13.4 ± 0.79	24.7	16 ± 0.61	26.8
O K	29.3 ± 0.92	40.4	35.1 ± 1.03	44.94	27.7 ± 0.94	38.49	38.7 ± 1.02	48.6
NaK	0.52 ± 0.12	0.5	0.48 ± 0.14	0.43	0.49 ± 0.14	0.47	1.4 ± 0.16	1.23
AlK	0.95 ± 0.14	0.78	0.95 ± 0.15	0.72	0.26 ± 0.13	0.21	0.42 ± 0.12	0.31
S K	18.3 ± 0.49	12.6	7.67 ± 0.35	4.9	24.8 ± 0.60	17.19	6.48 ± 0.31	4.06
ClK	0.32 ± 0.16	0.2	0.77 ± 0.19	0.45	0.24 ± 0.17	0.15	0.6 ± 0.17	0.34
K K	37.3 ± 0.92	21.1	38.4 ± 0.96	20.1	33.1 ± 0.91	18.79	36.4 ± 0.91	18.7
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

Element	Inte. Error	Inte. Error	Inte. Error	Inte. Error
C K	2.56	2	3	1.91
O K	1.58	1.47	1.7	1.32
NaK	11.8	14.4	14	5.55
AlK	7.25	8.06	25	14.1
S K	1.34	2.28	1.2	2.41
ClK	24.6	12.4	36	13.8
K K	1.23	1.25	1.4	1.25

Поляризационная кривая выделения катодной меди из стандартного сернокислотного электролита (см. рис. 8) полностью совпадает с графической интерпретацией общего уравнения поляризационной кривой для одностадийной реакции разряда - ионизации (формулой Тафеля).

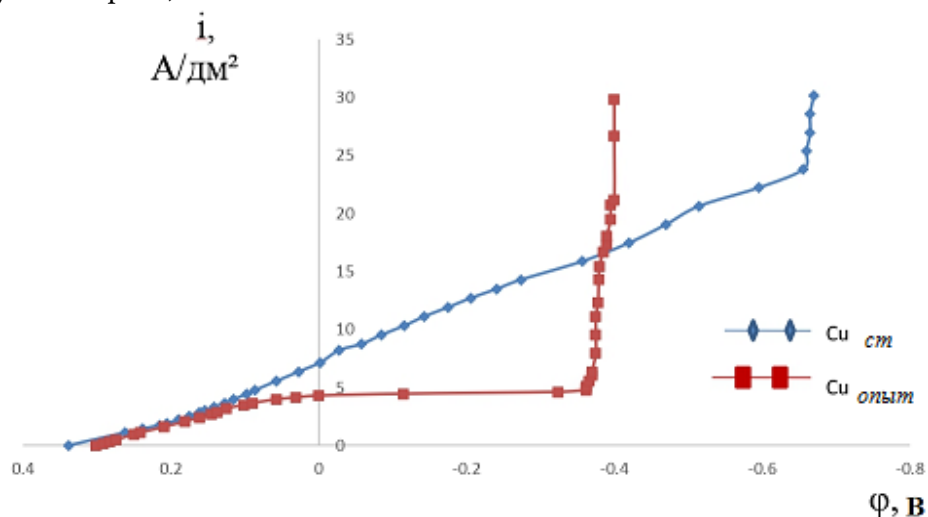


Рис. 8. Поляризационные кривые катодного выделения меди из сернокислого опытного и стандартного электролитов

При использовании в качестве электролита концентрированной серной кислоты при низких значениях плотности тока ( $i$ ) наблюдается поляризация катодного процесса  $\Delta\phi = 480$  мВ, вызванная низкой электропроводностью электролита и растворением выделяющейся катодной меди. Нивелирование процессов, связанных с поляризацией, наступает при плотности тока выше  $5$  А/дм<sup>2</sup>.



Кинетические закономерности, обнаруженные при изучении поляризационной кривой выделения меди из опытного электролита позволяют выбрать следующие условия выделения катодного осадка:  $i = 25\text{--}90 \text{ А/дм}^2$  и  $T = (20 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ .

Анализ структуры катодного медного осадка, осуществленный методом рентгеновской дифрактометрии (рис. 9) показал наличие:

1. Меди (Cu) - кубическая структура (пики 1) и параметрами элементарной ячейки:  $a = b = c = 3,62465 \text{ \AA}$  при углах  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;

2. Феррита ( $\alpha\text{-Fe}$ ) - объемно центрированная кубическая структура (пики 2) и параметрами элементарной ячейки:  $a = b = c = 2,8664 \text{ \AA}$  при углах  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

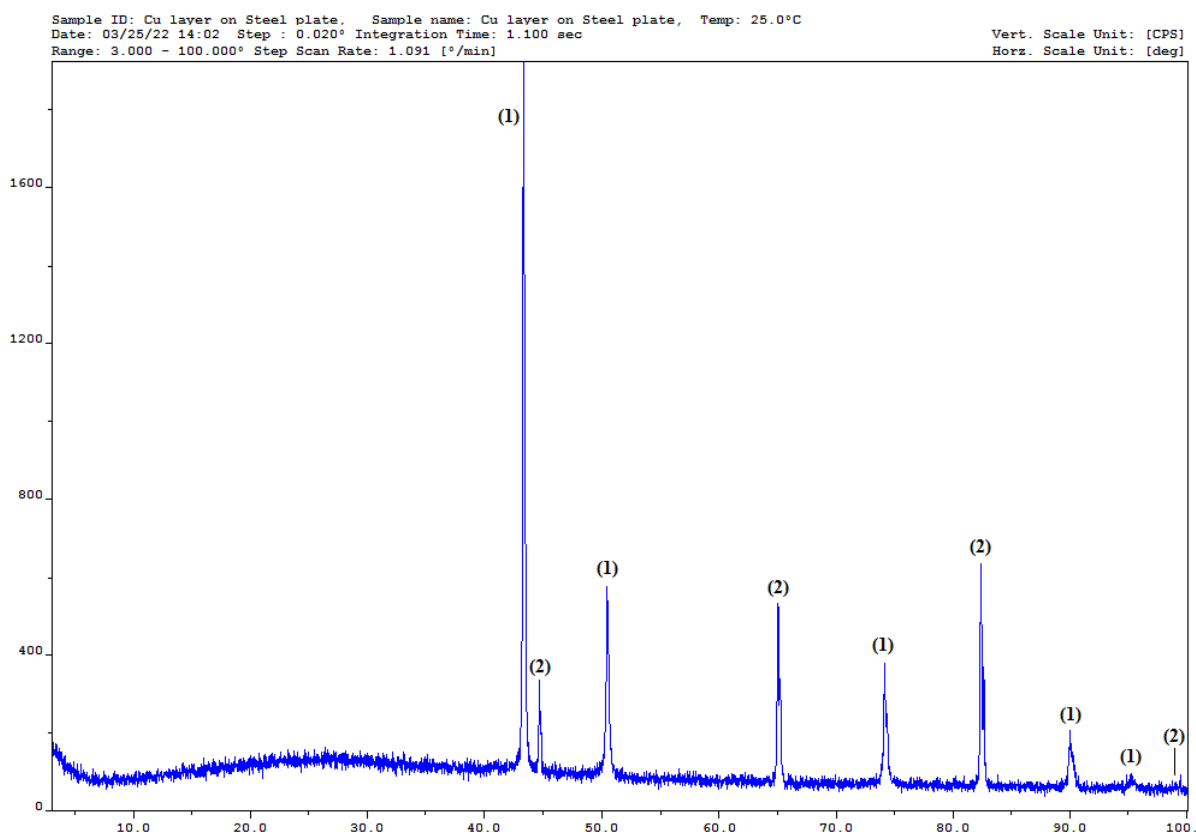


Рис. 9. Дифрактограммы покрытия меди на стали

### Выводы и рекомендации

Таким образом, обоснована необходимость и экономическая целесообразность переработки металлизированных тканей, потерявших свои эксплуатационные свойства. Выбрано и опробовано направление переработки, обеспечивающее максимально полную утилизацию тканей, содержащих металлические и полиамидные нити. В качестве основного направления переработки металлических нитей предложена электрохимическая технология, связанная с катодным выделением перерабатываемых металлов в виде покрытий, прочно сцепленных с поверхностью катода. Экспериментально подтверждено, что в результате подготовительных операций перед электролизом происходит деструкция полиамидных нитей и последующее их нитрование в азотной кислоте. Предложен способ утилизации образующихся нитрированных продуктов деструкции полиамида, предусматривающий использование их в качестве олигомеров для резиновых





смесей общего назначения. Результаты, полученные в ходе выполнения работы, подтверждают возможность получения блестящего катодного серебросодержащего осадка прочно сцепленного с поверхностью катода из азотнокислого электролита. Полученные кинетические закономерности электрохимического процесса катодного осаждения перерабатываемых металлов указывают на наличие значительной поляризации в начальный момент времени при протекании процесса разряда катионов серебра и меди.

### Список источников

1. Сухорукова, И.В., Швейко А.Н., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В. Влияние состава и шероховатости поверхности покрытий TiCaPCON–Ag на кинетику выхода серебра в физиологический раствор // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2015. № 3. С. 53-61. URL: <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-53-61>
2. Павлов А.В., Подвальная Ю.В., Ефимова Т.Н. Производство многослойной резинотканевой пластины для защиты от жесткого излучения // *Промышленное производство и использование эластомеров. Информационный сборник*. 2018. Т. 4. С. 18-22. URL: <https://doi.org/10.24411/2071-8268-2018-10404>
3. Сахабиева Э.В., Иванова С.Н., Давлетбаев И.Г., Лучкин Г.С., Низамеев И.Р., Воронина Л.В., Кадышева Е.Ю. Металлизированные текстильные материалы для изготовления медицинской одежды с высокими электростатическими свойствами // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16, № 22. С. 153-155.
4. Приказ Минспорта России от 08.08.2016. № 944 "Правила вида спорта "фехтование".
5. Павлов А.В. О причинах износа фехтовального снаряжения. // *Тенденции развития науки и образования*. 2021. № 75, ч. 4. С.111-114. DOI: 10.18411/Ij-07-2021.
6. Отчет о деятельности Федерации фехтования России за 2021 год. URL: [https://www.audit-it.ru/buh\\_otchet/7704112610\\_obshcherossiyskaya-sportivnaya-obshchestvennaya-organizatsiya-federatsiya-fekhtovaniya-rossii](https://www.audit-it.ru/buh_otchet/7704112610_obshcherossiyskaya-sportivnaya-obshchestvennaya-organizatsiya-federatsiya-fekhtovaniya-rossii)
7. Сафонов П.Е., Левакова Н.М. Разработка структур и технологии изготовления термостойких радиотражающих тканей для космических антен // *Вестник СибГАУ*. 2017. Т. 18, № 1. С. 219-226.
8. Берсирова О.Л., Бык С.В., Кублановский В.С. Электроосаждение серебра: Монография. Киев: МИЦ МЕДИНФОРМ, 2013. 168 с.
9. Максимова В.В., Логинова А.Ю. Обзор основных химических методов извлечения в гидрометаллургии меди // *Приоритетные научные направления: от теории к практике*. 2013. № 7. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/osnovnyh-himicheskikh-metodov-izvlecheniya-v-gidrometallurgii-medi>
10. National Library of Medicine. URL: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N\\_6-Aminohexanoyl\\_6-aminohexanoate](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N_6-Aminohexanoyl_6-aminohexanoate).
11. Григоренко В.Г., Рубцова М.Ю., Упоров И.В., Иштубаев И.В., Андреева И.П., Щербинин Д.С., Веселовский А.В., Егоров А.М. Бактериальные сериновые бета-лактамазы TEM типа: структура и анализ мутаций // *Биомедицинская химия*. 2017. Т. 63, № 6. С. 499-507. DOI: 10.18097/PBMC20176306499
12. Yasuyuki Kawashima, Taku Oki, Naoki Shibata, Yoshiaki Higuchi, Yoshiaki Wakitani, Yusuke Matsuura, Yusuke Nakata, Masahiro Takeo, Daichiro Kato, Seiji Negoro. Molecular design of an enzyme decomposing nylon-6 byproduct from carboxyesterase with beta-lactamase fold // *FEBS Magazine*. 2009. Vol. 276, no. 9. P. 2547-2556. DOI 10.1111/j.1742-4658.2009.06978.x.
13. Тихомиров Л.А. Исследование взаимодействия полиамида-6 с бутадиен-нитрильным каучуком // *Каучук и резина*. 2019. Т. 78, № 6. С. 368-371.
14. Павлов А.В., Соловьев В.В. Особенности экстракции плодов борщевика Сосновского // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2021. Т. 2, вып. 2. С. 81-88. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-2>. DOI:10.52957/27821900\_2021\_02\_81.
15. Котухова Г.П., Анисимова Н.Н., Шестакова Р.Д., Тер-Оганесян А.К., Хабирова Е.К. Способ получения аффинированного серебра // *Записки Горного института. Промышленные биотехнологии*. 2005. Т. 165. С. 107-109.





16. **Патрушев В.В., Булганина Л.П.** Экстракция неблагородных металлов в аффинаже платиновых металлов // *Фундаментальные исследования*. 2006. № 7. С. 25-25. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=5166>.
17. **Котик Ф.И.** Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов: Справочник. М.: Машиностроение, 1978. 191 с.

*Поступила в редакцию 18.05.2022*

*Одобрена после рецензирования 06.06.2022*

*Принята к опубликованию 06.06.2022*



Научная статья

УДК 543:544.72

DOI: 10.52957/27821900\_2022\_02\_56

## АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ ОБРАБОТАННЫМ В ПЛАЗМЕ ВЕРМИКУЛИТОМ

Г. И. Гусев, А. А. Гущин, В. И. Гриневич, Е. М. Бабурина, Т. В. Извекова

Григорий Игоревич Гусев, канд. хим. наук, ст. преп.; Андрей Андреевич Гущин, канд. хим. наук, доцент; Владимир Иванович Гриневич, д-р хим. наук, профессор; Екатерина Михайловна Бабурина, студент; Татьяна Валерьевна Извекова, канд. хим. наук, доцент

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Российская Федерация, grisha.gusev.05@mail.ru, tatianaenik@mail.ru

**Ключевые слова:** адсорбция, вермикулит, нефтепродукты, водоочистка, плазма диэлектрического барьерного разряда

**Аннотация.** В работе изложены результаты исследования процессов очистки сточных вод от нефтепродуктов с использованием вермикулита до и после обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда. В ходе эксперимента определено время достижения равновесия в гетерофазной системе «сорбент – водный раствор нефтепродуктов», которое составляет 30 мин. Кинетические кривые сорбции обработаны в линейных координатах первого и второго порядков. Установлено, что кинетика сорбции нефтепродуктов вермикулитом наиболее адекватно описывается моделью кинетики второго порядка, что указывает на ионообменный процесс адсорбции. Охарактеризованы процессы внешнего и внутреннего массопереноса нефтепродуктов в присутствии вермикулита, полученных в различных условиях. При обработке кинетики сорбции в координатах Бойда-Адамсона установлено, процесс адсорбции протекает во внутренне-диффузионном режиме. Обработка сорбента, после использования в процессе очистки сточных вод, в плазме диэлектрического барьерного разряда приводит к незначительному снижению сорбционных характеристик, однако приводит к его регенерации. Была изучена морфология вермикулита, полученного в различных условиях. Образец представляет собой микрогетерогенный материал с размерами частиц 0,4-0,7 мкм. Обиций объем пор, полученный из линейных координат теории объемного заполнения микропор, составляет 0,21 см<sup>3</sup>/г. Все микрофотографии отражают характерную морфологию слюдяного пакета вермикулита. Результаты исследования сорбционных свойств, оцененных по удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции инертного газа, позволили построить изотермы адсорбции/десорбции жидкого азота на поверхности сорбента, обработка которых по методу БЭТ показала, что удельная поверхность сорбента составляет 7 м<sup>2</sup>/г.

### Для цитирования:

Гусев Г.И., Гущин А.А., Гриневич В.И., Бабурина Е.М., Извекова Т.В. Адсорбционная очистка сточных вод от нефтепродуктов обработанным в плазме вермикулитом // От химии к технологии шаг за шагом. 2022. Т. 3, вып. 2. С. 56-70. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>



## Введение

Одной из экологических проблем современности является загрязнение водных объектов и ухудшение качества водных ресурсов, что приводит к сокращению объемов доступной питьевой воды. К одним из приоритетных загрязнителей гидросферы относятся нефтепродукты (НП) и их производные, уровень загрязнения которыми с каждым годом возрастает и приобретает глобальный характер. Поэтому совершенствование существующих, а также разработка новых технологий удаления подобных соединений, которые должны отвечать современным требованиям – быть максимально доступными, удобными, экологически безопасными и экономически целесообразными, является актуальной задачей [1, 2]. Одним из подобных способов очистки сточных вод от органических соединений является адсорбционный метод [3, 4]. Преимуществами метода являются его высокая эффективность (до 95%), возможность очистки многокомпонентных сточных вод, а также возможность рекуперации адсорбированных веществ [5-7].

Традиционно для удаления различных поллютантов из воды используются природные сорбенты: цеолиты [8] и диатомиты [9], а также промышленные отходы, например, отходы буровых работ [10], валяльного производства [11] и опилки [12]. Для получения более высоких характеристик сорбенты подвергаются различного рода модификации: химической [13], термической [14], ультразвуковой [15], механоактивации [13, 16-17] и др. Также для подобных целей можно использовать методы химии высоких энергий, включая различного типа разряды [18].

Таким образом, целью данной работы являлось исследование физическо-химических закономерностей процесса сорбции нефтепродуктов из водных растворов на вермикулит, модифицированный в плазме диэлектрического барьерного разряда (ДБР).

## Материалы и методы

В качестве модельных загрязняющих веществ использовались водные растворы нефтепродуктов (моторное масло М8-В). Выбор данного объекта для исследования обусловлен его широким использованием в промышленности, что приводит к его повсеместному распространению в объектах окружающей среды, а также высокой токсичностью для естественных экосистем. НП являются персистентными к естественным процессам деструкции [19], поэтому поиск методов очистки воды, загрязненной НП, является актуальным.

Концентрации НП в водных растворах подбирались на основе данных об их содержании в реальных промышленных стоках. Модельный раствор нефтепродуктов готовится смешиванием необходимого объема моторного масла М-8В с дистиллированной водой.

Схема экспериментальной установки для обработки адсорбентов представлена на рис. 1, основным элементом которой являлся реактор диэлектрического барьерного разряда. Контроль значений первичного напряжения осуществлялся вольтметром марки Д 5015. Входную мощность определяли путем интегрирования произведения сигналов напряжения и тока за период. Среднее значение напряжения в экспериментах



составляло 16,5 кВ, при этом ток разряда был равен 13,1 мА. Частота переменного напряжения, приложенного к электродам, составляла 800 Гц.

Объемная мощность, вкладываемая в разряд ( $P$ , Вт/см<sup>3</sup>), составляла 8.6 Вт/см<sup>3</sup> и рассчитывалась по формуле:

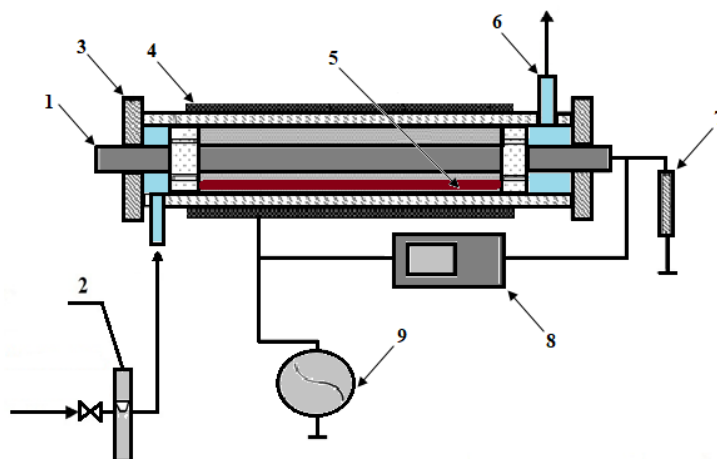
$$W = \frac{U \cdot I}{V_p}, \quad (1)$$

где  $I$  – сила тока во вторичной цепи, А;  $U$  – напряжение, В;  $V_p$  – объем разрядной зоны, см<sup>3</sup>, рассчитанный по формуле

$$V_p = S_{\text{сеч.}} \cdot L_{\text{р.з.}}, \quad (2)$$

где  $S_{\text{сеч.}}$  – площадь сечения разрядной зоны, см<sup>2</sup>;  $L_{\text{р.з.}}$  – длина разрядной зоны, см.

Объем разрядной зоны реактора ДБР составлял 25 см<sup>3</sup>. В качестве плазмообразующего газа во всех экспериментах использовался технический кислород, расход которого во всех опытах составлял 500 мл/мин (8.33 мл/с).



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 – внутренний электрод 2 – газовый баллон с расходомером; 3 – тефлоновая вставка; 3 – расходомер; 4 – внутренний электрод; 5 – слой обрабатываемого сорбента; 7 – резистор 100 Ом; 8 – цифровой двухканальный осциллограф GW Instek GDS-2072; 9 – блок питания

В работе проводились исследования сорбента вермикулита ( $\text{SiO}_2$  (37,2%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6,2%),  $\text{CaO}$  (15,3%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (19%),  $\text{MgO}$  (13,1%)). Основными характеристиками сорбента являются удельная поверхность, сорбционная ёмкость, адсорбционный коэффициент  $b_i$ , величина предельной адсорбции  $a_m$ . Данные величины были определены по стандартной методике в линейных координатах изотермы Лэнгмюра [20]. Кроме того, была определена величина константы Генри  $H_i$ , которая по физическому смыслу совпадает с термодинамическим коэффициентом распределения адсорбата при низких концентрациях растворенного вещества. В рамках формальной обработки по величине полной адсорбции  $a_i$  и предельной адсорбции  $a_m$  для сорбента была рассчитана максимальная степень заполнения поверхности  $\theta_i$ .

Равновесные величины адсорбции обычно измеряют по изменениям концентрации одного из компонентов, которая устанавливается при длительном контакте раствора с адсорбентом. Величины адсорбции рассчитывают с учетом метода избытков Гиббса, как поверхностные избытки по разнице содержаний компонента в некотором объеме вблизи поверхности и в таком же объеме раствора вдали от поверхности. Если



пренебречь изменением объема раствора при адсорбции, то величина Гиббсовской адсорбции  $a_i$  компонента  $i$ , выраженная, например, в моль/г адсорбента, равна

$$a_i = \frac{V_0 \cdot (C_{0,i} - C_i)}{m}, \quad (3)$$

где  $V_0$  – объем раствора, л;  $m$  – масса адсорбента, г;  $C_{0,i}$  и  $C_i$  – его начальная и конечная равновесная концентрации, моль/л.

Пересчет на единицу поверхности  $A$  дает величину избыточной адсорбции  $\Gamma_i$ :

$$\Gamma_i = \frac{V_0 \cdot (C_{0,i} - C_i)}{m \cdot A}. \quad (4)$$

Для получения необходимого диапазона значений равновесных концентраций для получения изотермы, уравнение (4) приводилось к виду

$$C_i = C_{0,i} - \frac{\Gamma_i \cdot m \cdot A}{V_0}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что варьируемым параметром, кроме  $C_{0,i}$ , может быть и отношение  $m/V_0$ . Таким образом, построение изотермы адсорбции по НП для исследуемого сорбента включало в себя следующие этапы:

- 1) приготовление модельного водного раствора, содержащего исследуемое вещество с заданной концентрацией;
- 2) взвешивание и перенос образца сорбента;
- 3) перемешивание установленного объема модельного раствора с сорбентом. Параметры перемешивания для всех проб было постоянно (эксперимент по сорбции нефтепродуктов из водных растворов проводили в статических условиях, при перемешивании и термостатировании при 298 К. Кинетику сорбции НП исследовали в условиях ограниченного объема раствора);
- 4) измерение концентрации вещества в растворе;
- 5) определение сорбционной ёмкости исследуемого образца сорбента (мг/г) по формуле

$$q_\tau = \frac{C_0 - C_\tau}{m} \cdot V, \quad (6)$$

где  $q_\tau$  – сорбционная ёмкость сорбента, мг/г;  $V_0$  – объём пробы модельного раствора, л;  $C_0$  и  $C$  – начальная и конечная концентрации вещества соответственно, мг/л;  $m$  – масса образца сорбента, г.

Для получения изотермы адсорбции варьируются параметры начальной концентрации –  $C_0$ , объема раствора –  $V_0$  и массы сорбента –  $m$ .

б) построение изотермы адсорбции в координатах:  $O_x$  (равновесная концентрация исследуемого вещества, мг/л) -  $O_y$  (сорбционная ёмкость сорбента, мг/г).

Условия проведения эксперимента по определению адсорбционной ёмкости: начальная концентрация нефтепродуктов ( $C_0$  – 10–2100 мг/л), объём раствора НП ( $V_0$ ) – 100 мл, масса сорбента ( $m$ ) – 2 г.



Водопоглощение сорбента определялось отношением массы поглощенной воды к массе сорбента, потраченного на сорбцию:

$$B = m_{\text{погл}} - m_{\text{сорб}} / m_{\text{погл}}, \quad (7)$$

где  $m_{\text{погл}}$  – масса сорбента с поглощенной водой, г;  $m_{\text{сорб}}$  – масса сорбционного материала, г;  $B$  – водопоглощение, г/г.

Влажность сорбента определялась по методике ГОСТ 12597-67 [21] при высушивании навески продукта в сушильном шкафу до постоянной массы и определении уменьшения массы продукта. Массовая доля воды выражается в процентах.

Исследования морфологии поверхности и элементного состава вермикулита проводились при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH (Чехия), оснащенного приставкой для проведения энергодисперсионного рентгеновского анализа Oxford Instruments X-Act [22].

Микрофотографии поверхности были получены при следующих параметрах:

- ускоряющее напряжение:  $U = 5$  кВ,
- фокусное расстояние:  $l = 15$  мм.
- диаметр пучка:  $D = 80$  нм.

Для определения элементного состава был использован следующий режим работы:

- ускоряющее напряжение:  $U = 20$  кВ,
- фокусное расстояние:  $l = 7$  мм,
- диаметр пучка:  $D = 120$  нм.

Энергодисперсионные спектры регистрировались с площади сканирования  $90 \times 90$  мкм [22].

Исследование удельной поверхности проводилось методом низкотемпературной адсорбции инертного газа на приборе Sorbi MS, позволяющем построить изотермы адсорбции/десорбции жидкого азота на поверхности вермикулита, и определить удельную поверхность и суммарный объем пор [23].

Обработка кинетических кривых сорбции НП осуществлялась в рамках моделей первого порядка (8) и второго порядка (9):

$$\lg(q_e - q_\tau) = \lg q_e - k_1 \tau, \quad (8)$$

$$\frac{\tau}{q_\tau} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{\tau}{q_e}, \quad (9)$$

где  $k_1$  – константа скорости процесса сорбции по модели первого порядка,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $k_2$  – константа скорости процесса сорбции по модели второго порядка,  $\text{мг} \cdot \text{мин} \cdot \text{г}^{-1}$ ;  $q_e$  – сорбционная емкость в момент равновесия,  $\text{мг/г}$ ;  $q_\tau$  – сорбционная емкость в данный момент времени.

Для выявления лимитирующей стадии сорбционного процесса использовались диффузионные модели Бойда-Адамсона. В рамках модели Бойда-Адамсона при лимитировании внешней диффузии кинетическая кривая должна быть линейна в координатах  $-\ln(1-F) = f(\tau)$ , где  $F$  – степень равновесия в системе, вычисляемая по уравнению



$$F = \frac{q_{\tau}}{q_e}, \quad (10)$$

где  $q_{\tau}$  и  $q_e$  – сорбционные емкости в текущий момент времени и в момент достижения адсорбционного равновесия соответственно, мг/г.

Если лимитирующей стадией процесса является сорбция в фазе сорбента (внутренняя диффузия), линейность кинетических кривых должна соблюдаться в координатах  $F = f(\tau^{1/2})$ .

Внутренняя диффузия по Веберу-Моррису описывается уравнением

$$q_{\tau} = k_{id} \cdot \sqrt{\tau} + c, \quad (11)$$

где  $k_{id}$  – константа скорости внутрипористой диффузии;  $c$  – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя.

Для получения сорбционных характеристик процесса изотермы адсорбции НП обрабатывали в линейных координатах моделей Ленгмюра (12), Фрейндлиха (13):

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_m} \cdot C + \frac{1}{A_m K_L}, \quad (12)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C, \quad (13)$$

где  $C$  и  $C_{\tau}$  – равновесная и текущая концентрация НП соответственно, моль/л;  $q_{\tau}$  и  $q_e$  – сорбционные емкости в текущий момент времени и в момент достижения адсорбционного равновесия соответственно, мг/г;  $A$  и  $A_m$  – равновесная и максимальная сорбционная емкость, моль/кг;  $1/n$  – характеристическая константа, определяющая благоприятное течение адсорбции;  $K_L$  – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность адсорбции, л/моль;  $K_F$  – константа Фрейндлиха, (мг/г)(л/мг)<sup>1/n</sup>.

Концентрация нефтепродуктов определялась флуориметрическим методом, основанном на экстракции НП из пробы малополярным растворителем (гексан) и измерением интенсивности флуоресценции экстракта на приборе «Флюорат-02» [24].

Оценка функциональных групп, входящих в состав НП, осуществлялась с помощью инфракрасной спектроскопии (спектрофотометр Nicolet Avatar 360, США). Так для моторного масла М8-В было установлено, что в спектре (рис. 2) в основном присутствуют полосы, характерные функциональных групп СН, СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub>, линейных углеводородов – в области волновых чисел (2890±10), (2853±10) и (2872±10) см<sup>-1</sup> наблюдаются три полосы, обусловленные наличием в углеводородах структурных групп СН<sub>3</sub>, СН<sub>2</sub> и СН соответственно [25].



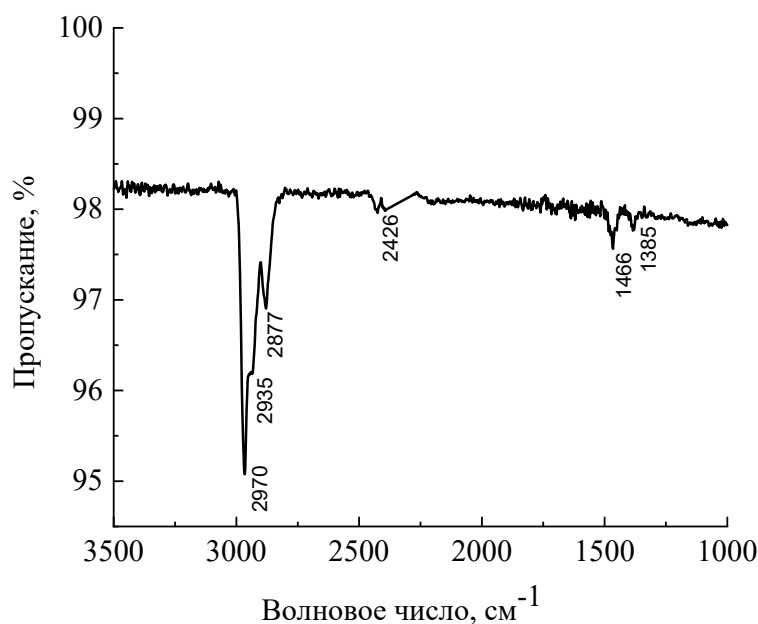


Рис. 2. Инфракрасный спектр масла М8-В

Также, вероятно, что в составе масла в незначительных количествах присутствуют эфирные группы ( $1465 \text{ см}^{-1}$ ). Следовательно, М8-В состоит в основном из набора линейных углеводородов.

Для определения приближенной молекулярной массы НП использовалось эмпирическое соотношение – формула Крейга для нефтяных фракций [26]:

$$M = 44.29 \cdot \rho^{298} / (1.03 - \rho^{298}), \quad (14)$$

где  $\rho^{298}$  – плотность масла ( $905 \text{ кг/м}^3$ ) при  $298 \text{ К}$ ;  $M$  – молярная масса ( $\text{г/моль}$ ).

Расчет по этому соотношению дает приближенную формулу масла М8-В –  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}$  и  $M = 302 \text{ г/моль}$ .

Эффективность очистки водных растворов от НП  $\alpha$  (%) оценивалась по формуле

$$\alpha = \frac{C_n - C}{C} \cdot 100, \quad (15)$$

где  $C_n$  и  $C$  – начальная и конечная концентрация исследуемого соединения в водном растворе ( $\text{мг/л}$ ).

### Основная часть

Морфология вермикулита, полученного в различных условиях, представлена на рис. 3. Образец представляет собой микрогетерогенный материал с размерами частиц  $0,4\text{-}0,7 \text{ мкм}$ . Отдельные частицы имеют форму ромбического додекаэдра.

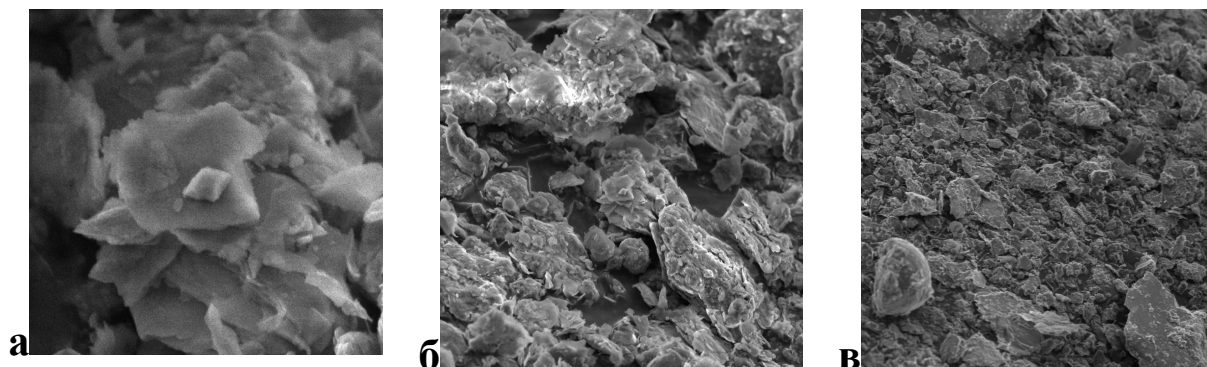


Рис. 3. Микрофотографии образцов вермикулита: а - масштаб 1 мкм; б - масштаб 20 мкм; в - масштаб 100 мкм, после обработки в ДБР

Общий объем пор, полученный из линейных координат ТОЗМ (теории объемного заполнения микропор), составляет  $0,21 \text{ см}^3/\text{г}$ . Все микрофотографии отражают характерную морфологию слюдяного пакета вермикулита. Поверхность имеет слоистую структуру в виде агрегатов чешуйчатой и лепестковой формы, плотно прилегающих друг к другу и образующих единый каркас с многочисленными макропорами, выступающими в качестве транспортных каналов при протекании гетерогенных процессов. При уменьшении масштабной длины сканирования проявляется глобулярное строение отдельных участков поверхности с фрагментами кристаллических включений. Вермикулиту характерна достаточно высокая дисперсность, в нем содержатся частицы правильной лепестковой формы, а слюдяной пакет соответствует общим литературным представлениям о данном минерале.

Результаты исследования сорбционных свойств вермикулита, оцененных по удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции инертного газа, позволили построить изотермы адсорбции/десорбции жидкого азота на поверхности вермикулита (рис. 4), обработка которых по методу БЭТ показала, что удельная поверхность сорбента составляет  $7 \text{ м}^2/\text{г}$ , что является достаточно низким значением, по сравнению с активированными углями ( $540\text{--}580 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [27].

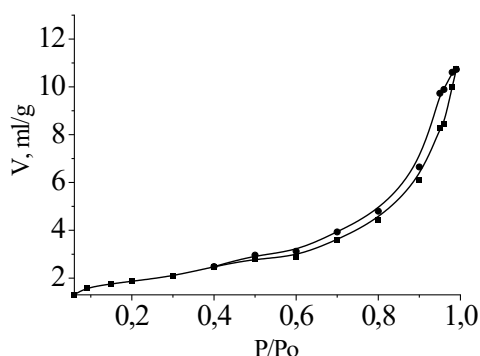


Рис. 4. Изотермы адсорбции жидкого азота на вермикулит

Вермикулит имеет большую часть пор, относящихся к мезопорам (рис. 5). Однако более крупные слюдяные пакеты имеют очень тонкие макропоры.

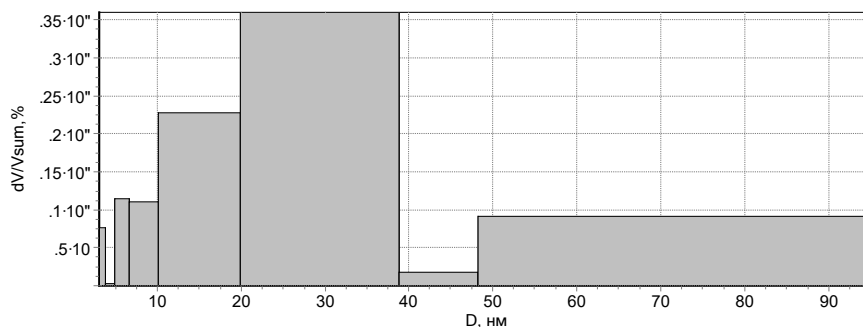


Рис. 5. Распределение пор относительно их общего объема на исходном вермикулите

Основным этапом работы являлось определение эффективности применения образцов мезопористого вермикулита в процессах сорбции НП. По изменению значений сорбционной емкости во времени (рис. 6) установлено, что равновесие в системе «вермикулит – НП» для всех трех образцов достигается при времени контакта с раствором в интервале 30–100 мин.

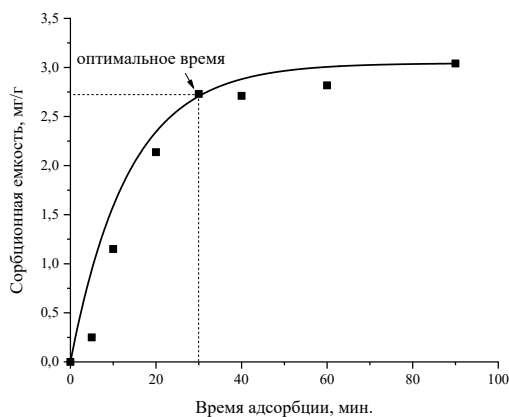


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции НП на вермикулите

Обработка кинетических данных сорбции НП на вермикулит проводилась в координатах первого и второго порядков. Все кинетические параметры определены графически (рис. 7, 8) и обобщены в таблице 1.

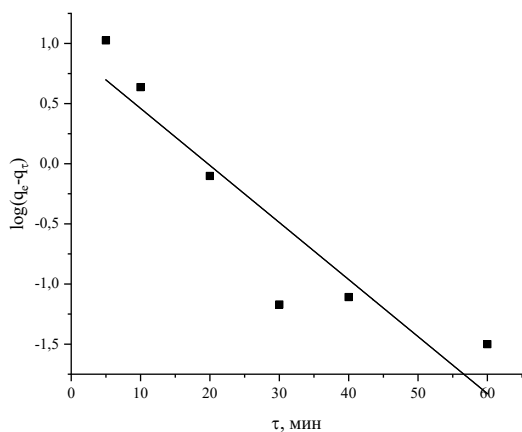


Рис. 7. Обработка кинетики сорбции НП в координатах первого порядка

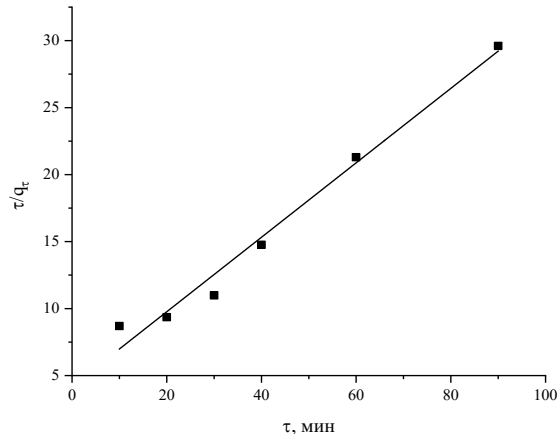


Рис. 8. Обработка кинетики сорбции НП в координатах второго порядка



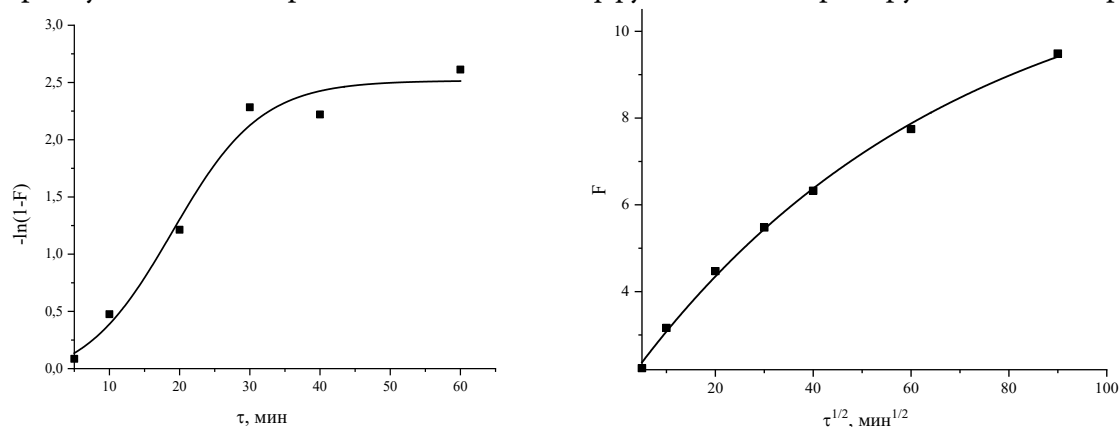
**Таблица 1.** Константы скорости и теоретические равновесные адсорбционные емкости, определенные в координатах первого и второго порядка

$q_e$ , мг/г	Первый порядок			Второй порядок		
	$q_e$ , мг/г	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	$q_e$ , мг/г	$k_2$ , г/мг·мин	$R^2$
3,04	3,04	0,047	0,85	3,034	6,145	0,99

Коэффициенты корреляции в линейных координатах первого и второго порядков равны 0,85 и 0,99 соответственно. То есть адсорбция НП на поверхности вермикулита лучше всего описывается уравнением второго порядка. Значение равновесной сорбционной емкости  $q_e$ , рассчитанное в координатах второго порядка составляет 3,034 мг/г и является близким к экспериментальному значению (3,04 мг/г). Константа скорости процесса адсорбции НП, полученная из линейных координат второго порядка, равна 6,145 г/мг·мин. Таким образом, этапом, определяющим скорость процесса сорбции НП, является образование ковалентных связей за счет обмена электронами между адсорбентом и адсорбатом.

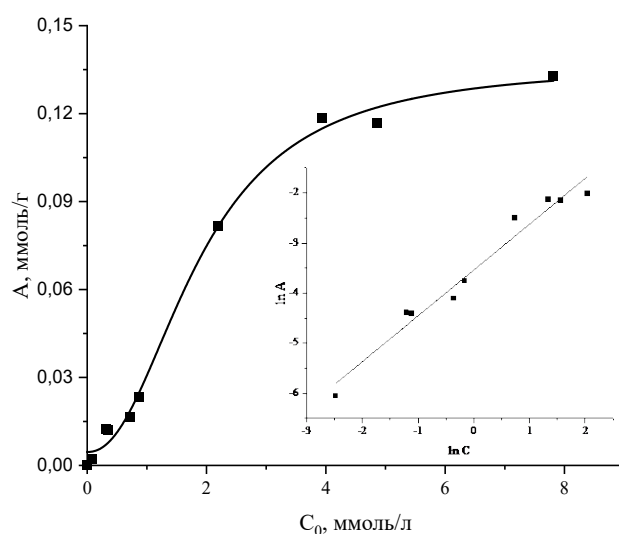
Структура пористого тела в значительной степени может влиять на кинетику адсорбции. При адсорбции на пористых телах появляется стадия переноса вещества внутри пор, для которой характерен, главным образом, диффузионный механизм. Часто эта стадия определяет время установления адсорбционного равновесия [28].

Процесс диффузии НП из объемной фазы раствора в объем сорбента изучали в рамках моделей Бойда-Адамсона. Если линейность реализуется в координатах  $-\ln(1-F) = f(\tau)$ , то стадия внешнего массопереноса является лимитирующей, а при соблюдении линейности в координатах  $F = f(\tau^{1/2})$ , перенос НП с поверхности сорбента в его объемную фазу является лимитирующей стадией. Исходя из представленных зависимостей (рис. 9), стадия внутренней диффузии является однозначно лимитирующей на протяжении всего процесса адсорбции, что, вероятно, связано с постоянным в объеме распределением пор по радиусам. Таким образом наблюдается диффузионно-контролируемый массоперенос.



**Рис. 9.** Кинетика сорбции НП, представленная в координатах диффузионной модели Бойда-Адамсона

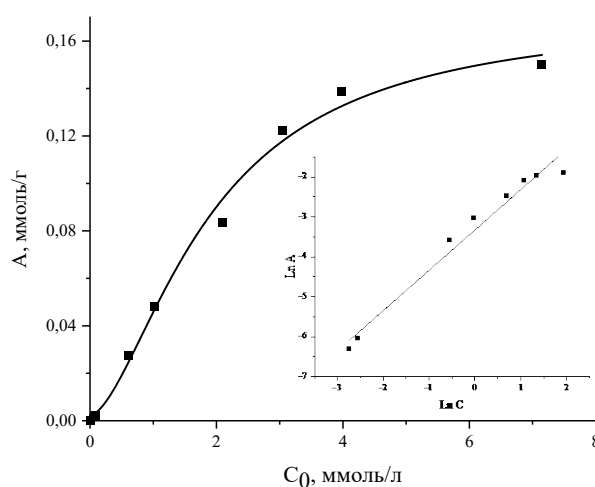
Полученная адсорбционная кривая сорбции НП (рис. 10) является кривой I типа, и характерна для процесса адсорбции, протекающего на твердых телах с относительно малой долей внешней поверхности. Поскольку при обработке адсорбционных кривых в линейных координатах изотерм Ленгмюра, значение коэффициента детерминации ( $R^2$ ) варьировалось в диапазоне 0,07~0,5, то все дальнейшие расчеты сорбционных характеристик процесса проводились в линейных координатах модели Фрейндлиха (рис. 10).



**Рис. 10.** Адсорбционная ёмкость вермикулита по нефтепродуктам и линейризация изотерм адсорбции НП в координатах изотермы Фрейндлиха

Действительно, измерение удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции жидкого азота на поверхности вермикулита, а также анализ поверхности образцов при помощи сканирующего электронного микроскопа, подтверждает данный факт.

Важным этапом работы являлось определение влияния обработки в плазме ДБР на поверхностные свойства адсорбента вермикулита. Так по измерению удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции жидкого азота было определено, что при обработке в плазме ДБР, удельная поверхность катализатора снижается до величины  $0,9 \text{ м}^2/\text{г}$ , что в 6 раз ниже, чем у исходного. Однако, расчет предельной адсорбционной емкости, а также максимальной степени заполнения (табл. 2) показал, что данные величины, хоть и снижаются, но менее значительно. Потери предельной сорбционной емкости после обработки составляют не более 30% от исходной (рис. 11). Как и в случае с исходным вермикулитом, обработанный вермикулит удовлетворительно ( $R^2 = 0,96$ ) описывается в рамках модели Фрейндлиха (рис. 11).



**Рис. 11.** Адсорбционная ёмкость вермикулита по нефтепродуктам после обработки в ДБР и линейризация изотерм адсорбции НП в координатах изотермы Фрейндлиха



Таблица 2. Константы процесса адсорбции нефтепродуктов для модифицированных образцов

№	$A_m$ , ммоль/г	Коэффициент распределения $K_d$ , л/г	$\theta$	Ленгмюр	Фрейндлих			$\alpha$ , %
				$R^2$	$1/n$	$K_F$ , (мг/г)/(л/мг) $^{1/n}$	$R^2$	
Исходный вермикулит	0,132	0,03	0,43	0,44	3,54	2,484	0,96	79,5
Вермикулит, обработка в ДБР	0,094	0,027	0,54	0,41	3,65	2,612	0,90	67,4

Таким образом, как при обработке в ДБР, так и у исходного сорбента, линейаризация экспериментальных данных по адсорбции нефтепродуктов достигается в линейных координатах изотермы Фрейндлиха ( $R^2 = 0,91\sim 0,97$ ), что подтверждает протекание адсорбции в объеме энергетически неоднородного пористого адсорбента.

Из линейных координат изотермы Фрейндлиха, которая описывает процесс адсорбции на энергетически неоднородных поверхностях, получены значения характеристических констант  $K_F$  и  $1/n$ . В частности, линейный метод наименьших квадратов и линейно преобразованные уравнения широко применяются для корреляции данных сорбции, где  $1/n$  - параметр неоднородности, причем чем меньше  $1/n$ , тем больше ожидаемая неоднородность. Это выражение сводится к линейной изотерме адсорбции при  $1/n = 1$ . Если  $n$  лежит между единицей и десятью, это указывает на благоприятный процесс сорбции [29]. Из данных табл.2 следует, что значение  $1/n$  в среднем составляет 3,5 ~ 3,65, как для вермикулита исходного, так и для обработанного в ДБР, а значит, адсорбция протекает благоприятно.

Результаты обработки полученной изотермы адсорбции, представленные в табл. 2, также свидетельствуют о том, что коэффициент распределения ( $K_d$ , л/г), найденный, как отношение  $C_k A_i$ , для вермикулита составляет 0,03, а для обработанного – 0,027, что является достаточно низкими значениями, и также свидетельствует о протекании адсорбции по конкурентному механизму.

Аналогичная закономерность прослеживается при анализе максимальной степени заполнения поверхности: поверхность заполняется примерно на 43-54%. Следует отметить, что для образцов определенные значения  $\theta_i$  согласуются с допущением о монослойном характере адсорбции.

Величина предельной адсорбции, составляет 0,132 ммоль/г сорбента. Полученное значение согласуется с экспериментальными данными по сорбционной емкости вермикулита, при адсорбции нефтепродуктов из эмульсии в динамических условиях, найденные в [30].

Максимальная степень извлечения нефтепродуктов из раствора составляет 79,5% при оптимальных условиях проведения эксперимента, и соизмерима с данными, полученными в статье [31]. Однако результаты, полученные при линейаризации изотерм адсорбции нефтепродуктов на модифицированных образцах в координатах изотермы Фрейндлиха, а также рассчитанные величины коэффициентов распределения и степени заполнения поверхности указывают на тот факт, что адсорбция протекает по конкурентному механизму. Для улучшения свойств обработанных образцов вермикулита требуется дополнительно гидрофобизировать поверхность, например, органосилоксанами [31].





### Выводы и рекомендации

Изучена адсорбция нефтепродуктов из раствора сорбентом вермикулитом (как исходным, так и модифицированным в плазме диэлектрического барьерного разряда) в статических условиях. В ходе кинетического эксперимента определено время достижения равновесия в гетерофазной системе «сорбент – водный раствор НП», которое составляет 30 мин. Кинетические кривые сорбции обработаны в линейных координатах первого и второго порядков. Установлено, что кинетика сорбции НП исследуемым сорбентом вермикулитом наиболее адекватно (коэффициент корреляции 0,99) описывается моделью кинетики второго порядка, что указывает на ионообменный процесс адсорбции. Охарактеризованы процессы внешнего и внутреннего массопереноса НП в присутствии вермикулита, полученных в различных условиях. При обработке кинетики сорбции НП в координатах Бойда-Адамсона установлено, процесс адсорбции протекает во внутрине-диффузионном режиме. Полученные кривые зависимости сорбционной емкости сорбента от начальной концентрации являются кривыми I типа, и характерны для процесса адсорбции, протекающего на микропористых твердых телах с относительно малой долей внешней поверхности. Поскольку при обработке адсорбционных кривых в линейных координатах изотерм Ленгмюра  $R^2 = 0,44$ , все дальнейшие расчеты сорбционных характеристик процесса проводились в линейных координатах модели Фрейндлиха. Величина предельной адсорбции вермикулита составила 0,132 ммоль/г сорбента и 0,094 для обработанного в ДБР. Полученное значение согласуется с экспериментальными данными по сорбционной емкости вермикулита, при адсорбции нефтепродуктов из эмульсии в динамических условиях. Максимальная степень извлечения нефтепродуктов из раствора вермикулитом составляет 75,5%. Результаты, полученные при линеаризации изотермы адсорбции нефтепродуктов в координатах изотермы Фрейндлиха, а также рассчитанные величины коэффициента распределения и степени заполнения поверхности указывают на тот факт, что адсорбция протекает по конкурентному механизму. Для улучшения свойств обработанных образцов вермикулита требуется дополнительно гидрофобизировать поверхность.

*Работа по определению свойств адсорбента выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).*

*Работа по обработке поверхности адсорбента в плазме диэлектрического барьерного разряда выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-3784.2022.1.3).*

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

### Список источников

1. Гусев Г.И., Гущин А.А., Гриневич В.И., Извекова Т.В., Шаронов А.В. Воздействие диэлектрического барьерного разряда на диатомит, загрязненный нефтепродуктами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21, № 1. С. 60-68. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3220>.



2. Гусев Г.И., Гуцин А.А., Гриневич В.А., Филиппов Д.В., Москаленко Е.А., Шильке М.А. Адсорбция 2,4-дихлорфенола и фенола из водных растворов силикатным адсорбентом // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95, № 2. С. 279-284. DOI: 10.31857/S0044453721020102.
3. Хаскельберг М.Б., Шиян Л.Н., Корнев Я.И., Галанов А.И., Титова Е.Н., Девянин Д.С. Повышение эффективности удаления нефтепродуктов из сточных вод // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2011. Т. 319, № 3. С. 32-35.
4. Митрюшкина К.П. Охрана природы: Справочник. М.: Агропромиздат. 1987. 267 с.
5. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия. 1982. 168 с.
6. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2003. 268 с.
7. Собгайда Н.А. Сорбционные материалы для очистки сточных и природных вод от нефтепродуктов // *Вестн. Харьков. нац. автомобил.-дорожн. ун-та*. 2011. № 52. С. 120-124.
8. Зубков А.А., Багров В.В., Камруков А.С., Кострица В.Н., Крылов В.И. Природные сорбенты и их использование для очистки сточных вод // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2020. № 2. С. 36-44.
9. Комендантова Е.А., Кваша Д.Ю. Адсорбция в водоочистке. Возможности природных адсорбентов // *Синергия наук*. 2017. № 11. С. 913.
10. Алыков Н.М., Абуова Г.Б., Менкеев О.А., Зуй Н.К. Адсорбция из воды органических веществ сорбентом ОБР-1 // *Естественные науки*. 2009. Т. 1, № 26. С. 11-17.
11. Фасхутдинова З.Т., Шайхиев И.Г., Абдуллин И.Ш. Повышение эффективности метода очистки маслосодержащих сточных вод модифицированными отходами валяльного производства // *Вестн. Казан. технологич. ун-та*. 2014. Т. 17, № 21. С. 220-222.
12. Cambiella B., Ortea E., Rhos G. et al. // *J. Hazard. Materials*. 2006. Vol. 131, no. 1-3. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.023>
13. Мельников А.А., Гордина Н.Е., Тюканова К.А., Гусев Г.И., Гуцин А.А., Румянцев Р.Н. Синтез сорбционных систем на основе механохимически активированного вермикулита // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2021. Т. 64, № 8. С. 63-71. DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216408.6422>.
14. Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Ахназарова С.Л. Термическая активация цеолитов типа X // *Успехи в химии и химической технологии*. 2012. Т. 26, № 8 (137). С. 26-30.
15. Рахмонов О.К. Действие ультразвукового озвучивания на интенсификацию процесса адсорбционной очистки парафина // *Universum: технические науки*. 2020. № 6-2 (75). С. 87-90.
16. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Одинцова О.И. Закономерности распределения ионов меди (II) и никеля (II) в гетерофазной системе водный раствор – модифицированное льняное волокно // *Российский химический журнал*. 2015. Т. 59, № 4. С. 76-84. DOI: 10.6060/rcj.
17. Лосев Н.В., Никифорова Т.Е., Макарова Л.И., Липатова И.М. Влияние механической активации на структуру и сорбционную способность хитина // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53, № 5. С. 480-485. DOI: 10.1134.
18. Гусев Г.И., Гуцин А.А., Гриневич В.И., Ости А.А., Извекова Т.В., Квиткова Е.Ю. Регенерация природных сорбентов, загрязненных нефтепродуктами, в плазме диэлектрического барьерного разряда. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60, вып. 6. С. 72-76. DOI: <https://doi.org/10.6060/tcct.2017606.5521>.
19. Шайхиев И.Г., Низамов Р.Х., Абдуллин И.Ш., Фридланд С.В. Модификация альтернативного сорбента плазменной обработкой для увеличения нефтеемкости и гидрофобности // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2010. № 4. С. 24-27.
20. Адамсон А., Абидор И.Г., Дерягин Б.В. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. 568 с.
21. ГОСТ 12597-67. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе.
22. Goldstein J., Newbury D.E., Joy D.C., Lyman C.E., Echlin P, Lifshin E., Sawyer L., Michael J.R. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. New York: Kluwer Academic. Plenum Publishers, 2003. 550 p.



23. **Melnikov A.A., Gordina N.E., Sinitsyn A.P., Gusev G.I., Gushchin A.A., Rumyantsev R.N.** Investigation of the influence of mechanochemical effects on the structure and properties of vermiculite sorbents // *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. Vol. 306. P. 122795. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122795.
24. Методические указания по измерению массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования (ПНД Ф 14.1:2:4.129-98). М., 1998.
25. **Большаков Г.Ф.** Инфракрасные спектры насыщенных углеводородов. Часть 1. Алканы. Новосибирск: Наука, 1986. 176 с.
26. **Казакова Л.П., Крейн С.Э.** Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. 320 с.
27. **Yang K., Wu W., Jing Q., Jiang W., Xing B.** Competitive adsorption of naphthalene with 2,4-dichlorophenol and 4-chloroaniline on multiwalled carbon nanotubes // *Environmental science & technology*. 2010. Vol. 44, no. 8. P. 3021-3027.
28. **Zhang Y., Jia Y., Li M., Hou L.** Influence of the 2-methylimidazole/zinc nitrate hexahydrate molar ratio on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 crystals at room temperature // *Scientific Reports*, 2018. Vol. 8, no. 1. P. 1–7. DOI:10.1038/s41598-018-28015-7
29. **Goldberg. S.** Equations and Models Describing Adsorption Processes in Soils // *Soil Science Society of America*. 2005. 677 S. Segoe Road, Madison, WI 53711, USA. Chemical Processes in Soils. SSSA Book Series. 2005. No 8.
30. **Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Filippov D.V., Izvekova T.V.** Physical and chemical properties of sorbents used for wastewater purification from oil products // *Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. Vol. 61, no. 7, P. 137-143. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5686.
31. **Губкина Т.Г., Беляевский А.Т., Маслобоев В.А.** Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами // *Вестник Мурманского гос. техн. ун-та*. 2011. Т. 14, №. 4. С. 767-773.

Поступила в редакцию 25.05.2022

Одобрена после рецензирования 17.06.2022

Принята к опубликованию 17.06.2022



Scientific article

UDC 628.161.3:549.7

DOI: 10.52957/27821900\_2022\_02\_71

## STUDIES ON THE EFFICIENCY OF WATER PURIFICATION FROM HEAVY METAL IONS USING MAGNETITE OBTAINED FROM TECHNOGENIC WASTE

**B. E. Kopylova, R. E. Kalaev, S. Z. Kalaeva, N. L. Markelova, A. M. Gennadyeva, M. E. Solovyov**

**Veronika E. Kopylova**, Master student; **Ramil E. Kalaev**, Master student; **Sahiba Z. Kalaeva**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; **Nadezhda L. Markelova**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; **Alena M. Gennadyeva**, Postgraduate student; **Mikhail E. Solovyev**, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, kopilovave.17@edu.ystu.ru; ram0299@yandex.ru; kalaevasz@ystu.ru; gurylevanl@ystu.ru; gennadivalena@gmail.com; m.e.soloviev@gmail.com

**Keywords:** analysis of variance, regression analysis, magnetite, iron-containing waste, heavy metal ions, adsorption

**Abstract:** The study dwells on the effectiveness of application of magnetite from technogenic waste for treatment of wastewater from heavy metal ions. In order to assess the significance of the influence of the main factors affecting the efficiency of waste treatment we made the analysis of variance.

### For citation:

Kopylova, B.E., Kalaev, R.E., Kalaeva, S.Z., Markelova, N.L., Gennadyeva, A.M. & Solovyov, M.E. (2022) Studies on the efficiency of water purification from heavy metal ions using magnetite obtained from technogenic waste, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(2), pp. 71-78 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

### Introduction

At present, there is no single method for treating wastewater for all types of pollution. Wastewater treatment is conducted by a combination of different methods, as new substances, new technological processes. Also new compositions are developed. The choice of method depends on the composition of the wastewater, the concentration of pollutants, the requirement and possibility of reuse of the treated water, and the inflow regime.

Galvanic production is the one of the most environmentally damaging one. The main danger occurs in various bodies of water. Such production releases a lot of wastewaters, which poses the maximum level of threat. This water contains many impurities with heavy metals, alkaline composition and other highly toxic compounds [1].

Mechanical engineering widely uses electroplating technology [2]. Chemical coatings and pre-treatment operations, chemical wastage with washings is sometimes tens of times greater than surface treatment [3]. Washing water consumption after preparatory operations is 3-7 times higher than the same for plating [4].



The main substances to be neutralized are hexavalent chromium compounds, cyanides (CN<sup>-</sup>), ions of heavy and non-ferrous metals: Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>.

Nowadays there are several known methods of treating water from various contaminants using magnetite as a sorbent or as an integrated element into various sorbents [5]. Magnetite is used as an active layer in streamline filters [6] or as a sorbent with further removal of bound particles by magnetic separation means [7].

Today the innovation of methods for the treatment of galvanic wastewater is very important. And the treatment of water from heavy metal ions after galvanic workshops with magnetite is a very relevant issue for most of the companies. The main advantage of the magnetite is its utility, the simplicity of obtaining from technogenic waste, environmental sustainability and high purity.

The study dwells on the effectiveness of application of magnetite from technogenic waste for treatment of wastewater from heavy metal ions.

Magnetite was produced by the thermal carbon treatment of iron-containing waste (ICW). Waste activated carbon from the Federal Waste Catalogue: code 4.42.104.01.49.5 "Activated coal, used in drying air and gases and not contaminated with hazardous substances" was used as a reducing agent. The exhausted activated carbon was crushed, sieved through a 63 μm sieve and injected into the ICW paste at a dry matter ratio of 1:2. Sodium carbonate was added to create an inert environment for its decomposition at recovery temperatures. Heat treatment of the mixture was conducted in a trizonal cylindrical roaster: 1st zone - heating to 900 °C, 2nd zone - holding at 900 °C for one hour, 3-rd zone - cooling to 50 °C.

For statistical analysis of the results, we use methods of variance and regression analysis [8].

### Main body

The objects of research were industrial (technogenic) wastes (dust from electrostatic precipitators of "Severstal" Cherepovets metallurgical plant, galvanic sludge, sludge from deironing of groundwater), magnetite from wastes, and wastewater from electroplating plant.

Table 1 shows the main characteristics of plating pollutants of a given composition [9]. The physico-chemical properties of iron-containing waste are given in Table 2 [10].

**Table 1.** Characteristics of pollutants

Substance	MPC (mg/dm <sup>3</sup> )	Class of hazard	Sources	Health effect
Copper (Cu) Cu <sup>2+</sup>	0.5	3	Galvanizing plant, coppering	Mutagenic or toxic effect It has an irritant effect on the mucous coats of the upper air passages.
Cadmium (Cd) Cd <sup>2+</sup>	0.001	2	Galvanizing plant, cadmium coating, galvanized pipes corrosion	Increasing of cardiovascular diseases (CVD), nephritic and cancer incidence, problems with ovarian menstrual cycle (OMC), wrong gestation course, mortinatality, osseous lesion.
Nickel (Ni) Ni <sup>2+</sup>	0.5	3	Galvanizing plant, nickeling	Disorders of central and autonomic nervous system, pulmonary and cerebral edema, tachycardia, anemia, carcinoma of lung.



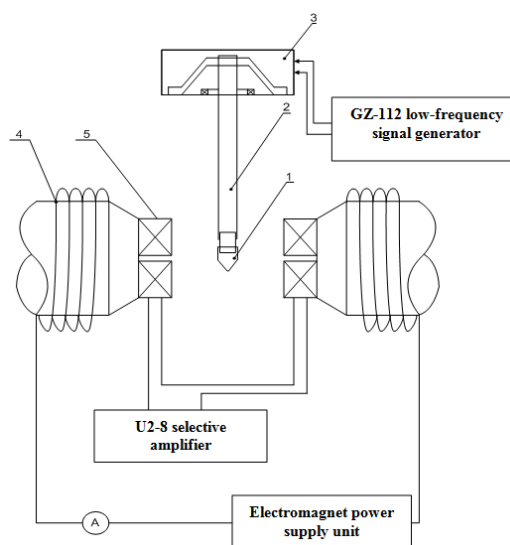
**Table 2.** The physico-chemical properties of iron-containing waste

Name of Parametre	Waste of "Severstal", Cherepovets, Vologda region, Russia	Galvanic sludge, "Vympel", Rybinsk, Yaroslavl region, Russia	Galvanic sludge, Yaroslavl Shipbuilding Plant, Yaroslavl region, Russia	Waste of "Olenegorsk Mining and Processing Plant", Olenegorsk, Murmansk region, Russia	Waste of "Severstal", Cherepovets, Vologda region, Russia (after etching)	Deposit after the deferrization of groundwater
FeO	2,1±0,50	-	-	26,7±0,70	47,8±5,60	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76,96±0,77	51,7±2,60	55,7±2,80	63,4±1,90	1,6±1,00	60.20
CaO	2,15±1,34	2,9±0,40	8,1±1,20	0,60±0,008	0,09±0,05	14.30
Na <sub>2</sub> O	0,14±0,07	-	-	0,063±0,001	-	-
ZnO	3,17±0,76	3,87±1,00	2,60±0,70	-	-	12.20
C <sub>general</sub>	0,44±0,05	-	-	-	-	-
CuO	0,22±0,01	0,33±0,09	0,10±0,06	-	-	0.58
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15±0,01	-	-	0,025±0,001	-	-
SiO <sub>2</sub>	1,59±0,35	-	-	7,75±1,10	-	4.10
Cr <sub>general</sub>	-	1,84±0,87	2,9±1,20	-	-	-
NiO	traces	0,15±0,10	0,41±0,30	-	-	0.25
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> free	-	-	-	-	2,9±0,02	-
MgO	-	-	-	-	-	7.80
Loss by roasting 600 °C, %	2,1±0,50	24,8±1,90	21,0±2,10	0,53±0,10	45,8±0,30	
Mass content of substances non-dissolved in HCl, %	10,10±4,60	6,8±0,20	5,53±0,30	-	1,81±0,010	
Mass content of substances dissolved in H <sub>2</sub> O, %	1,2±0,30	7,6±0,50	3,7±0,90	0,9±0,50	-	

The study of the magnetic properties of the resulting magnetic phase and magnetic fluids was conducted by a vibrating magnetometer [11]. The scheme is shown in Fig. 1.

Sample 1, which is a cuvette with magnetic fluid [12] or its dispersed phase, was attached to the end of a rod of non-magnetic material 2. The other end of the rod was rigidly fixed to the diffuser of electromagnetic vibrator 3. The vibrator was powered by a GZ-112 low-frequency signal generator. The sample was placed between the poles of electromagnet 4.

Four identical measuring coils were placed between the pole terminals of the



**Fig.1.** Scheme of the vibration magnetometer: 1 - sample cuvette; 2 - rod of non-magnetic material; 3 - vibrator; 4 - electromagnet; 5 - measuring coils





electromagnet and switched in pairs towards each other 5 in which an EMF of induction proportional to the saturation magnetization of the sample was induced when the sample oscillated (with a frequency of 81 Hz). This signal was input to the U2-8 selective amplifier and was recorded.

The unit was calibrated with a reference sample (electrolytic nickel, 56 mg). The sensitivity of the system was  $4 \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$  and the measurement error did not exceed 3%.

The efficacy of wastewater treatment was conducted by determining the concentration of heavy metals in the samples before and after treatment using standard methods [13-17]. The concentration of heavy metal ions was assessed on the basis of the graduation dependence of the concentration of standard solutions  $C$  on their optical density  $D$ , measured using a KFK-2 photocolormeter. These dependencies were approximated by a linear regression equation

$$C = kD, \quad (1)$$

where  $k$  is a linear regression coefficient calculated by the method of least squares on the basis of samples obtained from standard solutions.

The concentration of the test solution was determined by substituting its optical density into equation (1).

The significance of the influence of the main factors affecting the efficiency of waste treatment was assessed by means of analysis of variance.

Table 3 shows the results of the analysis of variance to assess the significance of the effect on the cleaning efficiency of the ratio of magnetite to chromium (VI) ions.

**Table 3.** Test of the relevance of the effect of the ratio of magnetite to chromium (VI) ions on efficiency of purification, %

Parallel measurements	Cr (VI)/magnetite ratio					
	1/2	1/4	1/6	1/8	0.1	0
Test 1	4.546	28.563	66.334	85	86.997	88.032
Test 2	5.01	26.775	68.245	86 2/3	88.035	89.01
Test 3	4.889	29.64	66	85 3/7	87.495	87.5
Test 4	5.026	30.005	67.211	86.422	87.3	88.1
Average	4.868	28.746	66.948	85.874	87.457	88.161
Dispersions	0.050	2.101	1.009	0.626	0.191	0.393
Error factor variance	0.728					
Factor variance	7536.356					
Dispersion ratio $F$	10350.579					
Critical value	2.621					
Conclusion on the relevance	Relevant					

This arrangement of the responses (degree of purification) in the table, the dispersion between columns is due to the influence of a factor (Cr (VI)/magnetite ratio), the dispersion within columns is due to the influence of random factors.

The effect of the randomness factor is evident in the dispersion of responses at each level of the factor relative to the average  $\bar{y}_i$ :

$$\dot{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n y_{ji}. \quad (2)$$

The randomness factor can be assessed by calculating the variance of reproducibility at each level of the factor:



$$s_{\varepsilon l}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (y_{ji} - \hat{y}_i)^2. \quad (3)$$

Generally, when performing analysis of variance, it is assumed that the accuracy of the response measurement does not vary between experiments. The variances  $s_{\varepsilon l}^2$  should therefore be assessed by the same general variance  $\sigma_{\varepsilon}^2$ . This can be verified by comparing the significance of the difference between the maximum and minimum of the variance  $s_{\varepsilon l}^2$  by Fisher's test. The difference will be insignificant if the inequality is met:

$$\frac{s_{\varepsilon \max}^2}{s_{\varepsilon \min}^2} \leq F(n-1, n-1, q), \quad (4)$$

where  $F(n-1, n-1, q)$  is quantile of the Fisher distribution for the number of degrees of freedom of the variances compared  $l_1 = n-1, l_2 = n-1$  and the selected relevance level  $q$ .

If the inequality is met, all other variances also differ insignificantly and can be averaged, thus calculating the variance of the error:

$$s_{\varepsilon}^2 = \frac{1}{k} \sum_{l=1}^k s_{\varepsilon l}^2. \quad (5)$$

The influence of a factor can be assessed using variance:

$$s^2 = \frac{n}{k-1} \sum_{l=1}^k (\hat{y}_l - \hat{y})^2, \quad (6)$$

where  $\hat{y}$  – the average of all observations.

To check the relevance of the effect of a factor on the variance  $s^2$  must be compared by Fisher's test with the variance of the error  $s_{\varepsilon}^2$ :

$$\frac{s^2}{s_{\varepsilon}^2} \leq F(n-1, n-1, q). \quad (7)$$

If inequality (7) is not fulfilled, then the null hypothesis of the variance difference is rejected  $s^2$  and  $s_{\varepsilon}^2$  the influence of the factor should be considered as the relevant one [8].

By Table 3, the highest degree of purification is observed when the ratio of magnetite to chromium (VI) ions is 1/8, 1/10 and 1/15.

Similarly, a variance analysis was conducted on the dependence of wastewater treatment efficiency on magnetite calcination time. Results are shown in Table 4.

**Table 4.** Test of the relevance of the effect of magnetite calcination time at  $T = 900$  °C on purification efficiency, %

Parallel measurements	Calcination time, hours			
	1	2	3	4
Test 1	86.974	80.997	2.16	1.05
Test 2	87.353	81.267	1.97	0.873
Test 3	88.02	83.4	1.993	1.134
Test 4	87.22	81.315	2.018	1.15
Average	87.392	81.745	2.035	1.052
Dispersions	0.200	1.237	0.007	0.016
Error factor variance	0.365			
Factor variance	9212.716			
Dispersion ratio $F$	25226.490			
Critical value	3.239			
Conclusion on the relevance	Relevant			



Table 4 shows that when magnetite calcinated for more than 2 hours is used, the efficacy of the wastewater treatment decreased rapidly. The use of magnetite calcinated for 1 h at 900 °C is more efficient and economical.

The dependence of water purification efficiency on mixing and shaking time with the adsorbent (magnetite) was further investigated.

As the analysis shows, an effective purification rate of 89% is achieved with an agitator and a mixing time of 15 minutes. When shaking, the water purification efficiency is 85%.

The effect of magnetite activation on the efficacy of wastewater treatment was investigated. The activation was conducted in a variable magnetic field.

Activated and inactivated magnetite, obtained from iron-containing waste, were used as adsorbents in the treatment of chrome-containing wastewater. Results are shown in Table 5.

**Table 5.** Checking the relevance of the effect of magnetite activation on the treatment efficiency of chrome-containing wastewater, %

Parallel measurements			
	No activation	Activated "Contour" 1, min	Activated "Microwave oven" 2, min
Test 1	88.549	97.11	93.041
Test 2	89.117	96.142	90, 959
Test 3	89.02	98.061	92.431
Test 4	89.23	96.037	92, 415
Average	88.979	96.838	92.736
Dispersions	0.090	0.899	0.186
Error factor variance	0.391		
Factor variance <i>A</i>	46.347		
Dispersion ratio <i>F</i>	118.416		
Critical value	4.459		
Conclusion on the relevance	Relevant		

By Table 5, the highest efficiency is achieved using magnetite sorbent activated on "Contour" unit (voltage - 75 V, frequency - 50 Hz, magnetic induction - 0.11 Tesla, time - 2 min) is 96%.

It is important to note that a purification efficiency of over 90% is achieved on magnetite particles having the iron (II) hydroxide shell. In a ferromagnetic suspension, the resulting chromium (III) hydroxide is stayed on the magnetite. The shell consists of hydroxyl ions and iron (II) hydroxides, contributing the deoxidization of  $\text{Cr}^{6+}$  to  $\text{Cr}^{3+}$ . The adhesion forces are the main interaction forces in the treatment of wastewater from heavy metal ions using magnetite as a precipitant due to ionic-electrostatic, magnetic and molecular interactions.

The obtained magnetite was also used for the treatment of nickel-containing, copper-containing and zinc-containing wastewater. The efficiencies of the wastewater treatment are shown in Table 6.

**Table 6.** Test of the relevance of the influence of heavy metal ions on the efficiency of wastewater treatment (WWT) with magnetite (in %)

Parallel measurements	Wastewater with heavy metal ions		
	Wastewater with Ni ions	Wastewater with Zn ions	Wastewater with Cu ions
Test 1	40.749	92.36	89.524
Test 2	44, 994	95, 84	90.675
Test 3	46.095	96, 092	92.846
Test 4	48.15	96.753	93.22
Average	44.998	94.557	91.566
Dispersions	14.596	9.649	3.113
Error factor variance	9.119		
Factor variance <i>A</i>	2316.794		
Dispersion ratio <i>F</i>	254.052		
Critical value	4.459		
Conclusion on the relevance	Relevant		

Probably, the influence of interfering ions in the analysis of the treated water (water analysis was conducted both by photometric with dimethylglyoxime and titrimetric methods) provides the low treatment efficiency of nickel-containing wastewater [18].

### Conclusions

1. One of the actual problems of industrial enterprises, having in their technological cycle galvanic processes, remains the problem of deep wastewater treatment from heavy metal ions. The wastewater from the plating industry is considered to be multi-element. Chromium, zinc, copper and nickel are considered to be the main substances of concern to the environment. Nowadays, a great attention is paid to sorption methods for the treatment of industrial wastewater. One of the current trends is the production of relatively inexpensive sorption materials. The use of magnetite obtained from technogenic waste can be effective for the treatment of wastewater from heavy metal ions.

2. We assessed the physico-chemical properties of technogenic iron-containing wastes used as secondary material resources for magnetite production. By the tests, the waste contains more than 50% iron ions in terms of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

3. We study the possibility of using the produced magnetite as an adsorbent for water purification from heavy metal ions. The main advantages of magnetite are its low cost and large available amounts. Moreover, magnetite is characterized by its ability to precipitate in a magnetic field, making it easier to separate from purified water.

4. We experimentally show the high efficiency of wastewater treatment containing heavy metal ions. For chrome-containing, zinc-containing, copper-containing wastewater the treatment efficiency is 90-96%.

5. Magnetite activation in an electromagnetic field increases water purification efficiency by 5-7%.



## References

1. **Dubrovskay, O.G., Kulagin, V.A., Kurilina, T.A. & Li, F.Ch.** (2017) Application of modified sorption material for efficient wastewater treatment of galvanic production, *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*, 10(5), pp. 621-630. DOI: 10.17516/1999-494X-2017-10-5-621-630.
2. **Baranov, A.N., Mikhaylov, B.N. & Mikhaylov, R.V.** (2017) *Electroplating technology*. Irkutsk: Izd-vo Irkutskogo nats. issled. tekhnicheskogo un-ta (in Russian).
3. **Vinogradov, O.S. & Vinogradova, N.A.** (2017) Reduction of resource consumption at washing operations of electroplating facilities, *XXI vek: itogi proshlogo i problemy nastoyashchego plyus*, 5-6(39-40), pp. 11-17 (in Russian).
4. **Alekina, E.V. & Sumarchenkova, I.A.** (2016) Analysis of wastewater treatment methods used at machine-building enterprises, *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*, 1(97), pp. 56-61(in Russian).
5. **Kalaeva, S.Z., Markelova, N.L., Gennadyeva, A.M., Kalaev, R.E. & Kopylova, V.E.** (2021) Electrochemical method for producing magnetite for wastewater treatment, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2(4), pp. 18-24. DOI: 10.52957/27821900\_2021\_04\_18 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-4>.
6. **Garaschenko, V.I., Astrelin, I.M. & Garaschenko, A.V.** (2014) Investigation of active parameters of magnetic treatment process of thermal power engineering water media, *Voda i ekologiya: problemy i resheniya*, 4(60), pp. 10-24 (in Russian).
7. **Zhakina, A.Kh., Arnt, O.V., Vasilets, E.P., Shur, V.Y. & Volegov, A.S.** (2020) Magnetically active compound based on humic acid and magnetite as a sorbent for heavy metals, *Zhurnal prikladnoj himii*, 93(9), pp. 1317-1322. DOI: 10.31857/S004446182009008X (in Russian).
8. **Solov'ev, M.E.** (2012) *Experimental and statistical methods in chemical engineering research using Open Source software: tutorial*. Yaroslavl: Izd-vo YaGTU (in Russian).
9. **Vakhnyuk, I.A., Kirichenko, K.Y., Golokhvast, K.S. & Shabalina, E.G.** (2021) Review of studies on the impact of factors of electroplating production on humans and the environment. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti*, 29(1), pp. 9-22. DOI: 10.47188/0869-5326\_2021\_29\_1\_9 (in Russian).
10. **Lukashevich, O.D., Algunova, I.V. & Sarkisov, Y.S.** (2004) Physical and chemical aspects of integrated use of wash water sediments, *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta*, 1(9), pp. 129-145 (in Russian).
11. **Foner, S.** (1959) Versatile and sensitive vibrating – sample magnetometer, *Review of Scientific Instruments*, (30), pp. 548-557.
12. **Bayburtsky, F.S.** (2002) Magnetic liquids: methods of production and fields of application, *Himiya i himiki*, (3), p. 24 (in Russian).
13. GOST 31956-2012. Methods for the determination of chromium (VI) and total chromium (in Russian).
14. GOST 27981.5-2015. High frequency copper. Photometric methods of analysis (in Russian).
15. GOST 6689.2-92. Nickel. Nickel and copper-nickel alloys. Methods of determination of nickel (in Russian).
16. GOST 12697.9-77. Aluminium. Methods for determination of zinc. (in Russian).
17. GOST 12352-81. Steels alloyed and high alloyed. Methods of determination of nickel (in Russian).
18. **Dmitriev, K.E., Mukhin, A.S., Korotneva, I.S. & Soloviev, M.E.** (2021) Modelling of kinetics of biodegradation of polymer compositions based on polyisoprene with organic fillers, *Matematicheskie metody v tekhnologiyah i tekhnike*, (6), pp. 86-89. DOI 10.52348/2712-8873\_MMTT\_2021\_6\_86 (in Russian).

Received 22.03.2022

Approved after reviewing 06.06.2022

Accepted 06.06.2022



Scientific article

UDC 547-327:547.756

DOI: 10.52957/27821900\_2022\_02\_79

## SYNTHESIS OF SUBSTITUTED 1,3-DIHYDROPIROROLO[3,4-*F*]INDOL-2,5,7-TRIONS

Zh. V. Chirkova, S. I. Filimonov, E. S. Makarova, M. V. Kabanova

Zhanna V. Chirkova, Doctor of Chemical Sciences, Professor; Sergey I. Filimonov, Doctor of Chemical Sciences, Professor; Elena S. Makarova, Assistant, Postgraduate; Maria V. Kabanova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, chirkovazhv@ystu.ru

---

### Keywords

sodium azide, 5-nitro-4-phenacylphthalonitriles, sulphuric acid, Schmidt rearrangement, isoindole-1,3-diones

**Abstract.** The paper concerns the development of the method for the preparation of functional isoindole-1,3-diones derivatives based on 5-nitro-4-phenacylphthalonitriles using Schmidt rearrangement.

---

### For citation:

Chirkova, Zh.V., Filimonov, S.I., Makarova, E.S. & Kabanova, M.V. (2022) Synthesis of substituted 1,3-dihydro-pyrrolo[3,4-*F*]indole-2,5,7-trions, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(2), pp. 79-85 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

### Introduction

The interaction of ketones of various structures with hydrogen acids is known as Schmidt's rearrangement. This reaction is widely used in organic synthesis [1] to produce a variety of amides, including isomers [2, 3], as well as analogues of natural products [4, 5]. However, its application to the rearrangement of ketones containing an isoindole-1,3-dione or phthalonitrile fragment is not described in the scientific literature. It is known that various substituted isoindole-1,3-diones or phthalimides can be used as drugs (thalidomide being the best known among them [6]), inhibitors of certain enzymes used for the treatment of various forms of cancer [7-9]. In addition, the use of these compounds to treat Alzheimer's disease [10] and various forms of depression [11] and the use as anti-inflammatory agents [12] are also known. In order to summarize the above, it can be concluded that nitrogen-containing heterocyclic systems of different structures still attract the attention of chemists [13-16].

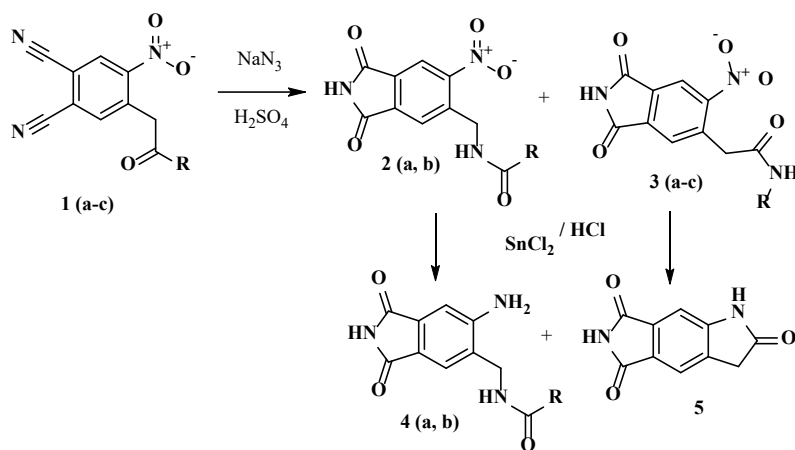
The purpose of the study is development of the method for the synthesis of substituted amides containing the isoindole-1,3-dione fragment using Schmidt rearrangement in the presence of sulfuric acid and study the properties of the synthesized compounds. Earlier, we developed a method for the synthesis of similar amides using polyphosphoric acid (PPA) [17]. In terms of economics, replacing PPA with sulfuric acid is technologically more attractive as it reduces the cost of the target products.





## Main body

For Schmidt rearrangement, ketones of different structures and sodium azide are often used in the presence of Brønsted or Lewis acids [18], which sometimes act as solvents [1, 19] and promoters. In order to achieve our purpose, we proposed to use the previously synthesized 5-nitro-4-phenacylphthalonitriles [20] in the Schmidt reaction. The interaction of substrate **1 (a-c)** with twice the excess sodium azide in the presence of 80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was conducted at 90-100 °C for 3.5-5 hours. The non-selective Schmidt rearrangement of the carbonyl group and hydrolysis of two cyanogroups of 5-nitro-4-phenacylphthalonitriles to the corresponding isoindole-1,3-dions were proceeded simultaneously (so called *one-pot* reaction) (see Scheme below).



**1 - 4:** **a** - R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **b** - R=4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **c** - R=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

We found that when sulfuric acid was used as solvent, as in the reaction with PPA, a mixture of isomeric products **2 (a, b)** and **3 (a, b)** was formed. For substrate **1c** (R=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) the dominant formation of amide **3c** (over 95%) was observed. Varying the reaction temperature had no significant effect on the isomer ratio (determined from the characteristic signals of the amide protons in the <sup>1</sup>H NMR spectra). In addition, it should be noted that further hydrolysis of the isoindole-1,3-diones occurs when the reaction temperature rises above 100 °C, leading to the formation of dicarboxylic acids in yields up to 15%. Earlier we showed, that upon prolonged heating of 5-nitro-4-phenacylphthalonitrile **1 (a-c)** in sulfuric acid hydrolysis of cyanogroups proceeds with formation of corresponding dicarboxylic acids [21].

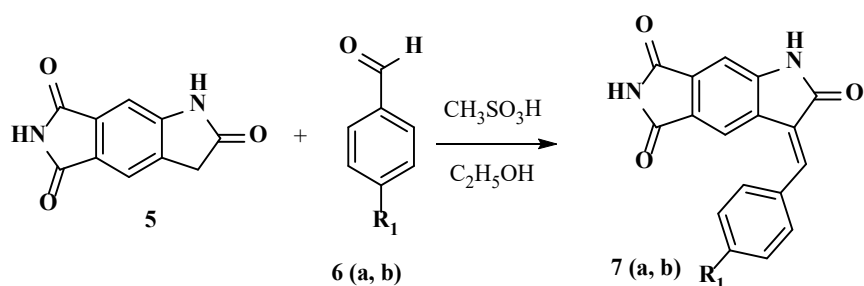
In general, the reaction considered can be divided into two: the first one is the hydrolysis of the cyanogroups of 5-nitro-4-phenacylphthalonitriles to the corresponding isoindole-1,3-dions; the second one is the Schmidt rearrangement of the resulting isoindole-1,3-dions under reaction conditions. It was found that the hydrolysis of cyanogroups is a slower step, so the above conditions were the most appropriate for the *one-pot* reaction.

The separation of the mixture of isomeric amides **2** and **3** was quite difficult. Nevertheless, after reduction of the above products by tin chloride according to the previously described procedure [20] the formation of amines **4 (a, b)** and pyrrolo[3,4-*f*]indole-2,5,7(1*H*,3*H*,6*H*)-trion **5** was observed. Thus, these compounds could be readily separated by recrystallization from alcohol, as structure **5** was slightly soluble in it. The formation of pyrroloindole **5** during the reduction of amides **3 (a-c)** can probably be explained by the fact that the reaction involves intramolecular transamination followed by the elimination of the aromatic amine.



The structure of synthesized compounds **2**, **3** and **4** was confirmed by NMR spectroscopy and mass spectrometry data and agreed with similar compounds synthesized by the method [17], the yields of these products also slightly differ from those obtained earlier.

Pyrrolo[3,4-*f*]indole-2,5,7-trion **5** was of most interest as a potential building-block for the creation of BAS, so its chemical properties were investigated using aldol-croton condensation with aromatic aldehydes under acid catalysis. The interaction of pyrroloindole **5** with compounds **6** (**a**, **b**) was conducted in alcohol in the presence of catalytic amounts of methanesulfonic acid at 60-80 °C for 2.5-3.5 hours (see Scheme below). The reaction under study resulted by the formation of 3-substituted 1,3-dihydropyrrolo[3,4-*f*]indole-2,5,7-**trions** **7** (**a**, **b**) as major products which, according to <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, represented a mixture of *E/Z* isomers in the ratio 1:2.



**6**, **7**: **a** – R=Cl; **b** – R=OMe

The structure of all the synthesized compounds was confirmed by combined NMR and mass spectrometry data. During the reduction of compounds **3** (**a-c**), the formation of pyrroloindoltrion **5** was observed in all cases with characteristic NH-proton signals in the region of 10.94 ppm and 11.09 ppm. Precise correlation of *E/Z* isomers of structures **7** (**a**, **b**) was also made using the NOESY spectrum of compound **7a** (Fig. 1). For both isomers a cross-peak of 1-NH/8-H protons is observed, and for the *E*-isomer an additional cross-peak of 4-H/2'6'-H protons is observed. By literature review, such reactions often proceeded regioselectively to form a single *Z*-isomer [22, 23] or an *E*-isomer [24].

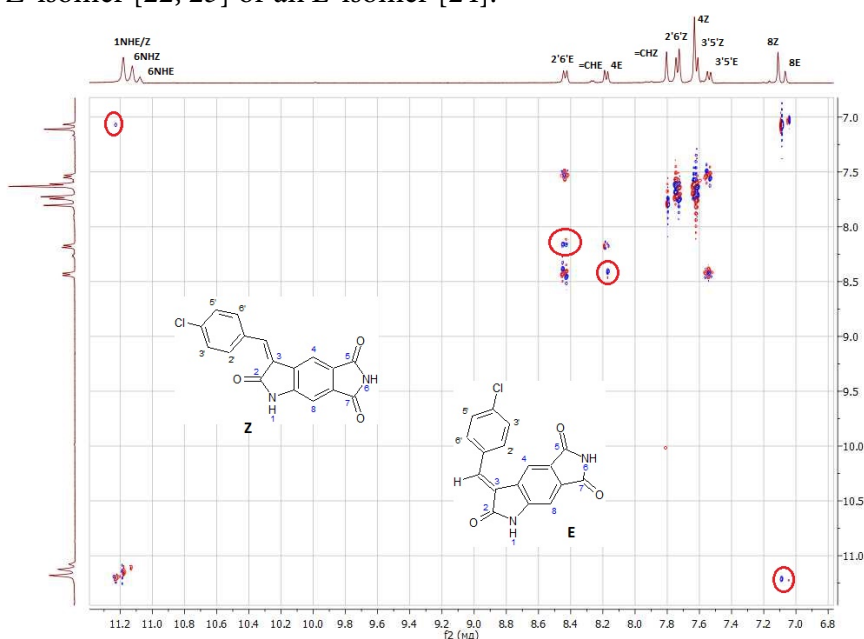


Fig. 1. Fragment of the NOESY spectrum of compound **7a**



As a result of the study a method for the synthesis of substituted amides containing the isoindole-1,3-dione fragment using Schmidt rearrangement in the presence of sulfuric acid was developed and the properties of the synthesized compounds were studied.

### Experimental part

IR spectra were recorded on a PerkinElmer Fourier RX-1 with a wavelength of 700-4000  $\text{cm}^{-1}$ . The substances under analysis were in the form of a suspension in petrolatum liquidum.

NMR spectra were registered on the apparatus Bruker DRX-400 or Bruker DRX-500 for solutions in DMSO- $d_6$  at 30 °C. Solvent residual proton signals in  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta_{\text{H}} = 2.50$  ppm) or in  $^{13}\text{C}$  ( $\delta_{\text{C}} 39.5$  ppm) were the reference for the chemical shift readout, tetramethylsilane signal was used as the marker.

Mass spectra were recorded using a FINNIGAN MAT.INCOS 50 chromato-mass spectrometer and a KratorMS-30 high-resolution mass spectrometer (England) at 70 eV ionization voltage and 100-220 °C temperature in the ionization chamber (N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow).

Elemental analysis was conducted in the analytical laboratory of INEOS RAS (A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow) on a PerkinElmer 2400.

The melting point was determined by Büchi M-560 melting point and boiling point apparatus.

### Methodology for the synthesis of compounds 2 (a, b) and 3 (a-c)

To the solution of 1 mmol of 5-nitro-4-phenacylphthalonitrile **1 (a-c)** in 3 ml of 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was added 2 mmol  $\text{NaN}_3$  in portions, the reaction mixture was stirred for 3.5-5 h at 90-100 °C. The reaction was monitored by Thin-Layer Chromatography (TLC) until the disappearing of stain of the starting component. After the reaction was completed, the mixture was cooled down to room temperature. The reaction mixture was separated into ice and the precipitate of product mixture **2 (a, b)** and **3 (a-c)** was filtered off.

### Methodology for the synthesis of 1,3-dihydropyrrolo[3,4-f]indole-2,5,7(6H)-trion **5**

To the solution of 3 mmol  $\text{SnCl}_2$  in 2 ml of concentrated HCl and 2 ml EtOH was added a mixture of 0.5 mmol of compounds **2/3**, the reaction mixture was stirred for 1-2 hours at 40-50 °C. The precipitate was filtered off on cooling. Then it was heated in 2-3 ml of alcohol until the boiling. The undissolved product was filtered off from the hot solution and compound **5** was obtained. Yield 67%,  $T_m$  298–300 °C. Mass-spectrum,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3237 (NH), 1770, 1725, 1706 (C=O), 1615 (Ar). Mass-spectrum (electron-impact (EI), 70 eV),  $m/z$  (Iratio (%)): 202  $[\text{M}]^+$  (38), 173 (19), 155 (12). NMR Spectrum  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm,  $J/\text{Hz}$ ): 3.65 (s, 2H, 3- $\text{CH}_2$ ); 7.08 (s, 1H, 8-H); 7.62 (s, 1H, 4-H); 10.94 (s, 1H, 1-NH); 11.09 (br. s, 1H, 6-NH). NMR Spectrum  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 35.95, 102.81, 119.11, 125.37, 132.14, 133.30, 149.19, 168.98, 169.24, 176.08. Found (%): C, 59.18; H, 2.97; N, 13.82.  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ . Calculated, (%): C, 59.41; H, 2.99; N, 13.86.



### Methodology for the synthesis of compounds 7 (a, b)

To the solution of 1 mmol of compound 5 in alcohol was added 1.5 mmol of aldehyde 6 (a, b) and 0.1 mmol of methanesulfonic acid, the reaction mixture was stirred at 60-80 °C for 2.5-3.5 hours. The precipitate of the compounds 7 (a, b) was filtered off on cooling.

(*E*)-3-(4-chlorobenzylidene)-1,3-[dihydropyrrolo] 3,4-*f*indole -2,5,7(6*H*)-trion 7a: NMR <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm, *J*/Hz): 7.07 (s, 1H, 8-H), 7.54 (d, 2H, 3'-H, 5'-H, *J*=8.1), 8.17 (s, 1H, 4-H), 8.19 (s, 1H, =CH), 8.43 (d, 2H, 2'-H, 6'-H, *J*=8.1), 11.08 (br. s, 1H, 8-NH), 11.18 (br. s, 1H, 1-NH).

(*Z*)-3-(4-chlorobenzylidene)-1,3-[dihydropyrrolo] 3,4-*f*indole - 2,5,7(6*H*)- trion 7a: NMR <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm, *J*/Hz): 7.11 (s, 1H, 8-H), 7.62 (d, 2H, 3'-H, 5'-H, *J*=8.1), 7.63 (s, 1H, =CH), 7.74 (d, 2H, 2'-H, 6'-H, *J*=8.1), 7.81 (s, 1H, 4-H), 11.12 (br. s, 1H, 8-NH), 11.18 (br. s, 1H, 1-NH).

Yield 83%, melting temperature (*T*<sub>m</sub>) 387-388 °C. Mass-spectrum (EI, 70 eV), *m/z* (*I*<sub>ratio</sub> (%)): 326 [*M*]<sup>+</sup> (32), 324 [*M*]<sup>+</sup> (100), 225 (39), 213 (54), 190 (18), 163 (23), 109 (18), 44 (33).

(*E*)-3-(4-methoxybenzylidene)-1,3-dihydropyrrolo[3,4-*f*]indole-2,5,7(6*H*)-trion 7b: NMR <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm, *J*/Hz): 3.88 (s, 3H, OMe), 7.09 (s, 1H, H-8), 7.15 (d, 2H, 3'-H, 5'-H, *J*=8.5), 7.78 (d, 2H, 2'-H, 6'-H, *J*=8.5), 7.88 (s, 1H, =CH), 8.24 (cs 1H, H-4), 11.10 (s, 1H, 8-NH), 11.18 (s, 1H, 1-NH).

(*Z*)-3-(4-methoxybenzylidene)-1,3-dihydropyrrolo[3,4-*f*]indole-2,5,7(6*H*)-trion 7b: NMR <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm, *J*/Hz): 3.87 (s, 3H, OMe), 7.10 (s, 1H, H-8), 7.14 (d, 2H, 3'-H, 5'-H, *J*=8.5), 7.16 (s, 1H, =CH), 7.78 (d, 2H, 2'-H, 6'-H, *J*=8.5), 7.90 (s, 1H, H-4), 11.18 (s, 1H, 8-NH), 11.20 (s, 1H, 1-NH).

Yield 76%, *T*<sub>m</sub> 393-394 °C. Mass-spectrum (EI, 70 eV), *m/z* (*I*<sub>ratio</sub> (%)): 320 [*M*]<sup>+</sup> (100), 289 (15), 213 (48), 107 (18), 44 (33).

### References

1. Thigulla, Ya., Ranga, S., Ghosal, S., Subbalakshmi, J. & Bhattacharya, A. (2017) One-Pot Two Step Nazarov-Schmidt Rearrangement for the Synthesis of Fused δ-Lactam Systems, *Chem. Select*, 2(30), pp. 9744-9750. DOI: 10.1002/slct.201701848 [online]. Available at: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.201701848> (accessed on 13.01.2022).
2. Bräse, S., Banert, K. (Eds.) (2010) *Organic azides: syntheses and applications*. John Wiley & Sons. DOI: 10.1002/9780470682517 [online]. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470682517.ch4> (accessed on 22.01.2022).
3. Lang, S. & Murphy, J.A. (2006) Azide rearrangements in electron-deficient systems, *Chem. Soc. Rev.*, 35(2), pp. 146-156. DOI: 10.1039/B505080D [online]. Available at: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2006/cs/b505080d/unauth> (accessed on 16.02.2022).
4. Ding, S. L., Ji, Y., Su, Y., Li, R. & Gu, P. (2019) Schmidt Reaction of ω-Azido Valeryl Chlorides Followed by Intermolecular Trapping of the Rearrangement Ions: Synthesis of Assoanine and Related Pyrrolophenanthridine Alkaloids, *J. Org. Chem.*, 84(4), pp. 2012-2021. DOI: 10.1021/acs.joc.8b03018 [online]. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.joc.8b03018> (accessed on 03.05.2022).
5. Nyfeler, E. & Renaud, Ph. (2006) Intramolecular Schmidt Reaction: Applications in Natural Product Synthesis, *Chimia*, 60(5), pp. 276-284. DOI: 10.2533/000942906777674714 [online]. Available at: [https://chimie.ch/chimia/article/view/2006\\_276/3453](https://chimie.ch/chimia/article/view/2006_276/3453) (accessed on 01.03.2022).
6. Zou, H., Zhou, L., Li, Y., Cui, Y., Zhong, H., Pan, Z., Yang, Zh. & Quan, J. (2010) Benzo[*e*]isoindole-1,3-diones as potential inhibitors of glycogen synthase kinase-3 (GSK-3). Synthesis, kinase inhibitory activity,



- zebrafish phenotype, and modeling of binding mode, *J. Med. Chem.*, 53(3), pp. 994-1003. DOI: 10.1021/jm9013373 [online]. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jm9013373> (accessed on 03.02.2022).
7. **Figg, W.D., Raje, S., Bauer, K.S., Tompkins, A., Venzon, D., Bergan, R., Chen, A., Hamilton, M., Pluda, J. & Reed, E.** (2000) Pharmacokinetics of thalidomide in an elderly prostate cancer population, *J. Pharm. Sci.*, 88(1), pp. 121-125. DOI: 10.1021/js980172i [online]. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1021/js980172i> (accessed on 03.05.2022).
  8. **Ouenadio, F., Walchshofer, N., Trentesaux, C., Barret, R. & Paris, J.** (2001) Synthesis and antiproliferative activity of [2-(phthaloylamino)alkyl]triphenyl phosphonium derivatives against K562 cell line, *Anti-Cancer Drugs*, 12(7), pp. 603-606. DOI: 10.1097/00001813-200108000-00007 [online]. Available at: [https://journals.lww.com/anti-cancerdrugs/Abstract/2001/08000/Synthesis\\_and\\_antiproliferative\\_activity\\_of.7.aspx](https://journals.lww.com/anti-cancerdrugs/Abstract/2001/08000/Synthesis_and_antiproliferative_activity_of.7.aspx) (accessed on 13.02.2022).
  9. **Sansom, G.N., Kirk, N.S., Guise, C.P., Anderson, R.F., Smail, J.B., Patterson, A.V. & Kelso, M.J.** (2019) Prototyping kinase inhibitor-cytotoxin anticancer mutual prodrugs activated by tumour hypoxia: A chemical proof of concept study, *Bioorg Med. Chem. Lett.*, 29(10), pp. 1215-1219. DOI: 10.1016/j.bmcl.2019.03.015 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960894X19301441> (accessed on 11.05.2022).
  10. **Lee, H.J., Lim, S.J., Oh, S.J., Moon, D.H., Kim, D.J., Tae, J. & Yoo, K.H.** (2008) Isoindol-1,3-dione and isoindol-1-one derivatives with high binding affinity to  $\beta$ -amyloid fibrils, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 18(5), pp. 1628-1631. DOI: 10.1016/j.bmcl.2008.01.066 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960894X08000838> (accessed on 04.01.2022).
  11. **Chirkov, Z.V., Kabanova, M.V., Filimonov, S.I., Abramov, I.G., Petzer, A., Petzer, J.P., Firgang, S.I. & Suponitsky, K.Y.** (2015) Inhibition of monoamine oxidase by indole-5, 6-dicarbonitrile derivatives, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 25(6), pp. 1206-1211. DOI: 10.1016/j.bmcl.2015.01.061 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960894X15000827> (accessed on 03.05.2021).
  12. **Meng, X.B., Han, D., Zhang, S.N., Guo, W., Cui, J.R. & Li, Z.J.** (2007) Synthesis and anti-inflammatory activity of N-phthalimidomethyl 2, 3-dideoxy-and 2, 3-unsaturated glycosides, *Carbohydr. Res.*, 342(9), pp. 1169-1174. DOI: 10.1016/j.carres.2007.03.009 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621507001334> (accessed on 03.12.2021).
  13. **Kabanova, M.V., Makarova, E.S., Chirkova, Z.V., & Filimonov, S.I.** (2021) Simplified method for obtaining 3-bromindol-5,6-dicarbonitrils from 1-hydroxindol-5,6-dicarbonitriles, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2(1), pp. 111-115. DOI: 10.52957/27821900\_2021\_01\_111 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021tom2no1> (accessed on 08.02.2021).
  14. **Abramov, I.G. & Karpov, R.Z.** (2020) Synthesis of 4-heterylamino-5-nitrophthalonitriles based on 4-bromo-5-nitrophthalonitrile, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 1(1), pp. 62-67. DOI: 10.52957/27821900\_2020\_01\_62 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2020tom1n1> (accessed on 03.05.2022).
  15. **Kotov, A.D., Kunichkina, A.S. & Proskurina, I.K.** (2021) Transformation of 5-halogen-3-aril-2,1-benzisoxazoles into quinazolines, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2(4), pp. 81-84. DOI: 10.52957/27821900\_2021\_04\_81 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-4> (accessed on 11.01.2021).
  16. **Filimonov, S.I., Makarova, E.S., Chirkova, Z.V. & Kabanova, M.V.** (2022) Diastereomeric composition of the reaction of the formation of hexahydro-5H-CHOMENO[4,3-D]PYRIDIN-5-ONES, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(1), pp. 131-138. DOI: 10.52957/27821900\_2022\_01\_131 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1> (accessed on 03.03.2022).
  17. **Slastikhina, P.V., Chirkova, Z.V., Kabanova, M.V., Abramov, I.G., Filimonov, S.I., Begunov, R.S. & Suponitsky, K.Y.** (2020) Synthesis of substituted isoindole-1,3-diones with an amide fragment using the Schmidt rearrangement, *Rus. Chem. Bull.*, 69, pp. 2378-2382. DOI: 10.1007/s11172-020-3027-9 [online]. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11172-020-3027-9#citeas> (accessed on 23.05.2021).
  18. **Desai, P., Schildknegt, K., Agrios, K.A., Mossman, C., Milligan, G.L. & Aube, J.** (2000) Reactions of alkyl azides and ketones as mediated by Lewis acids: Schmidt and Mannich reactions using azide precursors, *J. Am.*





- Chem. Soc.*, 122(30), pp. 7226-7232. DOI: 10.1021/ja000490v [online]. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja000490v> (accessed on 03.05.2022).
19. **Rokade, B.V., Prabhu, K.R.** (2012) Chemoselective Schmidt reaction mediated by triflic acid: selective synthesis of nitriles from aldehydes, *J. Org. Chem.*, 77(12), pp. 5364-5370. DOI: 10.1021/jo3008258 [online]. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jo3008258> (accessed on 13.05.2022).
  20. **Filimonov, S.I., Chirkova, Z.V., Abramov, I.G., Firgang, S.I., Stashina, G.A., Strelenko, Y.A. & Suponitsky, K.Y.** (2012) Base-induced transformations of ortho-nitrobenzylketones: intramolecular displacement of nitro group versus nitro-nitrite rearrangement, *Tetrahedron*, 68(30), pp. 5991-5997. DOI: 10.1016/j.tet.2012.05.034 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402012007260> (accessed on 01.05.2022).
  21. **Chirkova, Z.V., Kabanova, M.V., Filimonov, S.I., Abramov, I.G., Petzer, A., Petzer, J.P. & Suponitsky, K.Y.** (2016) An evaluation of synthetic indole derivatives as inhibitors of monoamine oxidase, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 26(9), pp. 2214-2219. DOI: 10.1016/j.bmcl.2016.03.060 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960894X16302803> (accessed on 10.04.2022).
  22. **Suthar, Sh.K., Aggarwal, V., Chauhan, M., Sharma, A., Bansal, S. & Sharma, M.** (2015) Molecular docking and biological evaluation of hydroxysubstituted (Z)-3-benzylideneindolin-2-one chalcones for the lead identification as tyrosinase inhibitors, *Med. Chem. Res.*, 24, pp. 1331-1341. DOI: 10.1007/s00044-014-1225-4 [online]. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00044-014-1225-4> (accessed on 11.05.2022).
  23. **Maroju, S., Podila, N.K., Velupula, G., Chittimalla, S. & Pasad, T.R.** (2018) Synthesis and Characterization of New (Z)-5-((1 H-1, 2, 4-Triazol-1-yl)methyl)-3-arylideneindolin-2-ones, *J. Heterocycl. Chem.*, 56(1), pp. 153-157. DOI: 10.1002/jhet.3389 [online]. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jhet.3389> (accessed on 03.05.2022).
  24. **Tizzard, G.J., Coles, S.J., Edwards, M., Onyeabo, R.O., Allen, M. & Spencer, J.** (2013) Synthesis and solid-state characterisation of 4-substituted methylidene oxindoles, *Chem. Central J.*, 7(1), pp. 1-10. DOI: 10.1186/1752-153X-7-182 [online]. Available at: <https://bmccchem.biomedcentral.com/articles/10.1186/1752-153X-7-182> (accessed on 15.05.2022).

Received 13.04.2022

Approved after reviewing 06.06.2022

Accepted 06.06.2022



## THE USE OF CHEMICALS, PLANT MATTER AND ANIMAL SOURCES TO DEVELOP BIOFERTILISERS

E. A. Leites, E. S. Yatsenko, V. A. Petukhov

**Elena A. Leites**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; **Elena S. Yatsenko**, Candidate of Biological sciences, Associate Professor; **Viktor A. Petukhov**, Engineer  
Altai State University, Barnaul, Russia, [leites-elena@yandex.ru](mailto:leites-elena@yandex.ru)

**Keywords:** glycine, glucose, *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus subtilis*, biofertiliser

**Abstract:** The article concerns the effect of glycine, glucose, gelatin (powdered and granulated), meat and bone meal, peas and some other plant matters on the growth of *Pseudomonas fluorescens* AP-33 and *Bacillus subtilis* 26-D microorganisms used in biological fertilizers. The article considers the influence of some of the plant matters, such as wintergreen (*pipsissewa*), burnet, *Centella asiatica*, on the growth of *Pseudomonas fluorescens* bacteria, while some plants - nettle, buckthorn, bearberry - inhibit bacteria growth. We found that chemicals (glycine), vegetable matter (pea fibre) and animal sources (meat and bone meal) were the most effective additives among those studied in increasing the abundance of *Pseudomonas fluorescens* AP-33 by a factor of 2.5; 5.0 and 5.8, respectively. *Bacillus subtilis* 26-D abundance increased 3.3 times with the addition of pea fibre and 6.7 times with the addition of meat and bone meal.

### For citation:

Leites, E.A., Yatsenko, E.S. & Petukhov, V.A. (2022) The use of chemicals, plant matter and animal sources to develop biofertilisers, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(2), pp. 86-91 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

### Introduction

As the population grows, more attention is focused on increasing the amount of food. Land depletion and plant diseases have led to the use of chemical pesticides. The introduction of chemical pesticides into agricultural practices has consequently increased crop and food production. The global production of pesticides is increasing by 11% per year and has reached about 5 million tonnes [1].

However, pesticides widespread use has led to chemical pollution of soil, groundwater and air in almost all countries, with not only environmental but also economic and social consequences.

Some pesticides contain heavy metals: mercury, zinc, copper. Mineral fertilizers extracted from rocks contain heavy metal impurities. Phosphate fertilizers contain the highest amounts of these substances, e.g. superphosphate may contain lead, cadmium, copper, zinc, chromium, cobalt, nickel, vanadium [2].

Superphosphates, as well as potash fertilizers, can contain uranium, strontium, radium, thorium as impurities, when ingested by humans and animals with plant food can cause internal irradiation.





The use of mineral fertilizers causes acidification of the soil, dissolution of calcium, magnesium, manganese, zinc and copper, which can reduce the plant disease resistance.

The most important factor for increasing crop productivity and improving soil fertility is the scientifically proven use of fertilisers [3].

The increasing amount of mineral fertilizers applied in order to improve the soil fertility causes a disbalance of the main biogenic elements, affection by phyto-pathogens, the occurrence of plants stress response. Reductancy of nitrates along with increasing doses of nitrogen fertilizers causes their accumulation in plants and grain [4-6].

Recently, the agricultural practice of the bionomic ways of increasing crop productivity, namely the use of bio-fertilisers, have attracted more and more attention. Bio-fertilizers regulate the pollutants from the environment, limit the growth of phytopathogens and increase the crop productivity of agricultural plants. Rhizosphere bacteria in symbiosis with the plant contribute the adaptation of plants to stress [7-10].

The aim of this work is to use chemicals, plant matter and animal sources to develop bio-fertilisers.

The effects of biopreparations used in agricultural practice have not yet been thoroughly studied. In field conditions in different climatic regions and at different doses of mineral fertilisers they may exhibit different efficiency [7, 8].

The market for biological crop protection products offers products based on live microbial cultures. New pesticides are being developed all over the world, producing biogenic bio-fungicides, bioinsecticides and growth regulators. The authors [11] predict an increase in the use of biologicals to replace/supplement existing pesticides over the next 5-10 years, and in the long term, their dense adoption in agricultural practices.

The literature is replete with papers on the use of different strains of *Bacillus subtilis* bacteria.

*Bacillus subtilis* can dissolve phosphorus in the soil, enhance nitrogen fixation and produce siderophores, which promote its growth and inhibit the growth of pathogens. *Bacillus subtilis* increases host plant stress tolerance by inducing the expression of stress response genes, phytohormones and stress-related metabolites [12].

The work dwells on the [13] the effect of the bacteria *Bacillus subtilis* 2, applied to the soil along with different doses of nitrogen fertilizers, on the physiological status of the plant-microbe system. The study shows the increasing of plant adaptation to high doses of nitrogen fertilizer in associative symbiosis with micro-organisms. *Bacillus subtilis* 26D and *Bacillus subtilis* 11 BM strains exhibited an attenuating effect on toxic cadmium ions. Each strain behaved individually depending on the plant species [14].

A review [15] examined the molecular mechanisms of regulatory systems and their physiological significance in the mutually beneficial interactions between *Bacillus subtilis* and plants.

*Bacillus subtilis* 26D strain was applied after damage by the Colorado potato beetle. A rapid recovery of shoot growth, wet and dry plant root mass after pest damage was noted [16].

*Bacillus subtilis* BZR 336g and BZR 517 strains, selected from natural sources, showing antifungal effect against phytopathogenic fungi *Fusarium graminearum*, *F. culmorum*, *Microdochium nivale* and *Pyrenophora tritici-repentis*, and also promoting growth and development of plants were used to protect winter wheat against harmful diseases [17].



Recently, studies have been appearing on the use of the bacterium *Pseudomonas fluorescens* for plant protection.

*Pseudomonas fluorescens* is a common gram-negative bacillus. *Pseudomonas fluorescens* has simple nutritional requirements and grows well in a medium with mineral salts supplemented with any of a sufficient number of carbon sources [18].

Some species of *Pseudomonas fluorescens* have been shown to be potential biocontrol agents inhibiting plant diseases by protecting seeds and roots from fungal infections [19]. The use of *Pseudomonas fluorescens* 9 and 10 isolates can increase horse bean (*Vicia faba*) growth and crop productivity [20].

*Pseudomonas fluorescens*-based preparations, such as Planriz and others, are approved for use against diseases of potatoes (phytophthora, etc.), sugarbeet (cauliflower rot), cabbage (blackleg), spring barley (helminthosporiosis root rot) and other crops. *Pseudomonas fluorescens* strain AP-33 exhibits a fungistatic effect.

Studying the conditions of accelerated growth of microorganisms *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas fluorescens* when different substances are added to the nutrient medium will contribute to expanding the range of microbial biopreparations in the Russian market of environmentally safe plant protection products.

### Experimental part

In order to make biopreparations cheaper, research on the effects of different substances on the growth of microbial populations is relevant one.

Various chemicals are used to cultivate *Pseudomonas fluorescens*: carbohydrates, amino acids, proteins, etc. In this research, *Pseudomonas fluorescens* AP-33 was made submerged cultivation in nutrient media containing molasses, potassium phosphate, iron (III) sulphate, ammonium nitrate, magnesium sulphate, ground peas, plant extract and water. Plant dry raw materials in amount of 10 g per 1 litre of each extract were added into autoclave after sterilization. The pH value was kept between 7.5 and 7.6. The sterilization time was 30 min at 1.0 Bar. After autoclaving, the nutrient medium was cooled down to room temperature and filtered. We cultivated the microorganisms at  $(28 \pm 2)$  °C with forced aeration at speed of 125 rpm in an "Innova 44" shaker incubator for 20-24 hours. We repeated the experiments for three times. The bacteria count was assessed by standard dilutions of ten times and sown in sterile conditions into Petri dishes on agarised medium of the above composition. The results are presented in Table 1.

**Table 1.** Effect of plant extracts on the count of *Pseudomonas fluorescens* AP-33 during cultivation

Nº	Plant preparation		CFU/ml · 10 <sup>-8</sup>
1	Wintergreen (pipsissewa)	<i>Chimáphila umbelláta</i>	60±10
2	Burnet	<i>Sanguisorba officinalis</i>	60±10
3	Great nettle	<i>Urtica dióica</i>	40±10
4	Bearberry (leaf)	<i>Arctostáphylos úva-úrsi</i>	40±10
5	Buckthorn	<i>Frángula álnus</i>	30±10
6	Gotu Kola	<i>Centella asiatica</i>	60±10
7	Without added plant extracts		50±10



Table 1 shows that some of the plants, such as wintergreen, burnet and *Centella asiatica*, promote bacterial growth, while others, such as bearberry, common nettle and buckthorn, inhibit bacterial growth.

The search for microbial growth stimulants led to the use of various chemical, plant and animal substances added plating medium of *Pseudomonas fluorescens AP-33*.

In order to study the effect of chemical, plant and animal substances on the growth of *Pseudomonas fluorescens AP-33*, we used nutrient media of the following composition: molasses, potassium phosphate, iron (III) sulfate, ammonium nitrate, magnesium sulfate, burdock, horsetail and water to 1 litre. We added substances (glycine, glucose, etc.) in an amount of 5 g per 1 litre of each extract into autoclave before sterilization. The pH value was kept between 7.5 and 7.6. The sterilization time was 30 min at 1.0 Bar. After autoclaving, the nutrient medium was cooled down to room temperature and filtered. We cultivated the microorganisms at  $(28\pm 2)$  °C with forced aeration at a speed of 125 rpm in an "Innova 44" shaker incubator for 20-24 hours. We repeated the experiments three times. The count of micro-organisms was assessed by standard dilutions of ten times and sown in sterile conditions into Petri dishes on agarised medium of the above composition. The results of the effect of chemical, plant and animal substances on the growth of *Pseudomonas fluorescens AP-33* can be seen in Table 2.

In order to study the effect of chemical, plant and animal substances on the growth of *Bacillus subtilis 26-D* we used nutrient media of the same composition as for *Pseudomonas fluorescens AP-33*. We added substances (glycine, glucose, etc.) in an amount of 5 g per 1 litre of each extract into autoclave before sterilization. The methodology used is similar to described above for *Pseudomonas fluorescens AP-33*. The results of the effect of chemical, plant and animal substances on the growth of *Pseudomonas fluorescens 26-D* can be seen in Table 2.

**Table 2.** Effect of chemical, plant and animal substances on the growth of *Pseudomonas fluorescens AP-33* and *Bacillus subtilis 26-D*

Addition to the nutrient medium	CFU/ml·10 <sup>-6</sup>	
	<i>Pseudomonas fluorescens AP-33</i>	<i>Bacillus subtilis 26-D</i>
Glycine	30±5	5±1
Glucose	15±1	10±1
Gelatin (powder)	10±1	10±1
Gelatin (granulated)	5±1	20±1
Peas (fibre)	70±10	50±10
Meat and bone meal	60±5	100±10
Monitoring	12±1	15±1

Table 2 shows the positive growth of *Pseudomonas fluorescens AP-33* influenced by the addition of glycine, increasing it 2.5 times, meat and bone meal 5.0 times and peas (fibre) 5.8 times. *Bacillus subtilis 26-D* count increased 3.3 times with the addition of pea fibre and 6.7 times with the addition of meat and bone meal.

## Results and Discussion

We have studied the effect of chemicals, plant matter and animal source on the growth of *Pseudomonas fluorescens AP-33* and *Bacillus subtilis 26-D* microorganisms. By the results of the



experiments, some of the plants, such as wintergreen, burnet, Asian centella, promote bacterial growth, while others, such as common nettle, buckthorn and bearberry, inhibit their growth.

Chemicals (glycine), plant matter (pea fibre) and animal source (meat and bone meal) were the most effective additives studied in increasing the population of *Pseudomonas fluorescens* AP-33. The *Bacillus subtilis* 26-D count increased with the addition of plant matter and animal source, such as meat and bone meal and pea fibre.

*This work was financially supported by a grant from Altai State University, Project No. 16/22 -VG.*

## References

1. **Carvalho, F.P.** (2017). Pesticides, environment, and food safety, *Food and Energy Security*, 6(2), pp. 48–60.
2. **Belous, N.M., Shapovalov, V.F., Moiseenko, F.V. & Draganskaya, M.G.** (2006). The influence of different fertiliser systems on the accumulation of heavy metals in agricultural products, *Vestnik Bryanskoy gosudarstvennoy sel'skohozyajstvennoy akademii*. Bryansk, pp. 22-29 (in Russian).
3. **Sychev, V.G.** (2000). Dynamics of change, ways of reproduction and improvement of soil fertility assessment methods in the European part of Russia. PhD. Kursk (in Russian).
4. **Kudeyarov, V.N.** (1989). *The nitrogen cycle in the soil and fertilizer efficiency*. M.: Nauka (in Russian).
5. **Khitrov, N.B., Molchanov, E.N., & Nazarova, L.F.** (2010). Methodological support for agricultural land monitoring, *Pochvovedenie*, (5), pp. 634–636 (in Russian).
6. **Baset, Mia M.A., Shamsuddin, Z.H., Wahab, Z. & Marziah, M.** (2009). The effect of rhizobacterial inoculation on growth and nutrient accumulation of tissue-cultured banana plantlets under low N-fertilizer regime, *African J. of Biotechnology*, 8(21), pp. 5855–5866.
7. **Zavalin, A.A.** (2005). *Bio-preparations, fertilizers and harvest*. M.: Izd-vo VNIIA (in Russian).
8. **Kozhemyakov, A.P., Belobrova, S.N. & Orlova, A.G.** (2011). Creating and analyzing a database on the efficiency of microbial preparations of complex action, *Sel'skohozyajstvennaya biologiya*, (3), pp. 112-115 (in Russian).
9. **Tikhonovich, I.A., Zavalin, A.A., Blagoveschenskaya, G.G. & Kozhemyakov, A.P.** (2011). The use of bio-preparation – an additional source of power plants, *Plodородie*, (3), pp. 9-13 (in Russian).
10. **Tsyganova, E.N., Zvyagintsev, D.G., Lysak, L.V. & Stepanov, A.L.** (2013). The effect of a bacterial-humus preparation on the biological activity of soils, *Pochvovedenie*, (7), pp. 867-871 (in Russian).
11. **Maximova, N.V., Feklistova, I.N., Lysak, V.V. & Grineva, I.A.** (2019). Bacteria on guard of the crop, *Nauka i innovatsii*, (3), pp. 12-16 (in Russian).
12. **Hashem, A., Tabassum, B. & Fathi, Abd Allah E.** (2019). *Bacillus subtilis*: A plant-growth promoting rhizobacterium that also impacts biotic stress, *Saudi J. Biol. Sci.*, (6), pp. 1291-1297. DOI: 10.1016/j.sjbs.2019.05.004.
13. **Pishchik, V.N., Vorobyev, N.I., Moiseev, K.G., Sviridova, O.V. & Surin V.G.** (2015). Influence of *Bacillus subtilis* on the physiological state of wheat and the microbial community of the soil under different rates of nitrogen fertilizers, *Pochvovedenie*, (1), pp. 87-94 (in Russian).
14. **Kuramshina, Z.M., Smirnova, J.V. & Khairullin, R.M.** (2013). Antistress effect of endophytic *Bacillus subtilis* strains on crop plants growth in Cd-ions presence, *Vestnik Bashkirskogo universiteta*, 18(1), pp. 73-76 (in Russian).
15. **Kazutake, Hirooka** (2014). Transcriptional response machineries of *Bacillus subtilis* conducive to plant growth promotion, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 78(9), pp. 1471–1484. DOI:10.1080/09168451.2014.943689.
16. **Sorokan, A., Veselova, S., Benkovskaya, G. & Maksimov, I.** (2021). Endophytic Strain *Bacillus subtilis* 26D Increases Levels of Phytohormones and Repairs Growth of Potato Plants after Colorado Potato Beetle Damage, *Plants (Basel)*, 10(5), p. 923. DOI:10.3390/plants10050923
17. **Asaturova, A.M., Sidorova, T.M., Tomashevich, N.S., Zhevnova, N.A., Khomyak, A.I., Kozitsyn, A.E., Dubyaga, V.M., Pavlova, M.D., Sidorov, N.M. & Allakhverdyan, V.V.** (2020). The study of the antagonistic and growth-stimulating characteristics of *Bacillus subtilis* strains, promising for the development of the effective biofungicides, *Agrarnaya nauka Evro-Severo-Vostoka*, 21 (3), pp. 263-272 (in Russian).



18. **Palleroni, N.J.** (2010). The Pseudomonas story, *Environment microbiology*, 12(6), pp. 1377–1383.
19. **Girija Ganeshan & A. Manoj Kumar** (2005). Pseudomonas fluorescens, a potential bacterial antagonist to control plant diseases, *Journal of Plant Interactions*, 1(3), pp. 123-134.
20. **Fekadu Alemu & Tesfaye Alemu.** (2015). Pseudomonas fluorescens Isolates Used as a Plant Growth Promoter of Faba Bean (*Vicia faba*) in Vitro as Well as in Vivo Study in Ethiopia, *American Journal of Life Sciences*, 3(2), pp. 100-108. DOI: 10.11648/j.ajls.20150302.17

*Received 09.06.2022*

*Approved after reviewing 17.06.2022*

*Accepted 17.06.2022*



Scientific article

UDC 547.525.5

DOI: 10.52957/27821900\_2022\_02\_92

## ONE-POT REDUCTION AND HALOGENATION OF N-(2,4-DINITROPHENYL)PIPERIDINE

R. S. Begunov, A. A. Sokolov

**Roman S. Begunov**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor  
Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, Russia, begunov@bio.uniyar.ac.ru

**Alexander A. Sokolov**, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher  
Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia

---

**Keywords:**

*N*-(2,4-dinitrophenyl)piperidine, tin(II) chloride, reduction, halogenation, regioselectivity

**Abstract.** *The paper concerns the developing of a one-pot method for the preparation of ortho-chloranilines containing the piperidine cycle by reduction of dinitrosubstrates with tin(II) chloride.*

---

**For citation:**

Begunov, R.S. & Sokolov, A.A. (2022) One-pot reduction and halogenation of N-(2,4-dinitrophenyl)piperidine, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(2), pp. 92-97 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

### Introduction

The chlorine atom is one of the most common functional groups in medicinal products, forming the composition more than 15% of them [1]. The greatest number of chlorine-containing drugs are used for treatment the diseases of the nervous system (18%), the cardiovascular system (17%) and cancer (14%) [2]. The halogen atom in these remedies is not the necessary pharmacophore part and is often used to adjust other parameters such as lipophilicity. In addition, the presence of halogen improves the permeability of the blood-brain barrier for drugs targeting the central nervous system (2). The most important influence on the biological activity of compounds has the non-reactive chlorine atom as a substituent of the aromatic or heteroaromatic fragment [3]. The introduction of halogen atoms into different positions of the (het)arenes is often used to establish structure-biological activity relationships in the development of new drugs [4].

The development of methods for the chlorination of organic substrates is therefore an urgent task. Although Cl<sub>2</sub> gas is an available and inexpensive reagent, direct halogenation with its excess is limited by the inconvenience of handling it and the formation of toxic HCl [5]. Therefore, research is actively being undertaken to develop new chlorination methods with high regioselectivity control.





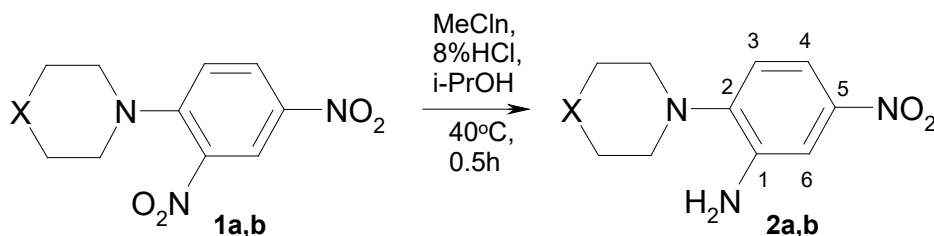
Earlier in [6, 7] the reduction of aromatic dinitrosubstrates with tin(II) chloride discovered amino by-products containing Cl atom. However, the halogenation process has not been studied separately, nor have the conditions been investigated to produce the chloronitroanilines of interest due to their high biological activity [8-12] in the pure form.

The aim of this work is to develop a method for the selective mono-reduction of dinitrobenzene with simultaneous chlorination of the molecule.

### Main body

Studies on the development of a cascade method for the synthesis of chloronitroanilines containing an aliphatic azaheterocycle from the corresponding dinitrosubstrates in the presence of a reducing agent consisted of two stages. At the first stage, we investigated the influence of various factors on the orientation of the mono-reduction. The second stage we devoted to the selection of conditions of the proceeding of the chlorination reaction.

Titanium (III) and tin (II) chlorides were used as reducing agents to investigate the selectivity of the mono-reduction process. We conducted the reaction by simultaneously introducing an alcohol solution of dinitrosubstrate and a solution of the reducing agent in 8% hydrochloric acid into the reactor. N-(2,4-dinitrophenyl)piperidine (**1a**) and N-(2,4-dinitrophenyl)morpholine (**1b**) were used as substrates. In order to avoid the formation of a diamine product which would interfere with the interpretation of the mono-reduction reaction results, we took the reducing agent at a rate of 50% conversion of one nitro group. Using  $\text{TiCl}_3$  and  $\text{SnCl}_2$  for both starting substances at 40 °C we observed the formation of nitroamines **2**. The reduction process was not accompanied by halogenation.



where **a** X=CH, **b** X=O, Me = Ti (n=3) or Sn (n=2)

The structure of the nitroanilines **2a,b** was proved by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and high-resolution mass spectrometry. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 5-nitro-2-piperidine-1-ylaniline (**2a**) is shown in Fig. 1. In contrast to dinitrosubstrate **1a**, an additional peak appeared in the spectrum as a broad singlet with an integral intensity of 2 at 5.10 ppm corresponding to the protons of the amino group. All three proton signals of the benzene ring shifted to the low frequency range due to the conversion of the electron acceptor  $\text{NO}_2$  group to the donor  $\text{NH}_2$  group. The largest change of the chemical shift was observed for  $\text{H}^6$ , by 1.03 ppm. The signal shift of the *para*-located to the amino group  $\text{H}^4$  decreased by 0.83 ppm and that of the *meta*-located  $\text{H}^5$  only by 0.45 ppm.



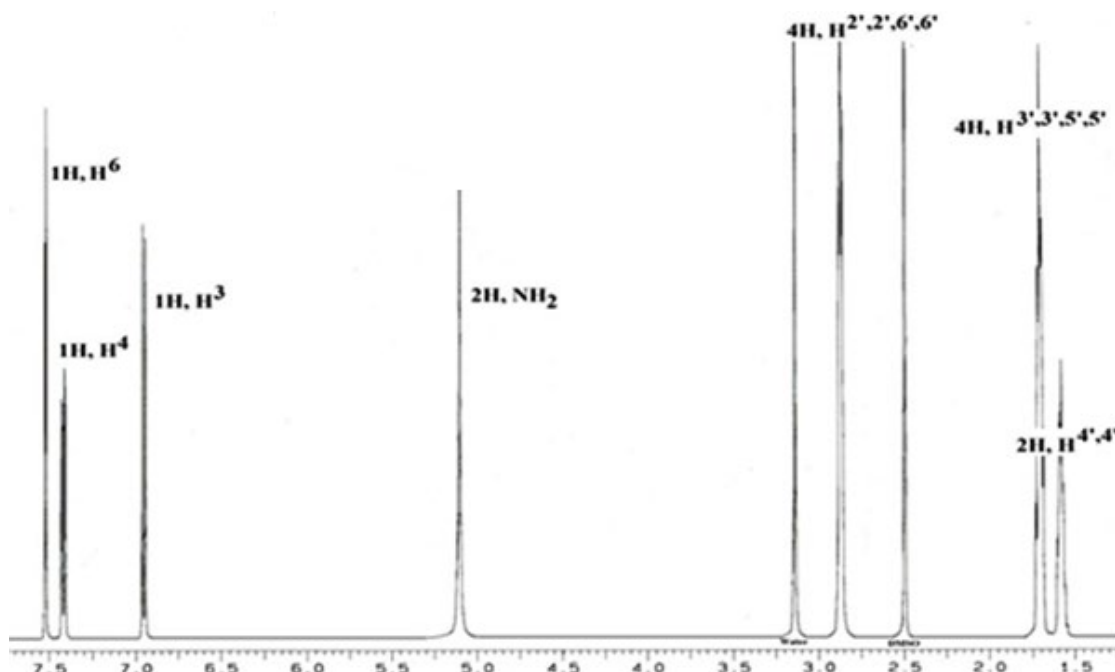


Fig. 1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 5-nitro-2-piperidine-1-ylaniline (**2a**) (Bruker DRX400, SF=400 MHz, solvent and internal standard  $\text{DMSO}-d_6$ )

Fig. 2 shows the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 5-nitro-2-morpholine-4-ylaniline (**2b**). It had five signals from 13 protons, differing from **2a** only in the peaks from the heterocycle. The proton signals of the morpholine fragment were in the form of multiplets at 3.21-3.32 ppm from 4 hydrogen nuclei of  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$  and 3.65-3.82 ppm from 4 hydrogen nuclei of  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ . The chemical shifts and the shape of the aromatic proton signals were identical **2a**.

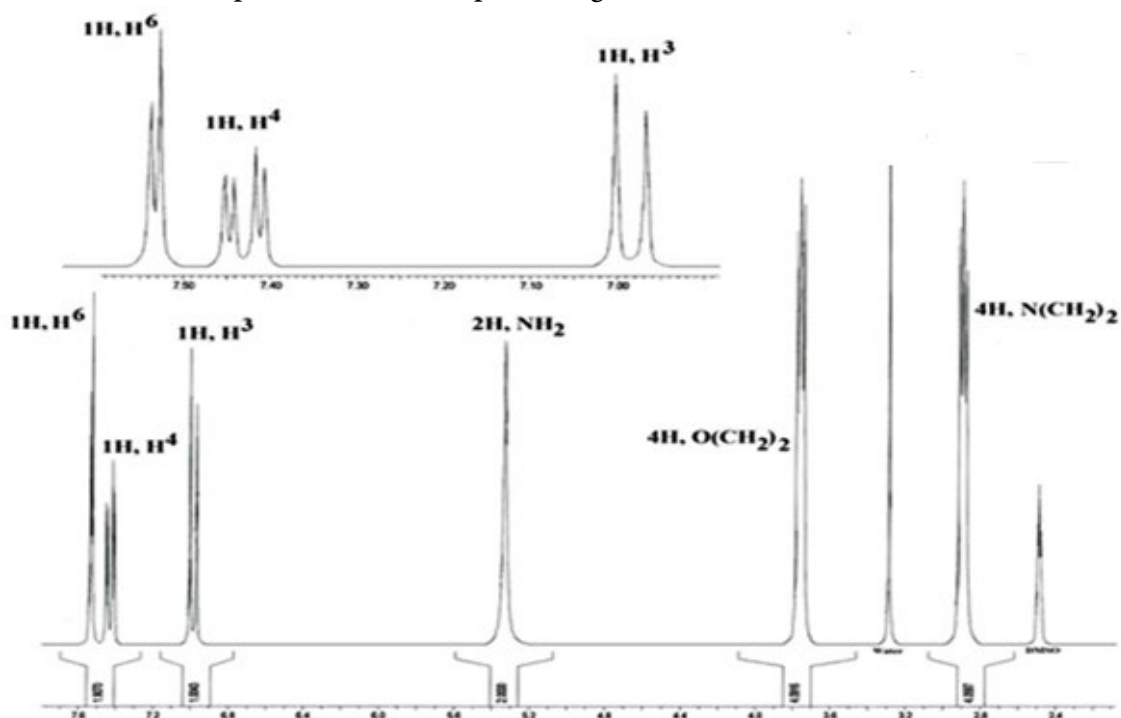


Fig. 2.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 5-nitro-2-morpholine-4-ylaniline (**2b**) (Bruker DRX 400, SF=400 MHz, solvent and internal standard  $\text{DMSO}-d_6$ )



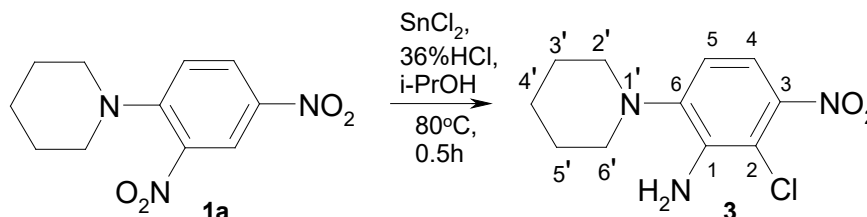
Thus, it was shown that both dinitroarenes with different heterocyclic fragments were highly selectively reduced to form *ortho*-nitro group reduction products. No chlorination was observed. Therefore we studied the effect of temperature and hydrochloric acid concentration on the reduction of model compound **1a**. The use of  $\text{TiCl}_3$  as reducing agent did not allow to obtain a halogenated product during the experiments, the results for  $\text{SnCl}_2$  are presented in Table 1. We took the reducing agent at the rate of 100% conversion per nitro group.

**Table 1.** The effect of temperature and hydrochloric acid concentration on the ratio of\* 5-nitro-2-piperidine-1-yl aniline (**2a**) and 6-chloro-5-nitro-2-piperidine-1-ylaniline (**3**) during the reduction of **1a**  $\text{SnCl}_2$

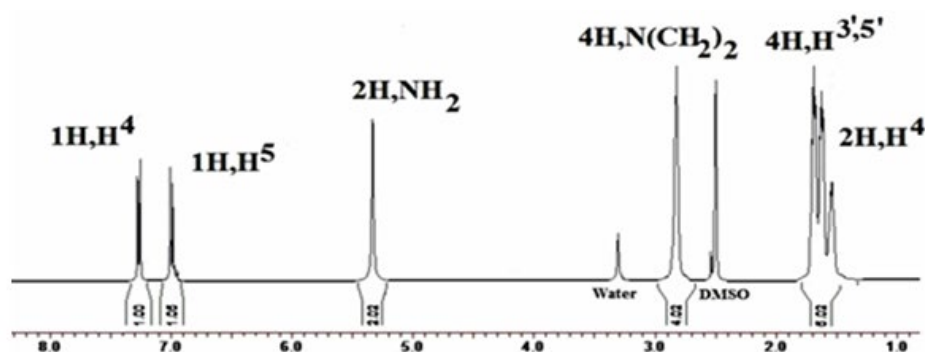
T, °C	HCl concentration, %				
	8	12	18	24	36
40	1	1/0.1	1/0.28	1/0.64	1/2.85
80	1/0.35	1/0.43	1/0.57	1/1.08	1/15.67

\*- According to  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy

The data in the table show that with increasing of the hydrochloric acid concentration and the reaction temperature the amount of the chlorination product **3** increased. Therefore for the synthesis of 6-chloro-5-nitro-2-piperidin-1-ylaniline (**3**) we used the reduction process in a mixture of isopropyl alcohol and 36% hydrochloric acid at 80 °C.



In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the nitroaniline obtained (Fig. 3) as opposed to compound **2a**, only two peaks were observed in the aromatic area: two doublets at 7.00 and 7.27 ppm with  $J = 8.6$  Hz. In the process, we observed a "roof effect", which indicated the *ortho*-location of the hydrogen nuclei giving the signals. Thus, there was a proton missing between the  $\text{NH}_2$  and  $\text{NO}_2$  groups in the molecule, which is possible when it is replaced by a halogen atom.



**Fig. 3.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2-chloro-3-nitro-6-(piperidine-1-yl)aniline (**3**) (Bruker DRX 400, SF=400 MHz, solvent and internal standard  $\text{DMSO-}d_6$ )

As a result of our study we have developed the method of selective mono-reduction of dinitrobenzene containing saturated heterocyclic fragments into nitroamines and the method of preparation of derivatives of anilines having chlorine atom in *ortho*-position to  $\text{NH}_2$ -group.



### Experimental part

We determined the melting points on a PolyTherm A device at a heating rate of 3 °C/min without the correction. We recorded the NMR spectra on a "Bruker DRX-400" instrument for DMSO-*d*<sub>6</sub> solutions at 30 °C. As reference for the chemical shifts we used the signals of the residual solvent protons in <sup>1</sup>H NMR (δ 2.50 ppm) and <sup>13</sup>C NMR (δ 39.5 ppm). We recorded high resolution mass spectra on a "Bruker micrOTOF II" (Bruker Daltonics), electrospray ionisation (ESI), mass scanning range (*m/z* 50) 3000 Da, syringe injection. We used MeCN or MeOH as solvent and the solution flow rate was 3 µl/min. The interface temperature was 180°C, the spraying gas was nitrogen (4.0 l/min).

### Methodology for the synthesis of compounds 2a, b

In a three-necked flask while stirring simultaneously we added a solution (0.004 mole) of **1a** or **1b** preheated to 40 °C in 20 ml isopropyl alcohol and a solution of 2.708 g (0.012 mole) of SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in 20 ml of 8% hydrochloric acid. The reaction mixture was stirred at 40 °C for 0.5 h. The reaction mixture was then cooled down, alkalized to pH = 7-8 and extracted with hot chloroform. Chloroform was distilled off. The resulting dry residue was recrystallized in petroleum ether.

5-Nitro-2-piperidine-1-ylaniline (**2a**). Yield 87%. T<sub>m</sub> = 78-80 °C. Spectrum <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm, *J* /Hz): 1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.70 (m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2.85 (m, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 5.10 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.95 (d, 1H, H<sup>3</sup>, *J* 8.0 Hz), 7.40 (dd, 1H, H<sup>4</sup>, *J* 8.0 Hz, *J* 1.5 Hz), 7.55 (d, 1H, H<sup>6</sup>, *J* 1.5 Hz). HRMS: *m/z* calculated C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 222.1243 [M+H]<sup>+</sup>, found: 222.1231.

5-nitro-2-morpholine-4-ylaniline (**2b**). Yield 93%. T<sub>m</sub> = 153-155 °C. Spectrum <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm, *J* /Hz): 2.95 (m, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3.80 (m, 4H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 5.20 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.00 (d, 1H, H<sup>3</sup>, *J* 9.0 Hz), 7.45 (dd, 1H, H<sup>4</sup>, *J* 8.5 Hz, *J* 2.0 Hz), 7.55 (d, 1H, H<sup>6</sup>, *J* 2.0 Hz). HRMS: *m/z* calculated C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 224.1036 [M+H]<sup>+</sup>, found: 224.1036.

### Methods for the synthesis of 2-chloro-3-nitro-6-(piperidin-1-yl)aniline (3)

To a solution of 1.000 g (0.004 mole) N-(2,4-dinitrophenyl)piperidine in 20 ml isopropyl alcohol at 80 °C a solution of 2.708 g (0.012 mole) SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in 20 ml of 36% hydrochloric acid was added. The reaction mixture was stirred at 40 °C for 0.5 h. The reaction mixture was then cooled down, alkalized to pH = 7-8 and extracted with hot chloroform. Chloroform was distilled off. The resulting dry residue was recrystallized in petroleum ether.

2-chloro-3-nitro-6-(piperidin-1-yl)aniline (**3**) Yield 81%, T<sub>m</sub> = 103–107°C. <sup>1</sup>H NMR spectrum (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm, *J* /Hz): 1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.70 (m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2.82 (m, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 5.36 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.00 (d, 1H, H<sup>5</sup>, *J* 8.6 Hz), 7.27 (d, 1H, H<sup>4</sup>, *J* 8.6 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz): 24.4, 26.4, 52.0, 109.0, 114.0, 118.0, 141.2, 144.3, 145.0. HRMS: *m/z* calculated C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 256.0854 [M+H]<sup>+</sup>, found: 256.0854.

*This work was carried out with the financial support of grant No MK-3459.2022.1.3 from the President of the Russian Federation for state support of young Russian scientists - candidates of science.*



## References

1. **Serafini, M., Cargnin, S., Massarotti, A., Pirali, T. & Genazzani, A.A.** (2020) Essential Medicinal Chemistry of Essential Medicines, *J. Med. Chem.*, 63 (18), pp. 10170-10187. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.0c00415 [online]. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jmedchem.0c00415>
2. **Smith, B.R., Eastman, C.M. & Njardarson, J.T.** (2014) Beyond C, H, O, and N! Analysis of the Elemental Composition of U.S. FDA Approved Drug Architectures, *J. Med. Chem.*, 57(23), pp. 9764-9773. DOI: 10.1021/jm501105n [online]. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jm501105n>
3. **Fang, W.-Y., Ravindar, L., Rakesh, K.P., Manukumar, H.M., Shantharam, C.S., Alharbi, N.S. & Qin, H.-L.** (2019) Synthetic approaches and pharmaceutical applications of chloro-containing molecules for drug discovery: A critical review, *Eur. J. Med. Chem.* 173, pp. 117-153. DOI: 10.1016/j.ejmech.2019.03.063 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0223523419302971?via%3Dihub>
4. **Filimonov, S.I., Makarova, E.S., Chirkova, J.V. & Kabanova, M.V.** (2022) Diastereomeric composition of the reaction of the formation of hexahydro-5h-chromeno[4,3-d]pyrimidin-5-ones, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(1), pp. 131-138. DOI: 10.52957/27821900\_2022\_01\_131 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>
5. **Liu, F., Wu, N. & Cheng, X.** (2021) Chlorination Reaction of Aromatic Compounds and Unsaturated Carbon-Carbon Bonds with Chlorine on Demand, *Org. Lett.*, 88(8), pp. 3015-3020. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c00704 [online]. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.orglett.1c00704>
6. **Begunov, R.S., Nozdracheva, O.I., Kosareva, T.N. & Orlov, V.Yu.** (2006) Minor products at reduction 1-substituted 2,4-dinitrobenzenes, *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. [ChemChemTech]. 49(10), pp. 33-34 [online]. Available at: [www.elibrary.ru/item.asp?id=9301463](http://www.elibrary.ru/item.asp?id=9301463) (in Russian)
7. **Kosareva, T.N., Begunov, R.S., Valyaeva, A.N. & Jakovleva, Yu.S.** (2010) Basic and collateral processes at the reducing of 2,4-dinitroanizole by tin (II) chloride, *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*, 4, pp. 11-15 [online]. Available at: [www.elibrary.ru/item.asp?id=15608400](http://www.elibrary.ru/item.asp?id=15608400) (in Russian).
8. **Li Q.-S., Lv, P.-C., Li, H.-Q., Lu, X., Li, Z.-L., Ruan, B.-F. & Zhu, H.-L.** (2012) Synthesis and biological evaluation of novel N, N'-disubstituted urea and thiourea derivatives as potential anti-melanoma agents, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 27(5), pp. 708-714. DOI: 10.3109/14756366.2011.608665 [online]. Available at: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.3109/14756366.2011.608665>
9. **Zhao, W., Yang, Y., Zhang, Y.-X., Zhou, C., Li, H.-M., Tang, Y.-L., Liang, X.-H., Chen, T. & Tang, Y.-J.** (2015) Fluoride-containing podophyllum derivatives exhibit antitumor activities through enhancing mitochondrial apoptosis pathway by increasing the expression of caspase-9 in HeLa cell, *Scientific Reports*, 5(17175), pp. 1-15. DOI: 10.1038/srep17175 [online]. Available at: <https://www.nature.com/articles/srep17175>
10. **Windsor, M.A., Valk, P.L., Xu, S., Banerjee, S. & Marnett, L.J.** (2013) Exploring the molecular determinants of substrate-selective inhibition of cyclooxygenase-2 by lumiracoxib, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 23(21), pp. 5860-5864. DOI: 10.1016/j.bmcl.2013.08.097 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960894X13010469>
11. **Gómez-Santacana, X., de Munnik, S.M., Mocking, T.A.M., Hauwert, N.J., Sun, S., Vijayachandran, P., de Esch, I.J.P., Vischer, H.F., Wijtmans, M. & Leurs, R.** (2019) A toolbox of molecular photoswitches to modulate the CXCR3 chemokine receptor with light, *Beilstein J. Org. Chem.*, 15, pp. 2509-2523. DOI: 10.3762/bjoc.15.244 [online]. Available at: <https://www.beilstein-journals.org/bjoc/articles/15/244>
12. **De La Rosa, M., Kim, H.W., Gunic, E., Jenket, C., Boyle, U., Koh, Y.-h., Korboukh, I., Allan, M., Zhang, W., Chen, H., Xu, W., Nilar, S., Yao, N., Hamatake, R., Lang, S.A., Hong, Z., Zhang, Z. & Girardet, J.-L.** (2006) Tri-substituted triazoles as potent non-nucleoside inhibitors of the HIV-1 reverse transcriptase, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 16(17), pp. 4444-4449. DOI: 10.1016/j.bmcl.2006.06.048 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960894X06007128?via%3Dihub>

Received 10.06.2022

Approved after reviewing 17.06.2022

Accepted 17.06.2022



Scientific article

UDC 628.4.045

DOI: 10.52957/27821900\_2022\_02\_98

## STUDY OF THE POSSIBILITY OF METALS EXTRACTING FROM PICKLE LIQUORS

O. P. Filippova, E. S. Sergeev

Olga P. Filippova, Doctor of Technical Sciences, Professor; Egor S. Sergeev, Postgraduate student  
Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, filippovaop@ystu.ru, egorsergeev45@mail.ru

---

**Keywords:**

jewellery waste, refining, heavy metals, magnesium turnings, pickle liquors

**Abstract.** Nowadays, there is an increase in the amount of waste containing heavy metals, which has a negative impact on the environment and humans. This article deals with the process of extracting copper and other valuable components from jewellery waste using magnesium turnings - a waste product of the machine-building industry. This method makes it possible to utilise three different waste products at once, which is economically and ecologically attractive.

---

**For citation:**

Filippova, O.P. & Sergeev, E.S. (2022) Study of the possibility of metals extracting from pickle liquors, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(2), pp. 98-103 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

### Introduction

Jewellery is one of the oldest forms of art. Today, jewellery production is growing rapidly, but, like any production, it is also harmful to the environment. Mainly, this is due to the mandatory preparation of the product surface for the decorative coating, as the oily and oxidic layers of the product prevent diffusion, so reducing the quality of the coating on the surface of the product.

One of the most common surface preparation methods is the chemical one, which includes surface degreasing (removal of the oily layer), pickling (removal of the oxide layer) and surface washing (removal of the pickle and pickling products).

In addition to preparation, the pickling process is also used to produce decorative elements. This is possible as the pickling process is simple, chemical reagents can penetrate into inaccessible areas, and there is no dust, noise, etc. [1].

The main environmental pollution problem of the jewellery industry is the emergence of pickling liquors (PL), mainly acid solutions (most commonly sulphuric acid) [2, 3] as the declining of quality of the pickling. The high aggressiveness of the pickling liquors results in loss of metal (both the product itself and the applied one), as well as the presence of harmful acid vapours during their manufacturing and storage.





Today, PL are combined with other wastewater and neutralised by calcium oxide in the wastewater treatment plants. This produces lime mud (up to 5,000 t/year) and waste water (up to 12,000 m<sup>3</sup>/year). This wastewater is diluted hundreds of times before being discharged into the collector because of its high calcium chloride content (up to 100 g/dm<sup>3</sup>). In turn, lime mud is not demanded and companies have to pay fines for storing it [4].

PL contain sulphuric acid, hydrochloric acid and nitric acid as well as metal ions such as ferrous iron, aluminium, copper, nickel, trivalent chromium and zinc, etc. Precious metals may also occur in pickling liquors. Therefore precious metal refining is needed. Refining (Fig. 1) is the process of purifying extracted precious metals from impurities and associated components, improving precious metals to meeting of state quality standards and specifications both the Russian and international standards [5].



Fig. 1. Refining of precious metals from pickling liquors



Fig. 2. The Kostroma jewellery plant pickling liquor

The aim of our work is to investigate the composition and properties of the pickling liquors and the possibility of copper extraction by using magnesium turnings (waste of the Rybinsk aircraft plant "ODK-Saturn", Rybinsk, the Yaroslavl region, Russia).

The object of the study are pickling liquors of the Kostroma jewellery plant (Kostroma, Russia) on Fig. 2 and the waste of the Rybinsk aircraft plant "ODK-Saturn" (Rybinsk, the Yaroslavl region, Russia).

### Main body

The problem with PL, as with any waste, is the volatility of their composition. Therefore, its constant laboratory monitoring is necessary. The chemical composition of the PL by the Kostroma jewellery factory, obtained in a laboratory study, is shown in Table 1.

Table 1. Composition of the Kostroma jewellery factory PL

Name	Fe	Cu	Ni	Zn	Al
Value	5.56	85.0	4.892	1.529	0.13
Size	g/dm <sup>3</sup>	g/dm <sup>3</sup>	g/dm <sup>3</sup>	g/dm <sup>3</sup>	g/dm <sup>3</sup>

Note: The pH of this solution is 1.98.

By Table 1, the PL under study contains significant quantity of copper. Copper salts are very toxic to humans and cause functional disorders of the nervous system, kidney and liver



disorders, skin and mucous membrane irritation, etc. Copper is also an enzyme poison [6]. This requires its extraction from the PL.

The separation of copper is recommended to be conducted in several stages, the first one is the addition of barium chloride solution to the initial PL:



The heavier  $\text{BaSO}_4$  precipitate removes the mechanical impurities from the solution. About 30 g of barium sulphate precipitate is obtained from 100 cm<sup>3</sup> of the PL solution.

The precipitate is filtered off and magnesium turnings, which are the ODK-Saturn plant waste product, are added to the resulting solution. The composition of the magnesium alloy is 89-92% magnesium, 7-9% aluminum, 0.1-0.5% manganese and 0.2-0.8% zinc. Up to 30% magnesium hydroxide is formed during the storage of the turnings. An experiment was conducted with turnings of different sizes (Fig. 3).



Fig. 3. Magnesium turnings: *a* – wool; *b* – heavy

When magnesium turnings are added to the PL, a violent reaction takes place, followed by precipitation (3) and release of gas (4). The colour of the solution changes significantly, from emerald green to blue one. The following reactions proceed:



where Me –  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ; AH –  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Cl<sup>-</sup>.

The precipitating metals are on the right of magnesium in the electrochemical series of the metals. A substitution reaction takes place and the resulting precipitate is grey-green [7].

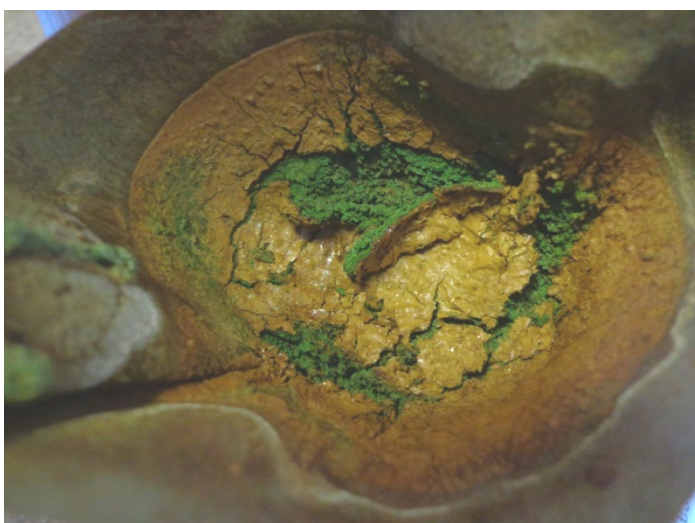
Hydrogen release (Fig. 4) occurs throughout the surface of the magnesium turnings, which are gradually decomposed entering the solution:



where AH –  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Cl<sup>-</sup>.

Experiments show, the reaction proceeds more readily if the turnings have been already dissolved in the solution than if they are added to the solution in series.





**Fig. 4.** Hydrogen release process across the entire surface of the magnesium turning **Fig. 5.** Precipitate after reaction with turning

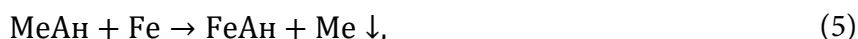
The experiment was conducted with wool and heavy turning. Experiments show, the reaction temperature reaches 110 °C with wool turning and 95 °C with heavy one. The reaction with wool turning proceeds faster and more violent than with heavy one, which is due to the larger surface area of the interaction between the magnesium and the solution. The amount of magnesium turning dissolved in the solution is 1 g of turning per 10 cm<sup>3</sup> of solution.

The mass of copper and other metal precipitate obtained is 40 g per 100 cm<sup>3</sup> of solution. Up to 400 g of precipitation can be obtained per 1 dm<sup>3</sup> of solution. During the exothermic reaction, the initial solution evaporates and a viscous, heavy precipitate forms (Fig. 5).

After filtration of the precipitate, the solution is blue and its pH = 7.8. In order to light it, a 0.1 H solution of NaOH alkali was added to the blue solution in ratio 1:1. The precipitate was filtered off and the pH is 8.6.

There was a hypothesis of using the steel rod during the process of separating copper from PL. A steel rod with the mass of 7.0202 g put into 30 cm<sup>3</sup> of PL and a chemical reaction took place on its surface (reaction time of about 3 days). When the reaction over, the rod partly dissolved and its mass became 4.5757 g. The mass of the precipitate obtained was 2.5859 g, which is almost equal to the mass of the dissolved part of the rod.

The idea of this method is that as the steel rod is put into the PL, reactions (5), (6) such as those described above (3), (4) take place. However, the iron in the steel, which reacts with the solution, is to the right of magnesium in the electrochemical series of metals. In this case, the reactions are



where Me – Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>; AH – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>.

All the metals in the electrochemical series of metals to the right of iron precipitate in the solution: nickel, lead, copper, etc.

The release of hydrogen is also observed:



where AH – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>.



During these reactions the colour of the solution is stable, a brown precipitate is deposited (Fig. 6). When calculating the mass ratio of the precipitate to the volume of the solution the following data were obtained: in 1 dm<sup>3</sup> of PL 86.197 g of precipitate is formed. The weight of the precipitate per 1 dm<sup>3</sup> of solution is 86 g. The precipitate contains Ni, Sn, Pb, Cu, Ag, Au.



Fig. 6. Precipitate after reaction with steel rod

In order to validate the results obtained on the composition of the PL, spectral emission analysis on copper and steel plates was performed using the SPECTROMAXx apparatus .

The operating principle of this device is evaporating of the sample material as a result of a spark tracking. The atoms and ions released are excited and emit light. This light is routed into optical systems and measured by using an electronic light-sensitive detector (CCD) converting the light into an electrical discharge. The calibration data is stored in the device's memory in advance. The measured values are compared with that and converted to concentrations.

The obtained data on the composition of the PL are presented in Table 2.

Table 2. Metal content of PL on copper and steel plates

Metal	On the copper plate, %	On the steel plate, %
Cu	-	>20.02
Zn	0.8212	>0.036
Pb	0.4825	>0.132
Sn	0.4616	>0.288
Fe	1.4332	-
Ni	2.6275	2.97
Au	0.0619	-
Cr	0.0208	0.018
Ag	0.0473	-
Co	0.1755	0.1067
Al	0.0702	0.059

## Conclusions

By the experiments, PL contains many precious metals (copper, nickel, zinc, etc.); their extraction can solve some economic problems, as well as the problem of heavy metal pollution of the environment.



The method of copper precipitation with magnesium turning (a waste product of the ODK-Saturn metallurgical plant) can be applied practically. However, along with copper, other metals also precipitate; many of them are valued commercially, e.g. zinc, tin, nickel etc. This method makes it possible to utilise three different waste products at once, which is economically and ecologically attractive.

### References

1. **Lugovoi, V.P.** (2012) *Technology of jewellery production*. Minsk: Novoye znanie; M.: INFRA-M (in Russian).
2. **Datsenko, V.V. & Khabotova, E.B.** (2013) Ecological approach to solving the problem of electroplating waste disposal. *Ecologiya i promishlennost Rossii*, (2), pp. 10-13. DOI: 10.18412/1816-0395-2013-2-10-13 (in Russian).
3. **Fedosova, A.A. & Akhlyustin, A.S.** (2018) Effective technology for joint recycling of waste brass and spent pickling solutions. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti*, 26(1), pp. 16-18. DOI: 10.47188/0869-5326\_2018\_26\_1\_16 (in Russian).
4. **Kalyukova, E.N., Savinykh, V.V. & Vorontsov, A.O.** (2013) Utilization of hydrochloric acid spent pickling solutions containing heavy metal ions. *Vestnik SGASU. Gradostroitel'stvo i arhitektura*, 4(13), pp. 42-44. DOI: 10.17673/Vestnik.2013.S4.12 (in Russian).
5. *Jewellery production* [online]. Available at: [www.znaytovar.ru/new489.html](http://www.znaytovar.ru/new489.html) (accessed on 01.05.2022).
6. **Borisov, A.N.** Commentary to the Federal Law "On Precious Metals and Precious Stones" of March 26, 1998 No. 41-FZ (article-by-article). [online]. Available at: <https://uvelir.info/media/xvn/files/2014/01/29/96866361652e84ead1f559.pdf?ysclid=14fik0mt7c868790563> (accessed on 01.05.2022).
7. **Evdokimova, N.A. & Makarov, V.M.** (2005) Utilisation of copper-containing spent pickling solutions. *Ecologiya i promishlennost Rossii*, (1), pp. 28-29. DOI: 10.18412/1816-0395-2005-1-28-29 (in Russian).
8. **Vinnikova, O.S., Lukashov, S.V. & Pashayan, A.A.** *Method of utilization of spent pickling solutions containing iron(II) sulphates and chlorides*. 2428522 RF (in Russian).
9. **Poluboyarinov, P.A.** (2018) Use of metallic magnesium for neutralisation of copper-containing pickling solutions. *Tekhnosfermaya bezopasnost'. Sovremennye realii. Sbornik materialov regional'noj nauchno-prakticheskoy konferencii. Makhachkala, November 21, 2018*. Makhachkala: Dagestan State Technical University, pp. 23-25 (in Russian).
10. **Andreev, S.Y., Garkina, I.A., Poluboyarinov, P.A. & Knyazev, V.A.** (2015) New technology for neutralization of highly concentrated copper-containing spent pickling solutions. *Regional'naya arhitektura i stroitel'stvo*, 4(25), pp. 102-108 (in Russian).
11. **Khranilov, Y.P., Lobanova, L.L., Eremeeva, T.V. & Bobrov, M.N.** (2019) Utilization of nickel, chromium and copper from some wastes of electroplating production. *Utilizaciya othodov proizvodstva i potrebleniya: innovacionnye podhody i tekhnologii. Materialy Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem. Kirov, 4 December 2019*. Kirov: Vyatka State University, pp. 35-39 (in Russian).
12. **Filippov, A.A., Pachurin, G.V., Rebrushkin, M.N. & Konyukhova, N.S.** (2020) Reduction of complex influence of dangerous and harmful factors in conditions of steel wire production. *XXI vek. Tekhnosfermaya bezopasnost'*, 5(2), pp. 222-232. DOI: 10.21285/2500-1582-2020-2-222-232 (in Russian).
13. **Kladnig, W.** (1991) Industrielle Oxidrohstoffe - Herstellung nach dem Andritz-Ruthner-Sprührostverfahren. *Sprechsaal*, 124(11/12).
14. **Makarov, V.M. & Frolova, E.A.** (2014) *Industrial Ecology. Hazardous Waste Management*. Yaroslavl: Izd-vo YaGTU (in Russian).
15. **Lurie, Yu.Y. & Rybnikova, A.I.** (1974) *Chemical analysis of industrial wastewater*. M.: Khimiya (in Russian).
16. **Lurie, Yu.Y.** (1984) *Analytical Chemistry of Industrial Wastewater*. M.: Khimiya (in Russian).

Received 27.04.2022

Approved after reviewing 06.06.2022

Accepted 06.06.2022



Scientific article

UDC 665.228:669.337

DOI: 10.52957/27821900\_2022\_02\_104

## COMPLEX PROCESSING OF METALLISED FABRICS BY ELECTROLYSIS

A. V. Pavlov, E. S. Soboleva

Alexander V. Pavlov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; Elena S. Soboleva, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, pavlovav@ystu.ru; sobolevae@ystu.ru

---

**Keywords:**

metallised fabric, electrochemical technology, copper and silver cathodic coating, nitrated polyamide degradation products, oligomers, rubber compounds, electrochemical kinetics

**Abstract:** The paper provides the need and economic efficiency of recycling metallised fabrics lost their functional properties. We selected the recycling options to ensure the total recovery of the fabrics containing metallic and polyamide yarns. We proposed the electrochemical technology involving cathodic separation of recyclable metals in the form of coatings firmly adhered to the surface of the cathode as the main method of metal threads recycling. By the experiments, there is a degradation of polyamide yarns and subsequently nitration in nitric acid as a result of preliminary operations before the electrolysis. Also we proposed a method for the utilisation of the resulting nitrated polyamide degradation products, providing them as oligomers for general purpose rubber compounds. The results agree with the possibility of obtaining a brilliant silver cathode precipitate strongly adherent to the surface of the cathode made of the nitroxide electrolyte. Obtained kinetic rules of electrochemical process of cathodic deposition of recycled metals indicate the presence of significant polarization at the initial moment of time during the discharge process of silver and copper cations.

---

**For citation:**

Pavlov, A.V. & Soboleva, E.S. (2022) Complex processing of metallised fabrics by electrolysis, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(2), pp. 104-114 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

### Introduction

Metallised fabrics include fabrics made of metallised threads, or the metallisation of the fabric is achieved by ion-plasma atomisation [1]. Metallised fabrics obtained by ion-plasma atomisation are not of practical interest for electrochemical combined processing due to their low electrical conductivity. Fabrics produced using metallic and metal threads can be recycled using electrochemical technologies [2]. This class of fabrics includes brocade fabrics and fabrics with a metallic laminette yarn.

Brocade is a heavy fabric with patterns made with laminette yarns of gold, silver or their alloys [3]. Brocade is used for sewing church vestments, shoulder knots for military dress uniforms and for making electrically conductive equipment for sports fencing. Church vestments and shoulder knots have long operating life, while fencing equipment fails after in general a year



of use because the specific electrical resistance of the material fencing gear made of becomes more than 5 Ohm-m [4]. Mainly, it is due to oxidation of the metallic brocade threads through the athletes' activity, competitions (temperature fluctuations) and mechanical damage (frequent contact with the opponent's weapon) [5].

Today, the substandard fencing gear is piling up in sport institutions or acts like household garbage, as it is not accepted for recycling.

### Main body

According to the Russian Fencing Federation [6], about 18 thousand square metres of electrically conductive metallised fabric is produced annually in the form of electrically conductive sports fencing gear.

Fig. 1 shows a diagram of the annual formation (in %) of oxidised electrically conductive metallised sportswear from Federal Districts of Russia.

Analysis of the data presented in the diagram allows to conclude that practically one third of oxidised electrically conductive metallised sports fabrics is from the Central Federal District (6,000 m<sup>2</sup>), which emphasises the relevance of the issue related to complex extraction of non-ferrous metals from metallised fabrics by electrochemical method.

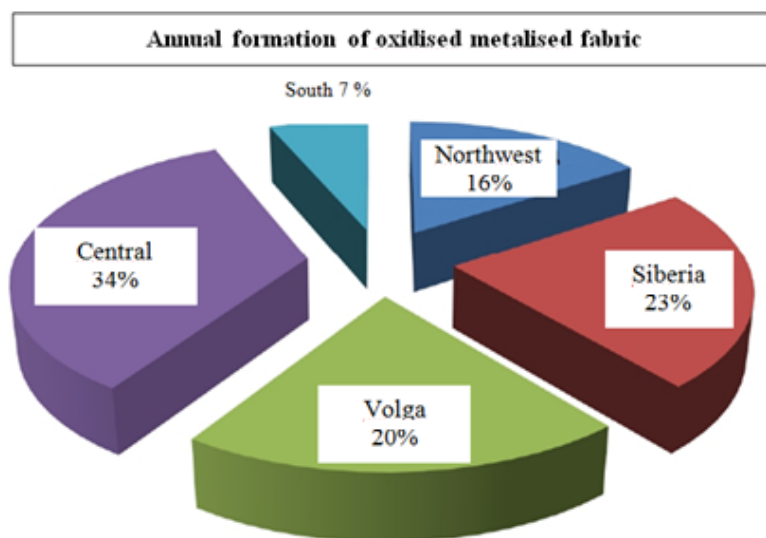


Fig. 1. Diagram of the annual formation (in %) of oxidised electrically conductive metallised sportswear from Federal Districts of Russia

The base of the electrically conductive fencing fabric is a polyamide yarn with 0.1 mm copper laminette yarn coated with a silver coating up to 5 μm (Fig. 2).

The weight of 1 m<sup>2</sup> of metallised fabric is 180-190 g. The cross-section of fabric is 84.76% and the cross-link density is 15.24%. According to [7], the electrical conductivity of the fabric is provided by a metallic laminette yarn with a synthetic core.

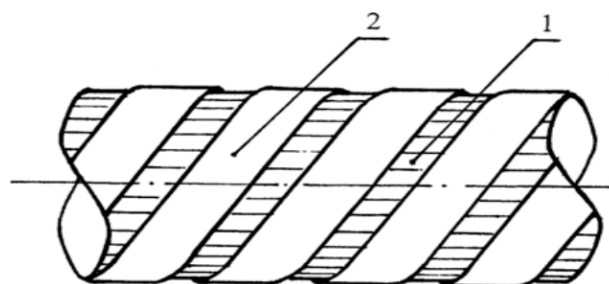


Fig. 2. Structure of the metallic laminette yarn: 1 - polyamide textile yarn; 2 - metallic yarn

The synthetic core consists of 45.4 tex polyamide





yarn. The metallic laminette yarn is made of copper and entirely coated with silver, which pre-determines the further technology of extracting these metals from the metallized fabric.

Table 1 shows the financial and economic balance of a metallic laminette yarn with a polyamide synthetic core.

**Table 1.** The financial and economic balance of a metallic laminette yarn with a polyamide synthetic core

№	Composition of metallic brocade thread	% wt.	1 g metal price on 1 May 2022
1	Metallic laminette yarn	100	-
2	Copper laminette yarn	75.3	0,585 RUB
3	Silver coating	4.7	52,89 RUB
4	Polyamide yarn	20	-

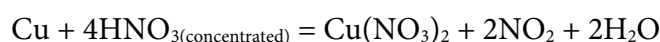
By Table 1, the cost-effectiveness of silver recovery is more than 5 times higher compared to copper one, so the technology was chosen to recover both silver and copper.

It is known [8] that silver coating does not oxidize when heated up to 960 °C. Silver does not react with oxygen, water, alkaline solutions, hydrochloric and diluted sulphuric acids, but dissolves in concentrated nitric acid.



Copper reacts readily with nitric acid of any concentration:

- with concentrated nitric acid:



- with diluted nitric acid:



Therefore, burning out the organic substrate (polyamide yarn) will not produce silver and copper oxides.

Copper oxides in contact with sulphuric acid transfer  $\text{Cu}^{2+}$  ions into solution, in order [9] to obtain pure copper by electrolysis.

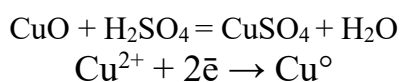


Fig. 3 shows the following technological scheme for the electrochemical extraction of metals from metallised fabrics.

Metallised fabric that does not meet the electrical resistivity requirements of the application is placed in concentrated nitric acid for 5-10 seconds. During this period, the silver coating dissolves and the polyamide yarn is degraded. The destructed polyamide yarn is collected and removed from the nitric acid and then washed with water distilled from the acid and silver ions  $\text{Ag}^+$ . Wash water and degradation products are collected for further processing.



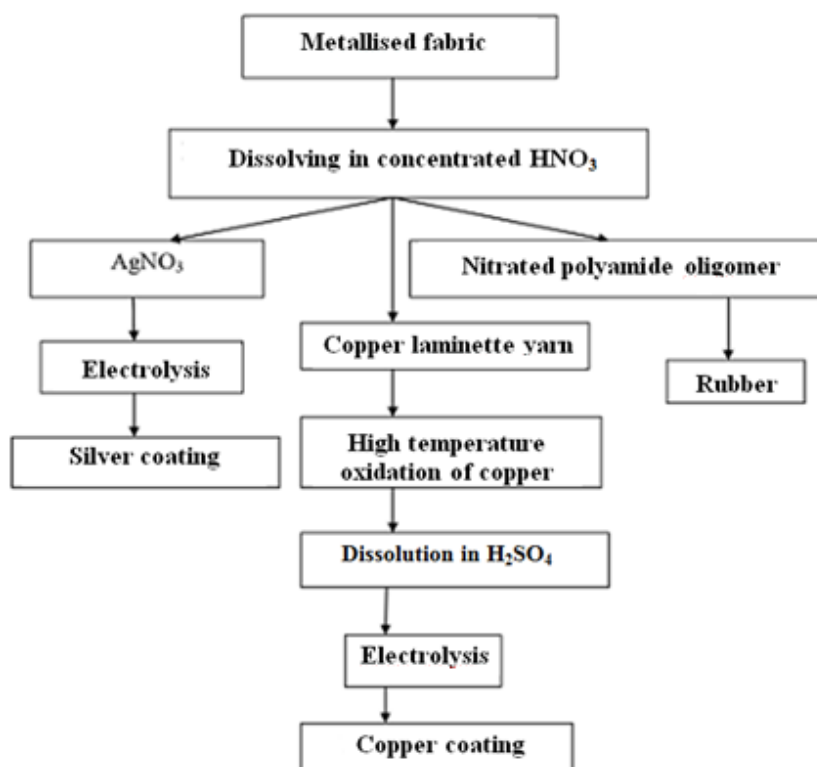
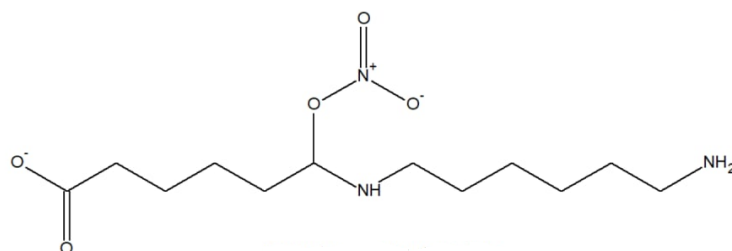


Fig. 3. Technological scheme for the electrochemical extraction of metals from metallised fabrics

The polyamide yarn degradation products are nitrated aliphatic oligomers —6-[(6-amino)hexyl] amino]-6-(nitroxy)hexanoates, which is consistent with the infrared spectroscopy data of the original and degraded polyamide yarn shown in Fig. 4. IR spectra of polyamide and nitrated polyamide degradation products were obtained on a Perkin Elmer RX-1 FT-IR spectrophotometer



6-[(6-amino)hexyl] amino]-6-(nitroxy)hexanoate

In the infrared spectra of polyamide and nitrated polyamide degradation products (Fig. 4) an absorption band of 3295 and 3327  $\text{cm}^{-1}$  characteristic of NH group and an absorption band of 2930 and 2937  $\text{cm}^{-1}$  characteristic of  $\text{CH}_2$  were found. The presence of absorption bands 1708–1733  $\text{cm}^{-1}$  in both spectra indicates the presence of the C=O group. The difference in the IR spectra is that the nitrated polyamide degradation products have absorption bands 1616  $\text{cm}^{-1}$  characteristic of asymmetric  $\text{NO}_2$  vibrations and absorption bands 1277  $\text{cm}^{-1}$  characteristic of symmetric  $\text{NO}_2$  vibrations.



Fig. 4. IR spectra of the polyamide (lower graph) and the degraded polyamide yarns (upper graph)

The spectra (Fig. 5) obtained by proton nuclear magnetic resonance (NMR H1) confirm the nitration, the signal at 4.5 ppm (chemical shift) is identical to the hydrogen next to the nitro group.

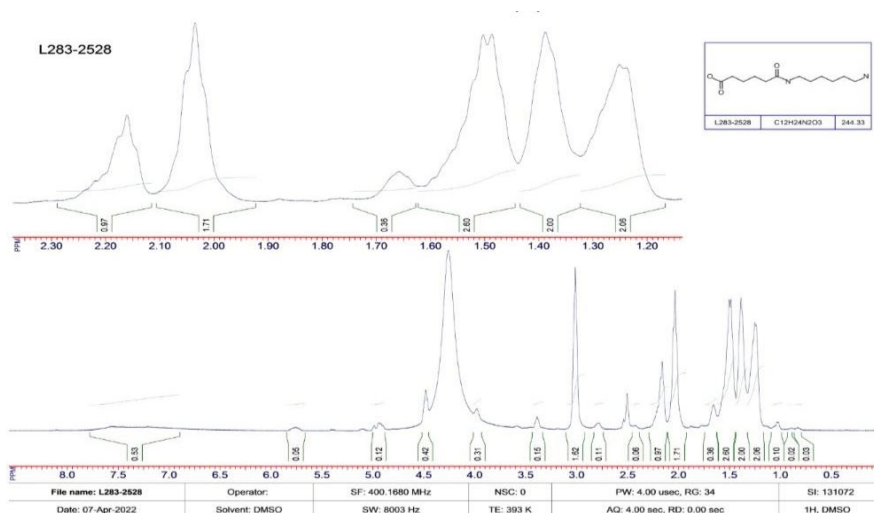


Fig. 5. NMR spectroscopy of a degraded polyamide yarn

Similar degradation products of polyamide yarn (nylon 6) are known to be used in biomedical chemistry as an enzyme degrading the by-product of nylon-6 of carboxyesterase with a beta-lactamase fold [10-12]. L.A. Tikhomirov studied the interaction of degradation products of nylon-6 resulting from heat treatment with butadiene-nitrile rubber [13]. In this work, the obtained nitrated aliphatic oligomers from polyamide yarn degradation products were used in the formulations of general purpose rubber compounds according to the methods presented in [14]. Rubber mixtures based on natural rubber: original and with the addition of nitrated aliphatic oligomers from the degradation products of polyamide yarn were made on heating rollers PD 320 160/160 with roller friction 1:1,08 for 15 minutes.

Table 2 shows the comparative properties of a rubber compound based on natural rubber: original and with the addition of nitrated aliphatic oligomers from polyamide yarn degradation products.



**Table 2.** The comparative properties of a rubber compound based on natural rubber: original and with the addition of nitrated aliphatic oligomers from polyamide yarn degradation products.

Formula and indicator names	Per 100 wt. parts of rubber	
	Natural rubber	100.0
Nitrated aliphatic oligomers from polyamide yarn degradation products	-	5.00
Sulphur	2.00	2.00
Mercaptobenzthiazole	0.65	0.65
Tetramethylthiuramdisulphide	0.30	0.30
Zinc oxide	15.00	15.00
Stearic acid	2.00	2.00
Rubber properties (151 °C·15 min)		
$f_r$ , MPa	19.75	19.02
$\varepsilon_r$ , %	820	850
$\theta$ , %	9.6	11.7

Symbols:

$f_r$  - conditional tensile strength;

$\varepsilon_r$  - breaking elongation

$\theta$  - conditional persistent elongation

Comparative properties of rubber, presented in Table 2, show that with the introduction of nitrated aliphatic oligomers from degradation products of polyamide yarn into the formulation of rubber compounds based on natural rubber, the elastic strength properties of the studied rubber samples under tension are almost the same, which is very important for the consumer properties of general purpose rubber compounds.

In order to avoid formation of a large amount of dark crystalline precipitate on the anode [15, 16] due to anodic oxidation of oxygen the saturation of the electrolyte with silver was conducted by chemical dissolution of the silver coating in concentrated nitric acid. Concentrated sulphuric acid was also added to the electrolyte to prevent the formation of nitrogen oxides.

The proposed technology avoids the opportunity of mixing of cathodic and anodic precipitation inherent to the refining process, as a cathodic silver-bearing precipitate is formed, which is tightly bound to the surface of the cathode.

In order to select optimum conditions for silver cathode precipitation the polarisation curve of silver cathode precipitation from nitric acid test electrolyte was obtained (Fig. 6) using platinum electrodes in galvanostatic mode.

By data obtained, the initial moment of time (at  $i \rightarrow 0$ ) there is a significant polarisation of the electrode  $\Delta\varphi = 230$  mV, caused by the presence of polyamide yarn degradation products and dissolution of the released silver cathode. The course of the polarisation curve takes the form of the Taffel dependence ( $\eta = a + b \lg i$ ) only with co-deposition of Ag и Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, cathodically, i.e. with increasing current density ( $i$ ). The analysis of the polarisation curve allows the selection of the following conditions for the silver-bearing cathode precipitation:

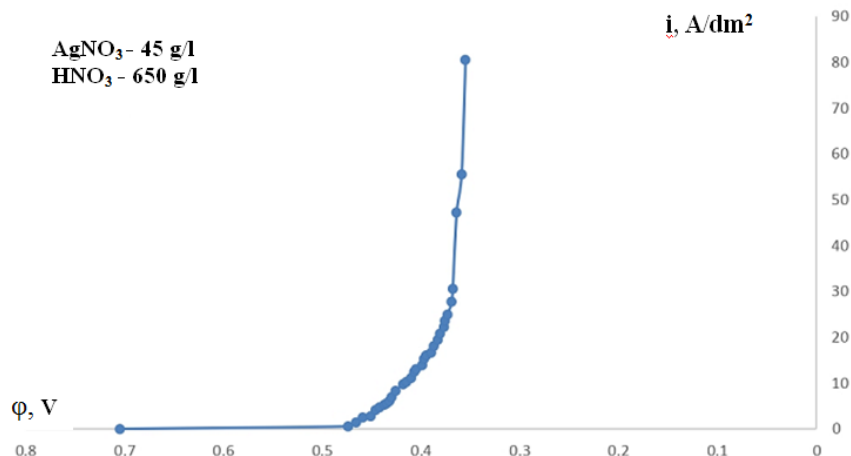


Fig. 6. Polarisation curve of the cathodic precipitation of a silver-bearing precipitate from a nitroxide test electrolyte

Electrodes: platinum.

Temperature:  $T = (40 \pm 3)^\circ\text{C}$ .

Current density:  $i = 35\text{--}90 \text{ A/dm}^2$ .

Stirring: none.

The structure of the silver-containing cathode precipitate was investigated by X-ray diffractometry on an ARL X'TRA X-ray diffractometer (see Fig. 6):

1. Platinum (Pt) with cubic structure (peaks 1) and unit cell parameters  $a = b = c = 3.9237 \text{ \AA}$ , at angles:  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;

2. Silver (Ag) with cubic structure (peaks 2) and unit cell parameters  $a = b = c = 4.0855 \text{ \AA}$ , at angles:  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;

3. Silver sulphate (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) with orthorhombic structure (peaks 3) and unit cell parameters:  $a = 10.269 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.706 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.8181 \text{ \AA}$  at angles:  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

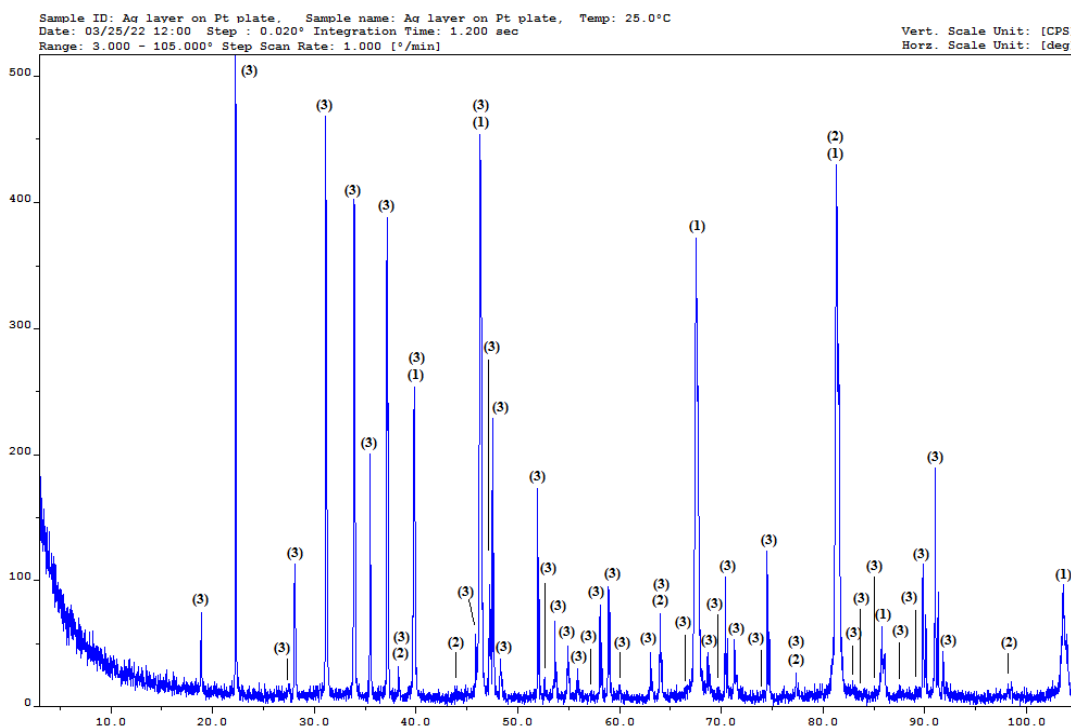


Fig. 7. Diffractograms of silver coating on platinum



In this coating (Fig. 7) no degradation products of the polyamide yarn were detected, but these products were present in the electrolyte. When challenging the electrolyte with the additional introduction of saturated KCl under conditions of cathodic coating deposition parameters

According to Table 3, the main product of the sedimentation was 6-[(6-aminohexyl) amino]-6-(nitroso)hexanoate potassium and insoluble sulphates, with the exception of silver sulphate.

In order to optimize conditions of cathode copper precipitation polarization curves were obtained in galvanostatic mode of cathode copper extraction from sulphuric acid experimental and standard electrolyte (Fig. 8) using copper plates as anode, steel electrodes served as cathodes.

The composition of the experimental electrolyte was prepared from copper oxides, which were obtained by calcining at 650 °C for 120 minutes of copper laminette yarns and dissolved in concentrated sulphuric acid.

The concentration of Cu<sup>2+</sup> ions in the experimental electrolyte determined by iodometric method [17] was 68.43 g/l, the sulphuric acid for dissolving copper oxides had a density of 1.82 g/cm<sup>3</sup>.

Composition of standard electrolyte: Cu<sup>2+</sup> - 70 g/l; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 70 g/l.

**Table 3.** Elemental energy dispersive analysis of the anode product

Element	1_1		1_2		2_1		2_2	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
C K	13.3 ± 0.68	24.5	16.7 ± 0.67	28.46	13.4 ± 0.79	24.7	16 ± 0.61	26.8
O K	29.3 ± 0.92	40.4	35.1 ± 1.03	44.94	27.7 ± 0.94	38.49	38.7 ± 1.02	48.6
NaK	0.52 ± 0.12	0.5	0.48 ± 0.14	0.43	0.49 ± 0.14	0.47	1.4 ± 0.16	1.23
AlK	0.95 ± 0.14	0.78	0.95 ± 0.15	0.72	0.26 ± 0.13	0.21	0.42 ± 0.12	0.31
S K	18.3 ± 0.49	12.6	7.67 ± 0.35	4.9	24.8 ± 0.60	17.19	6.48 ± 0.31	4.06
ClK	0.32 ± 0.16	0.2	0.77 ± 0.19	0.45	0.24 ± 0.17	0.15	0.6 ± 0.17	0.34
K K	37.3 ± 0.92	21.1	38.4 ± 0.96	20.1	33.1 ± 0.91	18.79	36.4 ± 0.91	18.7
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

Element	Inte. Error	Inte. Error	Inte. Error	Inte. Error
C K	2.56	2	3	1.91
O K	1.58	1.47	1.7	1.32
NaK	11.8	14.4	14	5.55
AlK	7.25	8.06	25	14.1
S K	1.34	2.28	1.2	2.41
ClK	24.6	12.4	36	13.8
K K	1.23	1.25	1.4	1.25

The polarisation curve of cathodic copper release from standard sulphuric acid electrolyte (see Fig. 8) fully coincides with the graphical interpretation of the general equation of polarisation curve for one-step discharge-ionization reaction (Tafel's formula).

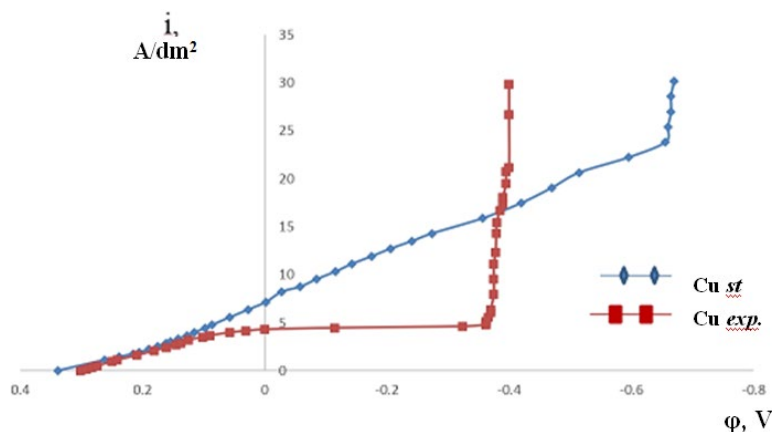


Fig. 8. Polarisation curves of cathodic separation of copper from sulphuric acid test and standard electrolytes

When concentrated sulphuric acid is used as the electrolyte at low values of current density ( $i$ ) a polarisation of the cathodic process  $\Delta\phi = 480$  mV is observed, caused by the low electrolyte conductivity and dissolution of the released cathode copper. Leveling of polarisation-related processes occurs at current densities above  $5 \text{ A/dm}^2$ .

Kinetic relations revealed by the study of polarization curve of copper recovery from the experimental electrolyte allow to choose the following conditions of cathode precipitate recovery:  $i = 25\text{--}90 \text{ A/dm}^2$  and  $T = (20 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ .

Analysis of the structure of the cathode copper precipitate performed by X-ray diffraction (Fig. 9) showed the presence of:

1. Copper (Cu) - cubic structure (peaks 1) and unit cell parameters:  $a = b = c = 3.62465 \text{ \AA}$  at angles  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;
2. Ferrite ( $\alpha\text{-Fe}$ ) - volumetrically centred cubic structure (peaks 2) and unit cell parameters:  $a = b = c = 2.8664 \text{ \AA}$  at angles  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

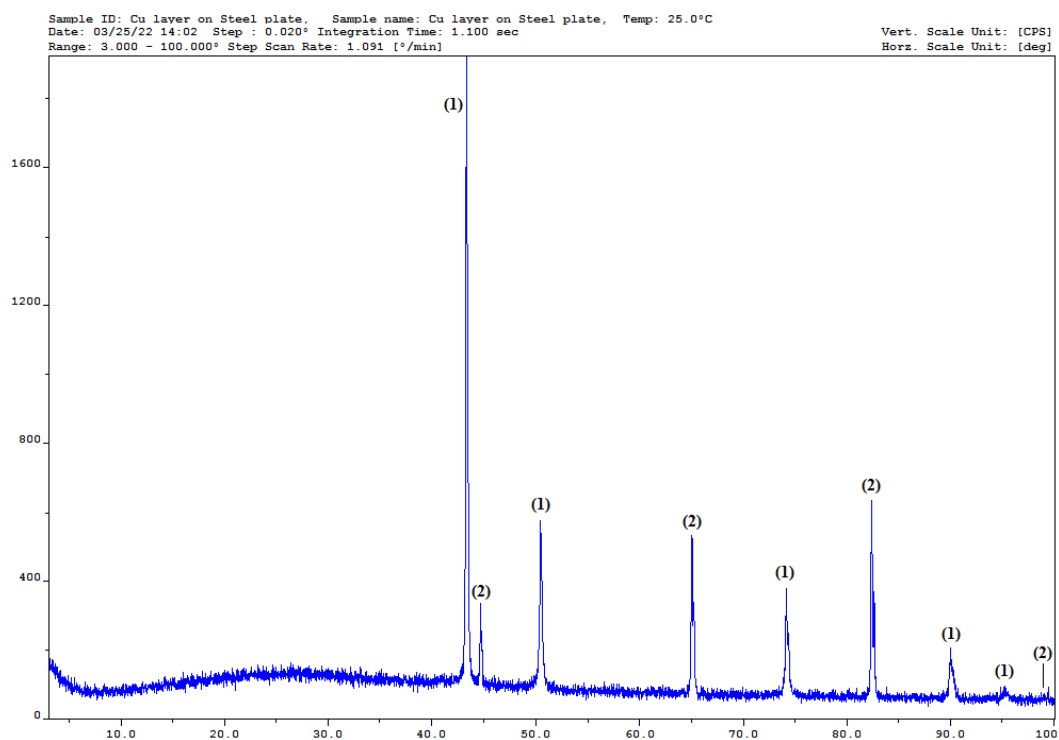


Fig. 9. Diffractograms of copper coating on steel





## Conclusions

Thus we provide the need and economic efficiency of recycling metallised fabrics lost their functional properties. We selected the recycling options to ensure the total recovery of the fabrics containing metallic and polyamide yarns. We proposed the electrochemical technology involving cathodic separation of recyclable metals in the form of coatings firmly adhered to the surface of the cathode as the main method of metal threads recycling. By the experiments, there is a degradation of polyamide yarns and subsequently nitration in nitric acid as a result of preliminary operations before the electrolysis. Also we proposed a method for the utilisation of the resulting nitrated polyamide degradation products, providing them as oligomers for general purpose rubber compounds. The results agree with the possibility of obtaining a brilliant silver cathode precipitate strongly adherent to the surface of the cathode made of the nitroxide electrolyte. Obtained kinetic rules of electrochemical process of cathodic deposition of recycled metals indicate the presence of significant polarization at the initial moment of time during the discharge process of silver and copper cations.

## References

1. Sukhorukova, I.V., Sheveiko, A.N., Kiryukhantsev-Korneev, F.V. & Shtansky D.V. (2015) Effect of composition and surface roughness of TiCaPCON-Ag coatings on silver yield kinetics in physiological solution. *Izv. vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*, 3, pp. 53-61 [online]. Available at: <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-53-61> (in Russian).
2. Pavlov, A.V., Podvalnaya, Yu.V. & Efimova, T.N. (2018) Production of multilayer rubber fabric plate for protection against hard radiation. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov. Informatsionnyj sbornik*, 4, pp. 18-22 [online]. Available at: <https://doi.org/10.24411/2071-8268-2018-10404> (in Russian).
3. Sakhabieva, E.V., Ivanova, S.N., Davletbaev, I.G., Luchkin, G.S., Nizameev, I.R., Voronina, L.V. & Kadysheva E.Yu. (2013) Metallized textile materials for medical clothing with high electrostatic properties. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 16(22), pp.153-155 (in Russian).
4. Order of the Ministry of Sport of Russia of 08.08.2016 No. 944 "Rules for the sport of fencing" (in Russian).
5. Pavlov, A.V. (2021) On the causes of wear and tear of fencing equipment. *Tendentsii razvitiya nauki i obrazovaniya*, 75(4), pp.111-114. DOI: 10.18411/Ij-07-2021 (in Russian).
6. *Report on the activities of the Russian Fencing Federation for the year 2021* [online]. Available at: [https://www.audit-it.ru/buh\\_otchet/7704112610\\_obshcherossiyskaya-sportivnaya-obshchestvennaya-organizatsiya-federatsiya-fekhtovaniya-rossii](https://www.audit-it.ru/buh_otchet/7704112610_obshcherossiyskaya-sportivnaya-obshchestvennaya-organizatsiya-federatsiya-fekhtovaniya-rossii) (in Russian).
7. Safonov, P.E. & Levakova N.M. (2017) Development of structures and technology of heat-resistant radio-reflective fabrics for space antennas. *Vestnik SibSAU*, 18(1), pp. 219-226 (in Russian).
8. Bersirova, O.L., Byk, S.V. & Kublanovsky, V.S. (2013) *Silver electrodeposition*. Kiev: MIC MEDINFORM (in Russian).
9. Maksimova, V.V. & Loginova, A.Yu. (2013) Review of the main chemical methods of extraction in copper hydrometallurgy. *Prioritetnye nauchnye napravleniya: ot teorii k praktike*, 7 [online]. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/osnovnyh-himicheskikh-metodov-izvlecheniya-v-gidrometallurgii-medi> (in Russian).
10. *National Library of Medicine* [online]. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N-6-Aminohexanoyl-6-aminohexanoate>.
11. Grigorenko, V.G., Rubtsova, M.Yu., Uporov, I.V., Ishtubae, I.V., Andreeva, I.P., Scherbinin, D.S., Veselovskiy, A.V. & Egorov A.M. (2017) Bacterial serine beta-lactamases TEM type: structure and mutation analysis. *Biomeditsinskaya himiya*, 63(6), pp. 499-507. DOI: 10.18097/PBMC20176306499 (in Russian).
12. Yasuyuki, Kawashima, Taku, Oki, Naoki, Shibata, Yoshiki, Higuchi, Yoshiaki, Wakitani, Yusuke, Matsuura, Yusuke, Nakata, Masahiro, Takeo, Daichiro, Kato & Seiji Negoro. (2009) Molecular design of an



- enzyme decomposing nylon-6 byproduct from carboxyesterase with beta-lactamase fold. *FEBS Magazine*, 276(9), pp. 2547-2556. DOI 10.1111/j.1742-4658.2009.06978.x.
13. **Tikhomirov, L.A.** (2019) Study of interaction of polyamide-6 with butadiene-nitrile rubber. *Kauchuk i rezina*, 78(6), pp. 368-371 (in Russian).
  14. **Pavlov, A.V. & Solovyov, V.V.** (2021) Characteristics of extraction of fruits of Sosnovosky's hogweed. *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2(2), pp. 81-88 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-2>. DOI:10.52957/27821900\_2021\_02\_81 (in Russian).
  15. **Kotukhova, G.P., Anisimova, N.N., Shestakova, R.D., Ter-Oganesyan, A.K. & Khabirova, E.K.** (2005) Method of production of refined silver. *Zapiski Gornogo instituta. Promyshlennyye biotekhnologii*, 165, pp. 107-109 (in Russian).
  16. **Patrushev, V.V. & Bulganina, L.P.** (2006) Extraction of base metals in refining of platinum metals. *Fundamental'nye issledovaniya*, 7, pp. 25-25 [online]. Available at: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=5166> (in Russian).
  17. **Kotik, F.I.** (1978) *Accelerated control of electrolytes, solutions and melts: Reference book*. M.: Mashinostroenie (in Russian).

Received 18.05.2022

Approved after reviewing 06.06.2022

Accepted 06.06.2022



## ADSORPTION TREATMENT OF WASTEWATER FROM PETROLEUM PRODUCTS WITH PLASMA TREATED VERMICULITE

G. I. Gusev, A. A. Gushchin, V. I. Grinevich, E. M. Baburina, T. V. Izvekova

**Grigory I. Gusev**, Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer; **Andrey A. Gushchin**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; **Vladimir I. Grinevich**, Doctor of Chemical Sciences, Professor; **Ekaterina M. Baburina**, Student; **Tatiana V. Izvekova**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor  
Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, Russian Federation, grisha.gusev.05@mail.ru

---

### Keywords:

adsorption, vermiculite, petroleum products, water treatment, dielectric barrier discharge plasma

**Abstract.** The paper presents the results of studies of wastewater treatment processes from petroleum products using vermiculite before and after treatment in dielectric barrier discharge plasma. During the experiment we determined the time of reaching equilibrium in the heterophase system "sorbent - aqueous solution of petroleum products", is 30 min. The kinetic sorption curves are processed in first- and second-order linear coordinates. We found that the kinetics of petroleum product sorption by vermiculite is most adequately described by a second-order kinetics model, indicating an ion-exchange adsorption process. The article describes the processes of external and internal mass transfer of petroleum products in the presence of vermiculite obtained under different conditions. When treating the sorption kinetics in Boyd-Adamson coordinates we found that the adsorption process proceeds in an inward diffusion regime. Treatment of the sorbent, after use in the wastewater treatment process, in dielectric barrier discharge plasma leads to a slight decrease of sorption characteristics, but results in its regeneration. We studied the morphology of vermiculite obtained under different conditions. The sample is a micro-heterogeneous material with a particle size of 0.4-0.7  $\mu\text{m}$ . The total pore volume obtained from the linear coordinates of the micropore volumetric filling theory is 0.21  $\text{cm}^3/\text{g}$ . All microphotographs reflect the characteristic morphology of the vermiculite mica packet. The results of the study of the sorption properties evaluated by the method of low-temperature inert gas adsorption made it possible to construct isotherms of adsorption/desorption of liquid nitrogen on the sorbent surface, the BET treatment of which showed that the specific surface area of the sorbent is 7  $\text{m}^2/\text{g}$ .

---

### For citation:

Gusev, G.I., Gushchin, A.A., Grinevich, V.I., Baburina, E.M. & Izvekova, T.V. (2022) Adsorption treatment of wastewater from petroleum products with plasma treated vermiculite, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(2), pp. 115-128 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

### Introduction

One of environmental problems today is the pollution of water bodies and the deterioration of the quality of water resources, which leads to a reduction of the amount of available



drinking water. One of the priority pollutants of the hydrosphere is petroleum products (PPs) and their derivatives. The pollution level is increasing every year and becoming global. Therefore, improving existing as well as developing new technologies for the removal of such compounds, which should meet the modern requirements of being as accessible, convenient, environmentally friendly and economically viable as possible, is a priority [1, 2]. The adsorption method is one of such methods of treating wastewater from organic compounds [3, 4]. The advantages of the method are the high efficiency (up to 95%), the possibility to treat multi-component wastewater, and the possibility to recover adsorbed substances [5-7].

Traditionally, natural sorbents such as zeolites [8] and diatomites [9] as well as industrial wastes such as drilling waste [10], felt production waste [11] and sawdust [12] are used to remove various pollutants from water. In order to obtain higher characteristics, the sorbents are subjected to various kinds of modification: chemical [13], thermal [14], ultrasonic [15], mechanical activation [13, 16-17], etc. High-energy chemistry techniques, including various types of discharges, can also be used for these purposes [18].

Thus, the purpose of this work is to study physical and chemical regularities of the process of sorption of petroleum products from aqueous solutions onto vermiculite modified in dielectric barrier discharge (DBD) plasma.

### Materials and methods

We used aqueous solutions of petroleum products (M8-B motor oil) as model pollutants. The choice of this object for research is due to its widespread use in industry, resulting in its ubiquitous occurrence in environmental media, as well as its high toxicity for natural ecosystems. Petroleum products are persistent to natural degradation processes [19], therefore the search for methods to treat NP-contaminated water is urgent.

The concentrations of petroleum products in aqueous solutions were selected on the basis of data on their content in real industrial effluents. The model petroleum product solution is prepared by mixing the required volume of M-8B engine oil with distilled water.

A schematic view of the experimental unit for the treatment of adsorbents is shown in Fig. 1, the main element of which was the dielectric barrier discharge reactor. The primary voltage was monitored with a D 5015 voltmeter. We determined the input power by integrating the product of the voltage and current signals over a period. The average voltage value in the experiments was 16.5 kV, with a discharge current of 13.1 mA. The frequency of the AC voltage applied to the electrodes was 800 Hz.

The volumetric power invested in the discharge ( $P$ , W/cm<sup>3</sup>) was 8.6 W/cm<sup>3</sup> and was calculated using the formula:

$$W = \frac{U \cdot I}{V_p}, \quad (1)$$

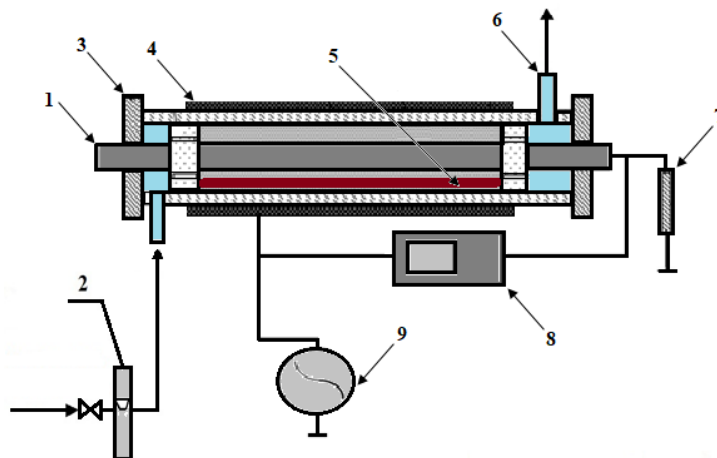
where  $I$  is the current strength of the secondary circuit, A;  $U$  is voltage, V;  $V_d$  is discharge zone volume, cm<sup>3</sup>, calculated according to the formula

$$V_p = S_{\text{cсs}} \cdot L_{\text{p.з.}}, \quad (2)$$

where  $S_{\text{cсs}}$  is the cross-sectional area of the discharge zone, cm<sup>2</sup>;  $L_{\text{dz}}$  is the length of the discharge zone, cm.



The volume of the discharge zone of the DBD reactor was 25 cm<sup>3</sup>. In all experiments we used technical oxygen as plasma-forming gas, with a flow rate of 500 ml/min (8.33 ml/s).



**Fig. 1.** Schematic view of experimental setup: 1 - inside electrode 2 - gas bottle with flow meter; 3 - teflon insert; 3 - flow meter; 4 - inside electrode; 5 - treated sorbent layer; 7 - 100 Ohm resistor; 8 - GW Instek GDS-2072 digital dual channel oscilloscope; 9 - power supply unit

In our work we study the vermiculite sorbent (SiO<sub>2</sub> (37.2%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6.2%), CaO (15.3%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (19%), MgO (13.1%)). The main characteristics of the sorbent are the specific surface area, the sorption capacity, the adsorption coefficient  $b_i$  and the adsorption limit value  $a_m$ . We determined these values using the standard method in linear Langmuir isotherm [20]. In addition, we have determined the value of Henry's constant  $H_i$ , which in its physical sense coincides with the thermodynamic distribution coefficient of adsorbate at low concentrations of solute. As part of the formal treatment, we calculated the maximum surface coverage  $\theta_i$  for the sorbent from the value of the total adsorption  $a_i$  and the limiting adsorption  $a_m$ .

The equilibrium values of adsorption are usually measured by changes in concentration of one of the components, which is established by prolonged contact of the solution with the adsorbent. Adsorption values are calculated with the Gibbs excess method, as surface excesses from the difference in contents of a component in a volume near the surface and in the same volume of solution away from the surface. If we neglect the change in volume of the solution during adsorption, the Gibbs adsorption value  $a_i$  of component  $i$ , expressed, for example, in mol/g of adsorbent, is

$$a_i = \frac{V_0 \cdot (C_{0,i} - C_i)}{m}, \quad (3)$$

where  $V_0$  is the volume of the solution, l;  $m$  is the mass of the adsorbent, g;  $C_{0,i}$  and  $C_i$  are its initial and final equilibrium concentrations, mol/l.

Conversion per surface unit  $A$  results in an excess adsorption value  $G_i$ :

$$\Gamma_i = \frac{V_0 \cdot (C_{0,i} - C_i)}{m \cdot A}. \quad (4)$$

In order to obtain the necessary range of equilibrium concentration values to obtain the isotherm, we have reduced equation (4) to the form

$$C_i = C_{0,i} - \frac{\Gamma_i \cdot m \cdot A}{V_0}. \quad (5)$$



From equation (5), it follows that in addition to  $C_{0,i}$ , the  $m/V_0$  ratio can be the varying parameter. Thus, the modelling of the petroleum product adsorption isotherm for the sorbent under study involved the following stages:

- 1) preparation of a model aqueous solution containing the test substance at a given concentration;
- 2) weighing and transferring the sorbent sample;
- 3) mixing the set volume of the model solution with the sorbent. Stirring parameters for all samples were constant (we conducted the experiment on the sorption of petroleum products from aqueous solutions under static conditions, stirring and thermostating at 298 K. The kinetics of petroleum product sorption were investigated in a limited volume solution);
- 4) measuring the concentration of a substance in a solution;
- 5) determination of the sorption capacity of the tested sorbent sample (mg/g) according to the formula

$$q_{\tau} = \frac{C_0 - C_{\tau}}{m} \cdot V, \quad (6)$$

where  $q_{\tau}$  is the sorption capacity of the sorbent, mg/g;  $V_0$  is the sample volume of the model solution, l;  $C_0$  and  $C$  are the initial and final concentrations of the substance, respectively, mg/l;  $m$  is the mass of the sorbent sample, g.

In order to obtain an adsorption isotherm, the initial concentration -  $C_0$ , the volume of solution -  $V_0$  and the mass of the sorbent -  $m$  are varied.

6) Drawing an adsorption isotherm in the coordinates:  $O_x$  (equilibrium concentration of the test substance, mg/l) -  $O_y$  (sorption capacity of the sorbent, mg/g).

Conditions for the experiment to determine the adsorption capacity are: initial concentration of petroleum products ( $C_0$  - 10-2100 mg/l), volume of petroleum product solution ( $V_0$ ) - 100 ml, mass of sorbent ( $m$ ) - 2 g.

We defined the water absorption of the sorbent as the ratio of the mass of water absorbed to the mass of sorbent spent on sorption:

$$Wa = m_{ads.} - m_{Sorb.} / m_{ads}, \quad (7)$$

where  $m_{Wa}$  is the mass of the sorbent with absorbed water, g;  $m_{sorb}$  is the mass of the sorbent material, g;  $Wa$  is the water absorption, g/g.

We determined the moisture content of the sorbent according to the method of GOST 12597-67 [21] by drying a product sample in a desiccator to a constant mass and defined the product weight reduction. The mass fraction of water is expressed as a percentage.

We studied the surface morphology and elemental composition of vermiculite using a Tescan VEGA 3 SBH scanning electron microscope (Czech Republic) equipped with an Oxford Instruments X-Act energy dispersive X-ray analysis [22].

We obtained surface microphotographs at the following parameters:

- accelerating voltage:  $U = 5$  kV,
- focal distance:  $l = 15$  mm.
- beam diameter:  $D = 80$  nm.

We used the following mode of operation to determine the elemental composition:





- accelerating voltage:  $U = 20$  kV,
- focal distance:  $l = 7$  mm,
- beam diameter:  $D = 120$  nm.

Energy-dispersive spectra were recorded from a scanning area of  $90 \times 90 \mu\text{m}$  [22].

We studied the specific surface area by low-temperature noble gas adsorption on a Sorbi MS instrument, which makes it possible to plot isotherms of adsorption/desorption of liquid nitrogen on the vermiculite surface and determine the specific surface area and total pore volume [23].

We processed the kinetic curves of petroleum product sorption with first-order models (8) and second-order models (9):

$$\lg(q_e - q_\tau) = \lg q_e - k_1 \tau, \quad (8)$$

$$\frac{\tau}{q_\tau} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{\tau}{q_e}, \quad (9)$$

where  $k_1$  is the rate constant of the sorption process by the first order model,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  is the rate constant of the sorption process by the second order model,  $\text{mg} \cdot \text{min} \cdot \text{g}^{-2}$ ;  $q_e$  is the sorption capacity at equilibrium,  $\text{mg/g}$ ;  $q_\tau$  is the sorption capacity at a given time.

We used Boyd-Adamson diffusion models to identify the limiting stage of the sorption process. Within the Boyd-Adamson model, when external diffusion is limited, the kinetic curve must be linear in the coordinates  $-\ln(1-F) = f(\tau)$ , where  $F$  is the degree of equilibrium in the system, calculated using the equation

$$F = \frac{q_\tau}{q_e}, \quad (10)$$

where  $q_\tau$  and  $q_e$  are the sorption capacities at the present time and at the time of reaching adsorption equilibrium, respectively,  $\text{mg/g}$ .

If the limiting process stage is sorption in the sorbent phase (internal diffusion), the linearity of the kinetic curves must be observed in the coordinates  $F = f(\tau^{1/2})$ .

Weber-Morris internal diffusion is described by the equation

$$q_\tau = k_{id} \cdot \sqrt{\tau} + c, \quad (11)$$

where  $k_{id}$  is the rate constant of intra-porous diffusion;  $c$  is a parameter related to the thickness of the boundary layer.

To obtain the sorption characteristics of the process we treated the adsorption isotherms of petroleum products in the linear coordinates of the Langmuir (12), Freundlich (13) models:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_m} \cdot C + \frac{1}{A_m K_L}, \quad (12)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C, \quad (13)$$

where  $C$  and  $C_\tau$  equilibrium and current petroleum product concentration, respectively,  $\text{mol/l}$ ;  $q_\tau$  and  $q_e$  are the sorption capacities at the present time and at the time of reaching adsorption equilibrium, respectively,  $\text{mg/g}$ ;  $A$  and  $A_m$  are equilibrium and maximum sorption capacity,  $\text{mol/kg}$ ;  $1/n$  is the characteristic constant that determines the favourable process of adsorption;



$K_L$  is the concentration constant of sorption equilibrium which describes the intensity of adsorption, l/mol;  $K_F$  is Freundlich constant, (mg/g)(l/mg)<sup>1/n</sup>.

We determined the concentration of petroleum products by the method based on extraction of petroleum products from the sample with a low-polarity solvent (hexane) and measuring the fluorescence intensity of the extract on a "Fluorat-02" device [24].

We assessed the functional groups in the petroleum products by infrared spectroscopy (Nicolet Avatar 360 spectrophotometer, USA). Thus, for motor oil M8-B we found that in the spectrum (Fig. 2) there are mainly bands characteristic of functional groups of CH, CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>, linear hydrocarbons - in the area of wave numbers (2890±10), (2853±10) and (2872±10) cm<sup>-1</sup> there are three bands due to the presence of structural groups of CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> and CH in hydrocarbons respectively [25].

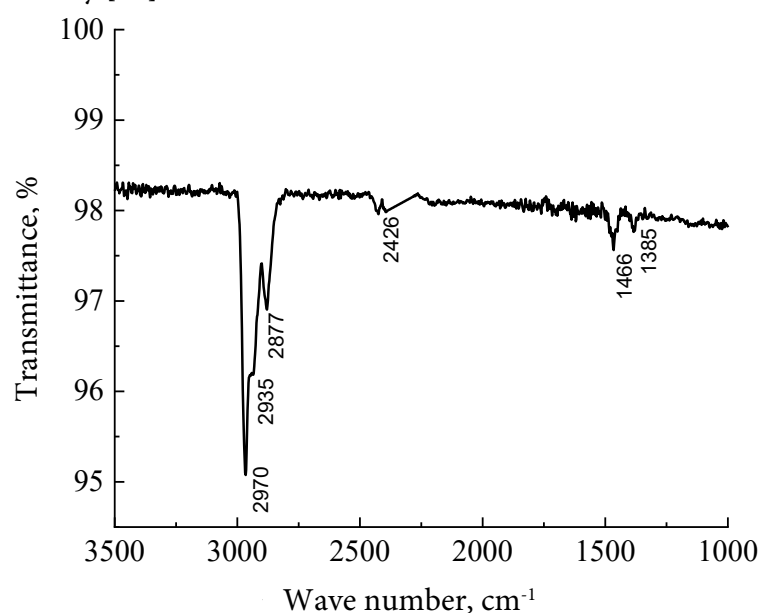


Fig. 2. Infrared spectrum of M8-B oil

It is also possible that essential groups (1465 cm<sup>-1</sup>) are present in small quantities in the oil composition. Therefore, M8-B consists mainly of a set of linear hydrocarbons.

In order to determine the approximate molecular weight of petroleum products, we used an empirical relationship - Craig's formula for petroleum fractions [26]:

$$M = 44.29 \cdot \rho^{298} / (1.03 - \rho^{298}), \quad (14)$$

where  $\rho^{298}$  is oil density (905 kg/m<sup>3</sup>) at 298 K;  $M$  is the molar mass (g/mol).

Calculation by this ratio gives an approximate formula for M8-B oil - C<sub>22</sub>H<sub>38</sub> и  $M = 302$  g/mol.

We estimated the cleaning efficiency  $\alpha$  (%) of aqueous solutions from petroleum products using the formula

$$\alpha = \frac{C_{in} - C}{C} \cdot 100, \quad (15)$$

where  $C_{in}$  and  $C$  are the initial and final concentration of the test compound in the aqueous solution (mg/l).



## Main body

The morphology of the vermiculite we obtained under different conditions is shown in Fig. 3. The sample is a micro-heterogeneous material with a particle size of 0.4-0.7  $\mu\text{m}$ . The individual particles are shaped like a rhombic dodecahedron.

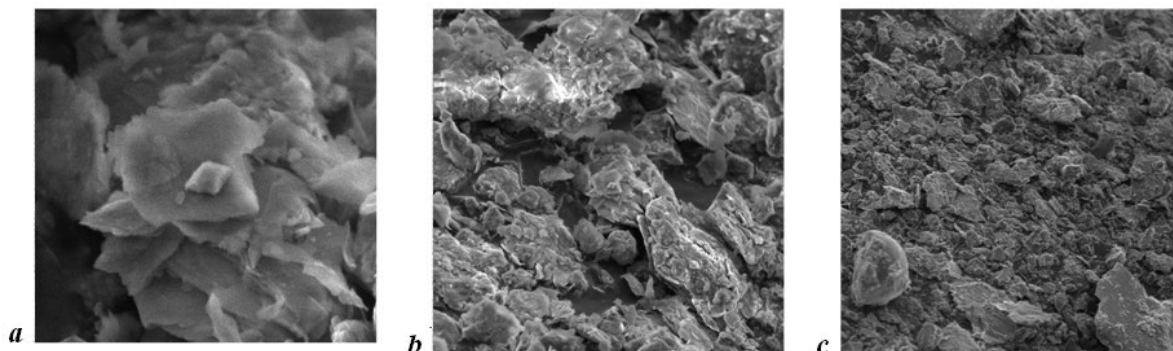


Fig. 3. Microphotographs of vermiculite samples: *a* - scale of 1  $\mu\text{m}$ ; *b* - scale of 20  $\mu\text{m}$ ; *c* - scale of 100  $\mu\text{m}$ , after treatment in DBD

The total pore volume obtained from the linear coordinates of the micropore volumetric filling theory is 0.21  $\text{cm}^3/\text{g}$ . All microphotographs reflect the characteristic morphology of the vermiculite mica packet. The surface has a layered structure in the form of flake and lobed aggregates tightly adhering to one another and forming a single framework with numerous macropores acting as transport channels during heterogeneous processes. As the scanning length decreases, the globular structure of individual surface areas with fragments of crystalline inclusions becomes apparent. Vermiculite is characterised by a fairly high dispersibility, it contains particles of regular lobe shape and the mica pack is consistent with understanding of this mineral given in the general literature.

Results of the study of sorption properties of vermiculite estimated by the specific surface area by low-temperature inert gas adsorption method made it possible to construct adsorption/desorption isotherms of liquid nitrogen on vermiculite surface (Fig. 4); BET processing showed that specific surface area of the sorbent is 7  $\text{m}^2/\text{g}$ , which is quite a low value as compared to activated carbons (540–580  $\text{m}^2/\text{g}$ ) [27].

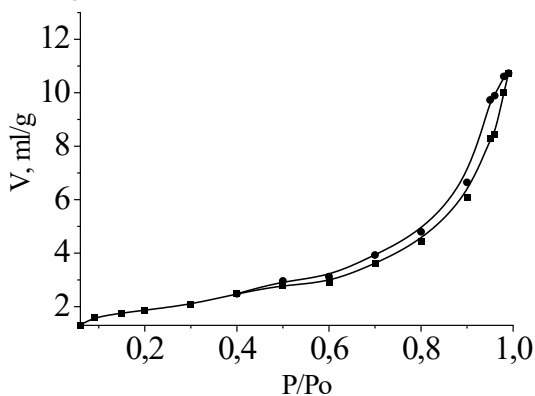


Fig. 4. Adsorption isotherms of liquid nitrogen on vermiculite

Vermiculite has a large number of pores belonging to the mesopores (Fig. 5). However, the larger mica packages have very thin macropores.

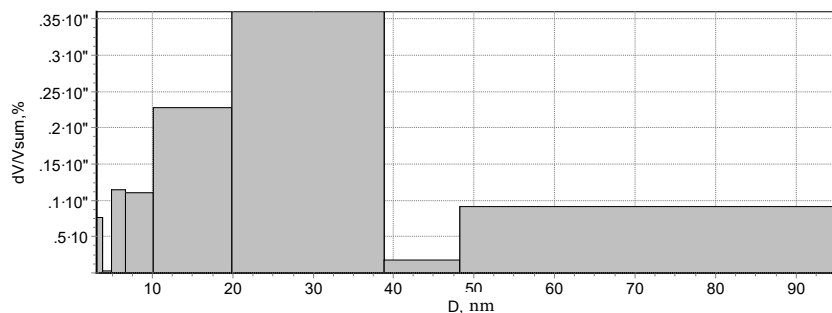


Fig. 5. Distribution of pores in relation to their total volume on the initial vermiculite

The main stage of the work determines the effectiveness of mesoporous vermiculite samples in petroleum product sorption processes. The change in values of sorption capacity at different times (Fig. 6) shows the reaching of the equilibrium in the system "vermiculite - petroleum product" for all three samples at the contact time with a solution in the range of 30-100 min.

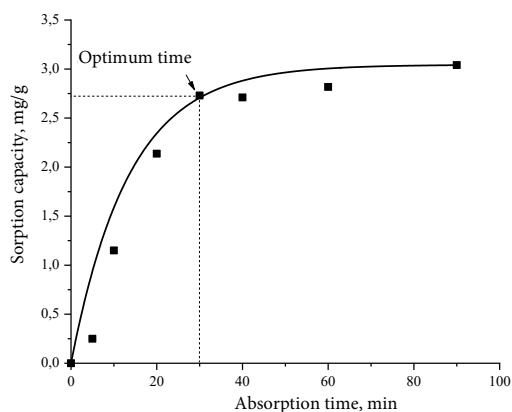


Fig. 6. Kinetic curves of petroleum product sorption on vermiculite

We processed the kinetic data of the sorption of petroleum products onto vermiculite in first- and second-order coordinates. All kinetic parameters are determined graphically (Fig. 7, 8) and summarized in Table 1.

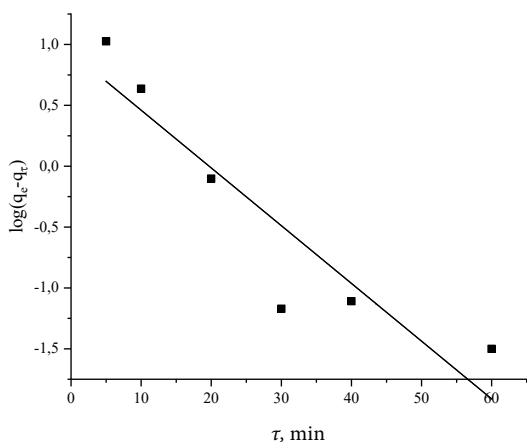


Fig. 7. Processing the kinetics of petroleum product sorption in first-order coordinates

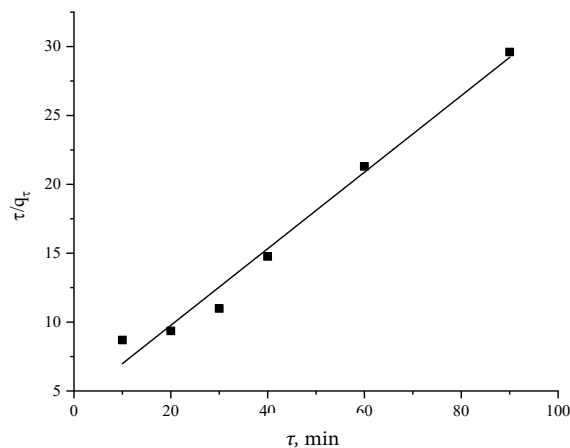


Fig. 8. Processing the kinetics of petroleum product sorption in second-order coordinates

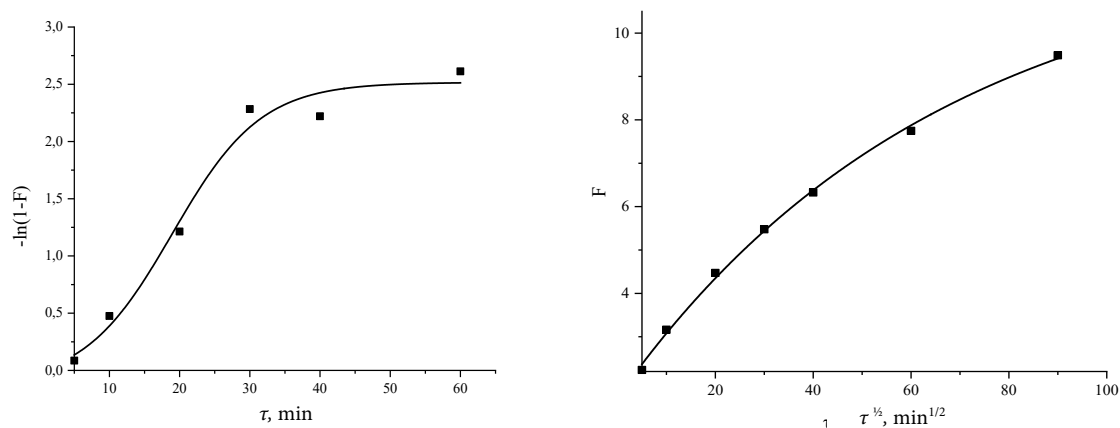
**Table 1.** Rate constants and theoretical equilibrium adsorption capacities determined in first- and second-order coordinates

$q_e$ , mg/g	First order			Second order		
	$q_e$ , mg/g	$k_1$ , min <sup>-1</sup>	$R^2$	$q_e$ , mg/g	$k_2$ , g/mg·min	$R^2$
3.04	3.04	0.047	0.85	3.034	6.145	0.99

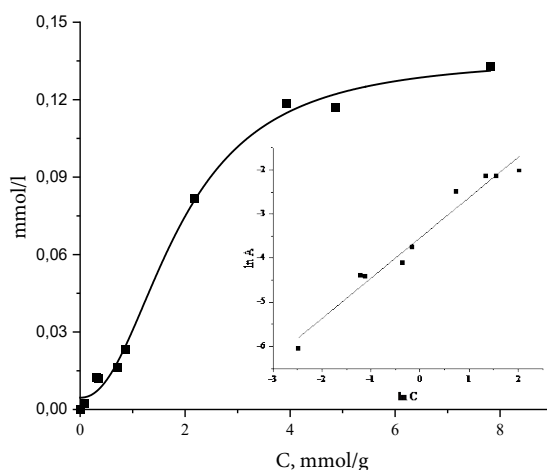
The correlation coefficients in first- and second-order linear coordinates are 0.85 and 0.99, respectively. Thus, the adsorption of the petroleum product on the vermiculite surface is best described by a second-order equation. The value of the equilibrium sorption capacity  $q_e$  calculated in second order coordinates is 3.034 mg/g and is close to the experimental value (3.04 mg/g). The rate constant of the petroleum product adsorption process, derived from second-order linear coordinates, is 6.145 g/mg·min. Thus, the stage determining the speed of the petroleum product sorption process is the formation of covalent bonds through electron exchange between the adsorbent and the adsorbate.

The structure of the porous body can greatly influence the adsorption kinetics. When adsorbing on porous bodies, a stage of intra-pore transfer occurs, which is mainly characterised by the diffusion mechanism. This stage often determines the time of establishment of adsorption equilibrium [28].

The process of diffusion of petroleum products from the bulk phase of the solution into the volume of the sorbent was studied in the framework of Boyd-Adamson models. If linearity is realised in coordinates  $-\ln(1-F) = f(\tau)$ , then the external mass transfer stage is limiting, and if linearity in coordinates  $F = f(\tau^{1/2})$  is observed, the transfer of petroleum product from the sorbent surface to its bulk phase is limiting. From the dependencies shown (Fig. 9) the internal diffusion stage is uniquely limiting throughout the adsorption process, which is probably due to a constant pore radius distribution in the volume. Thus we observe diffusion-controlled mass transfer.

**Fig. 9.** Petroleum product sorption kinetics represented in Boyd-Adamson diffusion model coordinates

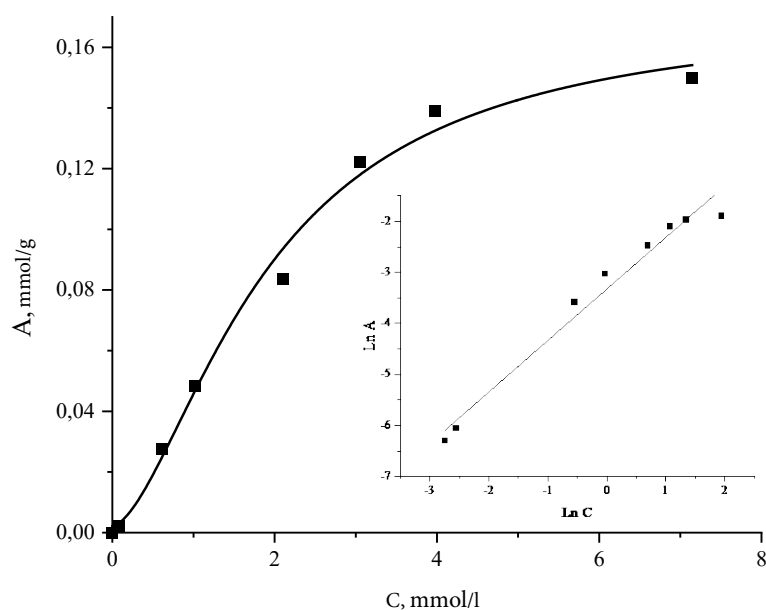
The resulting adsorption curve for the sorption of petroleum products (Fig. 10) is a type I curve, and is characteristic of the adsorption process occurring on solids with a relatively small proportion of the outer surface. Therefore, when processing the adsorption curves in linear Langmuir isotherm coordinates, the value of the coefficient of determination ( $R^2$ ) varied in the range 0.07~0.5, all further calculations of the sorption characteristics of the process were performed in the linear coordinates of the Freundlich model (Fig. 10).



**Fig. 10.** Adsorption capacity of vermiculite for petroleum products and linearisation of petroleum product adsorption isotherms in Freundlich isotherm coordinates

Actually, measurement of the specific surface area by low-temperature adsorption of liquid nitrogen on the surface of vermiculite, as well as surface analysis of the samples using a scanning electron microscope, confirm this fact.

An important stage of the work was to determine the effect of treatment in DBD plasma on the surface properties of the vermiculite adsorbent. The specific surface of the catalyst was measured by the method of low-temperature adsorption of liquid nitrogen and it was determined that the treatment in DBD plasma reduced the specific surface area of the catalyst to  $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ , which is 6 times lower than that of the initial catalyst. However, the calculation of the ultimate adsorption capacity as well as the maximum fill level (Table 2) showed that these values, although decreasing, were less significant. The loss of ultimate sorption capacity after treatment is no more than 30% of the initial capacity (Fig. 11). As in the case of the initial vermiculite, the treated vermiculite is described satisfactorily ( $R^2 = 0.96$ ) within the Freundlich model (see Fig. 11).



**Fig. 11.** Adsorption capacity of vermiculite for petroleum products and linearisation of petroleum product adsorption isotherms in Freundlich isotherm coordinates



**Table 2.** Petroleum product adsorption process constants for modified samples

No	$A_m$ , mmol/g	Distribution coefficient $K_d$ , l/g	$\theta$	Langmuir	Freundlich			$\alpha$ , %
				$R^2$	$1/n$	$K_F$ , (mg/g)/(l/mg) <sup>1/n</sup>	$R^2$	
Initial ver- miculite	0.132	0.03	0.43	0.44	3.54	2.484	0.96	79.5
Vermiculite, DBD treat- ment	0.094	0.027	0.54	0.41	3.65	2.612	0.90	67.4

Thus, both while the DBD treatment and in the initial sorbent, the linearization of the experimental data on adsorption of petroleum products is achieved in linear coordinates of the Freundlich isotherm ( $R^2 = 0.91\sim 0.97$ ), which confirms the course of adsorption in the volume of an energetically heterogeneous porous adsorbent.

From the linear coordinates of the Freundlich isotherm, describing the adsorption process on energetically heterogeneous surfaces, we obtain the values of the characteristic constants  $K_F$  and  $1/n$ . In particular, linear least squares and linearly transformed equations are widely used to correlate sorption data, where  $1/n$  is the heterogeneity parameter, whereby the smaller  $1/n$  is, the greater the expected heterogeneity. This expression reduces to a linear adsorption isotherm at  $1/n = 1$ . If  $n$  is between one and ten, this indicates a favourable sorption process [29]. It follows from the data in Table 2. By Table 2, the average value of  $1/n$  is  $3.5 \sim 3.65$  for both the initial vermiculite and the vermiculite treated in DBD, which means that adsorption proceeds successfully.

The results of processing the obtained adsorption isotherm presented in Table 2 also show that the distribution coefficient ( $K_d$ , l/g), found as a ratio of  $C$  to  $A_i$ , for vermiculite is 0.03 and for the treated - 0.027, which are quite low values, and also indicates the course of adsorption by the competitive mechanism.

We observe a similar pattern when analyzing the maximum surface filling: the surface is filled to around 43–54%. It should be noted that for the samples the determined values of  $\Theta_i$  are consistent with the assumption of monolayer adsorption.

The value of the adsorption limit is 0.132 mmol/g sorbent. The value obtained corresponds with the experimental data on the sorption capacity of vermiculite, when adsorbing petroleum products from emulsion under dynamic conditions, found in [30].

The maximum recovery of petroleum products from the solution is 79.5% under optimum experimental conditions, and is commensurate with the data obtained in [31]. However, the results obtained by linearising the adsorption isotherms of petroleum products on the modified samples in Freundlich isotherm coordinates, as well as the calculated values of the distribution coefficients and the degree of surface filling indicate the competitive mechanism of adsorption proceeding. In order to improve the properties of the treated vermiculite samples, additional surface hydrophobation, e.g. with organosiloxanes, is required [31].

### Conclusions and recommendations

We studied the adsorption of petroleum products from solution by vermiculite sorbent (both initial and modified in dielectric barrier discharge plasma) under static conditions. During the experiment we determined the time of reaching equilibrium in the heterophase system "sorbent - aqueous solution of petroleum products", which is 30 min. The kinetic sorption



curves are processed in first- and second-order linear coordinates. We found that the kinetics of petroleum product sorption by vermiculite is most adequately described by a second-order kinetics model (correlation coefficient 0.99), indicating an ion-exchange adsorption process. The article describes the processes of external and internal mass transfer of petroleum products in the presence of vermiculite obtained under different conditions. When treating the sorption kinetics in Boyd-Adamson coordinates we found the proceeding of adsorption process at inward diffusion regime. The obtained curves of dependence of the sorption capacity of the sorbent on the initial concentration are type I curves and are characteristic for the adsorption process proceeding on microporous solids with a relatively small fraction of the outer surface. Since in the treatment of the adsorption curves in linear Langmuir isotherms  $R^2 = 0.44$ , we performed all further calculations of the sorption characteristics of the process in the linear coordinates of the Freundlich model. The ultimate adsorption value for vermiculite was 0.132 mmol/g sorbent and 0.094 for DBD treated. The value obtained corresponds with the experimental data on the sorption capacity of vermiculite, when adsorbing petroleum products from emulsion under dynamic conditions. The maximum degree of recovery of petroleum products from the solution by vermiculite is 75.5%. The results obtained by linearising the adsorption isotherms of petroleum products on the modified samples in Freundlich isotherm coordinates, as well as the calculated values of the distribution coefficients and the degree of surface filling indicate the fact that adsorption proceeds by a competitive mechanism. In order to improve the properties of the treated vermiculite samples, additional surface hydrophobation, e.g. with organosiloxanes, is required.

*The work to determine the properties of the adsorbent was performed within the framework of the state research assignment (Theme No. FZZW-2020-0010).*

*This work on adsorbent surface treatment in dielectric barrier discharge plasma was performed within the framework of the RF President's Grant for Governmental Support of Young Russian Scientists - Candidate of Sciences (MK-3784.2022.1.3).*

*The research was performed using the resources of the ISUCT Centre for the Collective Use of Scientific Equipment (supported by the Russian Ministry of Education and Science, Agreement No. 075-15-2021-671).*

## References

1. Gusev, G.I., Gushchin, A.A., Grinevich, V.I., Izvekova, T.V. & Sharonov, A.V. (2021) Effects of dielectric barrier discharge on diatomite contaminated with oil products. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 21(1), pp. 60-68. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3220> (in Russian).
2. Gusev, G.I., Gushchin, A.A., Grinevich, V.A., Phillipov, D.V., Moskalenko, E.A. & Shil'ke, M.A. (2021) Adsorption of 2,4-dichlorophenol and phenol from aqueous solutions by silicate sorbent. *Zhurnal fizicheskoy himii*, 95(2), pp. 279-284. DOI: 10.31857/S0044453721020102 (in Russian).
3. Haskelberg, M.B., Shiyan, L.N., Kornev, Ya.I., Galanov, A.I., Titova, E.N. & Devyanin, D.S. (2011) Improving the efficiency of oil products removal from waste waters. *Vestn. Tomsk. Polytekhnich. Un-ta. Inzhiniring georesurov*, 319(3), pp. 32-35 (in Russian).
4. Mitryushkina, K.P. (1987) *Protection of Nature: Guide*. M.: Agropromizdat (in Russian).
5. Smirnov, A.D. (1982) *Sorption water purification*. L.: Khimiya (in Russian).
6. Kamenshchikov, F.A. & Bogomol'niy, E.I. (2003) *Oil sorbents*. Izhevsk: Institut Komputernykh Issledovaniy (in Russian).



7. **Sobgayda, N.A.** (2011) Sorption materials for the purification of waste and natural waters from oil products. *Vestn. Har'kov. nac. avtomobil.-dorozhn. un-ta*, 52, pp. 120-124 (in Russian).
8. **Zubkov, A.A., Bagrov, V.V., Kamrukov, A.S., Kostritsa, V.N. & Krylov, V.I.** (2020) Natural sorbents and their use in wastewater treatment. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodospabzhenie*, 2, pp. 36-44 (in Russian).
9. **Komendantova, E.A. & Kvasha, D.Yu.** (2017) Adsorption in water treatment. The potential of natural adsorbents. *Sinergiya nauk*, 11, p. 913 (in Russian).
10. **Alykov, N.M., Abuova, G.B., Menkeyev, O.A. & Zuy, N.K.** (2009) Adsorption of organic substances from water by sorbent OPP-1. *Estestvennyye nauki*, 1(26), pp. 11-17 (in Russian).
11. **Faskhutdinova, Z.T., Shaikhiev, I.G. & Abdullin, I.Sh.** (2014) Improving the efficiency of the method of cleaning oil-containing wastewater water by modified felt production waste. *Vestn. Kazan. Tekhnologich. Un-ta*, 17(21), pp. 220-222 (in Russian).
12. **Cambiella, A., Ortea, E., Rios, G., Benito, J.M., Pazos, C. & Coca, J.** (2006) Treatment of oil-in-water emulsions: performance of a sawdust bed filter. *J. Hazard. Materials*, 131(1-3), pp. 195. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.023>
13. **Melnikov, A.A., Gordina, N.E., Tyukanova, K.A., Gusev, G.I. Gushchin, A.A. & Rummyantsev, R.N.** (2021) Synthesis of sorption systems based on mechano-chemically activated vermiculite. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 64(8), pp. 63-71. DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216408.6422> (in Russian).
14. **Ivanova, E.N., Alekhina, M.B. & Akhnazarova, S.L.** (2012) Thermal activation of type X zeolites. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 26(8) (137), pp. 26-30 (in Russian).
15. **Rakhmonov O.K.** (2020) The effect of ultrasonic sounding on the intensification of the adsorption cleaning process of paraffin. *Universum: technical sciences*, 6-2 (75), pp. 87-90 (in Russian).
16. **Nikiforova, T.E., Kozlov, V.A. & Odintsova, O.I.** (2015) Regularities of copper (II) and nickel (III) ions distribution in heterophase system "water solution – modified flax fiber". *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, 59(4), pp. 76-84. DOI: 10.6060/rcj (in Russian).
17. **Losev, N.V., Nikiforova, T.E., Makarova, L.I. & Lipatova, I.M.** (2017) Influence of mechanical activation on structure and sorption capacity of chitin. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, 53(5), pp. 480-485. DOI: 10.1134 (in Russian).
18. **Gusev, G.I., Gushin, A.A., Grinevich, V.I., Osti, A.A., Izvekova, T.V. & Kvitkova, E.Yu.** (2017) Regeneration of natural sorbents contaminated with oil products in dielectric barrier discharge plasma. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 60(6), pp. 72-76. DOI: 10.6060/tcct.2017606.5521 (in Russian).
19. **Shaikhiev, I.G., Nizamov, R.H., Abdullin, I.Sh. & Friedland, S.V.** (2010) Modification of an alternative sorbent by plasma treatment to increase oil capacity and hydrophobicity. *Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse*, 4, pp. 24-27 (in Russian).
20. **Adamson, A., Abidor, I.G. & Deryagin, B.V.** (1979) *Physical chemistry of surfaces*. M.: Mir (in Russian).
21. RF State Standard (GOST) 12597-67. *Sorbents. Method for determining the mass fraction of water in active coals and catalysts based on them* (in Russian).
22. **Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L. & Michael, J.R.** (2003) *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. New York: Kluwer Academic. Plenum Publishers.
23. **Melnikov, A.A., Gordina, N.E., Sinitsyn, A.P., Gusev, G.I., Gushchin, A.A. & Rummyantsev, R.N.** (2022) Investigation of the influence of mechanochemical effects on the structure and properties of vermiculite sorbents. *Journal of Solid State Chemistry*, 306, pp. 122795. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122795.
24. *Guidelines for the measurement of the mass concentration of oil in the samples of drinking water and surface and under-ground water sources (PND F 14.1: 2: 4.129-98)*. M., 1998 (in Russian).
25. **Bolshakov, G.F.** (1986) *Infrared spectra of saturated hydrocarbons. Part 1. Alkanes*. Novosibirsk: Nauka (in Russian).
26. **Kazakova, L.P. & Crane, S.E.** (1978) *Physico-chemical bases of oil production*. M.: Chemistry (in Russian).
27. **Yang, K., Wu, W., Jing, Q., Jiang, W. & Xing, B.** (2010) Competitive adsorption of naphthalene with 2,4-dichlorophenol and 4-chloroaniline on multiwalled carbon nanotubes. *Environmental science & technolog*, 44(8), pp. 3021-3027.

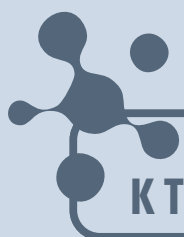


28. **Zhang, Y., Jia, Y., Li, M. & Hou, L.** (2018) Influence of the 2-methylimidazole/zinc nitrate hexahydrate molar ratio on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 crystals at room temperature. *Scientific Reports*, 8(1), pp. 1-7. DOI:10.1038/s41598-018-28015-7
29. **Goldberg, S.** (2005) Equations and Models Describing Adsorption Processes in Soils. *Soil Science Society of America*, (8), 677 s.
30. **Gusev, G.I., Gushchin, A.A., Grinevich, V.I., Filippov, D.V. & Izvekova, T.V.** (2018) Physical and chemical properties of sorbents used for wastewater purification from oil products. *Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 61(7), pp. 137-143. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5686 (in Russian).
31. **Gubkina, T.G., Belyaevsky, A.T. & Masloboev, V.A.** (2011) Ways of producing hydrophobic oil sorbents by modifying the surface of vermiculite with organosiloxanes. *Vestnik Murmanskogo gos. tekhn. un-ta*, 14(4), pp. 767-773 (in Russian).

*Received 25.05.2022*

*Approved after reviewing 17.06.2022*

*Accepted 17.06.2022*



**ОТ ХИМИИ  
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ  
ЗА  
ШАГОМ**

**ТОМ 3, ВЫПУСК 2, 2022**