

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева»



На правах рукописи

Грошева Светлана Валерьевна

Разработка технологий утилизации растительных отходов в экономике замкнутого цикла

Научная специальность: 1.5.15 – Экология (технические науки)

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук



Научный руководитель
кандидат технических наук, доцент
Тихонова Ирина Олеговна

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1 Анализ направлений перехода к модели экономики замкнутого цикла	11
1.2 Законодательные инициативы для экономики замкнутого цикла	15
1.3 Обзор способов утилизации многотоннажных органических отходов	17
1.3.1 Жом свекловичный жом.....	17
1.3.2 Дробина пивная (солодовая)	26
1.3.3 Лигнин гидролизный.....	31
Глава 2. Получение сорбентов из растительных отходов.....	40
2.1 Характеристика исходных растительных отходов	40
2.2. Методика получения карбонизатов.....	43
2.3 Характеристика полученных карбонизатов	44
2.4 Методика получения активатов.....	56
2.5 Характеристика полученного активата.....	59
Глава 3. Использование отходов в качестве сорбентов	63
3.1 Сорбционная очистка сточных вод с использованием карбонизатов	63
3.2 Сорбционная очистка сточных вод с использованием активата.....	70
Глава 4. Оценка возможности вторичного загрязнения почв и грунтов при использовании отходов в качестве структураторов	72
4.1 Методика лизиметрического эксперимента	72
4.2 Результаты лизиметрического эксперимента.....	76
Глава 5. Использование отходов при биоремедиации нефтезагрязненных грунтов.....	81
5.1 Характеристика нефтезагрязненных грунтов.....	81
5.2 Эксперимент по биоремедиации нефтезагрязненных грунтов	83
5.2.1 Лабораторные условия.....	83
5.2.2. Опытнo-промышленные (полевые) условия	89

5.3 Технологическая схема использования лигнина гидролизного при биоремедиации нефтезагрязненных грунтов	94
5.4. Экономический эффект при утилизации лигнина гидролизного.....	96
Заключение	101
Список литературы	103

Приложения:

Приложение 1. Патент RU 2821395 C1 «Способ получения сорбента из гранулированного свекловичного жома».

Приложение 2. Патент RU 2814273 C1 «Способ обезвреживания нефтезагряз-ненных грунтов».

Приложение 3. «Технологический регламент производства техногрунта рекультивационного (ПГРБ) из нефтезагрязненных почвогрунтов»

Приложение 4. Технические условия «Техногрунт рекультивированный (ПГРБ) из нефтезагрязненных отходов».

Приложение 5. Акт внедрения ООО «Росэкойл».

Введение

Актуальность темы исследования. Формирование экономики замкнутого цикла (ЭЗЦ) отнесено к числу международно принятых целей устойчивого развития и национальных целей развития Российской Федерации. В России ЭЗЦ формируется в рамках Национального проекта «Экологическое благополучие» и к числу задач, решаемых в рамках ЭЗЦ, отнесены: увеличение количества отходов, вовлекаемых в хозяйственный оборот в качестве вторичного сырья или вторичных ресурсов, а также сокращение количества не утилизируемых отходов, что в итоге приведет к минимизации негативного воздействия на окружающую среду и улучшению экологического состояния.

Указом Президента РФ от 07.05.2024 № 309 «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года» в число национальных целей включено обеспечение экологического благополучия. Для этого необходимо сформировать вторичный оборот промышленных, строительных отходов, отходов жилищно-коммунального и сельского хозяйства посредством реализации федеральных проектов и отраслевых программ; к 2030 г. уровень использования вторичных ресурсов и сырья из отходов в отраслях экономики должен достичь 30 %.

Для решения данных задач следует разработать технические и технологические решения, которые позволят успешно реализовывать процесс утилизации отходов экономически целесообразными методами, масштабирование которых обеспечит минимизацию негативного воздействия на окружающую среду.

В настоящее время не менее 64,3 млн т крупнотоннажных растительных отходов (отходов производства пищевых продуктов) ежегодно размещается на полигонах, что приводит к отторжению значительного количества земель, загрязнению почв, водных объектов и атмосферного воздуха.

Согласно открытым данным Росприроднадзора (форма 2 ТП (отходы)) за 2023 год при переработке сахарной свеклы и производстве сахара было образовано

6,5 млн т отходов жома свекловичного, из которых ~80% было направлено на утилизацию. Дробина солодовая (пивная) является основным многотоннажным органическим отходом пивоваренной индустрии, причем за 2023 год было образовано более 1 млн. т отходов дробины пивной, из которых лишь 11 % направлено на утилизацию. Поскольку многие производители относят гидролизный лигнин к побочной продукции – информация об объемах образования и утилизации (форма 2 ТП (отходы)) отсутствует. В настоящее время уровень его использования очень низок, причем в основном лигнин применяется в качестве энергетического топлива на самих гидролизных заводах, а остатки размещают в отвалах.

Актуальность утилизации лежалых крупнотоннажных растительных отходов дробины пивной, лигнина гидролизного, жома свекловичного определяется как их негативным воздействием на окружающую среду при размещении на полигонах, так и отсутствием в настоящее время технологий утилизации, эффективных как экологически, так и экономически.

В то же время крупнотоннажными промышленными отходами являются и нефтезагрязненные грунты, которых было образовано за 2023 год 1,156 млн т, подверглись утилизации и обезвреживанию не более 50%, а большая часть отходов, в т.ч. образованных в прошлые годы, так и остается на полигонах. К примеру, накопленная масса нефтезагрязненных отходов на объектах ООО «Росэкойл» составляет ~25 млн т.

Одновременная утилизация растительных и промышленных отходов (нефтезагрязненных грунтов) с получением востребованной продукции является примером технологии, соответствующей принципам ЭЗЦ.

Степень разработанности темы. Разработке технологий биоремедиации нефтезагрязненных почв и грунтов с использованием различных структураторов, а также технологий получения сорбентов из растительных отходов посвящено большое количество работ как отечественных, так и зарубежных исследователей. Теоретической основой проведенных исследований являются работы отечественных ученых, посвященных способам переработки и утилизации органических от-

ходов: Мухина В.М., Клушина В.Н., Мещерякова С.В., Глушанковой И.С., Ягафаровой Г.Г. Однако в силу разнообразия отходов не существует универсальной технологии их утилизации. Таким образом, разработка новых технологий утилизации отходов является перспективным научным направлением.

Цель исследования – разработать ресурсосберегающие технические решения, направленные на утилизацию крупнотоннажных растительных отходов, таких как отходы дробины пивной (ДП), лигнина гидролизного (ЛГ), жома свекловичного (ЖС), путем использования их как вторичных материальных ресурсов и получения востребованных продуктов (на примере сорбентов-карбонизаторов и «Техногрунта»).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать технологию утилизации растительных отходов ДП, ЛГ, ЖС с получением сорбентов.
2. Определить основные физико-химические характеристики полученных сорбентов (карбонизаторов и активаторов).
3. Оценить эффективность применения полученных сорбентов при очистке промышленных сточных вод.
4. Разработать технологию утилизации / биоремедиации нефтезагрязненных грунтов с применением растительных отходов ДП, ЛГ, ЖС.
5. Оценить возможность вторичного загрязнения объектов окружающей среды веществами, вымываемыми из растительных отходов ДП, ЛГ, ЖС.

Научная новизна:

1. Определены основные физико-химические характеристики сорбентов, полученных по разработанной технологии.
2. Лизиметрические эксперименты с растительными отходами (ДП, ЛГ, ЖС) позволили оценить возможность вторичного загрязнения объектов окружающей среды веществами, вымываемыми из этих отходов.
3. Доказана эффективность одновременной утилизации нефтезагрязненных грунтов с отходами лигнина гидролизного.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы определяется тем, что:

1. Доказано, что крупнотоннажные растительные отходы (ДП, ЛГ, ЖС) (в т.ч. лежалые) являются перспективным сырьем для получения сорбентов.
2. Обосновано, что полученные сорбенты-карбонизаты эффективно очищают сточные воды, содержащих органические соединения.
3. Подтверждено, что крупнотоннажные растительные отходы (ДП, ЛГ, ЖС) являются эффективными структураторами при биоремедиации нефтезагрязненных грунтов без привнесения вторичного загрязнения.

Практическая значимость работы определяется тем, что:

1. Разработана технология утилизации жома свекловичного с получением сорбента-карбонизата, защищенная патентом RU 2821395 C1 «Способ получения сорбента из гранулированного свекловичного жома».
2. Разработана технология утилизации лежалых отходов лигнина гидролизного при проведении биоремедиации нефтезагрязненных грунтов, защищенная патентом RU 2814273 C1 «Способ обезвреживания нефтезагрязненных грунтов».
3. Разработаны «Технологический регламент производства техногрунта рекультивационного (ПГРБ) из нефтезагрязненных почвогрунтов» и Технические условия на получаемый продукт «Техногрунт рекультивированный (ПГРБ) из нефтезагрязненных отходов». Технология внедрена на промышленной площадке ООО «Росэкойл» (Оренбургская область).
4. Полученные результаты и разработанные технологии легли в основу:
 - программ по переходу к экономике замкнутого цикла, предусмотренных паспортом Федерального проекта «Экономика замкнутого цикла» и отражающих региональную политику формирования ЭЗЦ и вовлечения вторичных ресурсов и сырья в хозяйственный оборот в Оренбургской и Кировских областях;
 - проекта нового паспорта отраслевой программы «Применение вторичных ресурсов, вторичного сырья из отходов в сфере сельского хозяйства на 2022-2030 годы», ранее утвержденного Правительством Российской Федерации 29.12.2022 № 16133п-П11.

Методология и методы исследования. Теоретическую и методологическую базу работы составляют фундаментальные и прикладные труды как отечественных, так и зарубежных исследователей в сфере промышленной экологии. При проведении опытно-промышленных испытаний для биоремедиации взяты за основу существующие методы и способы проведения таких работ, изложенные в технологических регламентах и информационно-техническом справочнике по наилучшим доступным технологиям ИТС 15-2021 «Утилизация и обезвреживание отходов (кроме термических способов)».

Исследование соответствует п. 5 паспорта научной специализации 1.5.15. «Экология» (отрасль наук – технические): «Разработка экологически безопасных технологий и материалов, процессов подготовки и повышения качества продукции, утилизации промышленных отходов».

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработана технология утилизации растительных отходов (ДП, ЛГ, ЖС) с получением сорбентов-карбонизатов.
2. Полученные карбонизаты являются макропористыми сорбентами с площадью поверхности 0,83-3,22 м²/г, объемом микропор 0,00005-0,0003 см³/г.
3. Полученный сорбент-активат является макропористым сорбентом с площадью поверхности 280 м²/г, объемом микропор 0,0315 см³/г.
4. Степень очистки промышленных сточных вод с применением полученных карбонизатов составляет от 42 до 88 %.
5. Разработана технология утилизации отходов ЛГ при биоремедиации нефтезагрязненных грунтов с получением полезного продукта – «Техногрунта».
6. При проведении биоремедиации нефтезагрязненных грунтов с использованием отходов ЛГ доказано отсутствие негативного воздействия на окружающую среду в виде вторичного загрязнения.

Достоверность и обоснованность исследований, положений, выводов и рекомендаций обеспечивается применением основных положений охраны окружающей среды и экономики замкнутого цикла, а также современных принципов техни-

ческого регулирования в сфере охраны окружающей среды; использовании апробированных методик экспериментальных исследований на сертифицированном оборудовании, физико-химических методов исследований с применением современных аналитических приборов. Обработка полученных результатов проведена с применением математического и статистического анализа данных.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационного исследования обсуждены на Всероссийской научной конференции с международным участием «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире» (Казань, 2021); IV Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Геоэкология: теория и практика» (Москва, 2022); Всероссийской конференции с международным участием «Арктика: актуальные проблемы и вызовы» (Архангельск, 2023); XXIV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы экологии и природопользования» (Москва, 2023); 11 Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных городов» (Саратов, 2023); XII Международной научно-практической конференции «Север и Арктика в новой парадигме мирового развития Лузинские чтения – 2024» (Апатиты, 2024).

Публикации. Основные положения диссертации отражены в 5 публикациях, в том числе в 3 статьях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, и 2 статьях в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией (ВАК) при Минобрнауки России для опубликования основных результатов научных исследований. Все публикации в рецензируемых изданиях подготовлены в соавторстве.

Личный вклад автора заключается в анализе научной литературы, постановке цели и задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, участии в написании статей, подготовке тезисов докладов.

Объём и структура работы.

Диссертация изложена на 147 страницах, состоит из введения, 5 глав, заклю-

чения, списка использованных источников информации, включающего 226 наименований (в том числе 51 – на иностранных языках), 5 приложений, содержит 39 рисунков и 25 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Анализ направлений перехода к модели экономики замкнутого цикла

Осуществление производственной деятельности с использованием новых ресурсов по принципу «извлечение-производство-потребление-отходы» принято относить к модели классической линейной экономики [1, 2]. Отмечается [2, 3], что наращивание использования ресурсов снижает эффективность производства и ведет к росту загрязнения окружающей среды. В связи с этим модель линейной экономики не вписывается в концепцию устойчивого развития [4].

Новой моделью, основы которой были заложены еще в 1976 году [5], стала экономика замкнутого цикла (циклическая экономика, циркулярная экономика) (далее – ЭЗЦ). Её принципы базируются на оптимизации использования ресурсов и их возобновлении, рециклинге сырья и отходов, замене ископаемого топлива возобновляемыми источниками энергии [6], что призвано увеличить эффективность производства и экономики в целом, а также сократить негативное воздействие на окружающую среду [7].

Первый принцип экономики замкнутого цикла – устранение отходов и загрязнения базируется на замыкании потоков отходов в циклы производства материалов, с исключением захоронения и мусоросжигания и переходом к экологическому проектированию, при котором потоки отходов сокращаются еще до их образования.

Большое значение имеет *второй принцип ЭЗЦ – циркуляция продуктов и материалов* или так называемое каскадное использование отходов в виде продуктов или материалов, используемых в экономике. Например, в производстве продуктов питания и напитков образующиеся органические отходы могут возвращаться в оборот в виде ценных материалов и не тратиться впустую. Если такие продукты или материалы больше не являются востребованными, то они переходят во внешнюю петлю биологического цикла поступают в почву.

В основе биологического цикла модели циркулярной экономики заложен *третий принцип ЭЗЦ – концепция регенерации*. Вместо того чтобы постоянно потреблять невозобновляемые ресурсы и, как это происходит в линейной экономике, ЭЗЦ воссоздает природный капитал. Так, при ведении сельского хозяйства применяются методы, которые позволяют природе восстанавливать качество почвы и увеличивать биоразнообразие [8].

В рамках ЭЗЦ необходимо сосредоточиться не просто на том, чтобы наносить меньше вреда природным экосистемам и окружающей среде, а на том, что и как можно улучшать. В отличие от минимизации и дематериализации ресурсных потоков в традиционной экономике, концепция экологической эффективности в ЭЗЦ предполагает преобразование продуктов и связанных с ними материальных потоков таким образом, чтобы они формировали поддерживающие отношения с экологическими системами и будущим экономическим ростом. Цель заключается не в том, чтобы свести к минимуму поток материалов «от колыбели до могилы», а в создании циклических потоков, своего рода материального метаболизма «от колыбели до колыбели», с сохранением качества материалов. Синергетические отношения между экологической и экономической системами создают основу для перехода к ЭЗЦ [9].

Чтобы обеспечить жизненные потребности одного человека в мире в среднем ежегодно расходуется от 20 до 40 т ресурсов. Из них в конечную продукцию переходит только 2 - 4 %, остальное превращается в отходы, образующиеся на разных стадиях производственного процесса.

С учетом сложности перехода от линейной модели к ЭЗЦ предложена переходная модель – экономика с перерабатывающим циклом [11]. Основная идея заключается в том, что вовлечение отходов в производство происходит частично или остаются неутилизированные отходы.

В соответствии с Европейской иерархией отходов, предложенной еще в 1979 году, стратегию обращения с отходами следует выстраивать таким образом, чтобы максимально использовать наиболее приоритетные способы: сокращение потребления, повторное использование, переработка, регенерация энергии, захоронение [12]. При этом выбор того или иного метода зависит от местных условий – наличия

ресурсов, доступной инфраструктуры и соответствующей институциональной среды, а также общественного мнения [10].

Среди методов повторного использования особого внимания заслуживают природоприближенные решения (*nature-based solutions*), направленные на сохранение, восстановление или улучшение природных экосистем, приносящих пользу человеку. К их преимуществам относятся:

- снижение потерь биоразнообразия;
- предотвращение наводнений или смягчение их негативных последствий;
- уменьшение эрозии почвы и улучшение качества воды и почвы.

Значительное внимание уделяется восстановлению территорий, загрязненных нефтепродуктами и разливами нефти; прежде всего, речь идёт о промышленных регионах, районах нефтедобычи. Значительная часть исследований посвящена развитию так называемых «коричневых зон» (*brownfields*) – городских территорий, в пределах которых функционировали различные промышленные предприятия, грузовые порты, а нередко и полигоны твёрдых отходов [13]. Согласно [14], «ремедиация – это улучшение состояния загрязнённого участка с целью предотвращения, минимизации или смягчения ущерба окружающей среде и здоровью человека». Руководители городов и регионов при участии общественности принимают решения о создании на ранее загрязнённых участках территории селитебных зон, зон отдыха, парков, стадионов и др. При этом прежде всего необходимо определить, до какой степени необходимо очистить грунты (или вывезти их за пределы городской агломерации), а на втором – «сконструировать» облик новой территории, изменить ландшафт, сделать его более привлекательным, в том числе – с использованием подходов био- и фиторемедиации [15].

Значительное внимание уделяется восстановлению участков территорий, загрязнённых нефтепродуктами [15]; это могут быть и участки нефтедобычи, и территории, где произошли разливы нефтепродуктов [16], в том числе, и участки сельскохозяйственного назначения.

Количественные данные, характеризующие площади нефтезагрязнённых участков земель в Российской Федерации, достаточно разрозненны: с одной стороны, по итогам 2023 г. нефтегазодобывающие компании представили отчёт по таким показателям, как площадь нарушенных земель (637620 га), площадь рекультивированных земель (41680 га), площадь загрязнённых в результате аварий земель (2,2 га) [17] (суммарные данные). С другой стороны, неизвестно, какая доля рекультивированных земель включала нефтезагрязнённые, и какова площадь нефтезагрязнённых земель, нуждающихся в ремедиации.

Несмотря на ведущие позиции Канады в части разработки разнообразных стандартов, требований, руководств по управлению загрязнёнными землями [14], статистические данные по загрязнённым участкам (в том числе нефтезагрязнённым) достаточно детальные, но общая площадь не приведена. Так, в Федеральную инвентаризацию загрязнённых земель (Federal Contaminated sites Inventory) включены 6444 участка, загрязнённых углеводородами; для каждого указаны координаты, ориентировочные размеры, население, проживающее в радиусе до 50 км, а также дана оценка затрат на ремедиацию) [19].

Во всех случаях авторы исследований и практических руководств подчёркивают, что на начальных (подготовительных) этапах необходимо провести:

- 1) исследование состояния загрязнённых участков;
- 2) выбор (и разработку новых) методов снижения содержания нефтепродуктов, эффективных в конкретных (в том числе климатических условиях);
- 3) тестирование выбранных методов в полевых условиях.

В Российской Федерации переход к экономике замкнутого цикла осуществляется поэтапно; необходимость перехода к ЭЗЦ отмечается на самом высоком уровне начиная с 2020 года [20]. Особое внимание уделяется как проблемам обращения с отходами производства и потребления, так и ликвидации объектов накопленного экологического вреда.

1.2 Законодательные инициативы для экономики замкнутого цикла

Начало реформы обращения с отходами началось с 2017 года, когда была пересмотрена система классификации и кодирования отходов [22], добавлены виды деятельности по обращению с отходами [23].

Так (прогнозные) значения по вовлечению отходов во вторичный (хозяйственный) оборот и развитию инфраструктуры по обращению с отходами (создание предприятий промышленности по обработке, утилизации отходов, которые бы обеспечивали максимальное вовлечение отходов в производство и постепенную и постоянную минимизацию количества отходов, которые не могут быть больше вовлечены в цикл по утилизации) определены Стратегией развития промышленности до 2030 года по обращению с отходами [22].

В развитие данного документа последовало утверждение Паспорта федерального проекта «Экономика замкнутого цикла», где акцентом выступает развитие следующих направлений: сокращение образования отходов, создание инфраструктуры по сбору отходов для вторичной переработки, стимулирование использования вторичных ресурсов, ограничение оборота неэкологичной упаковки, создание системы прослеживаемости движения отходов, а также экопросвещение [25].

В рамках реализации федерального проекта «Экономика замкнутого цикла» были утверждены отраслевые программы для применения вторичных ресурсов и сырья из отходов в сфере строительства и жилищно-коммунального хозяйства [27]; сельского хозяйства [27]; в промышленном производстве [28], а также по использованию альтернативного топлива из отходов в промышленном производстве [29]. Целью отраслевой программы в сфере сельского хозяйства [27] является формирование комплексного подхода к обращению с отходами в сфере сельского хозяйства, обладающими потенциалом вовлечения в хозяйственный оборот. К ним относятся отходы животноводства и растениеводства, отходы производства сахара и биологические отходы.

В настоящее время Минприроды России разрабатывает проект Федерального закона «Об экономике замкнутого цикла», где должны быть закреплены основные

понятия ЭЗЦ, долгосрочные ориентиры, права и обязанности участников рынков [30].

Достижение модели ЭЗЦ может быть осуществлено комплексно; при этом регулировать следует не только образование отходов, а все стадии жизненного цикла продукции и материалов, включая технологии их производства, основанные на принципах минимизации негативного воздействия на окружающую среду.

Среди возникающих проблем по переходу Российской Федерации от линейной к экономике замкнутого цикла многие исследователи отмечают [7, 30-35]:

- непроработанность законодательной базы, как на федеральном, так и на региональном уровне;
- отсутствие материальной заинтересованности предприятий;
- отсутствие распространенной практики утилизации отходов;
- отсутствие должной инфраструктуры для сбора, вывоза и переработки отходов;
- необходимость централизованных фундаментальных изменений производственных цепочек, что влечет за собой серьезные риски, такие как экономическая нестабильность, возможное недопроизводство, социальное напряжение и др.;
- отсутствие субсидий для экологичных фирм и предоставления льготных кредитов на развитие циклического производства;
- дешевизна первичных ресурсов;
- отсутствие инвестиций со стороны заинтересованных сторон;
- неэффективное сотрудничество между бизнесом и потребителями;
- недостаточное количество новых технологий и новых способов промышленного производства;
- неразвитость экологической стандартизации отходоперерабатывающей отрасли;
- отсутствие критериев и порядка отнесения отходов к категории вторичных материальных ресурсов, исходя из региональных условий;

Из всех перечисленных проблем наиболее актуальной является недостаточное количество востребованных новых технологий по вовлечению отходов в промышленное производство и новых способов промышленного производства. Исследования в данном направлении проводятся, однако их количество и эффект от разработок не дают ощутимого эффекта в приближении перехода к ЭЗЦ.

1.3 Обзор наиболее известных способов утилизации многотоннажных органических отходов

При обсуждении задачи утилизации многотоннажных органических отходов большинство исследователей сосредотачивают внимание на таких отходах агропромышленного комплекса, как помёт и навоз, что справедливо [36, 33, 38]. Однако внимания заслуживают и отходы, имеющие промышленное (биотехнологическое) происхождение. Вопреки преобладающей позиции, состоящей в том, что основное направление использования таких отходов – это производство кормов, значительная часть отходов пищевой промышленности остаётся «невостребованной»; со временем они теряют ценные свойства, которые важны для переработки их в корма.

Рассмотрим ряд распространённых многотоннажных органических отходов с точки зрения перспективности их применения для формирования экономики замкнутого цикла – как в контексте снижения массы (объёма) таких отходов, так и с позиций возможности их применения для восстановления (ремедиации) загрязнённых грунтов.

1.3.1 Жом свекловичный жом

Белый сахар является одним из самых распространённых продуктов питания во всем мире, который получают в результате переработки сахаросодержащего сырья – сахарной свеклы или тростникового сахара-сырца. За последние 8 лет мировое производство сахара выросло примерно на 13%, что эквивалентно 18 млн. т. Мировыми лидерами по производству белого сахара являются Бразилия и Индия [39]. Россия занимает ведущую позицию по производству сахарной свеклы: произ-

водятся ежегодно порядка 41 млн т, посредством использования посевных площадей в размере 1,5 млн га [41], в то время как производство свекловичного сахара стремится к выполнению ежегодных показателей в размере 6,1 млн т [41].

Образующие при переработке сахарной свеклы и производстве сахара отходы относятся преимущественно к V классу опасности (безвредные, практически неопасные) [21]. Из 100 кг сахарной свеклы получают 10-12 кг сахара, 80-83 кг жома и 5-5,5 кг мелассы [41, 42, 43].

По данным Росприроднадзора, за 2023 год при переработке сахарной свеклы и производстве сахара образовалось 8,2 млн. тонн отходов, из которых 70% направляется на утилизацию [44].

Таблица 1.1 – Статистические данные об образовании отходов переработки сахарной свеклы и производства сахара [44]

Код по ФККО	Наименование отхода	Статистические данные			
		Годы наблюдений	2021	2022	2023
3 01 181 11 20 5	Бой свеклы	Образовано, тыс. тонн	101,5	151	158,7
		Утилизировано, тыс. тонн	40,1	61,1	99,2
		Утилизировано, %	39,5	40,5	62,5
3 01 181 12 20 5	Свекловичные хвосты (хвостики свеклы)	Образовано, тыс. тонн	231,7	253,7	290
		Утилизировано, тыс. тонн	139,9	150,4	208
		Утилизировано, %	60,4	59,3	71,7
3 01 181 14 39 5	Жом свекловичный свежий	Образовано, тыс. тонн	2681,2	2634,7	2264,2
		Утилизировано, тыс. тонн	2384,6	1874,3	1476,5
		Утилизировано, %	88,9	71,1	65,2
3 01 181 15 29 5	Жом свекловичный отжатый	Образовано, тыс. тонн	2418,8	2702,4	3523,8
		Утилизировано, тыс. тонн	1550,3	1994,6	2779,2
		Утилизировано, %	64,1	73,8	78,9
3 01 181 15 29 5	Жом свекловичный прессованный	Образовано, тыс. тонн	714,8	702,4	721,2
		Утилизировано, тыс. тонн	592,3	604,2	689,2
		Утилизировано, %	82,9	86	95,6
3 01 181 16 39 5	Известковый шлам при очистке свекловичного	Образовано, тыс. тонн	19,1	20,1	16,16
		Утилизировано, тыс. тонн	19,2	15,6	12,4

Код по ФККО	Наименование отхода	Статистические данные			
		Годы наблюдений	2021	2022	2023
	сока в сахарном производстве	Утилизировано, %	100,5	77,6	76,7
3 01 181 17 39 5	Отходы фильтрации при дефекации свекловичного сока (дефекат)	Образовано, тыс. тонн	1266,4	1039,3	972,6
		Утилизировано, тыс. тонн	682,6	383,5	377,2
		Утилизировано, %	53,9	36,9	38,8
3 01 181 18 10 5	Меласса (кормовая патока)	Образовано, тыс. тонн	289,7	222	243,7
		Утилизировано, тыс. тонн	49,4	46,6	83,9
		Утилизировано, %	17,1	21	34,4
Отходы переработки сахарной свеклы и производства сахара		Образовано, тыс. тонн	7723,2	7725,6	8190,4
		Утилизировано, тыс. тонн	5458,4	5130,3	5725,6
		Утилизировано, %	70,7	66,4	69,9

Из образованных отходов большая часть приходится на такие многотоннажные отходы как жом свекловичный – около 80 % (6509,2 тыс. т в 2023 году).

Обессахаренную свекловичную стружку является тем самым ЖС, где на 80-82 % массы переработанной сахарной свёклы приходится содержание сухих веществ порядком 6,5-7,0 %. Толщина обессахаренной свекловичной стружки составляет не более 2 мм (измельчённую свёклу, клетчатку). Затем из нее посредством применения механических методов и метода диффузии [45] удаляется сахар, ряд веществ и минералов.

Различают следующие разновидности ЖС:

- свежий – вышедший из диффузионного аппарата и хранившийся не более суток;
- кислый – после 3х суток хранения;
- отжатый – содержит 10-12 % сухих веществ;
- прессованный – содержит более 12 % сухих веществ [45], включая тьюкованный жом [45].

Химический состав свежего ЖС содержит (в сухом веществе): 45-47 % целлюлозы; 50 % пектиновых веществ; 2 % белка; 0,6-0,7 % сахара и около 1 %

минеральных веществ, также присутствуют витамины и органические кислоты [46].

Переходу на выпуск сушеного и гранулировано ЖС способствовало строительство жомосушильных отделений, произведенное при модернизации предприятий сахарной промышленности, что существенно увеличило срок его хранения, снижения массы, тем самым удешевило транспортирование [47].

Ранее до 88 % образуемого ЖС шло на экспорт. Но в связи с санкциями, введенными Европейским союзом, в последние годы направления сбыта сократились, а внутренний рынок РФ может потребить лишь 0,5 млн. т/год [47]. Из-за отсутствия потребителей сахарные заводы направляют ЖС для размещения на полигоны твёрдых коммунальных отходов (который в ряде случаев имеют большое логистическое плечо и не попадают в эффективный радиус), как отход V класса опасности [48]. Однако этот побочный продукт может найти применение в различных сферах хозяйственной деятельности.

Основным направлением использования сырого ЖС является его применение в рационах кормления крупного рогатого скота (30-35%), часть жома высушивается и гранулируется (25-27%), а большая часть остается невостребованной [48].

ЖС имеет достаточную пищевую ценность [49] для его использования *в составе кормовой смеси*. Он положительно влияет на поедаемость рациона за счёт хороших органолептических характеристик. ЖС содержит нейтрально-детергентную клетчатку, пектиновые соединения, аминокислоты, белок, минеральные элементы, которые хорошо усваиваются. Благодаря сорбционным свойствам ЖС позволяет уменьшить степень усвоения свинца в организме животных на откорме [50].

Таблица 1.2 – Пищевая ценность органических отходов

Отход	Жом свекловичный свежий	Жом свекловичный отжатый	Дробина солодовая (пивная) свежая
Количество кормовых единиц в 1 кг корма	0,06-0,09	0,15-0,20	0,17-0,23

Сырой ЖС не подлежит длительному хранению и через 3 суток скисает в специальных шламохранилищах, образуя жомокислую воду, содержащую различ-

ные кислоты (муравьиная, уксусная, масляная), а также сероводород, аммиак, метан, альдегиды, индол, скатол), что опасно для окружающей среды [47]. Поэтому свежий ЖС рационально использовать в качестве кормовых смесей на животноводческих комплексах, расположенных на незначительном расстоянии от сахарных заводов.

Альтернативой использования свежего ЖС для производства кормовой смеси, является *консервирование ЖС*, которое продлевает срок хранения, а, следовательно, делает возможным его транспортирование. Консервирование ЖС выполняют силосованием в полимерных рукавах [51], силосованием с использованием сухих бактериальных заквасок (на основе молочнокислых бактерий) в виде препарата «Литосил» [52]. Также может быть выполнена ферментация ЖС с добавлением питательных добавок, мелассы, микроэлементов, молочную кислоту [53], твердофазная биоферментация с применением закваски Леснова [54].

Во избежание потерь питательных веществ при хранении ЖС его целесообразно подвергать *сушке*. Сушеный ЖС может храниться около 9 месяцев [55]. Сушка ЖС выполняется с использованием самой различной техники, например: во вращающихся (ротационных) аппаратах топочными газами при 650...850° С [56], в барабанной высокотемпературной сушильной установке с перекрёстным током теплоносителя [57], в испарителе с паровым обогревом [58], в виброкипящем слое продуваемого перегретым паром [59]

Для увеличения плотности сушеного ЖС (в 2-3 раза) его подвергают *гранулированию* [60, 61]. Для повышения кормовой ценности ЖС при гранулировании его обогащают мелассой (источником микроэлементов и витаминов), карбамидами (источником протеина) и обесфторенным фосфатом (источником фосфора) [62, 63].

Кроме того, ЖС является сырьем для *производства пектина* – желатирующего агента в пищевой, медицинской, косметической, фармацевтической промышленности, а также производствах различных биологически активных пищевых добавок [64]. Получение пектина выполняют по кислотно-спиртовой технологии с последующей очисткой и концентрированием. Для интенсификации экстрагирования

пектиновых веществ применяют вибрационное воздействие [65]. Также пектин выделяют из жидкой фазы в виде сухого порошка [66].

В целях полиграфической и текстильной промышленности интерес представляет *получение пектинового клея* по технологии запаривания в автоклаве, диффузному извлечению клея и последующему концентрированию посредством фильтрации, выпаривания и увариванию [57].

Большое количество клетчатки (целлюлозы) определяет возможность получения из ЖС по реакции этерификации *карбоксиметилцеллюлозы*, которая находит широкое применение в качестве загустителя в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, а также при бурении скважин [67, 68, 69 и др.].

На основе ЖС получают *холинхлорид* – добавка в комбикорм для животных и лекарственное средство для человека [70, 71].

Также распространено *получение низкокалорийных пищевых волокон*, используемых при производстве различных продуктов питания.

Найдены способы *получения биоразлагаемых упаковочных композитных материалов* на основе синтетических полимеров и ЖС [72].

ЖС можно использовать для *производства альтернативного топлива и биогаза* [73]. Высокое содержание влаги снижает энергетическую и экологическую целесообразность данного метода.

Одним из способов утилизации ЖС является его использование в качестве *агрохимиката* с внесение в весенне-осенний или зимний периоды в количестве от 100 до 300 т/га (в зависимости от типа почв). В работе [74] рекомендуется вносить ЖС одновременно с дефекатом или известковыми удобрениями для нейтрализации кислот, образовавшихся при брожении. ЖС улучшает агрофизические, химические и биологические свойства почв, увеличивает содержание элементов питания и повышает качество сельскохозяйственной продукции, например, ячменя [75]. При соблюдении норм внесения ЖС (отдельно и совместно с микробиологическими препаратами с азотфиксирующей способностью) увеличивает целлюлозоразрушающую способность микроорганизмов почвы [76].

Предложен метод получения *биогумуса* из отходов ЖС по технологии вермикультивирования [77].

Перспективным направлением является использование ЖС в качестве *сорбентов* [78-89].

Отдельного внимания заслуживает способ [78], согласно которому за счёт использования органического растворителя переводили ЖС в набухшее состояние, а при термической обработке происходила карбонизация внутренних стенок структуры жома, что, позволило уменьшить усадку материала и увеличить сорбционные свойства конечного продукта.

За счёт пектина, обладающего гидрофильными и комплексообразующими свойствами, а также благодаря карбоксильным и гидроксильным группам галактуроновой кислоты происходит хелатообразование с ионами d- металлов [90, 91].

Наличие в модельных растворах NO_3^- -ионов практически не сказывается на степень извлечения ионов Cd^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} , Fe^{3+} (изменение эффективности составляет около 10 %). В то же время, присутствие в растворах SO_4^{2-} и Cl^- снижает на более чем 20 % эффективность очистки от перечисленных выше катионов [91, 92].

Свекловичный жом, отходы фильтрации при дефекации свекловичного сока (дефекат) и меласса являются побочной продукцией производства сахара и находят применение в различных сферах хозяйственной деятельности.

Таблица 1.3 – Сводная таблица известных методов получения сорбентов из ЖС

Наименование целевого загрязняющего вещества	Способ подготовки (активации)	Показатель эффективности сорбции	Источник
Нефтепродукты	ЖС влажностью 20%	Нефтеемкость по нефти – 2,17 г/г, по ДТ – 1,3 г/г	[79]
	Измельчение ЖС (мелкая фракция)	Нефтеемкость по бензину 0,83 г/г (при 20 ⁰ С) и 0,74 г/г (при 4 ⁰ С)	[79]
	Измельчение ЖС (крупная фракция)		
	Измельчение ЖС (средняя фракция)		
	Химико-термическая активация ЖС: обработка водными растворами кислот (24 ч) и термообработка в среде воздуха 150-500 ⁰ С	Нефтеемкость 1,20-1,96 г/г	[80]
	HCl (10 %, 500 ⁰ С)	Нефтеемкость 1,65 г/г	
	HNO ₃ (5 %, 500 ⁰ С)	Нефтеемкость 1,20-1,96 г/г	
	H ₃ PO ₄ (5 %, 500 ⁰ С)		
	Промывка горячей водой, сушка при 100 ⁰ С, обработка органическими растворителями (24 ч), карбонизация (выжигание)	Нефтеемкость по нефти 16 г/г, по маслу – 15,34 г/г, по бензину – 12,32 г/г	[81]
	обработка сушеного ЖС водными растворами KOH, H ₃ PO ₄ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄ и водой в течение получаса, термическая обработка при помощи СВЧ-излучения до обугливания	Нефтеемкость до 3,5 г/г	[79]
	20 минут выдержки в СВЧ-печи	Нефтеемкость 3,97 г/г	[82]
	выжигание ЖС (15 минут) за счёт СВЧ-обработки при частоте 50 Гц и максимальной мощности 700 Вт.	Нефтеемкость 4,1 г/г	[83]
	Щелочная активация NaOH, сушка при соблюдении естественных условий; брикетирование; засыпка жаростойкой минеральной составляющей; бескислородное окисление при t = 500–700 °С в течение 10 мин, охлаждение при комнатной температуре; отделение полезной продукции	Нефтеемкость по керосину – 1,45 г/г	[84]

Наименование целевого загрязняющего вещества	Способ подготовки (активации)	Показатель эффективности сорбции	Источник
Pb^{2+}	Высушивание естественным путем ЖС	Через 1 ч степень извлечения – более 70 %, (связывающая активность - 185,44 мг/г)	[85]
Cu^{2+}		Через 1 ч степень извлечения 28 %, (связывающая активность – до 55,6 мг/г)	[86]
Zn^{2+}		Через 1 ч степень извлечения 45 %, (связывающая активность – до 53,1 мг/г)	[87]
Ni^{2+}		Через 1 ч степень извлечения более 50 %, (связывающая активность – до 47,7 мг/г)	[87]
Ni^{2+}	выделение из ЖС целлюлозы методом кислотнo-основной экстракции и последующей промывки	Степень извлечения Ni^{2+} 67,9-18,6% (в зависимости от начальной концентрации). При pH 7,0 адсорбция – 2,17 ммоль/кг, при pH 3,0 - 0,88 ммоль/кг, при pH 5,0 – 2,05 ммоль/кг	[87]
Fe^{3+}	ЖС обработан 3 %-ным раствором уксусной кислоты в течение 60 минут	Максимальная степень извлечения 57 % (pH 4,0)	[88]
	Не обработанный ЖС	Степень извлечения – 80 % (на 20 минуте)	
радионуклиды, ртуть и ионы цветных металлов	промывка, сушка и измельчение, обработка смесью, содержащей ортофосфорную кислоту, диметилформамид и мочеви́ну при 150°C.		[89]

1.3.2 Отходы дробины солодовой (пивной)

Общее производство пива и пивных напитков в РФ в 2023 г., согласно открытым статистическим данным, составило более 812 млн декалитров (дал), что на 10 млн дал больше, чем в 2022 г. [93].

Многотоннажным органическим отходом пивоваренной индустрии (от 80 до 98 % общего количества отходов) является дробина солодовая (пивная) дробина (далее – ДП) [94, 95]. При производстве 10 л товарного продукта образуется 55-58 кг ДП с влажностью около 80% [93].

По данным Росприроднадзора за 2023 год при производстве пива и пивных напитков образовалось более 1 млн тонн отходов ДП, из которых 11 % направлено на утилизацию [44].

Таблица 1.4 – Статистические данные об образовании отходов ДП [44]

Код по ФККО	Наименование отхода	Статистические данные			
		Годы наблюдений	2021	2022	2023
3 01 240 05 29 5	Дробина солодовая (пивная)	Образовано, тыс. тонн	1 209, 9	1 009, 5	923,4
		Утилизировано, тыс. тонн	177,4	89,7	99,6
		Утилизировано, %	14,6	8,9	10,8

ДП как правило всегда является побочным продуктом пивоварения, представляющим собой это остатки переработанного ячменного (кукурузного, рисового или овсяного) сырья. В большинстве случаев – это масса смешанных семян и оболочек ячменя, которая насыщена растительной клетчаткой. Твёрдая же часть ДП состоит из оболочки и нерастворимой части зерна. Зерновые скорлупки, части ядер зерна, экстрактивные безазотистые вещества, сложные белки и жиры входят в состав ДП. Физическая форма ДП соответствует суспензии с влажностью 70–80% [94].

ДП непригодна для длительного хранения и транспортирования на дальние расстояния в нативном виде. Рекомендуемая длительность хранения не превышает двух суток (при температуре от +15 °С). Уже на третий день при размещении на открытых площадках выделяются ядовитые продукты гидролиза и гниения, в том дурнопахнущие газы, такие как индол, скатол, аммиак.

Эффективная утилизация, транспортировка и увеличение срока хранения ДП обеспечивается за *сокращения влажности*. Этого можно добиться ее отжимом на шнековой отстойной центрифуге и последующей сушкой на шнековой вальцовой сушилке до остаточной влажности около 5–10 % [97].

Также для отжима ДП эффективным методом считается прессование на шнековом пресс-сепараторе. Наибольшее распространение для сушки ДП получила барабанная сушилка, перемешивание высушиваемого материала в которой осуществляется при небольшой скорости вращения барабана, что способствует сохранению структуры и питательной ценности дробины при испарении влаги [98].

Следует отметить, что все методы удаления избыточной влаги являются энергоёмкими, поэтому рост стоимости энергоносителей снижает экономическую целесообразность и увеличивают стоимость продукции из ДП.

Заслуживающим внимание способом увеличения срока хранения ДП до 3 месяцев является использование штамма молочнокислых бактерий *Streptococcus faecium* 50 для *подавления патогенной гнилостной микрофлоры и грибов* – продуцентов микротоксинов [99].

ДП имеет высокую пищевую ценность, поскольку в ее составе в больших количествах присутствуют клетчатка, белок, жиры, безазотистые экстрактивные и сухие вещества, нерастворимые и оставшиеся непрогидролизированные компоненты солода. Так, например, в ячмене содержание протеина в несколько раз ниже чем в сухом остатке ДП. Превышает также и усвояемость белковых веществ, которая составляет 71–76%, жира – 80–82 %, безазотистых экстрактивных веществ – 60–65 %, клетчатки – 40–45% [94]. Но вследствие практически полного отсутствия минеральных соединений и витаминов в её составе она не пользуется популярностью в качестве корма для крупного рогатого скота. Тем не менее, в небольших количествах она находит применение в животноводстве *в качестве кормовой добавки* жвачным животным и для откорма свиней и кроликов.

Имеются данные о лечебно-профилактических свойствах ДП при ее добавлении в рацион крупного рогатого скота – против кератоза рубца и абсцессов печени [100], для улучшения обменных процессы в организме животных [101].

Даже незначительное количество ДП в составе кормовых смесей позволяет увеличить прирост биомассы, увеличить надой и пищевую ценность молочной продукции [102, 103]. Такая добавка к молокогонным и белковым кормам является альтернативой мясокостной, рыбной, овса, соевого шрота, льняного жмыха муке [104]. Для этого ДП подвергают сушке и гранулированию.

Сухая ДП представляет собой стойкий для длительного хранения продукт, который возможно транспортировать на большие расстояния. Однако часть белковых веществ дробины превращается при сушке в неперевариваемую форму, что по сравнению со свежей ДП имеет уже не такую питательную ценность.

Также проведены исследования по использованию ДП в *пищевой промышленности*, рассмотренные в работе [105]. ДП является источником водорастворимых витаминов, протеина, клетчатки [106]; компонентом полуфабрикатов и диетических колбасных изделий [107, 108]; ингредиентом хлебобулочных [109], пряничных [110], кондитерских изделий [111].

Основной метод хозяйственного использования ДП в настоящее время – производство добавок в корма сельскохозяйственных животных или птицы. Также востребованным методом является изготовление различных пищевых добавок для пекарской или мясоперерабатывающей промышленности.

Кроме этого, ДП является ценным *компонентом питательных сред и субстратов*. Поэтому известны способы культивирования кормовых дрожжей и микроскопических грибов [112] с применением субстратов из ДП. Субстрат из соломы с добавлением зерновой ДП используется для выращивания грибов вёшенки обыкновенной (*Pleurotus ostreatus*) [113].

Использованию ДП в качестве компонентов *органо-минеральных удобрений* при мелиорации почв посвящены отдельные исследования [114, 115, 116, 117]. ДП нашла применение в производстве вермикомпоста [118], потребность в котором испытывают городские территории. Добавление ДП к составам для рекультивации поверхности хвостохранилищ (содержащими токсичные отходы переработки минерального сырья, отличающимися высокой концентрацией соединений тяжёлых металлов) повышает эффективность рекультивации [119].

Среди нетрадиционных способов использования ДП можно отметить *производство биогаза* методом анаэробного сбраживания в биореакторе [120]. В связи с тем, что в ДП активно протекает микробиологическая активность, ее относят к наиболее эффективным видам сырья. Для сравнения удельный выход биогаза из 1 т различных видов субстратов представлен в Таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Сведения об удельном выходе биогаза, образовавшемся при утилизации различных сельскохозяйственных отходов (вторичных ресурсов)

Наименование отхода	Удельный выход биогаза, м ³
Птичий помет	40-60
Навоз крупного рогатого скота	50-70
Послеспиртовая барда	70-80
ДП	160-180
Силос	250-300
Зерно	500
Жиры	1300

Сбраживание ДП метанобактериями с одновременной обработкой ультразвуком позволяет повысить выхода биогаза и метана до 65 % [120].

Положительным аспектом данного способа является возможность использования получаемого биогаза как обычного природного газа для технологических целей, обогрева и выработки электроэнергии непосредственно на пивоваренном производстве.

Пиролиз ДП с получением вторичной продукции в виде горючего газа, жидкой и твёрдой фракции также можно отнести к потенциальным способам утилизации данного отхода [121]. Однако для реализации этого процесса требуются дополнительные энергозатраты.

Получение биоэтанола из ДП посредством обработки 0,16 н HNO₃ при 120 °С, гидролиза целлюлазными и гемицеллюлазными препаратами при температуре 37 °С изучалось в работе [122], производство *биодизеля* – в работе [123].

Проводятся исследования перспектив применения субстратов из ДП после предварительной обработки, разведения и нейтрализации в качестве источника углерода для пурпурной бактерии *Rhodobacter sphaeroides* MDC6522 с дальнейшим получением *биоводорода* [124].

ДП может использоваться в качестве сырья для производства *биоутилизируемой упаковки* [125], а также упаковочных лотков [126], биоразлагаемых форм [127].

Более 90 работ [128] посвящено *извлечению углеводов, азотистых веществ, фенольных соединений различной молекулярной массы* – биоактивных соединений (пептидов, фенольных соединений, жирных кислот и т.д.) из ДП.

В работе [129] показана возможность использования ДП и отработанного кизельгура в качестве *источника питательных веществ для микроорганизмов-нефтедеструкторов*, что увеличивает скорость удаления углеводов микроорганизмами, участвующими в процессе биоремедиации нефтезагрязненной черноземной почвы.

Использование ДП в качестве *биосорбента* для удаления из сточных вод тяжёлых металлов [130,131]. Исследования [132, 133] посвящены вопросам удаления ионов Fe (III), [134, 135] – удалению ионов Cu (II), [136] – удалению ионов кадмия и цинка, [137, 138] – удалению ионов хрома, [139] – удалению ионов свинца, [140] – удалению ионов урана.

Для повышения сорбционной способности ДП и создания большего количества функциональных групп для сорбирования применялись различные методы: кондиционирование соляной кислотой [137, 138], термообработка и получение гранулированных сорбентов с хитозаном [113], щелочной гидролиз (обработка 0,5 М NaOH) [133], обработка оксидами азота, перманганатами и пероксидами, а также стабильными и непостоянными нитроксильными радикалами [137, 138, 139], полиакриловой кислотой и полиакриламидом, пероксидом бензоила [137], химической этерификации и функционализации тиоловых групп в составе азотсодержащих соединений [139, 140], гидротермальные принципы обработки дробины при температуре 150 °C [137], термическая обработка при температуре более 800 °C [144], H_3PO_4 , KOH, меламинам, оксилатом и гексагидратом Fe^{3+} и термической обработкой при 500 °C [133].

1.3.3 Лигнин гидролизный

На предприятиях по производству гидролизного спирта образуется отход – лигнин гидролизный, масса которого достигает до 40% (масс.) от исходного сырья. Всего на предприятиях гидролизной промышленности РФ образуется порядка 3,5 млн т лигнина в год (в пересчёте на сухое вещество).

Гидролизный лигнин относится к группе отходов «Отходы производства напитков алкогольных дистиллированных», подгруппе «Лигнин от переработки сельскохозяйственного сырья» (код по ФККО 3 01 212 00 00 0). Конкретный код данного отхода в ФККО на сегодняшний день отсутствует [22].

В этой связи, а также в связи с тем, что многие производители относят гидролизный лигнин к побочной продукции – информация об объёмах образования и утилизации в статистической форме 2 ТП (отходы) отсутствуют [44].

Лигнин гидролизный (далее – ЛГ) имеет свою уникальную химию, он является нерегулярным полимером с разветвлёнными макромолекулами (смесь ароматических полимеров родственного строения).

ЛГ может использоваться в качестве сырья для получения самой разнообразной продукции. Но в настоящее время уровень его использования очень низок и составляет от 0,1 до 2 % по оценкам исследователей [141, 142], причем в основном ЛГ применяется в качестве энергетического топлива на самих гидролизных заводах, а остатки ЛГ хранятся в отвалах [143].

Самой большой проблемой при хранении лигнинов в отвалах является опасность самовоспламенения с выделением сернистых, азотистых и других токсичных веществ [144].

Существует два принципиально разных подхода переработки ЛГ. Первый подход заключается в сохранении макромолекулярной структуры лигнина, а второй подход направлен на получение низкомолекулярных веществ.

В настоящее время применяются следующие технологии *химической переработки* ЛГ: производство нитролигнина и хлорлигнина, аммонийных солей поликарбоновых кислот [145].

Результаты исследований по *производству топливных брикетов* из опилок с добавлением механоактивированного ЛГ в различных соотношениях показали перспективность данного направления и возможность варьирования их качества и свойств получаемой продукции [146]. Развитие данного направления связано с выявленной особенностью ЛГ переходить в вязкопластичное состояние при воздействии высокого давления — порядка 100 МПа [147, 148, 149], то есть пластифицироваться при прессовании [150].

Повышенная водостойкость и плотность брикетов обеспечивается при окислительной обработке ЛГ H_2O_2 [151]. Однако использование ЛГ осложняется его высокой кислотностью, которая должна быть нейтрализована гашеной известью во избежание выделения серной кислоты и коррозии топливного оборудования [152].

Отдельные исследования посвящены получению *компонентов моторных топлив* — посредством термического растворения ЛГ в органических растворителях в присутствии муравьиной кислоты [153], а также с использованием катализаторов и низших спиртов в виде растворителя [154, 155], а также за счёт гидрогенизации лигнинов под давлением водорода [156].

ЛГ представляет интерес в *производстве строительных материалов*. Добавление ЛГ при производстве композитных материалов на основе древесины [157, 158, 159], древесноплитных материалов [160], а также пластиков без связующего [161] повышает эксплуатационные свойства: прочность и водоупорность [162]; водо- и биостойкость [163]. ЛГ нашел применение при выпуске эпоксидных композиций с высокой огнестойкостью, повышенной твёрдостью и меньшей плотностью, чем известные аналоги [164].

Для улучшения термостабильности, водостойкости и прочностных характеристик при получении древесных композитов с использованием ЛГ следует производить его химическую модификацию щелочной обработкой (NaOH) [164] или механоактивацию для улучшения потребительских свойств и прочностных характеристик [165].

Лигнофенолоформальдегидные смолы производят путем конденсации ЛГ с фенолом. В дальнейшем их применяют для производства пресс-порошков в промышленности пластмасс. Также ЛГ может быть использован в качестве наполнителя пластмасс взамен традиционных древесной муки, саж и др. [166].

ЛГ может использоваться в качестве заполнителя и модификатора бетона, битума, асфальтовых бетонов для упрочнения и структуры в дорожном строительстве [167, 168, 169, 170], дорожных цементогрунтов [168], для утилизации полихлоралифатических соединений с получением продукта для дорожного строительства [169], шпатлевочных масс с улучшенными свойствами [170, 171]; в качестве выгорающих добавок с малой зольностью при производстве керамического кирпича [173], керамики [174, 175], цементного клинкера [176].

ЛГ может использоваться в качестве *компонента буровых растворов* на водной основе в качестве гидрофобизатора [177] и в качестве понизителя влажности – нитролигнина [178].

Исследованы перспективы использования ЛГ в *производстве упаковочных материалов*. Отмечена [179] способность ЛГ увеличивать термоокислительную стойкость полимеров – при его введении в состав полиэтиленовых пленок в чистом виде (использовали порошок «Лигносорб») и после адсорбционной модификации ЛГ аскорбиновой кислотой или резорцином.

Пиролиз и графитация позволяют получить из ЛГ мелкодисперсный графит, отличающийся чистотой и пригодный для матрицы при синтезе соединений внедрения графита. Полученный терморасширенный графит применим в качестве *электродных материалов* с развитой удельной поверхностью и высокой удельной емкостью [180]. Применение ЛГ в качестве восстановителя в цветной и черной металлургии изучалось в работе [181], а в производстве кремния – в [182]. Возможность получения катодного материала для первичных литиевых источников тока изучалась в работах [183, 184].

Применению ЛГ в качестве *субстратов для теплиц* [185, 186, 187, 188], *добавок в компосты* [189] *органоминеральных удобрений* [190-196] посвящено множество работ. Это связано с его водно-физическими, сорбционными свойствами,

высокой способностью катионного обмена, что позволяет сократить расход минеральных удобрений. Отмечается необходимость устранения отрицательных свойств, таких как: кислотность за счёт присутствия остатков серной кислоты – нейтрализацией известью, недостатка питательных веществ [197] – введением минеральных удобрений или торфа [198], длительность процесса компостирования – добавкой укрепленной эфиральдегидной фракции (отхода производства этилового спирта) в количестве 2 % или известными компостирующими добавками [199].

Анализируя научно-техническую информацию, был замечен повышенный интерес к *термическим методам переработки ЛГ*, а также к производству пористых материалов на его основе в виде активных углей.

Термическая обработка ЛГ включает образование ценных продуктов: горючего газа, жидких смол и твёрдого углеродного материала. В связи с высокой влажностью лигнина (до 60%), технологии термической обработки включают в себя обязательную стадию сушки сырья [200].

Среди способов термической обработки ЛГ можно выделить реализацию метода пиролиза лигнина, которая осуществляется без доступа кислорода и в настоящее время является хорошо изученным способом. Данный метод осуществляют при нагревании до 500-800°C. В результате реализации технологической цепочки образуется твёрдый высокоуглеродный пористый материал, сложные смеси ароматических соединений и газообразные продукты (CO, CO₂, CH₄ и т.д.) [201].

Так как ЛГ является высококонденсированным биополимером и по содержанию твёрдого углерода превосходит древесину, он служит хорошим сырьем для *производства углеродных сорбентов* [201] – ионообменников [202], молекулярных сит [203], активированного угля [204, 205], энтеросорбентов [206, 207], коагактивита (активного адсорбента, аналогичного по своим свойствам активному углю марки Б) [208].

В литературе встречаются методы физической, химической, термической, термохимической, паровой, механической активации (модификации), который позволяют получить углеродные сорбенты из ЛГ.

Часто используется физическая активация, которая включает карбонизацию и активацию водяным паром или диоксидом углерода [208]. При химической активации используются растворы кислот, щелочей, солей металлов [209] – это позволяет получить более развитую поверхность и объём пор.

Сравнивая химическую модификацию (обработкой щелочным раствором) и механоактивацию (в мельнице-активаторе) ЛГ, авторы [210] пришли к выводу, что химическая активация способствует удалению аморфных образований гумусовой природы из полимерных матриц ЛГ, что сопровождается возникновением развитой капиллярно-пористой структуры. Как следствие, при химической активации возможно увеличить нефтеемкость в 2 раза, в то время как при механоактивации нефтеемкость снижается за счёт разрушения капиллярно-пористой структуры.

Множество исследований посвящено изучению условий карбонизации для увеличения площади поверхности сорбентов [211, 212, 213, 214].

Для увеличения прочности сорбентов в работе [215] проводили совместную одностадийную паровую активацию (800°C , 0,5 ч) ЛГ смывочными нефтяными отходами и в присутствии ацетата меди (каталитической добавки), что приводило к получению материалов с более развитой мезопористостью и увеличению выхода и доли микропор (благодаря менее интенсивному выгоранию углерода), соответственно.

Известны лигносорбенты, используемые для сорбции нефти и нефтепродуктов.

Так, порошковый сорбент «Лигносорб» получают путем термической модификации ЛГ [216]. Он является макропористым материалом и обладает слаборазвитой пористой структурой. Его сорбционной емкости по нефтепродуктам составляет от 1,6 до 5,0 г/г [217]. Несмотря на низкую нефтеемкость, настоящий материал имеет высокую прочность и длительную плавучесть.

Для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов известен сорбент «SynergySorb® ПС-1000» из ЛГ с полной динамической обменной емкостью по нефтепродуктам – 0,605 г/г при фильтрации и средней эффективностью очистки до

проскока нефтепродуктов – 94 %. Процесс получения сорбента включает термомеханическую обработку и термовлажностную активацию, что ведет к его гидрофобизации и очистке от растворимых примесей, а также активации поверхности с образованием развитой структуры мезопор [217].

Так с использованием метода термически индуцированного разделения фаз возможно получение углеродного сорбента на основе смеси лигнина и полипропилена [218]. Данный материал превышает нефтеемкость полипропилена в 2 раза.

Сорбционная способность лигнина к загрязняющим веществам различного рода, в том числе к ионам тяжёлых металлов, обусловлена наличием полимерной сшитой структуры в сочетании с наличием большого спектра ионогенных группировок (фенольных и карбоксильных) и полидентантных и монодентантных неионогенных групп (карбонильных и гидроксильных) [211].

Сорбционный материал из ЛГ для сорбции Fe^{3+} изготавливали модификацией мочевиной и фосфорной кислотой с последующей термообработкой при 160°C (1 час), отмывали до pH 6,0-6,5 и сушили. Мочевина необходима для уменьшения деструктурирующего действия H_3PO_4 . Обработка кислотой ведет к дегидратации и разрушению пиранового кольца, что ведет к хрупкости полученного материала. Полученный материал на 91 % удалял катионы железа, что соответствовало статической обменной емкости – 0,91 мг/г [213]. Также [214] отмечается, что после щелочной активации ЛГ является эффективным средством для очистки воды от примесей железа.

Показана возможность увеличения сорбционной способности в 10 раз по катионам меди при карбонизации полифепана в сравнении с исходным энтеросорбентом [215].

Также известен сорбент для очистки сточных вод от красителей, полученный активацией ЛГ Na_3PO_4 в концентрации 3-7 г/л в течение 10-15 ч [216].

В работах [215, 216] проведена сравнительная оценка эффективности активации ЛГ применительно к сорбции метиленового синего. Проведение щелочной активации ЛГ увеличивает сорбционную способность по отношению к метиленовому

синему в 4 раза, нейтрализации активированного ЛГ – в 6 раз, карбоксиметилирования – в 12 раз [217]. Для улучшения сорбционных свойств ЛГ также известно использование карбонизации (250 °С без кислорода в течение 2 ч), графитации (500 °С в атмосфере аргона в течение 1 ч) и фторирования – в 3 раза применительно к образцам ЛГ подвергшимся щелочной активации и образцам неактивированного ЛГ, соответственно [217].

Использование сорбентов из ЛГ находит применение и в дезактивации загрязнённой радионуклидами почвы [218].

Выводы по литературному обзору

Снижение масштабов образования отходов – труднодостижимая и долгосрочная задача, решение которой требует глубокой модернизации промышленности и смены парадигмы потребления в обществе. При этом снижение полигонного захоронения отходов и увеличение использования вторичных материальных ресурсов представляет собой вполне реалистичную задачу на пути к переходу к экономике замкнутого цикла.

В контексте перспектив решения этой задачи в настоящее время актуальной проблемой является недостаточное количество востребованных новых технологий по вовлечению отходов (вторичных материальных ресурсов) в промышленное производство и новых способов производства. *Необходимы технологические и технические решения, отличающиеся экономической целесообразностью, возможностью масштабирования и оказывающие наименьшее негативное воздействие на окружающую среду.*

Ежегодно образуются колоссальные количества органических отходов. Доля рассматриваемых отходов жома свекловичного, дробины пивной и лигнина гидролизного превышает 11 млн т. Кроме этого, имеются накопленные в результате прошлой хозяйственной деятельности отходы (лежалые отходы).

Аналитический обзор проведенных исследований по использованию отходов ЖС, ДП и ЛГ показал, что направления практического применения этих отходов весьма разнообразны.

Например, ЖС благодаря своей питательной ценности выступает в качестве различных кормовых смесей; является сырьем для производства пектина и пектинового клея, карбоксиметилцеллюлозы, холинхлорида, а также служит сырьем для получения пищевых волокон, биоразлагаемых упаковочных материалов, альтернативного топлива и биогаза, агрохимикатов, сорбентов. Тем не менее, проблема избыточного ЖС остаётся актуальной и требует поиска альтернативного рынка сбыта или производства нового продукта.

ДП также используется в качестве кормовой добавки, применяются в пищевой промышленности в качестве источника водорастворимых витаминов, протеина, клетчатки; применяется в сельском хозяйстве и земледелии в виде компонента питательных сред и субстратов, органоминеральных удобрений; в энергетике – при производстве биогаза, биоэтанола, биодизеля, биоводорода; а также в качестве сорбентов тяжёлых металлов, углеводов, азотистых веществ, фенольных соединений различной молекулярной массы. Однако по результатам литературного обзора не отсутствуют исследования по использованию ДП в качестве сырья для производства сорбционных материалов или для очистки загрязнённых земель.

ЛГ используется в химической промышленности, в производстве топливных брикетов, строительных материалов и электродных материалов, может являться компонентом моторных топлив и буровых растворов. Кроме этого, он находит применение для производства органоминеральных удобрений, а также добавок в компосты. Отдельное направление исследований составляет получение из ЛГ углеродных сорбентов для химической, пищевой и фармацевтической промышленности. Но существующие способы обращения с ЛГ не позволяют на данный момент перерабатывать всё количество образующихся и накопленных отходов.

Таким образом, несмотря на множество известных технических решений по использованию органических отходов, их подавляющее большинство направляется на размещение на полигоны, отвалы, хранилища, что приводит, с одной стороны, к существенному негативному воздействию на окружающую среду, а с другой – к необоснованной потере ценных ресурсов. Для ЖС и ДП характерны неконтролируе-

мые аэробные и анаэробные процессы, протекающих при биологическом разложении, что сопровождается образованием токсичных веществ и парниковых газов. Для ЛГ опасность представляет возможность самовоспламенения с выделением сернистых, азотистых и других токсичных веществ.

Учитывая все перечисленные обстоятельства, а также дефицит востребованных технологий по вовлечению отходов в промышленное производство сделан вывод об актуальности исследований, направленных на поиск новых способов утилизации рассматриваемых отходов (ЖС, ДП, ЛГ) и получении востребованных продуктов из них.

Цель диссертационной работы – разработка ресурсосберегающих технических решений, направленных на утилизацию крупнотоннажных растительных отходов, таких как отходы дробины пивной (ДП), лигнина гидролизного (ЛГ), жома свекловичного (ЖС), путем использования их как вторичных материальных ресурсов и получения востребованных продуктов (на примере сорбентов-карбонизаторов и «Техногрунта»).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать технологию утилизации растительных отходов ДП, ЛГ, ЖС с получением сорбентов.
2. Определить основные физико-химические характеристики полученных сорбентов (карбонизаторов и активаторов).
3. Оценить эффективность применения полученных сорбентов при очистке промышленных сточных вод.
4. Разработать технологию утилизации / биоремедиации нефтезагрязненных грунтов с применением растительных отходов ДП, ЛГ, ЖС.
5. Оценить возможность вторичного загрязнения объектов окружающей среды веществами, вымываемыми из растительных отходов.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

2.1 Характеристика исходных растительных отходов

Поскольку рассматриваемые крупнотоннажные растительные отходы (ДП, ЛГ, ЖС) в основном состоят из углерода (Таблица 2.1) и на основании имеющихся литературных данных [60, 141] по технологиям утилизации указанных отходов, была поставлена задача – *разработать технологию утилизации растительных отходов ДП, ЛГ, ЖС с получением сорбентов и оценить основные физико-химические характеристики полученных сорбентов.*

Таблица 2.1 Элементный состав растительных отходов.

Отход	Содержание, % масс, сухой			
	С	Н	N	O
ДП [экспериментальные данные]	65,70	6,58	1,36	20,34
ЛГ [219]	78,28	6,27	н/д	15,85
ЖС [220]	43,60	6,76	1,28	48,38

Все представленные в работе фото, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, выполнены Центром коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева на сканирующем электронном микроскопе JEOL 1610LV.

Растительные отходы были представлены:

– Дробиной пивной в виде сухих спрессованных гранул, размером – до 50x25x10 мм (рис. 2.1, рис. 2.2). Массовая доля влаги в ДП составляла не более 8 % [221].



Рисунок 2.1 – Внешний вид гранул ДП.

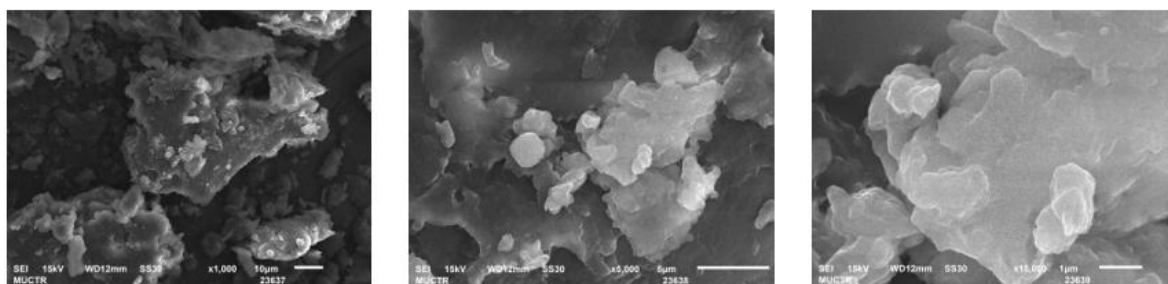


Рисунок 2.2– Фото ЛП методом сканирующей электронной микроскопии (увеличение x1000, x5000 и x15000).

Пористая структура ЛП не развита и характеризуется низким наличием мезопор. Между отдельными частицами сырья образованы пустоты, которые являются макропорами с размером более 1 мкм.

– Лигнином гидролизным в виде смеси с включениями комков, размером – до 50x40x20 мм (рис.2.3, рис. 2.4).



Рисунок 2.3 – Внешний вид россыпи ЛГ.

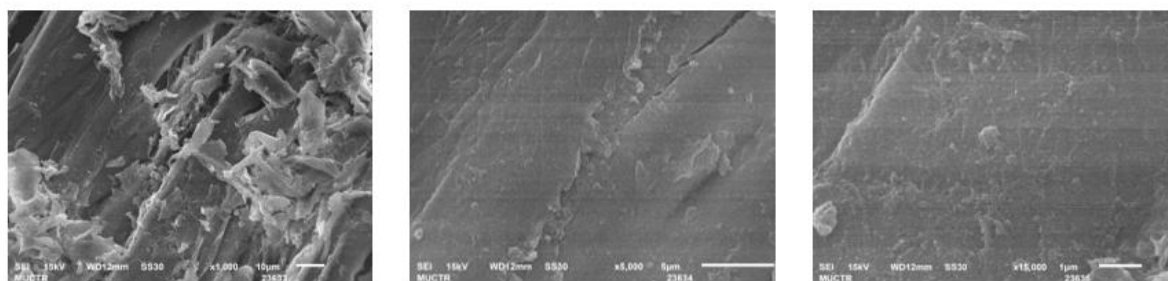


Рисунок 2.4 – Фото ЛГ методом сканирующей электронной микроскопии (увеличение x1000, x5000 и x15000).

Как видно из рис. 2.4, структура ЛГ характеризуется высокой пористостью и большой площадью внутренней поверхности, в основном видны макропоры, различного размера от 5 мкм и менее 1 мкм. Таким образом, ЛГ может являться основой материалов с повышенной сорбционной способностью.

- Жомом свекловичным, который представлен в виде гранул диаметром не более 30 мм и длиной не более 2,5 диаметра (рис. 4.5, рис. 4.6). Для ЖС массовая доля влаги составляла не более 14 % [56].



Рисунок 2.5 – Внешний вид гранул ЖС.

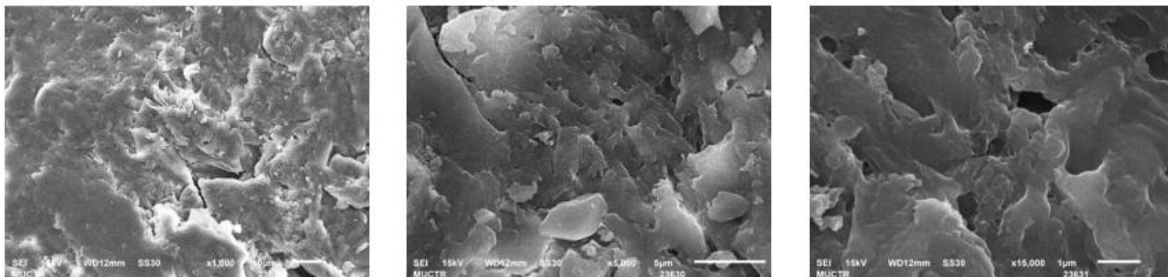


Рисунок 2.6 – Фото ЖС методом сканирующей электронной микроскопии (увеличение x1000, x5000 и x15000).

Как видно из рис. 2.6, у отхода ЖС, как и у ЛГ, более развитая пористая структура по сравнению с ДП, макропоры представлены порами размером 1 нм и менее.

Далее для исходных отходов были определены основные параметры пор (таблица 2.2). Экспериментальное определение суммарного объема пор для отходов ДП, ЛГ, ЖС по ГОСТ 17219-71 [222] было невозможным в связи с нарушениями

условий эксперимента (данные материалы обладают высокими влаговпитывающими свойствами и разрушаются при механическом воздействии).

Таблица 2.2 – Сорбционные характеристики исходных отходов

Параметры Отход	Объем сорбирующих пор, см ³ /г			Насыпная плотность, г/см ³
	H ₂ O	C ₆ H ₆	CCl ₄	
ЖС	0,14	0,015	0,001	0,37
ДП	0,12	0,32	0,39	0,39
ЛГ	0,13	0,19	0,13	0,22

Как видно из полученных данных, ЛГ, ЖС, ПД не обладают большим объемом сорбирующих пор, соответственно, не могут быть использованы напрямую как сорбенты.

2.2. Методика получения карбонизатов

Отходы ДП, ЛГ, ЖС подвергали вначале сушке при температуре 110°C в течение 3 часов, а затем осуществляли термическую обработку в муфельной печи без доступа кислорода воздуха, поддерживая скорость нагрева 16 °C/мин и температуру 500 °C. Время изотермической выдержки в муфельной печи составляло 7 минут и 60 минут. Данное время было установлено по результатам проведенных ранее опытов.

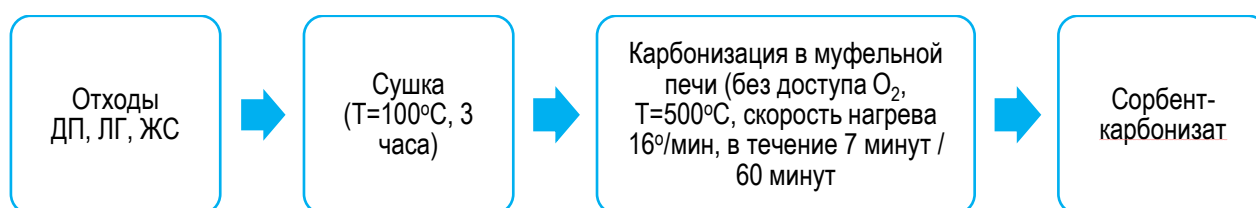


Рисунок 2.7 – Блок-схема предлагаемого варианта карбонизации.

Внешний вид полученных карбонизатов представлен на Рис. 2.8.



а) – из ДП

б) – из ЛГ

в) – из ЖС

Рисунок 2.8 – Фото полученных карбонизатов.

2.3 Характеристика полученных карбонизатов

Для образцов полученных карбонизатов в лаборатории определяли значение водородного показателя рН, показателя содержания водорастворимой золы $A_{p.z.}$ и нефтеемкость $A_{нп}$ (табл. 2.3).

Таблица 2.3 – Характеристики полученных карбонатов в сравнении с активным углем Агросорб-1Г

Сорбент \ Параметр	рН	$A_{p.z.}, \%$	$A_{нп}, \%$
ЖСк	9,5	1,6	217
ДПк	4,2	4,4	180
ЛГк	3,2	1,6	96
Агросорб-1Г	4,9	4,0	-

Для карбонизата из ДП содержание водорастворимой золы было сопоставимо с её содержанием в промышленном сорбенте Агросорб-1Г, вместе с тем содержание водорастворимой золы в карбонизатах ЖС и ЛГ было почти в 2 раза меньше.

Значение нефтеемкости для карбонизата ЖСк было почти в 1,2 раза выше, чем у ДПк и в 2,2 раза выше, чем у ЛГк, что можно объяснить данными по показателям суммарного объема пор.

Поскольку у карбонизатов с временем обработки 7 минут суммарный объем пор, объем сорбирующих пор, насыпная плотность, в большинстве случаев лучше, чем у карбонизатов с временем обработки 60 минут, соответственно, сделан вывод,

что улучшение сорбционных свойств продукта не достигается увеличением временем термообработки.

Выходы продуктов были сопоставимы. Таким образом, получение карбонизатов с длительным временем обработки 60 минут не рационально. В этой связи в дальнейшем при работе использовали только карбонизаты, полученные при времени термообработки 7 минут.

В ходе проведения исследований для исследуемых карбонизатов были получены показатели сорбционной активности по метиленовому голубому (МГ) и йоду (I_2) соответственно (представлены в таблице 2.4). В качестве сравнения были выбраны следующие промышленные активированные угли (АУ): БАУ-А, ОУ-А, Агросорб-1Г, АГ-3.

Согласно данным таблицы 2.4, высокими числами адсорбции МГ, которые могут рассматриваться как показатель свободной удельной поверхности, обеспечиваемой, преимущественно, мезо- и макропорами обладает образец ЖСк и ДПк. Активность по йоду коррелирует с микропористой структурой и представлена довольно низкими значениями. В связи с развитой пористой структурой полученный карбонизат ЖСк превосходил образцы ДПк и ЛГк по сорбционной активности по МГ – в 1,6 и 1,2 раза, по сорбционной активности по I_2 – в 11,5 и 1,9 раза соответственно.

При сравнении значений сорбционной активности карбонизата ЖСк по МГ и I_2 с техническими значениями сорбционной активности промышленных активированных углей БАУ-А, ОУ-А, видно, что сорбционная активность угля БАУ-А по I_2 в 2,6 раза выше, чем у карбонизата. Сорбционная активность угля ОУ-А по МГ выше в 2,4 раза, но при этом сорбционная активность промышленного угля АГ-3 ниже в 1,4 раза, чем у карбонизата. Сделан вывод, что показатели сорбционной активности карбонизата ЖСк являются высокими как для сорбента, не подверженного какой-либо активации.

Таким образом, относительно высокие показатели сорбционной активности ЖСк по МГ и I_2 указывают на наличие полидисперсной пористой структуры полу-

ченных карбонизата, что в свою очередь может говорить о возможности полученных карбонизатов к адсорбции как низкомолекулярных органических соединений, в том числе нефтепродуктов, так и крупных мицелл.

Таблица 2.4 – Характеристики полученных карбонизатов сравнительно с промышленными активированными углями

Параметры Образец	Выход, %	Содержание водо- растворимой золы A _{р.з.} , %	Нефтеемкость, %	МГ, мг/г	I ₂ , %	Суммарный объем пор, V _Σ , см ³ /г	Насыпная плотность, г/дм ³	Объем сорбирующих пор, V, см ³ /г		
								H ₂ O	C ₆ H ₆	CCl ₄
Полученные карбонизаты										
ЖСк	30	1,6	217	92	23	2,2	90	0,24	0,17	0,07
ДПк	34	4,4	180	56	2	1,5	210	0,08	0,10	0,04
ЛГк	50	1,6	96	74	12	1,3	270	0,12	0,14	0,04
Промышленные активные угли										
БАУ-А	0,30- 0,35			-	60	1,65-1,80	240	0,23- 0,25	0,08- 0,10	0,35- 1,45
АГ-3	0,32- 0,38			65	190	0,83-0,98	450-500	0,24- 0,28	0,08- 0,10	0,51- 0,60
Агросорб-1Г	0,32- 0,43			-	-	0,72-0,87	-	0,20- 0,25	0,12- 0,18	0,40- 0,45

Пористая структура карбонизатов вначале была оценена методом сканирующей электронной микроскопии (Рис. 2.9-2.11). Полученная пористая структура карбонизатов представляет собой неоднородную структуру, которая размыта сильнее чем у исходного сырья. Самая выраженная пористая структура отмечается у образца ЖСк. Структура характеризуется пустотами геометрической формы диаметром макропор примерно 10-50 мкм.

У образцов ДПк и ЛГк поры также в основном также представлены макропорами, однако они в большей степени представлены трубчатыми порами, что может затруднять адсорбцию веществ на их поверхности.

Далее было выполнено определение суммарного объема пор для образцов карбонизатов ЖСк, ДПк и ЛГк (по N_2) (в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева на Анализаторе площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03). Полученные данные представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Характеристики пористой структуры полученных карбонизатов

Параметр	ЖСк	ДПк	ЛГк
Удельная площадь поверхности, БЭТ, m^2/g	2,00	0,83	3,22
Удельная поверхность микропор, m^2/g	0,59	0,12	1,21
(ВН) Адсорбционная совокупная площадь поверхности пор диаметром от 1,7 нм до 300 нм, m^2/g	0,35	0,71	0,43
(ВН) Десорбционная совокупная площадь поверхности пор диаметром от 1,7 нм до 300 нм, m^2/g	0,41	0,17	0,51
Суммарный объем пор с диаметром менее 387,3 нм при одноточечной адсорбции, cm^3/g	0,005	0,20	0,007
Суммарный объем пор с диаметром менее (411,3 – ЖС; 408,4 – ДП; 413,2 – ЛГ) нм при одноточечной десорбции, cm^3/g	0,005	0,008	0,008
Объем микропор, cm^3/g	0,0003	0,00005	0,0005
(ВН) Совокупный адсорбционный объем пор с диаметром от 1,7 нм до 300 нм, cm^3/g	0,004	0,004	0,006
(ВН) Совокупный адсорбционный объем пор с диаметром от 100 нм до 300 нм, cm^3/g	0,0028	0,0027	0,0036
(ВН) Совокупный десорбционный объем пор с диаметром от 1,7 нм до 300 нм, cm^3/g	0,003	0,004	0,006
Адсорбционный средний диаметр пор (БЭТ), нм	9,62	18,33	9,14
Десорбционный средний диаметр пор (БЭТ), нм	9,8	18,7	9,4
Адсорбционный средний диаметр пор (ВН), нм	48,5	84,3	59,9
Десорбционный средний диаметр пор (ВН), нм	32,5	67,8	45,2

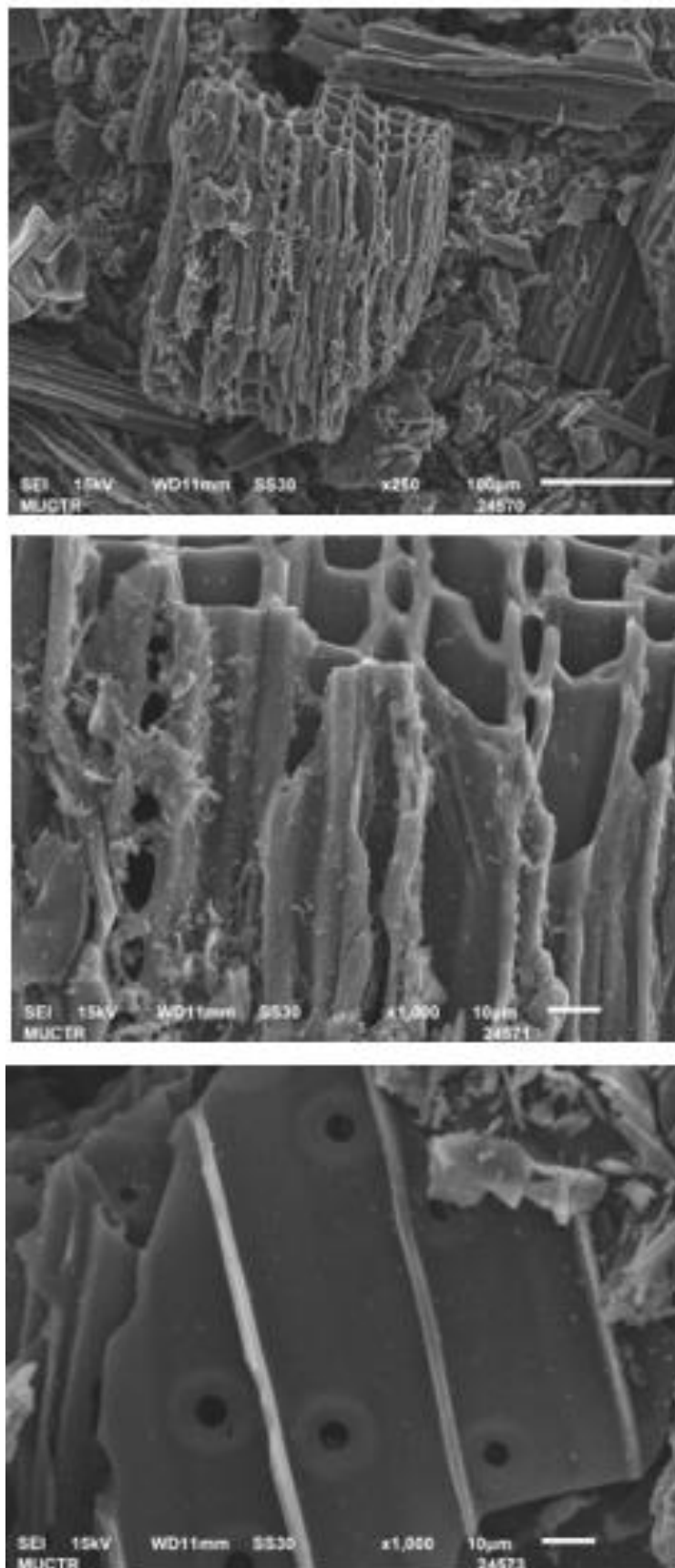


Рисунок 2.9 – Фото карбонизатов ЛГк методом сканирующей электронной микроскопии (увеличение x250, x1000).

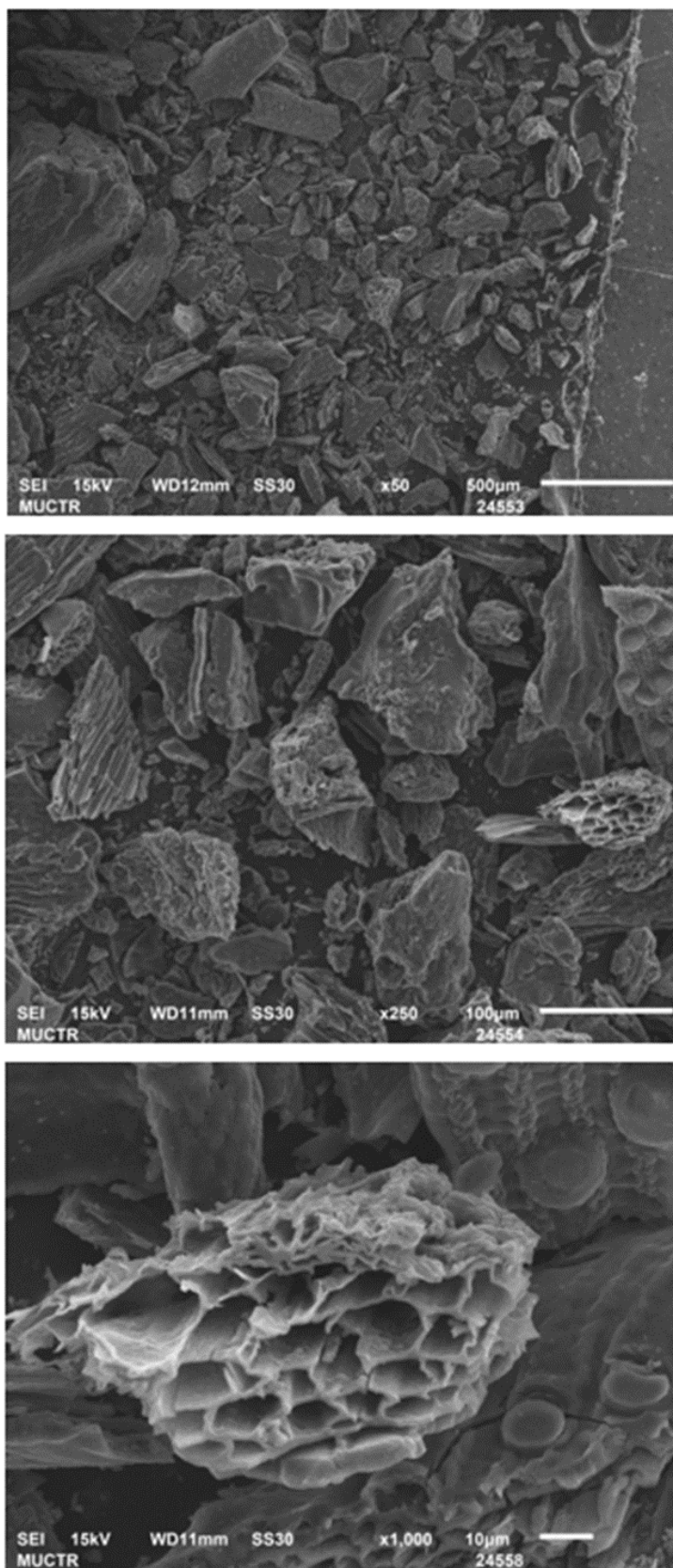


Рисунок 2.10 – Фото карбонизатов ДПК методом сканирующей электронной микроскопии (увеличение x50, x250, x1000).

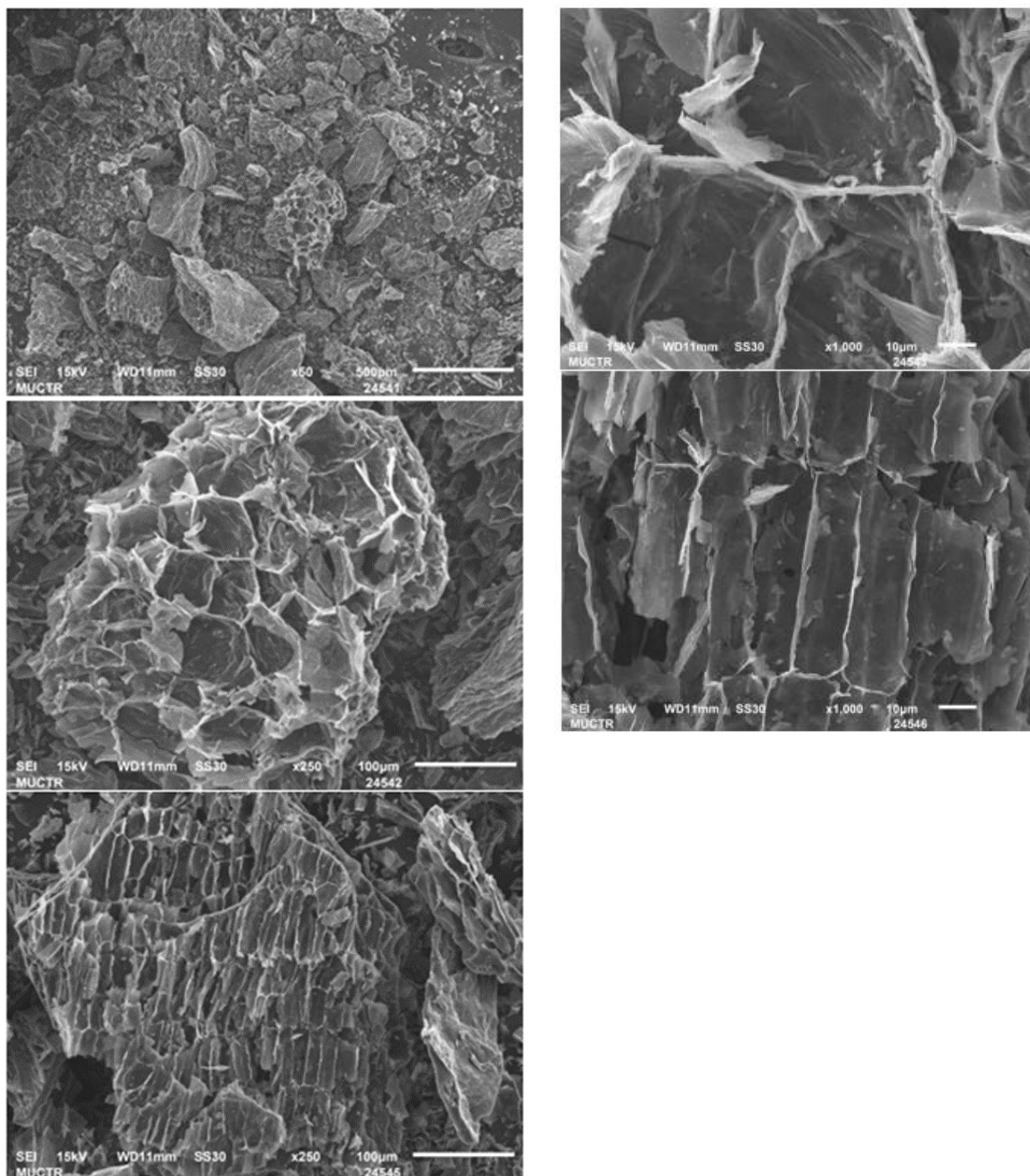


Рисунок 2.11 – Фото карбонизатов ЖСк методом сканирующей электронной микроскопии (увеличение x50, x250, x1000).

На Рисунке 2.12 представлены изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции газа азота на полученных карбонизатах. Изотермы адсорбции имеют тип II, близкий к типу III по классификации по Брунауэру.

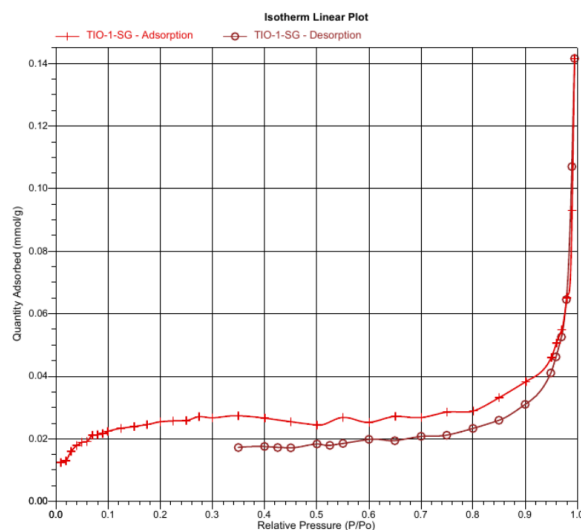
II тип изотермы представляет «S-образную изотерму», которая указывает на протекание полимолекулярной адсорбции. Данная форма изотермы подтверждает наличие макропор для рассматриваемых образцов.

Для адсорбции веществ со слабым взаимодействием адсорбат-адсорбент на непористых материалах характерен III тип «вогнутой изотермы». На начальном участке изотермы адсорбат-адсорбент наблюдается незначительная адсорбция из-за слабого взаимодействия. Адсорбция возрастает по мере заполнения поверхности адсорбированными молекулами, так как молекулы адсорбата с поверхностью адсорбента взаимодействуют слабее, чем друг с другом [223].

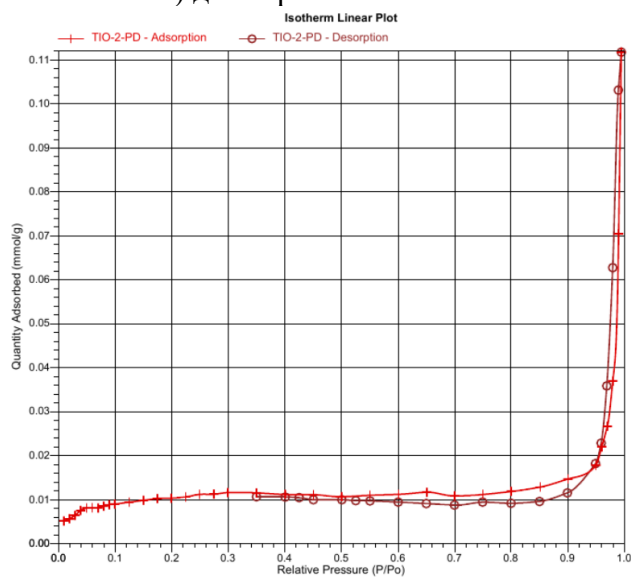
Согласно рисунку 2.12 для ДП характерно наличие петли гистерезиса типа H3, что свидетельствует о наличии у материала щелевидной формы пор, состоящих из плоскопараллельных частиц.

На Рисунке 2.13 представлены данные совокупного адсорбционного объема пор для карбонизатов. Данные распределения адсорбционного объема пор по размерам представлены на Рисунке 2.14. На основании этих данных, можно определить совокупный адсорбционный объем пор (мезопор) с диаметром от 100 нм до 300 нм.

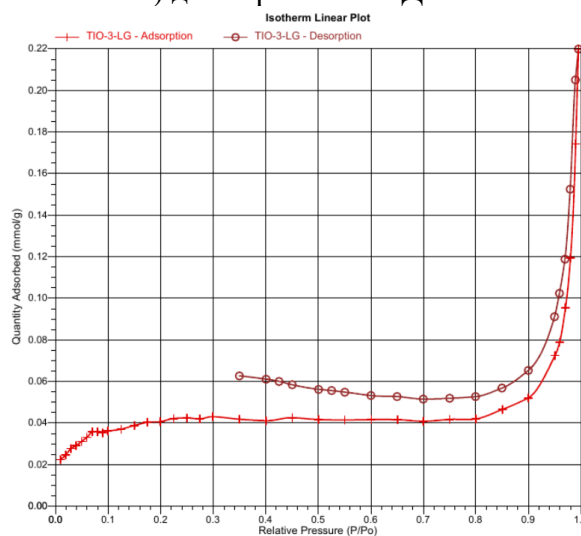
Исходя из данных объема микропор и мезопор, а также значений суммарного объема пор карбонизатов, можно сделать вывод, что карбонизаты являются макропористыми и в основном представлены порами с размером более 400 нм.



а) для карбонизата ЖСк

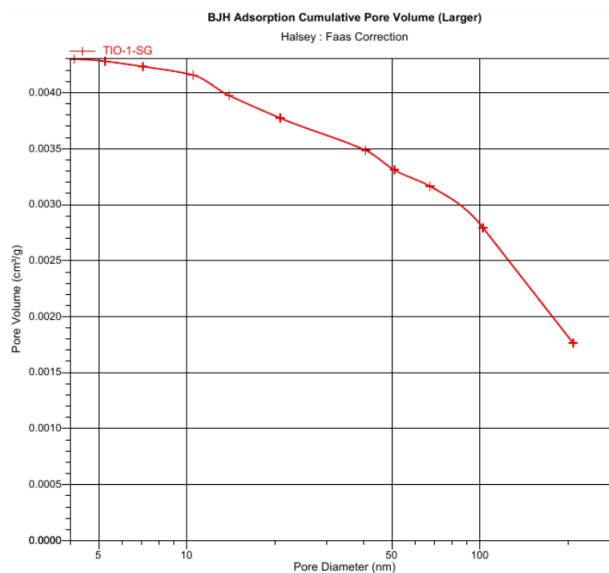


б) для карбонизата ДПк

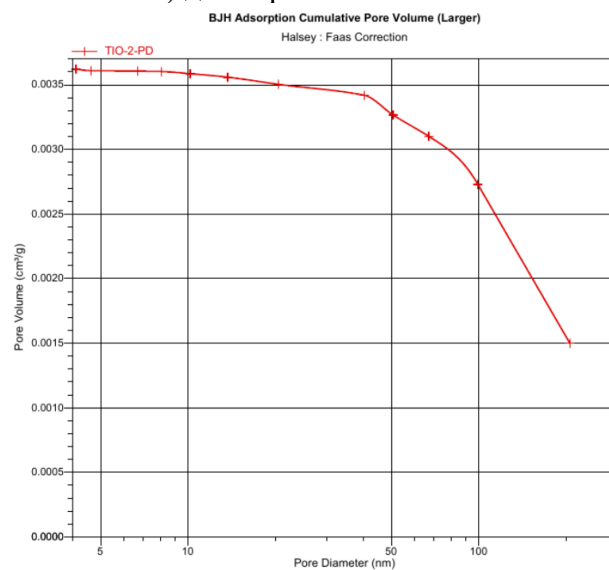


в) для карбонизата ЛГк

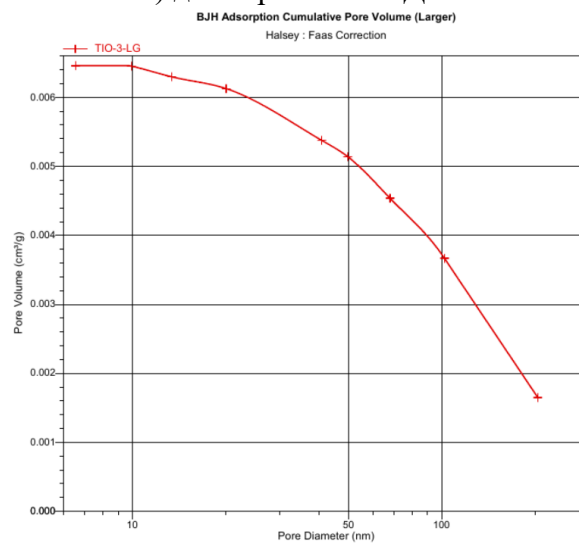
Рисунок 2.12 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции газа азота на полученных карбонизатах



а) для карбонизата ЖСк

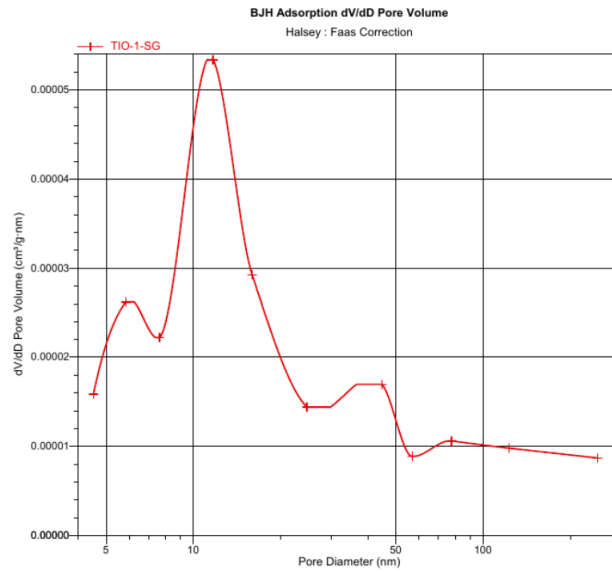


б) для карбонизата ДПк

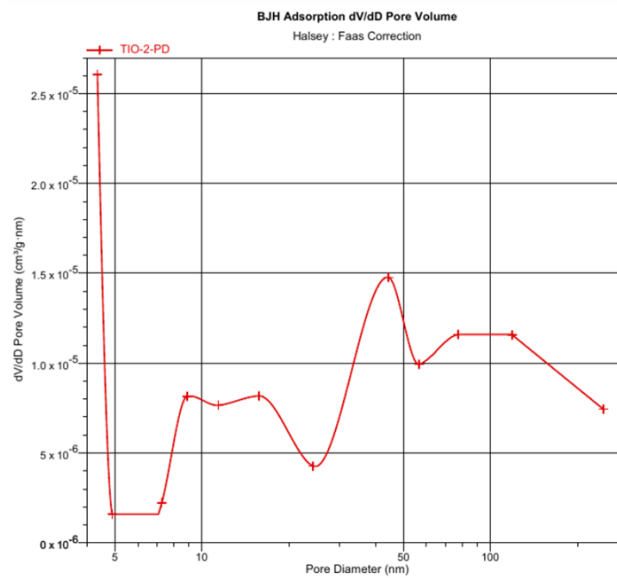


в) для карбонизата ЛГк

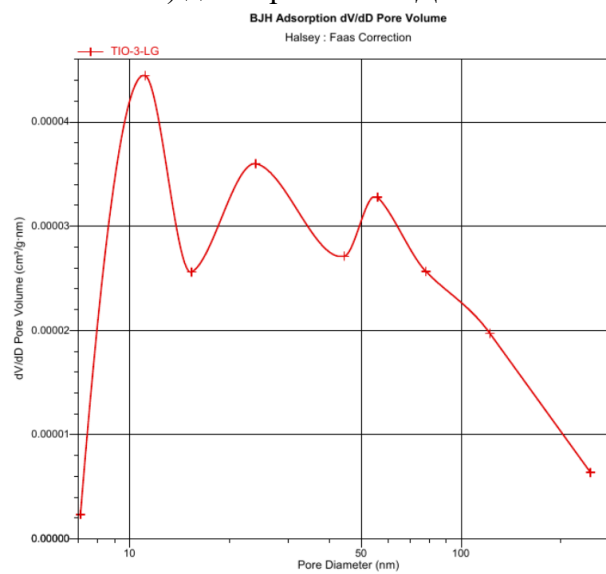
Рисунок 2.13 – Совокупный адсорбционный объем пор ВЛН для карбонизатов.



а) для карбонизата ЖСк



б) для карбонизата ДПк



в) для карбонизата ЛГк

Рисунок 2.14 - Дифференциальная кривая распределения адсорбционного объема пор по размерам для карбонизатов.

На основании полученных экспериментальных данных разработана технология получения карбонизата ЖС, которая защищена патентом RU 2821395 C1 «Способ получения сорбента из гранулированного свекловичного жома».

2.4 Методика получения активаторов

По результатам получения карбонизатов была поставлена задача оценки возможности получения активаторов из карбонизатов, а также сравнение характеристик полученных сорбентов. Наиболее перспективным для дальнейших исследований являлся карбонизат ЖСк, который обладал наибольшим суммарным объемом пор ($2,2 \text{ см}^3/\text{г}$) с преобладанием макропор.

Химическая активация.

Карбонизат ЖС вначале был обработан 56%-м раствором ортофосфорной кислоты в соотношении 1:3 по массе, время контакта составило одни сутки, после чего полученный материал сушили в сушильном шкафу при температуре 110°C . Данный материал оказался непригодным для дальнейшей обработки.

Была повторена обработка карбонизата более слабым 10%-м раствором ортофосфорной кислоты и сокращением время пропитки до 1 часа. Обработанный кислотой образец сушили в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 90 минут до достижения постоянной массы продукта. В процессе сушки произошла частичная химическая активация ЖС, так как наблюдалось обуглероживание материала. Полученный материал был подвергнут активации в муфельной печи без доступа кислорода при температуре 200°C и нагреве до 600°C со скоростью нагрева $13^\circ\text{C}/\text{мин}$. Время выдержки составило 30 мин.

Таблица 2.6 – Характеристика полученных активаторов

Параметры Активат	Выход, %	W, %	Суммарный объем пор, V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	Объем сорбирующих пор, V , $\text{см}^3/\text{г}$			Насыпная плотность, $\text{г}/\text{дм}^3$
				H_2O	C_6H_6	CCl_4	
ЖС	67	-	0,9	0,64	0,10	0,08	210
ДП	65	-	1,0	0,20	0,18	0,14	320

Таким образом были получены активат на основе ЖС и аналогично – активат из ДП. Характеристики полученных активатов представлены в таблице 2.6. Активаты преимущественно характеризуются как микромезопористые.

Далее была осуществлена отмывка полученных активатов ЖСа и ДПа дистиллированной водой в соотношении 1:5 по массе и перемешивании в течение 15 минут. Далее воду сливали и измеряли рН среды портативным рН-метром РН-009(П). Затем продукт заново обрабатывали порцией свежей дистиллированной воды, процедуру проводили 7 раз. Далее образцы были обработаны свежей порцией дистиллированной воды и оставлены на 5 суток в статическом режиме. Следует отметить, что достижение нейтральной среды не было достигнуто ни после 7 отмывок, ни после длительной 8 отмывки. Таким образом, отмывка активатов дистиллированной водой неэффективна и нерациональна в связи с большим водопотреблением.

Далее был поставлен эксперимент с отмывкой полученных активатов ЖС и ДП дистиллированной водой в соотношении 1:5 при нагревании до 60-70°C. Отмывка при нагревании в трех повторностях и с избытком воды позволила отмыть продукты до показателей нейтральной среды, однако представляется нерациональной в связи с большим энерго- и водопотреблением.

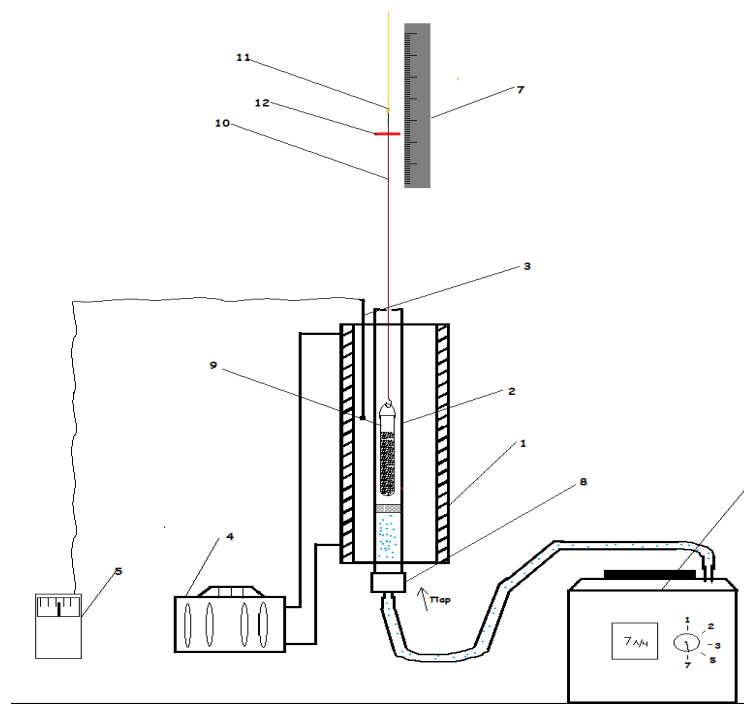
Таким образом, было принято, что химическая активация с использованием ортофосфорной кислоты является нерациональной, следовательно, далее применяли парогазовую активацию.

Парогазовая активация

Активацию полученного карбонизата проводили с помощью установки, представленной на рис. 2.15.

Основным её элементом является металлический реактор 2, помещенный в вертикальную трубчатую печь с регулируемым электронагревом 1. Температурный режим в зоне пиролиза задают с помощью автотрансформатора 4. Температуру в печи контролируют посредством хромель-алюмелевой термопары 3, подключенной к потенциометру 5, спай которой помещён между стенками реактора и печи в её средней части. В реактор помещена корзинка 8. Корзинка подвешена на проволоке

10 из тугоплавкого металла, которая соединяется с чувствительной резинкой 11. В верхней части проволоки 10 прикреплена подвижная риска и рядом линейка для снятия показаний, на основе которых возможно определять степень обгара карбонизата во времени. Снизу, через металлическую крышку реактора 7 в зону реакции подается пар, который вырабатывает парогенератор 6.



1 – электрическая печь; 2 – металлический реактор; 3 – хромель-алюмелевая термопара; 4 – лабораторный автотрансформатор; 5 – потенциометр; 6 – парогенератор; 7 – линейка; 8 – металлическая крышка реактора; 9 – корзинка с карбонизатом; 10 – металлическая проволока; 11 – резинка; 12 – риска для снятия измерений

Рисунок 2.15 – Схема экспериментальной установки активации

Предварительно взвешенный карбонизат (5 г) помещают в корзинку 9 и начинают нагрев электропечи 1. При температуре $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ из парогенератора 6 подается пар с необходимым расходом 3г/г карбонизата. Реактор 2 нагревали до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживали при этой температуре в течение 10 мин. Затем выключали печь, реактор охлаждали до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, прекращали подачу пара, при охлаждении до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ извлекали и взвешивали активат.

Для получения активированного угля был выбран карбонизат ЖС. Активацию проводили водяным паром при температуре активации 700°C , скорости

нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, времени выдержки 10 мин, расходе водяного пара 3 г/мин.

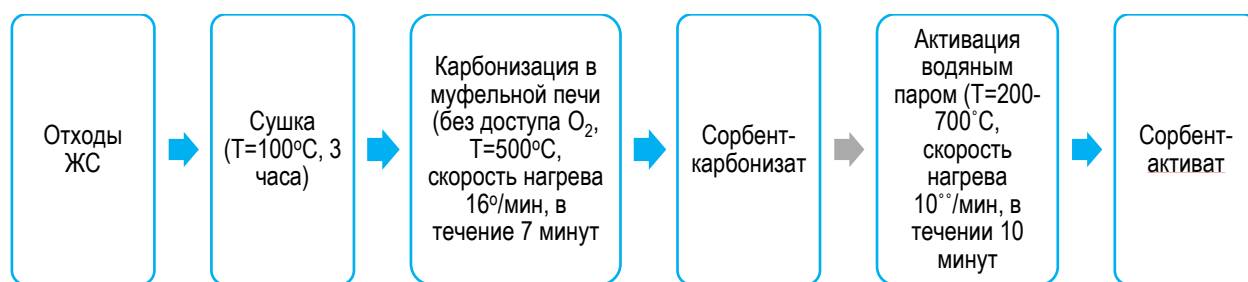


Рисунок 2.16 – Блок-схема предлагаемого варианта активации.

2.5 Характеристика полученного активата

Определение суммарного объема пор для образца активата ЖС (по N_2) проведено Центром коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Полученные данные представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Характеристики пористой структуры активата ЖС

Параметр	Показатель
БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	279,8
Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	188,8
(ВН) Адсорбционная совокупная площадь поверхности пор диаметром от 1,7 нм до 300 нм, $\text{м}^2/\text{г}$	20,2
(ВН) Десорбционная совокупная площадь поверхности пор диаметром от 1,7 нм до 300 нм, $\text{м}^2/\text{г}$	27,5
Суммарный объем пор с диаметром менее 216,6 нм при одноточечной адсорбции, $\text{см}^3/\text{г}$	0,147
Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,076
(ВН) Совокупный адсорбционный объем пор с диаметром от 1,7 нм до 300 нм, $\text{см}^3/\text{г}$	0,0302
(ВН) Совокупный десорбционный объем пор с диаметром от 1,7 нм до 300 нм, $\text{см}^3/\text{г}$	0,0315
Адсорбционный средний диаметр пор (БЭТ), нм	2,1
Адсорбционный средний диаметр пор (ВН), нм	6,0
Десорбционный средний диаметр пор (ВН), нм	4,6
Площадь поверхности микропор, $\text{м}^2/\text{г}$	323,3

Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции газа азота на активате из ЖС (Рис. 2.17) имеет II тип, близкий к типу I по классификации по Брунауэру.

I тип представляет собой изотерму «Ленгмюровского типа», для которой характерно при малых и средних значениях прекращение роста величины адсорбции

относительного давления. Данный тип обосновывает протекание мономолекулярной адсорбции на макропористых адсорбентах при сильном взаимодействии адсорбат-адсорбент, также возможен при протекании при адсорбции на микропористых адсорбентах. Высокий адсорбционный потенциал обосновывает крутой подъем в области малых значений относительного давления, при наличии в сорбенте макропор [223]. Также для микропористых сорбентов характерно значительное превышение значений удельной поверхности относительно значений удельной поверхности макропористых и непористых материалов, что подтверждается результатами анализа. Удельная поверхность пор ЖСа составляет $279,8 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как у образцов карбонизатов удельная поверхность пор находилась в диапазоне от $0,83$ до $3,22 \text{ м}^2/\text{г}$.

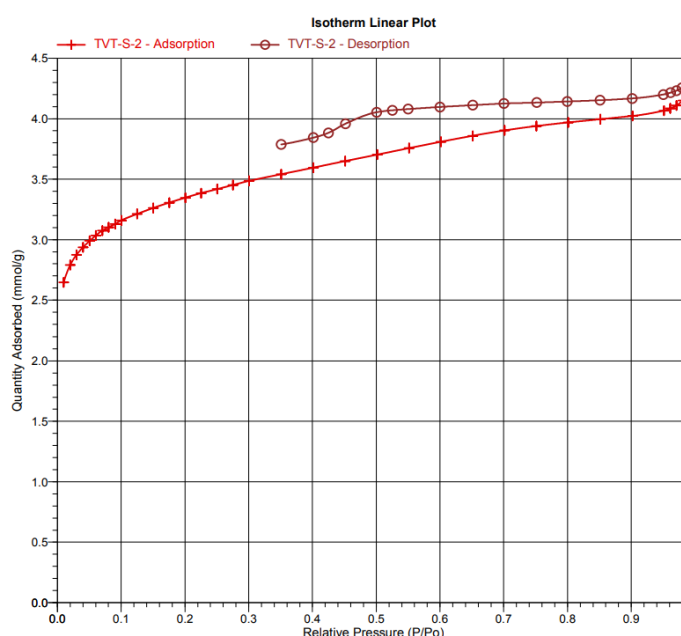


Рисунок 2.17 – Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции газа азота на активате из ЖС.

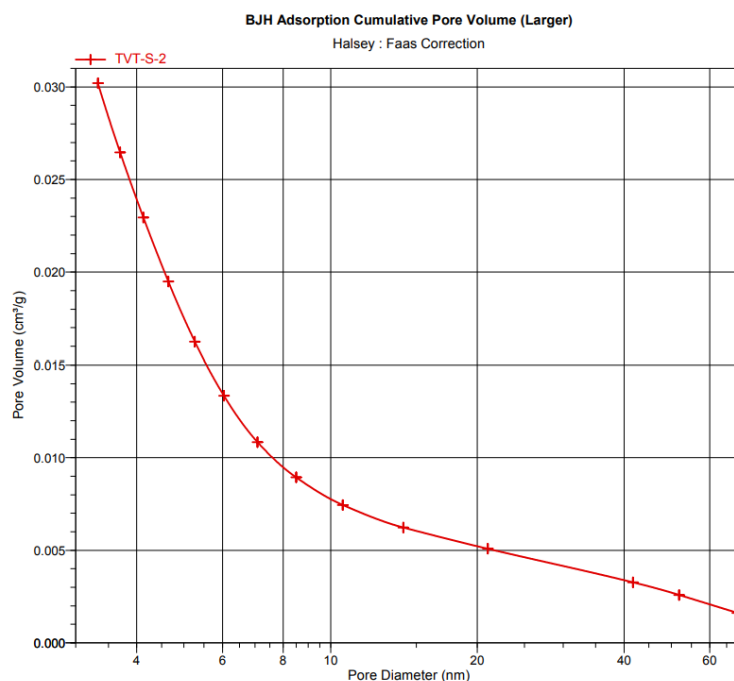


Рисунок 2.18 – Совокупный адсорбционный объем пор ВЈН для активата ЖС.

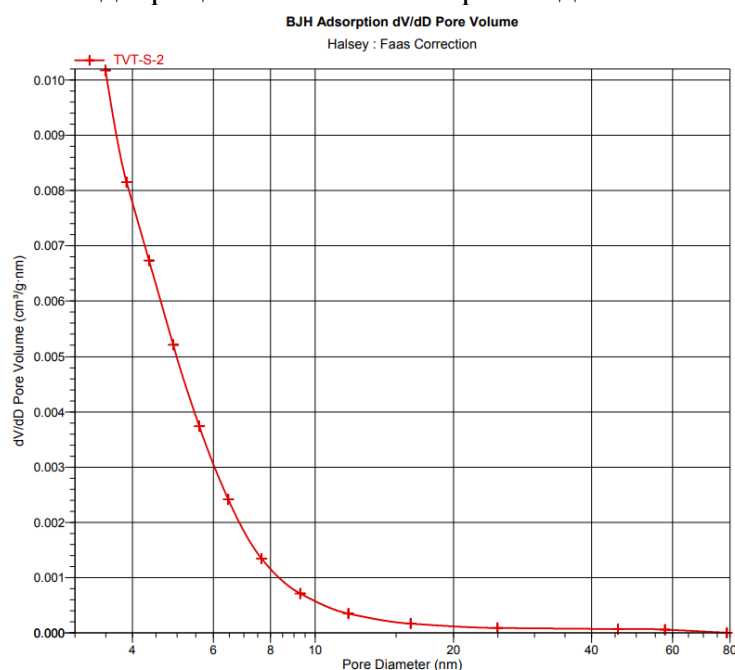


Рисунок 2.19 – Дифференциальная кривая распределения адсорбционного объема пор по размерам для активата ЖС.

Данные совокупного адсорбционного объема пор и распределения адсорбционного объема пор по размерам для активата ЖС представлены на рисунках 2.18-2.19, сделан вывод, что активат является преимущественно микро- и мезопористым сорбентом. Площадь микропор составляла 188,8 м²/г, объем микропор – 0,076 см³/г,

тогда как у карбонизатов микропоры практически отсутствовали. Средний адсорбционный диаметр пор активата составлял 2,1 нм. По дифференциальной кривой распределения адсорбционного объема пор по размерам для активата ЖС (рис. 2.19) видно, что преимущественный диаметр пор находился в диапазоне от 1,7 нм до 20 нм.

Вывод: полученные экспериментальные данные доказывают развитую пористую структуру полученных карбонизатов и активатов из отходов ДП, ЛГ и ЖС, что обосновывает их потенциальное использование как сорбентов.

Вместе с тем, получение активатов требует большие энергетических ресурсов при реализации процесса, что делает получение карбонизатов из отходов более экономически выгодным.

ГЛАВА 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ

3.1 Сорбционная очистка сточных вод с использованием полученных карбонизатов

Задача – оценить эффективность применения полученных сорбентов при очистке промышленных сточных вод.

Эксперимент был поставлен с использованием сточных вод (СВ) полиграфического производства и нефтехимического производства.

СВ полиграфического производства содержала следующие загрязняющие вещества: акриловая смола 0,005%; моноэтаноламин 0,003%; биоцид 0,001%; пеногаситель/деаэратор 0,002%; пигмент красящий 0,05%.

СВ нефтехимического производства была отобрана на входе на объединенные очистные сооружения и представляла собой смесь стоков с промышленных площадок, стоков ливневых вод, солевого раствора с электродегидраторов на ЭЛОУ.

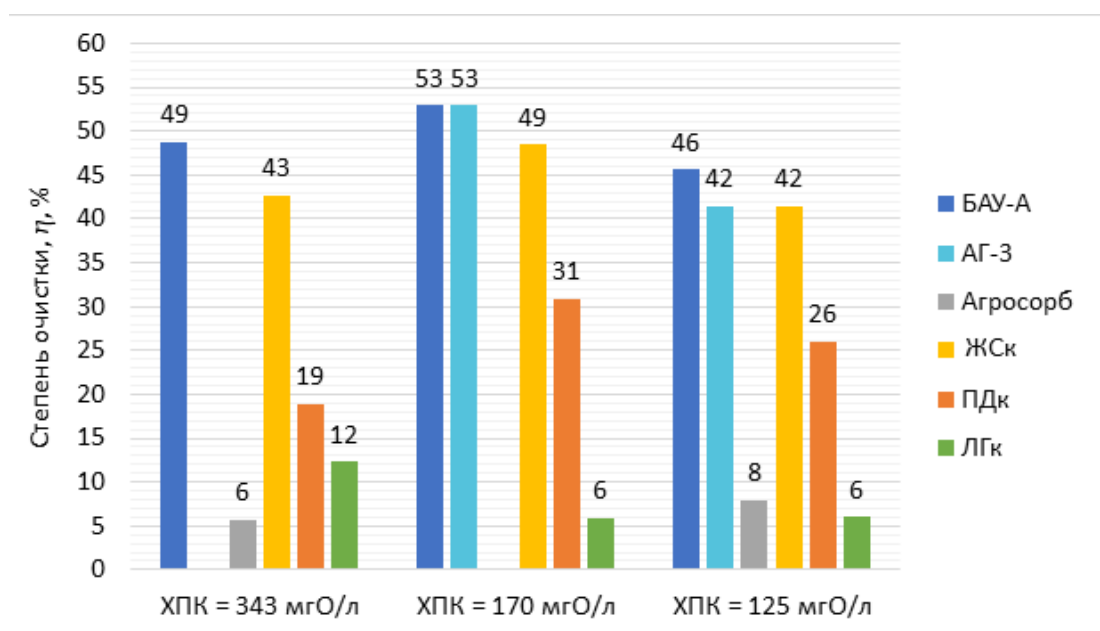
Эффективность очистки оценивали по показателю ХПК по ГОСТ 31859-2012 «Вода. Метод определения химического потребления кислорода» (показатель точности = 20% в диапазоне ХПК 50-200 мгО/дм³). Сорбенты вносили в количестве 1 г/л.

Статический эксперимент

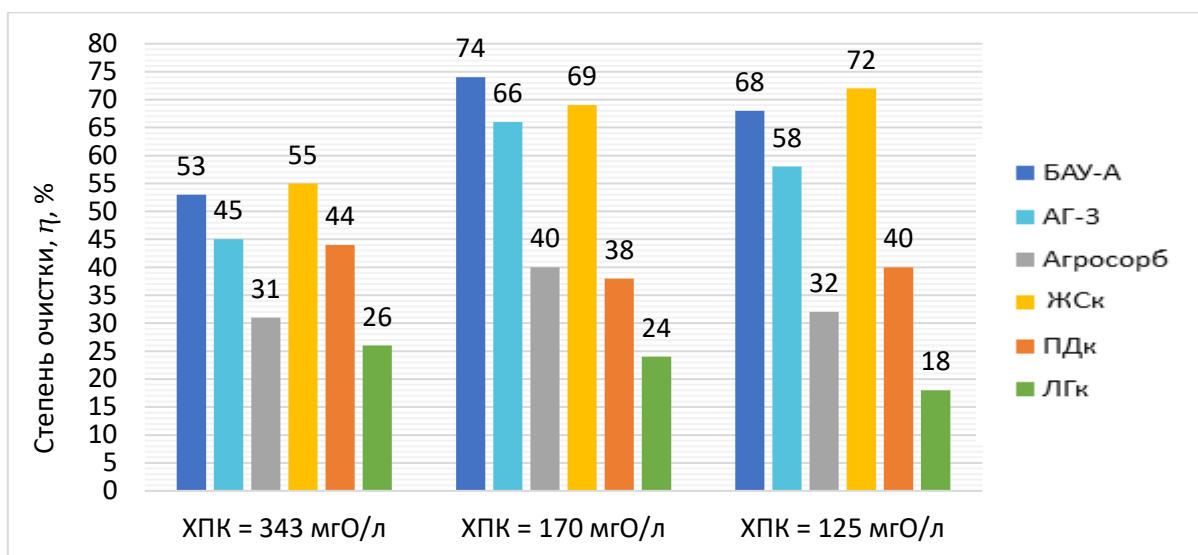
Эффективность очистки СВ определяли через 1, 2 и 3 недели после постановки эксперимента с использованием полученных карбонизатов в сравнении с тремя промышленными углями: БАУ-А, АГ-3 и Агросорб-1Г. Результаты эффективности применения карбонизатов представлены в Таблице 3.1 и на рис. 3.1- 3.2.

Таблица 3.1 – Эффективность очистки СВ полиграфического производства, %

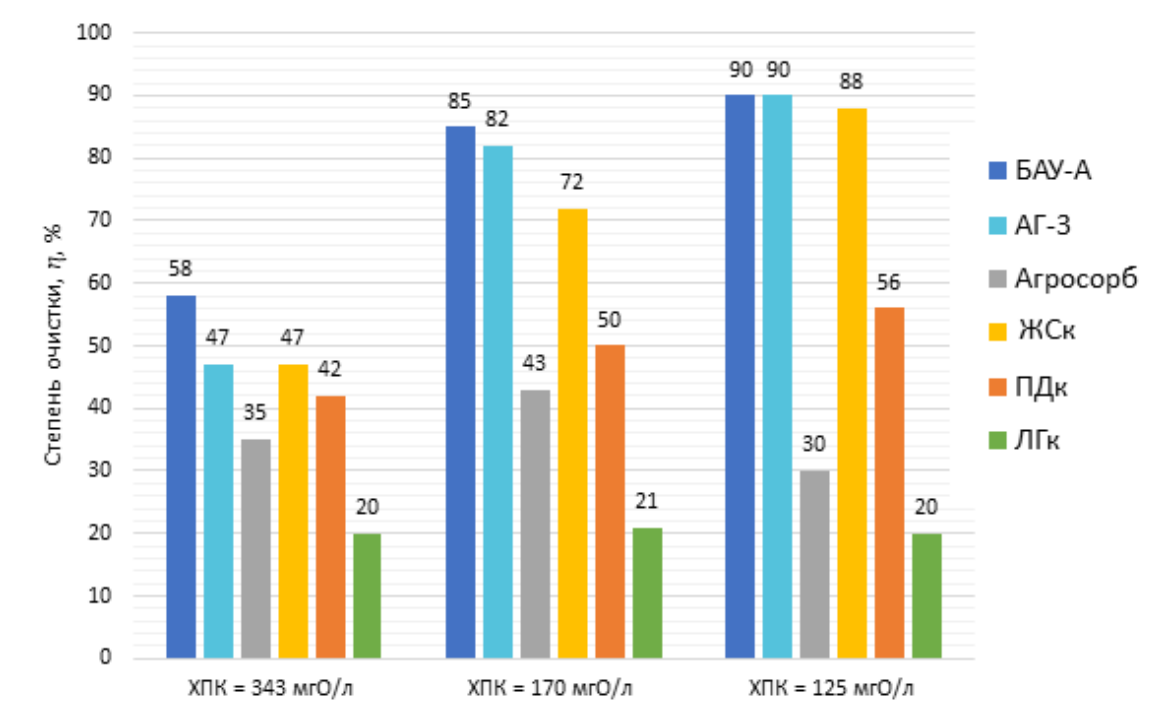
Сорбент	Проба 1 (ХПК 343 мгО/дм ³)	Проба 2 (ХПК 170 мгО/дм ³)	Проба 3 (ХПК 125 мгО/дм ³)
	<i>1-я неделя</i>		
БАУ-А	49	53	46
АГ-3	-	53	42
Агросорб-1Г	6	7	8
ЖС _к	43	49	42
ДПК	19	31	26
ЛГ _к	12	6	6
<i>2-я неделя</i>			
БАУ-А	53	74	68
АГ-3	45	66	58
Агросорб-1Г	31	40	23
ЖС _к	55	69	72
ДПК	44	38	40
ЛГ _к	26	24	18
<i>3-я неделя</i>			
БАУ-А	58	85	90
АГ-3	47	82	90
Агросорб-1Г	35	43	30
ЖС _к	47	72	88
ДПК	42	50	56
ЛГ _к	20	21	20



А) 1-я неделя эксперимента



Б) 2-я неделя эксперимента



В) 3-я неделя эксперимента

Рисунок 3.1 – Степень очистки СВ полиграфического производства в различных разбавлениях

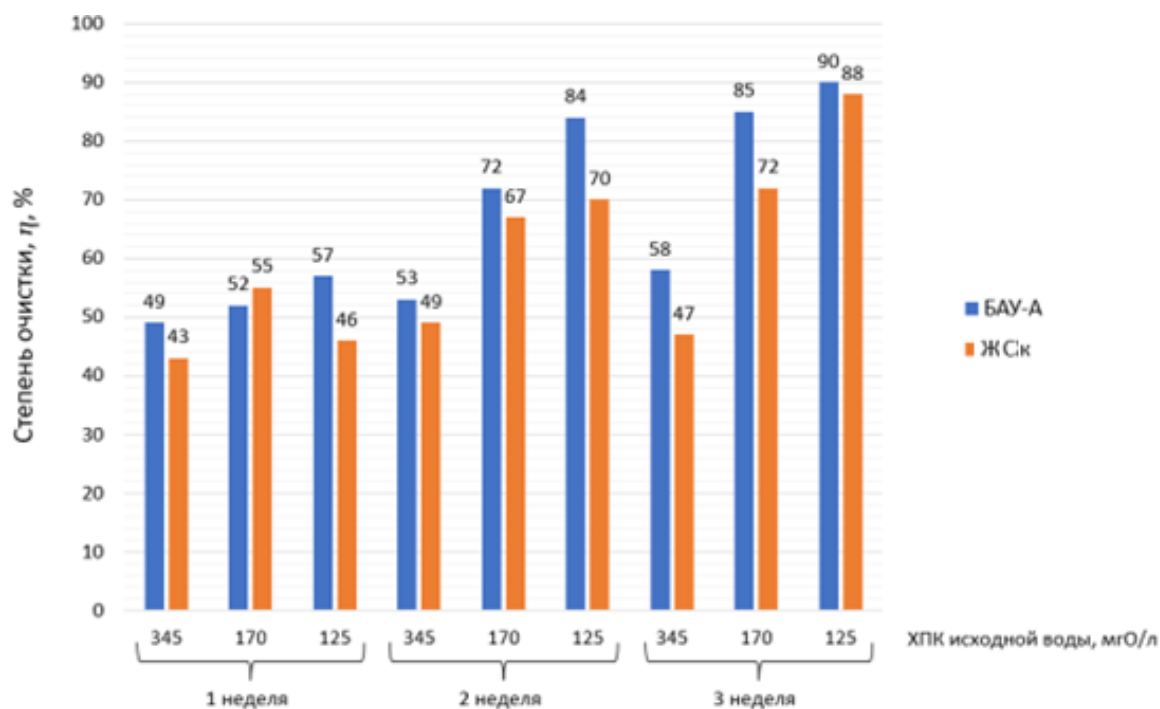


Рисунок 3.2 – Сопоставление степени очистки сточных вод полиграфического производства карбонизатом ЖСк и активным углем марки БАУ-А в статических условиях, в зависимости от времени проведения эксперимента

Экспериментальными данными показано, что среди карбонизатов наиболее эффективным являлся карбонизат ЖСк, эффективность которого была сопоставима с эффективностью активного угля БАУ-А.

Аналогичный эксперимент в двух повторностях был выполнен на СВ нефтехимического производства также в статических условиях.

Результаты эксперимента по очистке СВ нефтехимического производства представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Эффективность очистки СВ нефтехимического производства, %

Сорбент	Степень очистки, % (длительность 1 неделя)	
	Проба 1 (ХПК 138 мгО/дм ³)	Проба 2 (ХПК 290 мгО/дм ³)
БАУ-А	64	43
АГ-3	53	28
ЖСк	42	38
ДПк	15	17
ЛГк	58	30

По результатам проведенных исследований сделан вывод, что эффективность

очистки СВ зависит от свойств этих вод, возможно – от размера мицелл. Для проверки данной гипотезы было выполнено исследование размера частиц СВ (Центром коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева), результаты которого представлены на рис. 3.3-3.4.

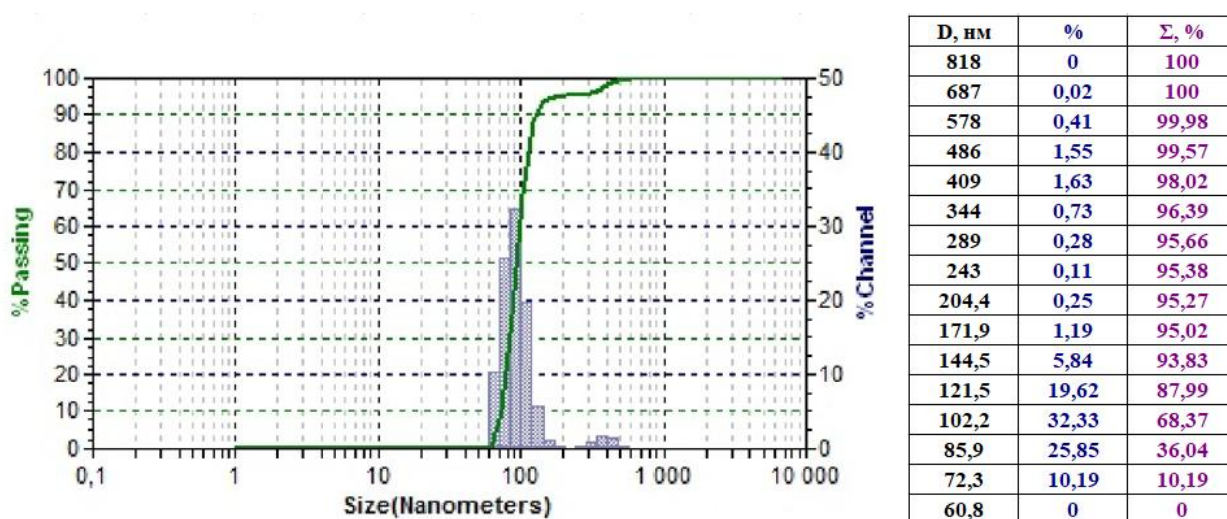


Рисунок – 3.3. Распределение частиц в СВ полиграфического производства по размеру диаметра D

Σ – доля частиц с размером меньше данного, % - доля частиц данной фракции

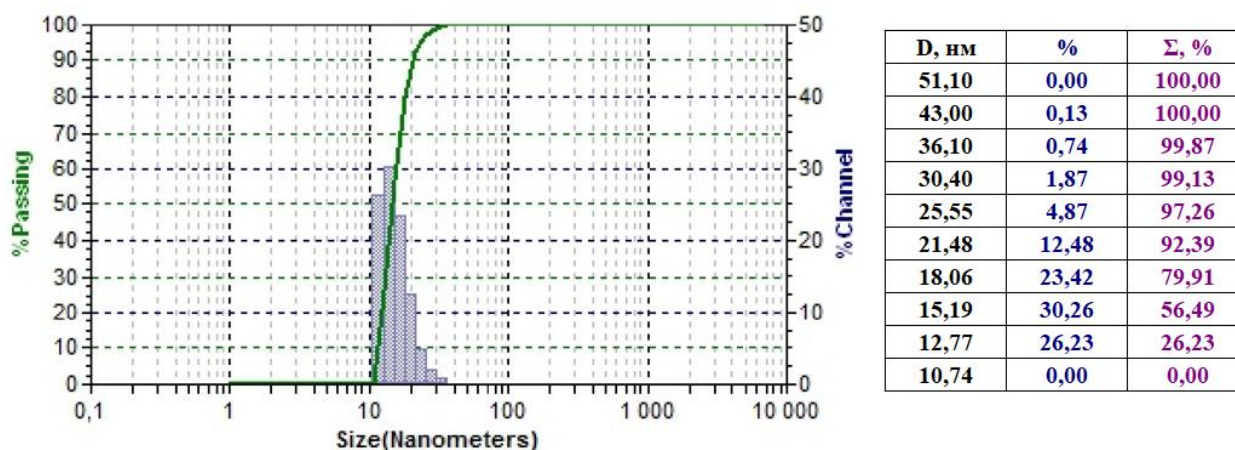


Рисунок 3.4 – Распределение частиц в воде нефтехимического производства по размеру диаметра D

Σ – доля частиц с размером меньше данного, % - доля частиц данной фракции

Согласно проведенным исследованиям, основная часть мицелл в СВ полиграфического производства имела размер от 72 до 289 нм, максимальный размер мицелл – 687 нм. В СВ нефтехимического производства основная часть мицелл имела размер от 12 до 25 нм, максимальный размер мицелл – 43 нм.

Все полученные карбонизаты (см. главу 4) являлись макропористыми сорбентами и, в основном, с порами размером более 400 нм, микро- и мезопоры развиты слабо. Однако наибольшая площадь микропор относительно остальных карбонизатов отмечена у карбонизата ЛГк ($1,21 \text{ м}^2/\text{г}$). Также у сорбентов имеется некоторый объем мезопор следующих размеров: ЖСк – диаметром 6 и 11 нм; ДПк – диаметром 9-20 нм и 40-50 нм; ЛГк – диаметром 11 и 35 нм.

Учитывая эти и иные физико-химические характеристики исследуемых сорбентов, сделан вывод, что для сорбции крупных мицелл, представленных в СВ полиграфического производства, наиболее подходят сорбенты с большим объемом макропор – например, сорбенты БАУ-А, АГ-3 и ЖСк, что подтверждается результатами экспериментов.

В СВ нефтехимического производства наличествуют более мелкие частицы, для сорбции которых подходят сорбенты, представленные мезопорами. Таким образом, сорбент ЛГк, который был неэффективен в экспериментах с СВ полиграфического производства, оказался более эффективным при очистке СВ нефтехимического производства, что согласуется с характеристиками его суммарного объема пор.

Отдельного внимания заслуживает относительно низкая, по сравнению с экспериментами на СВ полиграфического производства степень очистки, наблюдаемая в эксперименте на СВ нефтехимического производства. Так как микро- и мезопоры у всех представленных сорбентов развиты слабо, можно предположить, что процесс адсорбции был завершен и было установлено адсорбционное равновесие между адсорбентом и адсорбатом.

Кинетический эксперимент

Для оценки эффективности очистки воды в кинетических условиях были выбраны карбонизат ЖСк и промышленный активный уголь БАУ-А, показавшие себя

как наиболее эффективные при очистке в статических условиях. Результаты эксперимента представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Эффективность очистки СВ полиграфического производства в кинетических условиях

Сорбент	Степень очистки, %	
	Проба 1 (ХПК 155 мгО/дм ³)	Проба 2 (ХПК 165 мгО/дм ³)
	10 минут	
БАУ-А	10	9
ЖС _к	6	5
	20 минут	
БАУ-А	27	20
ЖС _к	21	15
	30 минут	
БАУ-А	42	32
ЖС _к	34	27
	60 минут	
БАУ-А	61	52
ЖС _к	56	42

Результаты кинетических исследований (Рис. 3.5) были аппроксимированы кинетической моделью Лагергрена, используемой для описания скорости адсорбции загрязняющих веществ из водных растворов.

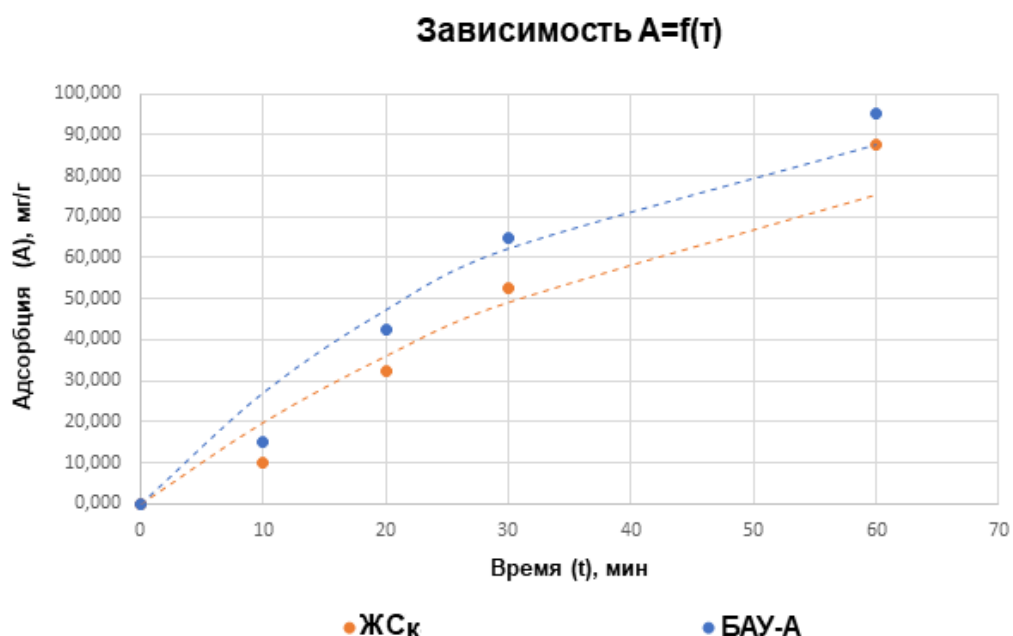


Рисунок 3.5 – Кинетическая кривая адсорбции на примере пробы 1.

Линия тренда описывается уравнениями:
 для ЖС_к – $C=155 \cdot \exp(-0,014 \cdot t)$; для БАУ-А – $C=155 \cdot \exp(-0,017 \cdot t)$.

Процесс адсорбции в рамках этой модели рассматривается как квазихимическая реакция псевдо-первого порядка, в которой происходит постепенное уменьшение ёмкости адсорбента (концентрации его поверхностных адсорбционных центров).

3.2 Сорбционная очистка сточных вод с использованием активата

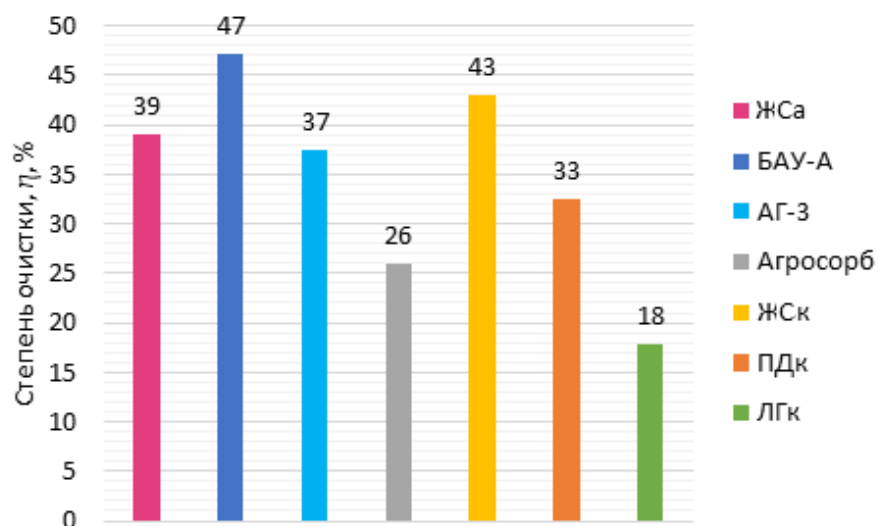
Для оценки эффективности полученного активата ЖСа был поставлен статистический эксперимент по очистке СВ – для тех же СВ и в тех же условиях, что и для карбонизатов (см. главу 2.1). Полученные результаты представлены в Таблице 3.4 и на рисунке 3.8.

Установлено, что степень очистки СВ полиграфического производства (с крупными мицеллами) активатом ЖСа была сопоставима со степенью очистки карбонизатом ЖСк (39% и 43%, 56 % и 53%), тогда как при очистке СВ нефтехимического производства (с мелкими мицеллами) степень очистки активатом ЖСа (51%) была значительно выше чем карбонизатом ЖСк (36%) и сопоставима со степенью очистки активным углем БАУ-А (53%).

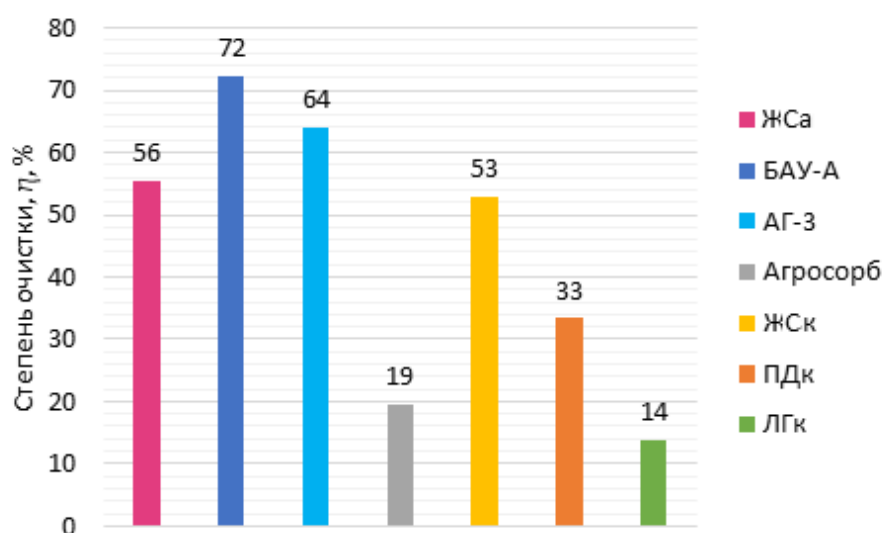
Таблица 3.4 – Эффективность очистки СВ полиграфического (проба 1, проба 2) и нефтехимического производства (проба 3) (продолжительность 1 неделя)

Сорбент	Степень очистки, %		
	Проба 1 (ХПК 308 мгО/дм ³)	Проба 2 (ХПК 90 мгО/дм ³)	Проба 3 (ХПК 133 мгО/дм ³)
БАУ-А	47	72	53
АГ-3	37	64	43
Агросорб-1Г	26	19	26
ЖСа	39	56	51
ЖСк	43	53	36
ДПк	33	33	19
ЛГк	18	14	38

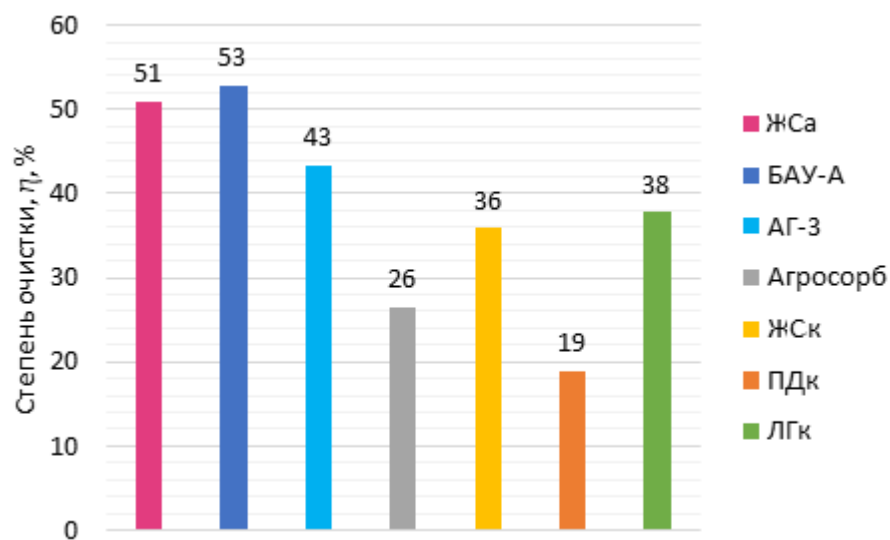
Вывод: полученные из растительных отходов карбонизаты являются эффективными сорбентами при очистке промышленных сточных вод, содержащих органические загрязняющие вещества, причем степень очистки карбонизатами сопоставима со степенью очистки промышленными активированными углями, такими как БАУ-А и АГ-3.



А) СВ полиграфического производства (Проба 1)



Б) СВ полиграфического производства (Проба 2)



В) СВ нефтехимического производства (Проба 3)

Рисунок 3.6 – Степень очистки сточных вод активатором ЖСа.

ГЛАВА 4 ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ВТОРИЧНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ И ГРУНТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ СТРУКТУРАТОРОВ ПРИ БИОРЕМЕДИАЦИИ

Задача – оценить возможность вторичного загрязнения объектов окружающей среды веществами, вымываемыми из растительных отходов.

4.1 Методика лизиметрического эксперимента

В целях вторичного загрязнения почвогрунтов веществами, вымываемых из используемых органических отходов был поставлен лизиметрический эксперимент. В ходе проведения лизиметрического эксперимента производилось изучение динамики вымывания и перехода в почву различных веществ под действием смоделированного ливневого стока (атмосферных осадков), который проходя через почвы формирует сток из химических компонентов, содержащихся в составе ДП, ЛГ, ЖС при выщелачивании их естественным путем.

Таким образом, лизиметрический эксперимент в рамках проводимого исследования моделировал естественные условия при применении ДП, ЛГ, ЖС. Такой метод позволил оценить динамику формирования стока и поступления химических компонентов из исследуемых структураторов. По результатам проведения эксперимента анализу подвергалась полученная водная вытяжка, которая имела характеристики, приближенные к сформированному в природных условиях стока воды.

Объем пролитой через структураторы воды был рассчитан на основе среднегодового количества осадков, которое выпадает за апрель-октябрь в Оренбургской области, где расположены объекты размещения отходов Пономаревского нефтегазового месторождения. Данные принимались в соответствии с СП 131.13330.2020 «Строительная климатология» и составили 252 мм/год (252 л/м²). Затем выполнялся арифметический пересчет количества осадков на площадь одной смоделированной лизиметрической колонки. Путем подсчета объем осадков составил 4,8825 л на одну лизиметрическую колонку.

Для целей построения зависимости содержания загрязняющих веществ, вымываемых из ДП, ЛГ, ЖС, от объема пропускаемых смоделированных осадков

было принято для каждой пробы пропускать расчетное количество осадков частями, постепенно.

Была измерена водоудерживающая способность ДП, ЛГ, ЖС в соответствии с Приложением А ГОСТ ISO 14238-2014 «Качество почвы. Биологические методы определения минерализации и нитрификации азота в почвах и влияние химических веществ на эти процессы» в целях определения необходимой части пропускаемого количества осадков. В пластиковых трубках, диаметр которых составлял 3,5 см и высотой не менее 10 см осуществляли определение водоудерживающей способности ДП, ЛГ, ЖС. ДП, ЛГ, ЖС в воздушно-сухом состоянии загружали в трубку, затем проливали воду до полного прекращения ее впитывания ДП, ЛГ, ЖС. В последующем полученную влагоемкость пересчитывали на массы ДП, ЛГ, ЖС, которые находились в лизиметрической колонке.

Был рассчитан объем однократного пролива в сутки для известной влагоемкости и массы ДП, ЛГ и ЖС, в сумме который соответствовал ранее определённом среднегодовому количеству осадков Оренбургской области. Количество проливов составило 4, 7, 4 для ДП, ЛГ и ЖС соответственно.

Для проведения эксперимента были подготовлены лизиметрические колонки, наполненные водой по принципу сообщающихся сосудов.

Лабораторный образец состоял из резервуара, где вода протекала по трубке, которая при необходимости перекрывалась зажимом в целях обеспечения порционности. При этом вода постепенно заполняла емкость с исследуемым образцом, который был отделен резиновой пробкой и двумя сетками диаметром 0,5 мм. Между ними был проложен дренаж из кварцевой крошки диаметром 0,5-0,7 см. Высота заполнения лизиметрических колонок образцами структураторов составляла 20-22 см.

Полив ДП, ЛГ, ЖС осуществлялся смоделированными атмосферными осадками – отстоянной дехлорированную культивационную воду. После полива лизиметрические колонки перекрывали. По истечению 1 часа полученную фильтрационную воду отбирали в емкость для проведения дальнейших анализов на следующие показатели: активная реакция (рН), цветность, жесткость, электропроводность,

перманганатная окисляемость, ионы аммония, хлориды, сульфаты, нитраты, железо общее, марганец.

В целях изучения сравнения вымывания из ДП, ЛГ, ЖС, также аналогичный лизиметрический эксперимент был поставлен с использованием наиболее востребованных при биоремедиации природных структураторов: торфа низинного и верхового, вермикулита, навоза конский.

ДП была произведена ООО «Амбар» по ТУ 10.91.10-001-01844415-2020 [221], ЛГ был получен с Кировского биохимического завода (Кировская область) – крупнейшего производителя в РФ спирта этилового технического гидролизного ректификованного, ЖС произведен согласно ГОСТ Р 54901-2012 «Жом сушеный. Технические условия».

Фотографии лабораторной установки с наполненными лизиметрическим колонками исследуемых ДП, ЛГ, ЖС, торфа низинного, торфа верхового, вермикулита и навоза конского представлены на рисунке 4.1.



а)



б)

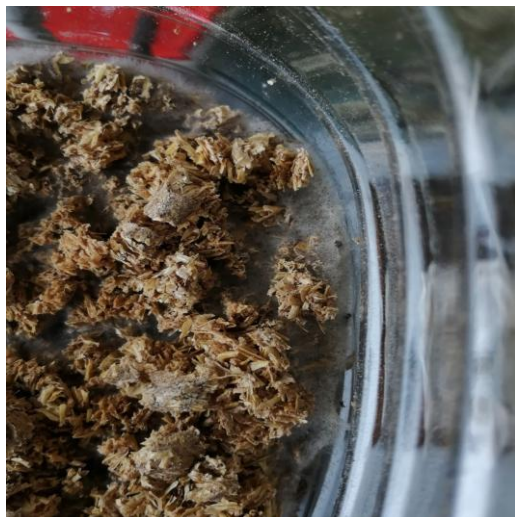
Рисунок 4.1 – Фотографии лабораторной установки с наполненными лизиметрическим колонками а) - торфа низинного, торфа верхового, вермикулита для растений и навоза конского, б) - исследуемых отходов.

Фотография полученных водных вытяжек из некоторых структураторов представлены на рисунке 4.2.



Рисунок 4.2 – Фотография полученных водных вытяжек из торфа низинного, торфа верхового, вермикулита и навоза.

В ходе проведения лабораторного эксперимента в лизиметрических колонках с отходами ДП и ЖС, наблюдали развитие плесневых культур (Рисунок 2.3). В этой связи лабораторный эксперимент в отношении указанных органических отходов пришлось прекратить и не учитывать полученные результаты.



а)



б)

Рисунок 4.3 – Развитие плесневых культур а) - на ДП, б) - на ЖС.

4.2 Результаты лизиметрического эксперимента

В ходе проведения лабораторного эксперимента целевые показатели определяли согласно аттестованным методикам: ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97, ПНД Ф 14.1:2.98-97, ПНД Ф 14.1:2:3.1-95, ПНД Ф 14.1:2.4-95, ПНД Ф 14.1:2.111-97, ПНД Ф 14.1:2.159-2000, ПНД Ф 14.1:2.61-96, ПНД Ф 14.1:2:3:4.50-2023.

Обобщенные данные по вымыванию загрязняющих веществ из ЛГ, торфа низинного, торфа верхового, навоза конского и вермикулита представлены на Рисунках 4.4-4.9.

Согласно данным, представленным на Рисунке 4.4, сделан вывод, что водная вытяжка из торфа верхового, торфа низинного и ЛГ была близка к нейтральной, данные структураторы не будут оказывать воздействия на рН почв. Немного более щелочными, но в допустимых пределах, были водные вытяжки из вермикулита и навоза конского. Вытяжка из ЖС имела низкое значение рН.

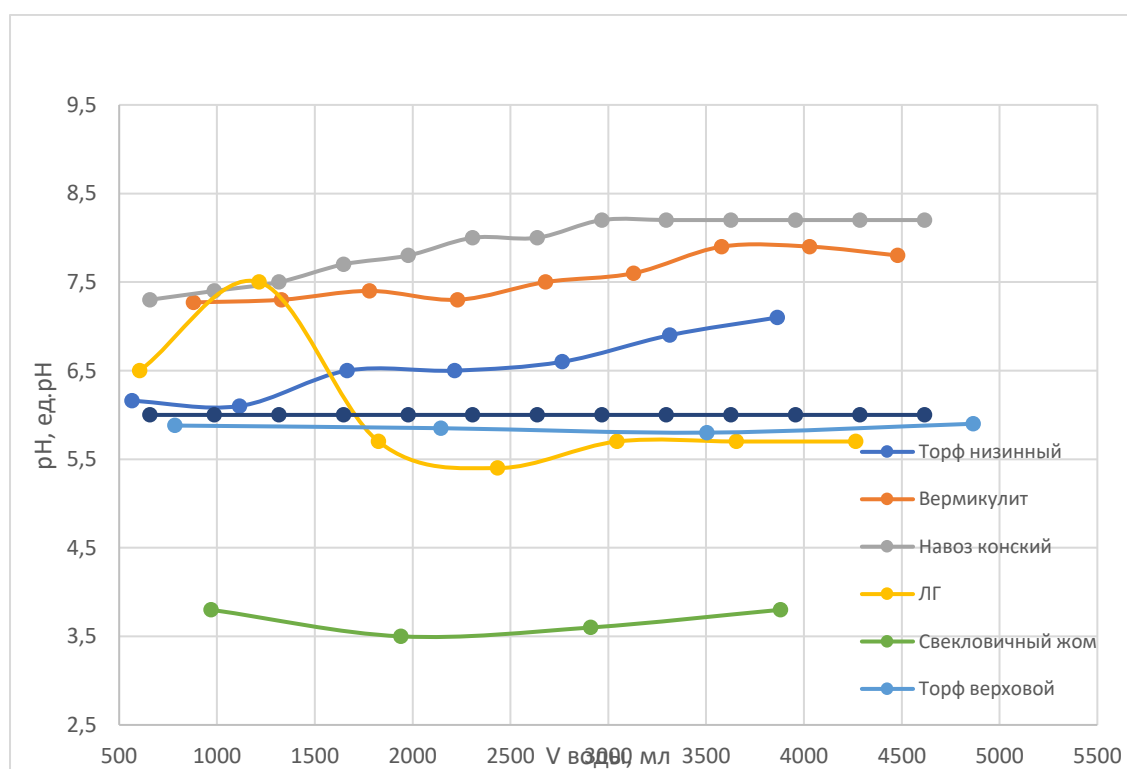


Рисунок 4.4 – Изменение pH водных вытяжек из различных структураторов.

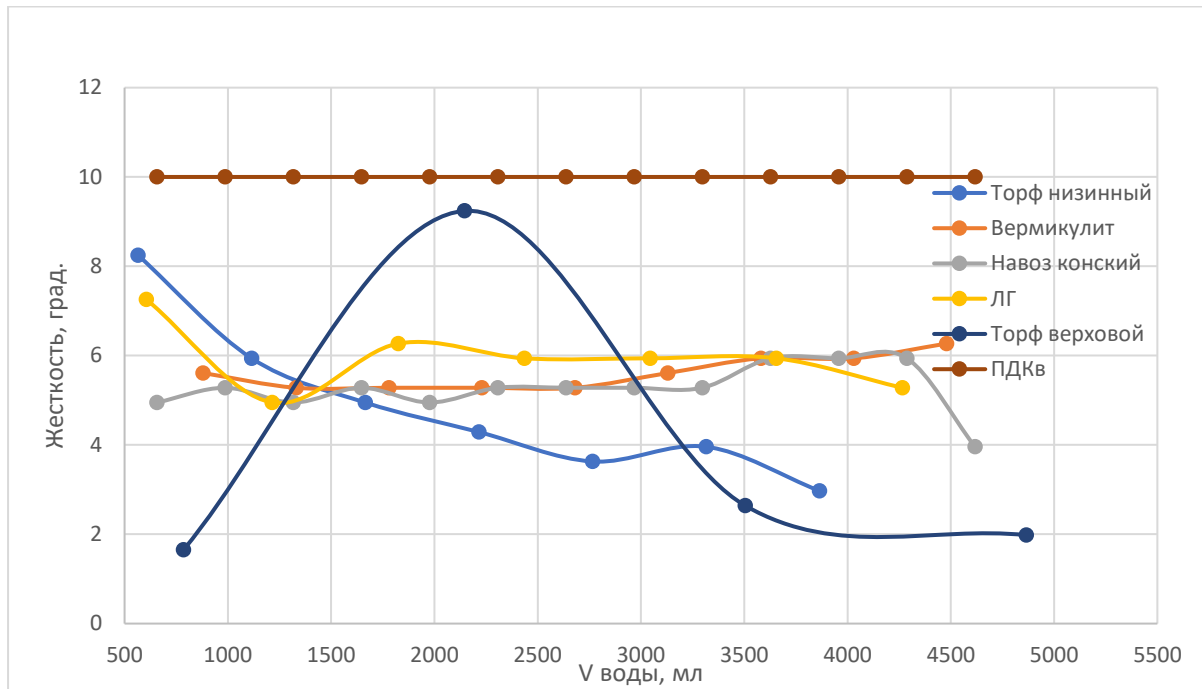


Рисунок 4.5 – Изменение жесткости водных вытяжек из различных структураторов.

Согласно данным, представленным на Рисунке 4.5, жесткость водных вытяжек из всех структураторов не превышала установленных нормативных значений ПДК_в.

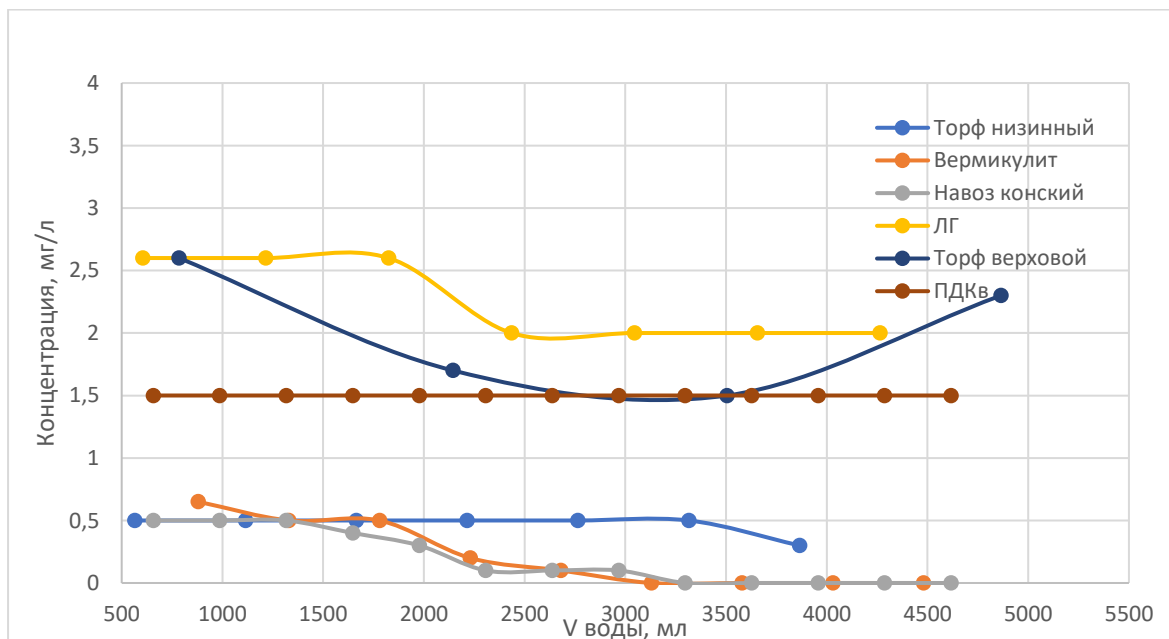


Рисунок 4.6 – Изменение содержания ионов аммония в водных вытяжках из различных структураторов.

Высокими содержаниями ионов аммония, по результатам лизиметрического эксперимента, характеризовались водные вытяжки из ЛГ (см. рисунок 2.6). Однако их концентрация постепенно уменьшалась и достигала стабильного значения, в то время как концентрация ионов аммония в водных вытяжках из торфа верхового со временем увеличивалась. Содержание ионов аммония в водных вытяжках из остальных структураторов не превышало установленных нормативов.

При постепенном вымывании происходило снижение концентрации нитрат-ионов в водных вытяжках всех испытуемых образцов (см. рисунок 4.7). Наибольшие начальные концентрации нитрат-ионов отмечены в водных вытяжках из торфа верхового и низинного, однако в конце эксперимента концентрации нитратов не превышали установленные нормативы.

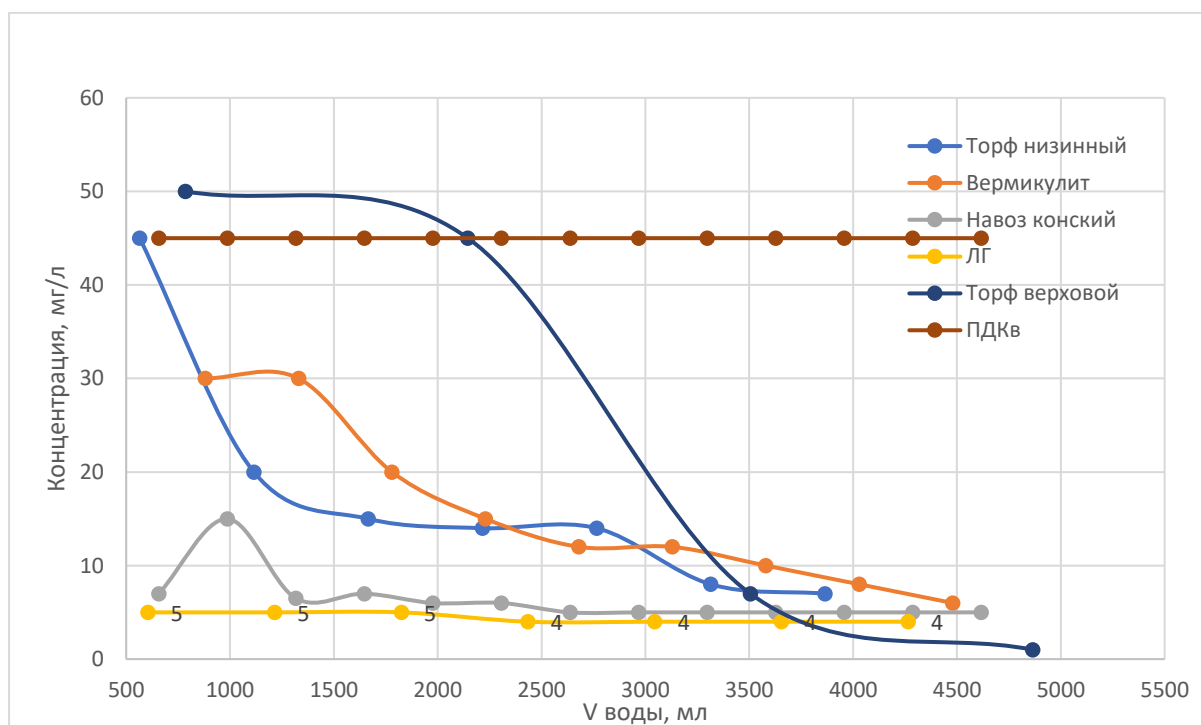


Рисунок 4.7 – Изменение содержания нитрат-ионов в водных вытяжках из различных структураторов.

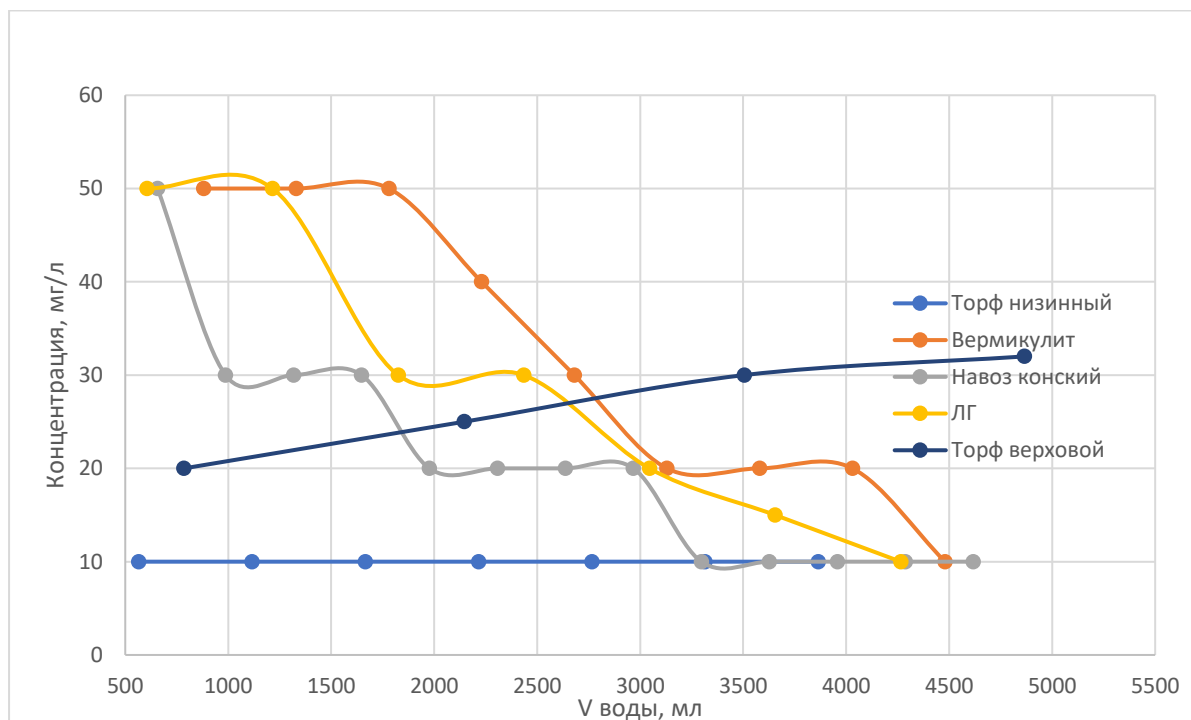


Рисунок 4.8 – Изменение содержания хлорид-ионов в водных вытяжках из различных структураторов.

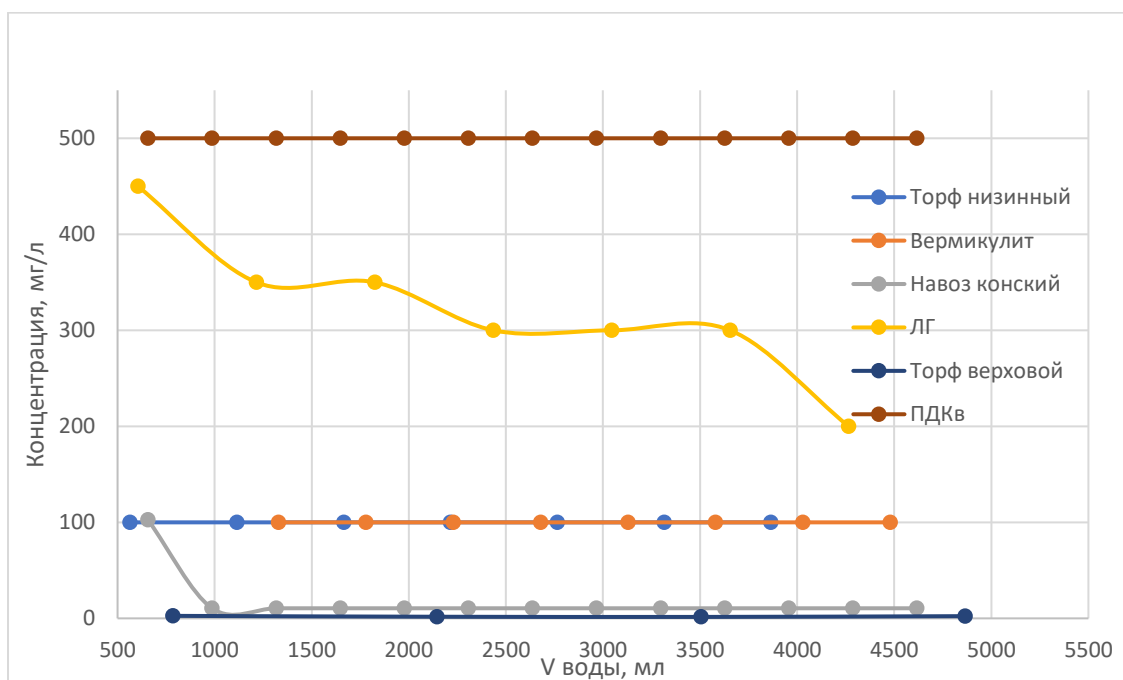


Рисунок 4.9 – Изменение содержания сульфат-ионов в водных вытяжках из различных структураторов.

Самое высокое содержание сульфат-ионов отмечено в водной вытяжке ЛГ, причем даже в конце эксперимента концентрация сульфатов оставалась достаточно высокой (см. рисунок 4.9). Такое повышенное содержание сульфат-ионов может

быть объяснено особенностью технологического процесса, в результате которого образуется ЛГ – гидролиз древесного сырья в присутствии серной кислоты.

Сравнение концентрации показателей в финальной водной вытяжке с предельно допустимыми концентрациями представлено в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Концентрация показателей в финальной водной вытяжке (окончание опыта)

Показатели	Структураторы							ПДКв, мг/дм ³	ПДКрх, мг/дм ³
	Торф верховой	Торф низинный	Вермикулит	Навоз конский	ЛГ	ДП	ЖС		
рН, ед. рН	5,8	7,1	7,8	8,2	5,7	4,7	3,8	6,0-9,0	= фон
Жесткость, град.	2,64	2,97	313,5	396	5,28	6,27	9,24	10	Не уст.
Перманганатная окисляемость, мг/дм ³	10	4	100	200	8	> 25	> 25	7	Не уст.
Аммоний-ион, мг/дм ³	1,5	0,3	< 0,5	< 0,5	2	2,6	0,5	1,5	0,5
Нитрат-ион, мг/дм ³	7	7	300	500	4	1	3	45	40
Сульфат-ион, мг/дм ³	100	100	5000	2500	200	25	25	500	100
Хлорид-ион, мг/дм ³	30	10	500	1000	10	20	40	350	300
Mn, мг/дм ³	0,1	0,2	1	20	0,4	0,2	< 0,05	0,1	0,01
Fe общее, мг/дм ³	0,1	0,3	5	10	0,2	< 0,1	0,1	0,3	0,1

На основании полученных экспериментальных данных доказано, что наименьшим вымыванием потенциальных вторичных загрязняющих веществ обладали торф низинный и ЛГ и их использование как структуратора окажет минимальное негативное воздействие на почвогрунты.

Вывод: экспериментально доказано отсутствие вторичного загрязнения объектов окружающей среды веществами, вымываемыми из растительных отходов.

ГЛАВА 5. СОВМЕСТНАЯ УТИЛИЗАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ ПРИ БИОРЕМЕДИАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ГРУНТОВ

Задача – разработать технологию утилизации / биоремедиации нефтезагрязненных грунтов с применением растительных отходов ДП, ЛГ, ЖС.

5.1 Характеристика нефтезагрязненных грунтов

Эксперимент по биоремедиации был поставлен с использованием нефтезагрязненных грунтов (НЗГ) Пономаревского шламонакопителя, расположенного в Оренбургской области, в западной части кадастрового квартала 56:24:1009011:12.

Отбор пробы загрязненного грунта массами 35 кг, 22 кг и 20 кг проведен в апреле 2021 г. (партия № 1), октябре 2021 г. (партия № 2), в сентябре 2022г. (партия № 3) в пластиковые герметичные емкости согласно ПНД Ф 12.1:2.2.2:2.3:3.2-03 «Методические рекомендации. Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов производства и потребления».

Начальная концентрация нефтепродуктов в НЗГ была определена гравиметрическим методом по ПНД Ф 16.1:2.2.2:2.3:3.64-10 «Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, отходов производства и потребления гравиметрическим методом», а также определен pH согласно ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 «Методика измерений pH проб вод потенциометрическим методом».

В результате проведения испытаний было установлено, что содержание нефтепродуктов в 3 пробах составило:

- проба №1 –18%, pH 7,9;
- проба №2 –21,3%, pH 8,5;
- проба №3 –11,9%, pH 6,7.

По результатам проведенного анализа НЗГ были отнесены к следующим кодам отходов и классам опасности согласно Федеральному классификационному каталогу отходов, утвержденному приказом Росприроднадзора от 22.05.2017 № 242:

- 9 31 100 01 39 3 – грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов 15% и более) класс опасности III для пробы № 1 и № 2;
- 9 31 100 03 39 4 – грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов менее 15 %) класс опасности IV для пробы № 3.

Также был проведен качественный анализ трех партий с целью подтверждения идентичности состава привезенных образцов НЗГ. Изучение углеводородного состава трех партий нефтезагрязненных грунтов определяли с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим окончанием в аккредитованной лаборатории. Хроматограммы углеводородов, выделенных из трех партий НЗГ, приведены на рисунке 5.1 и подтверждают качественное сходство НЗГ, размещенных в Пономаревском шламонакопителе.

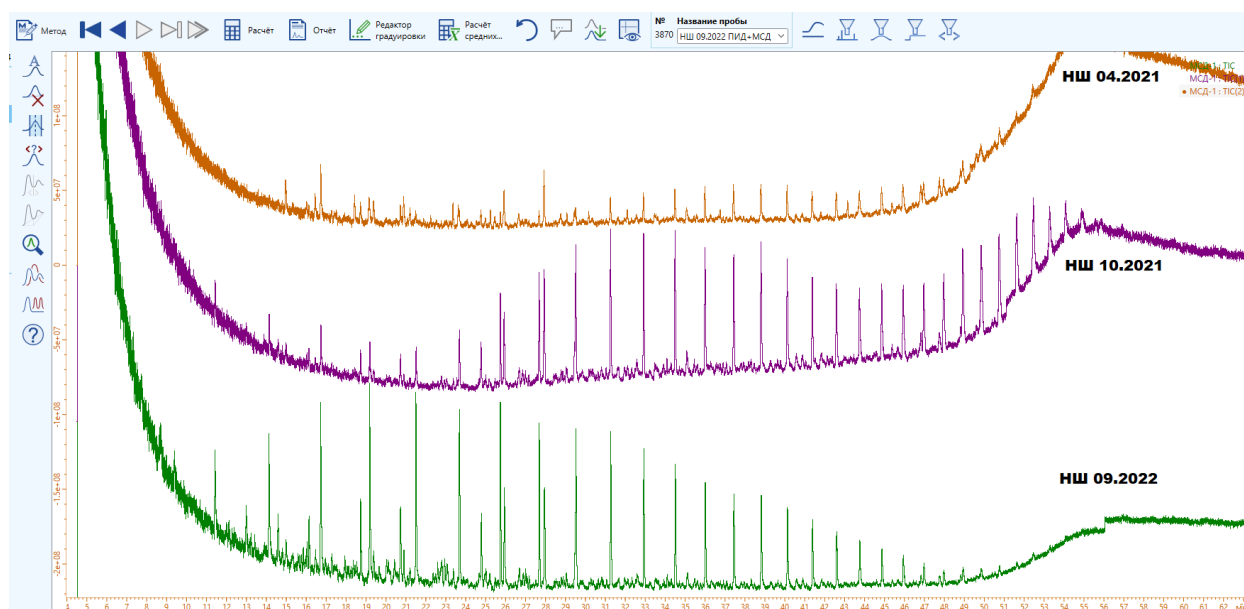


Рисунок 5.1 –Хроматограммы углеводородов, выделенных из трех партий НЗГ

5.2 Эксперимент по биоремедиации нефтезагрязненных грунтов

5.2.1 Лабораторные условия

Для проведения эксперимента в лабораторных условиях использовался биопрепарат «Нефтедеструктор» производства ООО «НПО «Волга-Экология», марки Центр - для применения при температурах от плюс 5°C до плюс 30 °C.

Биопрепарат «Нефтедеструктор» (ТУ 20.59.59-001-41289053-2019) производится путем культивирования ассоциации аборигенных микроорганизмов, выделенных из образцов нефтезагрязненных почв конкретного участка, и дополнительного внедрения штаммов углеводородокисляющих микроорганизмов.

Используемый консорциум состоял из следующих штаммов: *Bacillus atrophaeus* ВКМ В-81, *Pseudomonas spp.* ВКМ В-892, *Pseudomonas putida* ВКМ В-1301, *Arthrobacter sp.* Ас-950, *Microbacterium flavescens* ВКМ Ас-1415, *Bacillus megaterium* ВКМ В-112.

В классификации микроорганизмов по группам патогенности СП 1.3.2322-08 «Безопасность работы с микроорганизмами III-IV групп патогенности (опасности) и возбудителями паразитарных болезней» используемые виды отсутствуют, что подтверждается паспортами безопасности РАН ИБФМ «Всероссийская коллекция микроорганизмов». Таким образом, все штаммы, входящие в состав биопрепарата, являются непатогенными, нетоксичными и не оказывают негативного влияния на человека и животных.

Количество клеток в форме на сорбенте – $(5-7) \times 10^9$ КОЕ/г. Количество клеток в сублимированной форме – не менее 1×10^{11} КОЕ/г.

Препарат имеет сертификат соответствия требованиям нормативных документов (РОСС RU.11НВ11.Н00645), а также сертификат соответствия требованиям экологической безопасности (РОСС RU.31915.04ПРБ0.ОС03.02686Р).

Активацию биопрепарата «Нефтедеструктор» в соответствии с требованиями ТУ 20.59.59-001-41289053-2019 проводили в течение 2 часов в емкости объемом 2 л с использованием питьевой воды температурой 24-27 °C, при непрерывной аэрации. В качестве элементов минерального питания использовали агрохимикат «Азофоска» (3 г); в качестве источника углерода вносили сахарозу.

Эксперимент по биоремедиации каждой партии НЗГ проводили в течении 3 месяцев. 1 раз в неделю пробы перемешивали для улучшения доступа кислорода, необходимого для роста углеродооксилюющих микроорганизмов, а также поддерживали влажность на уровне 60-70%, рекомендованного ТУ на биопрепарат. Для оценки возможности и эффективности применения ДП, ЛГ, ЖС сравнение производили путем оценки эффективности наиболее часто применяющихся структураторов: торфа верхового, торфа низинного, навоза конского, вермикулита – как в отдельности, так и в смеси указанных структураторов.

Фотография заложенных образцов для пробы нефтезагрязненного грунта № 1 представлена на Рис. 5.2.



Рисунок 5.2 – Лабораторный эксперимент - емкости для партии НЗГ № 1.

Проба № 1 во всех экспериментах была выбрана как контрольная, в нее не добавляли ни биопрепарат, ни структураторы, для оценки возможности развития аборигенной микрофлоры.

По окончанию опыта было измерено остаточное содержание нефтепродуктов гравиметрическим методом по ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3:3.64-10 (результаты приведены в таблице 5.1).

Таблица 5.1 – Эффективность биоремедиации – партия НЗГ № 1.

Номер пробы	Торф верховой	Торф низинный	Навоз конский	Вермикулит	Эффективность очистки, %
№1 Контрольная	-	-	-	-	-
№ 2	10%	10%	10%	10%	81,8
№ 3	-	-	10%	-	82,6
№ 4	-	-	20%	-	88,2
№ 5	-	10%	-	-	94,2
№ 6	-	20%	-	-	95,3
№ 7	-	10%	10%	-	85,5
№ 8	-	10%	10%	10%	82,4
№ 9	-	20%	20%	-	80
№ 10	10%	-	10%	-	91,8
№ 11	10%	-	10%	10%	96,1 (конц-ция н/пр = 0,71%)
№ 12	10%	10%	10%	-	96,5 (конц-ция н/пр = 0,62%)
№ 13	10%	10%	10%	10%	87,6
№ 14	10%	10%	10%	10%	93,5
№ 15	-	-	-	20%	93,6
№ 16	-	-	-	20%	85,2

Наибольшая эффективность очистки была достигнута при добавлении смеси торфа верхового (10%), торфа низинного (10%) и навоза конского (10%) – остаточное содержание нефтепродуктов составило 0,62% и эффективность процесса очистки 96,5%. Наименьшую эффективность (80%) показало добавление торфа низинного (20%) и навоза конского (20%).

По окончании опыта по биоремедиации на очищенных грунтах было проведен фитотест согласно ГОСТ Р ИСО 22030-2009 «Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений» (ISO 22030:2005), с использованием горчицы обыкновенной (*Brassica nigra* (L.)) и кресс-салата (*Lepidium sativum*). Ни в одном образце культуры не проросли, что объясняется высокой концентрацией нефтепродуктов – минимум 0,62% (6,2 г/кг).

Для партии НЗГ № 2 эксперимент был поставлен с использованием структураторов: торф верховой, торф низинный, навоз конский и вермикулит, а также дополнительно сфагнум (мох), пищевые отходы (очистки плодовых и овощных культур), избыточный активный ил.

Для каждой пробы были подобраны различные составы структураторов, чтобы проанализировать влияние объёмов структураторов на скорость разложения нефтепродуктов (см. таблицу 5.2). Проба № 1 была выбрана как тестовая, в нее были добавлены только микроорганизмы-нефтедеструкторы. Для проб №11 и №12 в качестве добавки использовался ил с территории очистных сооружений Старой Купавны (Московская область), отобранный с места временного накопления отходов. Для проб №13-15 был использован возвратный ил со второй линии очистных сооружений д. Тучково (Московская область). Для проб №16-18 был использован возвратный ил с первой линии очистных сооружений д. Тучково (Московская область). В пробах №19 и №20 был добавлен торф верховой с предварительной его активацией. Для активации торфа верхового использовали: для пробы №19 – 10% (100 г) торфа и 0,5% (0,5 г) азофоски; для пробы №20 – 10% (100 г) торфа и 1% (1 г) азофоски. Активация проходила 4 дня.

Таблица 5.2 – Эффективность биоремедиации – партия НЗГ № 2.

Номер пробы	Торф верховой	Торф ни- зинный	Навоз конский	Вермику- лит	Сфагнум сухой	Органиче- ские отходы	Избыточный активный ил	Эффективность очистки, %
№1 Контрольная	-	-	-	-	-	-	-	23,9
№ 2	-	-	-	-	0,5%	-	-	50,4
№ 3	-	-	-	-	1,5%	-	-	55,3
№ 4	-	-	3 %	-	0,5 %	-	-	55,1
№ 5	-	-	5 %	-	1,5 %	-	-	55,8
№ 6	-	-	3 %	5%	1,5%	-	-	56,3
№ 7	-	-	3 %	5%	-	-	-	47,4
№ 8	-	-	-	-	-	5 %	-	22,1
№ 9	-	-	-	-	-	10%	-	16,4
№ 10	-	-	-	-	-	15 %	-	18,8
№ 11	-	-	-	-	-	-	5%	63,8
№ 12	-	-	-	-	-	-	10%	58,3
№ 13	-	-	5%	-	-	-	10%	61,8
№ 14	-	-	5%	1,5 %	-	-	10%	67,2
№ 15	-	5%	-	-	-	-	10%	74,6 (конц-ция н/пр = 5,41%)
№ 16	5%	-	-	-	-	-	10%	56
№ 17	5%	5%	5%	-	-	-	10%	64,3
№18	5%	5%	5%	1,5%	-	-	10%	67,9
№ 19	10%	-	-	-	-	-	-	75,5 (конц-ция н/пр = 5,22%)
№ 20	10%	-	-	-	-	-	-	79,3 (конц-ция н/пр = 4,42%)

Длительность проведения эксперимента составила 3 месяца (с октября 2021 года по январь 2022 года). Влажность поддерживали периодическим поливом с поддержанием уровня влажности на уровне 60-70%. По окончании опыта было измерено остаточное содержание нефтепродуктов для определения эффективности процесса очистки (результаты приведены в таблице 5.2).

Наилучшие результаты показал торф верховой с предварительной его активацией (75,5% и 79,3%). Органические отходы (очистки плодовых и овощных культур) являлись неэффективными при биоремедиации. Добавление активного ила способствовало повышению эффективности процесса, однако в пробе №12 наблюдали ингибирующий эффект при добавлении ила.

Фитотест (биотестирование) не был поставлен ввиду высоких концентраций остаточных нефтепродуктов – более 4,4%.

Для партии НЗГ № 3 в качестве структураторов использовали органические отходы: ДП, ЛГ, ЖС; также были соблюдены условия, которые были установлены при проведении двух других экспериментов.

Таблица 5.3 – Эффективность биоремедиации – партия НЗГ № 3.

Номер пробы	ЛГ, % масс	ДП, % масс	ЖС, % масс	Эффективность очистки, %
№1	1,00	-	-	99,4 (конц-ция н/пр = 0,07%)
№ 2	2,00	-	-	96,6
№ 3	5,00	-	-	95,3
№ 4	10,00	-	-	96,2
№ 5	-	1,00	-	97,6 (конц-ция н/пр = 0,28%)
№ 6	-	2,00	-	95,2
№ 7	-	5,00	-	89,1
№ 8	-	10,00	-	94,5
№ 9	-	-	1,00	93,5
№ 10	-	-	2,00	97,1 (конц-ция н/пр = 0,34%)
№ 11	-	-	5,00	90,8
№ 12	-	-	10,00	93,9

По окончании опыта было измерено остаточное содержание нефтепродуктов для определения эффективности процесса очистки (результаты приведены в таблице 5.3).

Исходя из погрешности применяемой методики определения остаточного содержания нефтепродуктов (ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3:3.64-10), сделан вывод, что для всех трех структураторов во всех диапазонах добавления эффективность очистки составляла: для ЛГ – 95-99%; для ДП – 89-97%; для ЖС – 90-97%.

Наилучшая эффективность биоремедиации была получена при добавлении 1% ЛГ (степень очистки 99,4%). Также высокая эффективность была получена при добавлении 1% ДП (степень очистки 97,6%) и 2% ЖС (степень очистки 97,1%). Таким образом, добавление ДП, ЛГ, ЖС в высоких концентрациях (5-10%) по аналогии с торфом – нецелесообразно.

В связи с полученными высокими значениями эффективности предлагаемой технологии было принято решение о поставке эксперимента в опытно-промышленных условиях.

5.2.2. Опытно-промышленные (полевые) условия

В опытно-промышленных (полевых) условиях эксперимент по биоремедиации был заложен на промышленной площадке ООО «Росэкойл» на протяжении 5 месяцев (с мая по сентябрь). Исходное содержание нефтепродуктов в НЗГ Пономаревского шламонакопителя составило 21 %, pH 6,9. Соответственно, НЗГ были классифицированы как отход «Грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов 15% и более)» – код ФККО 9 31 100 01 39 3.

Для проверки результатов лабораторного эксперимента на промышленной площадке в качестве структураторов использовали торф верховой, торф низинный, навоз конский, вермикулит, а также ЛГ, показавший наилучший результат в лабораторных условиях.

Технологический процесс на площадке ООО «Росэкойл» включал в себя следующие последовательно выполняемые операции:

- 1) прием отходов, их взвешивание, проведение процедуры входного контроля (контрольно-пропускной пункт с радиологическим контролем поступающих отходов дозиметром-радиометром ДРБП-03);
- 2) предварительная обработка ЛГ с целью активирования аборигенных микроорганизмов – также использовался Биопрепарат «Нефтедеструктор» (ТУ 20.59.59-001-41289053-2019), его активация производилась нитроаммофоской, в порядке, определенном ТУ;
- 3) смешивание ЛГ с комплексным минеральным удобрением (осуществлялось экскаватором со специализированным ковшом (БЛ -500));
- 4) выдержка ЛГ с минеральными удобрениями (наработка активной микрофлоры);
- 5) дозирование и смешивание НЗГ с торфом верховым, торфом низинным, навозом конским, вермикулитом, а также ЛГ (осуществлялось экскаватором со специализированным ковшом (БЛ -500));
- 6) перемещение готовой полученной смеси на площадку выдержки и формирование буртов (с помощью погрузчика из смеси отходов формировались гряды высотой 1-2 м и шириной до 5 м, длиной до 30 м. Для прохода техники между соседними буртами был оставлен проход до 3 м);
- 7) периодическое ворошение грунта на площадке выдержки (осуществлялось экскаватором со специализированным ковшом (БЛ -500) или трактором типа МТЗ 82 с почвофрезой и бороной);
- 8) поддержание влажности на уровне 60-70% (увлажнение производили поливочной машиной или с помощью поливочного прицепа к трактору типа МТЗ 82);
- 9) контроль качества готовой продукции.

Ход проведения работ представлен на фото (рисунок 5.3).



а) Растаривание структураторов



б) внесение гидролизного лигнина



в) перемешивание готовой смеси на площадке



г) сформированный бурт

Рисунок 5.3 – Реализация технологического процесса биоремедиации на промышленной площадке ООО «Росэкойл».

По окончании эксперимента по биоремедиации были отобраны пробы НЗГ с дальнейшим определением остаточного содержания нефтепродуктов согласно ПНД Ф 12.1:2.2.2:2.3:3.2-03 (результаты приведены в таблице 5.4).

Таблица 5.4 – Эффективность очистки в зависимости от массы внесения структураторов

№ бурта	Торф верховой, % масс	Торф низинный, % масс	Навоз конский, % масс	Вермикулит, % масс	ЛГ, % масс	Эффективность очистки, %
1	5,00	-	-	-	-	79,4
2	10,00	-	-	-	-	84,6
3	-	5,00	-	-	-	82,5
4	-	10,00	-	-	-	89,9
5	-	-	5,00	-	-	69,0
6	-	-	10,00	-	-	74,2
7	-	-	-	5,00	-	82,7
8	-	-	-	10,00	-	86,0
9					1,00	91,2

По результатам опытно-промышленных испытаний была также подтверждена эффективность применения ЛГ, которая составила ~91 % и далее была разработана технологическая схема с его применением.

Применение препаратов микроорганизмов-нефтедеструкторов в сочетании с ЛГ (ООО «Кировский биохимический завод») в качестве структуратора дало наибольшую эффективность очистки НЗГ по сравнению с другими побочными продуктами переработки растительного сырья (ЖС, ДП). Было высказано предположение, что рост нефтедеструкторов стимулируют питательные вещества, оставшиеся в лигнине после гидролиза.

Для идентификации таких веществ был выполнен хроматографический анализ (хроматограф Agilent 1220 Infinity с установленной колонкой Agilent Hi-Plex H (250 × 4.6 мм) с рефрактометрическим детектором). Хроматограмма представлена на рис. 5.4.

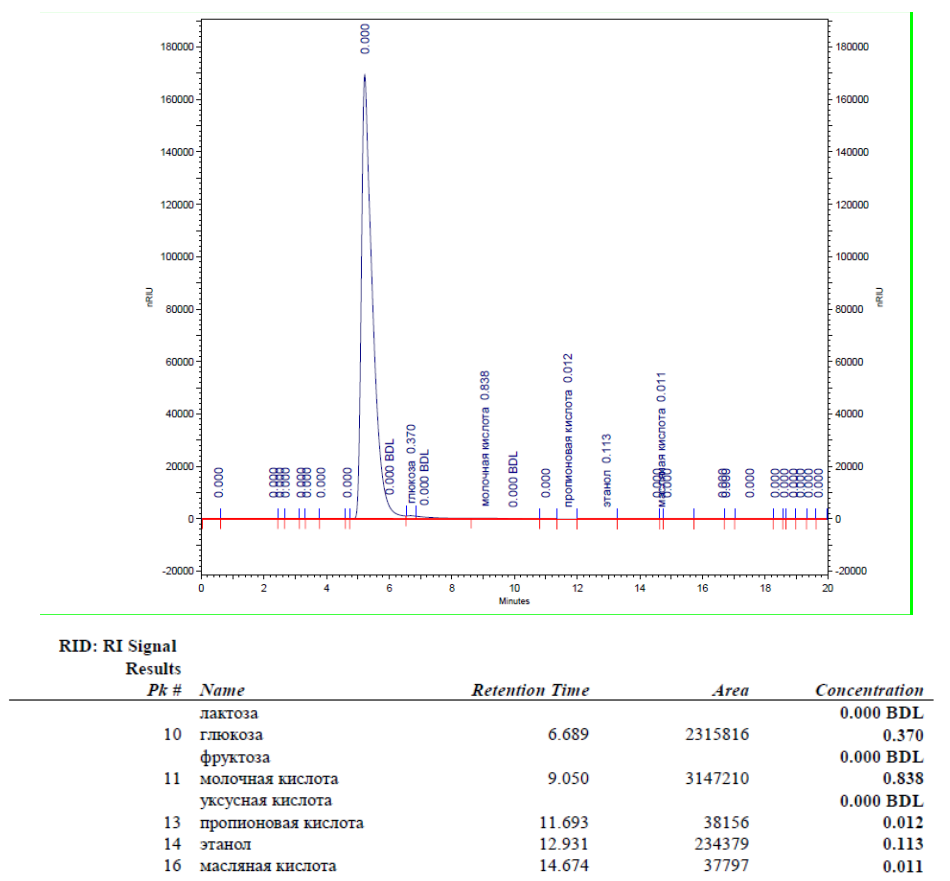


Рисунок 5.4 – Хроматограмма смыва с лигнина гидролизного.

Таким образом, в пробе ЛГ обнаружены органические вещества в количестве, способном стимулировать рост микроорганизмов.

5.3 Технологическая схема использования лигнина гидролизного при биоремедиации нефтезагрязненных грунтов

По результатам проведения опытно-промышленных испытаний была предложена схема технологического процесса, представленная на Рис.5.5, которая легла в основу разработанного «Технологического регламента производства техногрунта рекультивированного (ПГРБ) из нефтезагрязненных почвогрунтов» ТР 39.00.11-001-14563936-2022.

На основании проведенных испытаний были рассчитаны нормы расхода сырья, которые представлены в Таблице 5.5.

Таблица 5.5 - Нормы расхода основных видов сырья на 10000 м³ утилизируемых отходов

Параметр	Ед.изм.	Значение
Объем утилизируемых НЗГ	м ³ /год (т/год)	10000 (15000)
Объем вносимого ЛГ	м ³ /год (т/год)	1000 (950)
Объем вносимых минеральных удобрений	т/год	15
Объем получаемого Техногрунта	м ³ /год (т/год)	11000 (15950)

В ТР 39.00.11-001-14563936-2022 приведены описание этапов технологического процесса, характеристика производственной площадки, перечень применяемого оборудования, требования к входному и выходному контролю.

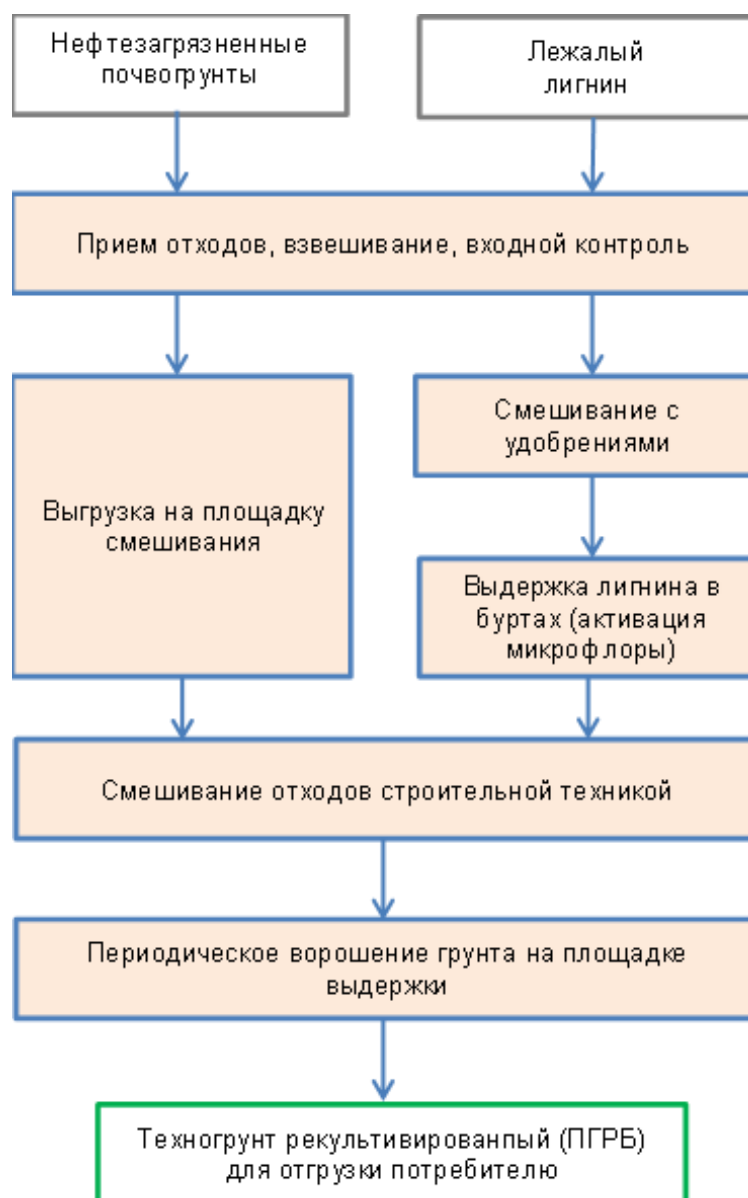


Рисунок 5.5 – Блок-схема технологического процесса биоремедиации НЗГ.

На получаемый продукт были разработаны Технические условия «Техногрунт рекультивационный (ПГРБ) из нефтезагрязненных почвогрунтов» ТУ 39.00.11–003–75867260–2022 и предложены направления его использования при: укрытии и рекультивации полигонов и объектов размещения отходов; рекультивации оврагов, карьеров, выемок; вертикальной планировки участков; рекультивации нарушенных земель.

Технологический процесс согласно ТР 39.00.11-001-14563936-2022 внедрен ООО «Росэкойл» при реализации хозяйственной деятельности по биоремедиации накопленных отходов.

На разработанную технологию получен патент RU 2814273 C1 «Способ обезвреживания нефтезагрязненных грунтов».

Вывод: разработана технология утилизации / биоремедиации нефтезагрязненных грунтов с применением отходов лигнина гидролизного и реализуется на промышленных площадках ООО «Росэкойл» в Оренбургской области.

5.4 Экономический эффект при утилизации лигнина гидролизного при биоремедиации нефтезагрязненных грунтов

В целях подтверждения рациональности предлагаемых решений по использованию ЛГ при проведении работ по биоремедиации НЗГ выполнена стоимостная оценка капитальных затрат при создании производства по утилизации НЗГ. В качестве базовой модели была принята стандартная технологическая схема производства работ, при которой используется торф низинный – как структуратор, позволяющий достичь наибольшей эффективности степени очистки.

Необходимое оборудование было принято согласно общей схеме технологического процесса (Рисунок 5.5).

Перечень предполагаемого оборудования и его стоимостные характеристики представлены в Таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Перечень основного оборудования и его ориентировочная стоимость.

Вид оборудования	Марка (тип)	Наименование оборудования	Стоимость 1 ед., тыс. руб.
Погрузчик фронтальный, колесный	Kramer 3507 или аналогичный, со съемным оборудованием – ковш или захват Мощность - 162 кВт Объем ковша - 3 м³	Фронтальный погрузчик Jingong JGM 857K, 2024	7 200,0
		Фронтальный погрузчик Worker ZL50C, 2024	6 700,0
		Фронтальный погрузчик XGMA / XIAGONG XG955N, 2023	10 800,0
Экскаватор	HITACHI ZX 350H Мощность – 184 кВт. Объем ковша – 0,75 м³	Гусеничный экскаватор Hitachi ZX350H, 2020 (б/у)	21 670,0
		Экскаватор Hitachi ZX350H б/у 2008 г.в.	4 900
		Экскаватор Hitachi ZX350H-3 (б/у)	6 000,0
Трактор	MTЗ-82 Эксплуатационная масса - 3,9 т Мощность – 60 кВт. Грузоподъемность - 3,2 т.	Трактор MTЗ 82 .1 Беларусь	2 190,0
		Трактор MTЗ (Беларус) 82.1, 2024	2 130,0
		Трактор MTЗ (Беларус) 82, 2024	2 200,0
Аварийный источник питания	Дизельный генератор, типа Wilson P33-3 CAL, 26кВт или аналогичный	Дизельный генератор FG Wilson P33-3 в кожухе	1 207,1
		Дизельный генератор Aksa APD33A в кожухе	836,2
		Дизельный генератор Hertz HG 33 CM в кожухе с АВР	809,0
Оборудование радиационного контроля	ДРБП-03.	ДРБП-03 – Дозиметр-радиометр	284,8
		ДРБП-03 Дозиметр-радиометр	247,7
		Дозиметр-радиометр ДРБП-03	233,2
Транспортабельная котельная установка ТКУ-0,8	Производительность пара – 200 кг/ч Теплопроизводительность – 0,8 МВт	Блочно-модульная котельная (ТКУ)-800	8 610,0
		Транспортабельная котельная установка ТКУ-800	2 768,0

Вид оборудования	Марка (тип)	Наименование оборудования	Стоимость 1 ед., тыс. руб.
	Расчетный расход дизельного топлива, не более – 68,8 кг/ч Установленная мощность электрооборудования, не более – 9,3 кВт,	Котельная установка ТКУ-800	4 944,0

Итого капитальные затраты составили, с учетом применения самого дешевого оборудования – 17 634,00 тыс. руб.

Необходимо учитывать, что технология и оборудование для каждой технологии (с торфом и с ЛГ) идентичны.

Перечень предполагаемых операционных затрат представлен в Таблице 5.7, расчет выполнен на 1 тонну условной единицы продукции.

Таблица 5.7 – Перечень операционных затрат на 1 т НЗГ.

Статья затрат	Стоимость, тыс. руб./т НЗГ	Итого, тыс. руб./т НЗГ
Структуратор ЛГ, включая транспортировку, в т.ч.:	5,85	0,0585
Структуратор Торф, включая транспортировку	0,9	0,09
ЛГ	0,2	0,002
транспортировка	5,65	0,0565

В расчетах учтено необходимое количество структуратора для успешной биоремедиации на 1 тонну НЗГ – торф низинный 10%, ЛГ 1%. Таким образом, стоимость структураторов составит: ООО «Росэкойл» – 90 руб./т НЗГ, а ЛГ – 2 руб./т НЗГ. В случае применения ЛГ основные затраты – это затраты на транспортировку ЛГ из Кировской области, где расположен гидролизный завод, до Оренбургской области, где находятся ОРО.

Расчёт экономии денежных средств:

$$\mathcal{E}_{\text{дс}} = (\mathcal{C}_{\text{нт}} - \mathcal{C}_{\text{лг}}) / \mathcal{C}_{\text{нт}}, \text{ где:}$$

$\mathcal{E}_{\text{дс}}$ – экономия денежных средств, руб. / т НЗГ;

$\mathcal{C}_{\text{нт}}$ – цена торфа низинного с учетом транспортировки, руб. / т НЗГ;

$C_{\text{ЛГ}}$ – цена ЛГ с учетом транспортировки, руб. / т НЗГ.

Таким образом: $\Delta_{\text{дс}} = (90 - 58,5) / 90 * 100 \% = 35 \%$

Согласно расчету, применение ЛГ позволяет снизить операционные затраты на 35% за счет его низкой стоимости – фактически только затраты на транспортирование.

Также был оценен эффект в виде экономии денежных средств при расчете платы за размещение отходов в случае проведения биоремедиации с понижением класса опасности размещенных НЗГ с III класса до IV класса.

В результате опытно-промышленных испытаний (см. главу 5.2.2) при реализации принятых технологических решений доказано, что возможно снизить класс опасности отходов с III по IV уже в течении первого года биоремедиации.

Для оценки стоимостного эффекта был принят общий объем НЗГ Пономаревского месторождения, который составляет 25 млн. тонн.

В соответствии с п.1 статьи 16 Федерального закона от 10.01.2002 № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» плата за негативное воздействие на окружающую среду взимается ... за хранение, захоронение отходов производства и потребления (размещение отходов). При определении платежной базы учитываются лимиты на размещение отходов производства и потребления и их превышение.

Исчисление платы осуществляется согласно действующим нормативным правовым документам [224, 225, 226].

Расчет платы представлен в Таблице 5.8, причем согласно п. 6 ст. 16.3 Федерального закона № 7-ФЗ учтен коэффициент 0,49 – при размещении отходов IV класса опасности, которые образовались в процессе обезвреживания отходов III класса опасности.

Таблица 5.8 – Плата за негативное воздействие на окружающую среду при размещении отходов.

Наименование отхода	Количество отходов, млн т/год	Ставка платы на 2018 год, руб./т	Коэффициент для 2024г*	Понижающий коэффициент	Плата за размещение отходов, млн. руб.
9 31 100 01 39 3 – грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов 15% и более)	25	1327,0	1,32	1	43 791,0
9 31 100 03 39 4 – грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов менее 15 %)		663,2	1,32	0,49	10 732,9

Таким образом, при проведении биоремедиации НЗГ и снижении содержания в них нефтепродуктов, что позволит перевести отходы НЗГ из III класса опасности в IV класс опасности, при этом для предприятия-утилизатора экономия в части платы за НВОС составит 33 058,1 млн. руб., что доказывает экономическую целесообразность реализации технологического процесса биоремедиации с использованием отхода – лигнина гидролизного.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате решения задач исследования разработаны подходы к утилизации растительных отходов ЛГ и ЖС, обеспечивающие вовлечение данных отходов в хозяйственный оборот по новым направлениям их использования.

ВЫВОДЫ:

1. Разработана технология утилизации растительных отходов (дробины пивной, жома свекловичного, лигнина гидролизного) с получением сорбентов-карбонизатов (патент RU 2821395 С1 «Способ получения сорбента из гранулированного свекловичного жома»), для реализации которой лежалые отходы сушат при 105°C в течение 2,5-4 часов, нагревают в бескислородной среде со скоростью $16^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры $500 \pm 20^{\circ}\text{C}$, выдерживают в течение 7 минут и остужают в бескислородной среде до $60-80^{\circ}\text{C}$ со скоростью $3-10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

2. Определены физико-химические характеристики полученных сорбентов. Полученные сорбенты-карбонизаты являются макропористыми сорбентами с площадью поверхности $0,83-3,22 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом микропор $0,00005-0,0003 \text{ см}^3/\text{г}$. Полученный сорбент-активат является макропористым сорбентом с площадью поверхности $280 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом микропор $0,0315 \text{ см}^3/\text{г}$.

3. Доказано, что полученные сорбенты-карбонизаты являются эффективными при очистке сточных вод, содержащих органические загрязнения, причем их эффективность сопоставима с промышленными активированными углями (БАУ- А, АГ-3).

4. Разработана технология утилизации растительных отходов (лежалого лигнина гидролизного) при биоремедиации отходов – нефтезагрязненных грунтов (патент RU 2814273 С1 «Способ обезвреживания нефтезагрязненных грунтов») с достижением степени очистки 97-99 % и получением Техногрунта рекультивированного, для реализации которой лежалые отходы вначале активируют минеральными удобрениями, а затем вносят в количестве 1% (по масс.) при поддержании влажности 60-70% и обеспечении аэрации.

5. Установлено в ходе лизиметрического эксперимента, что использование отходов лежалого лигнина гидролизного при биоремедиации нефтезагрязненных грунтов не оказывает дополнительного негативного воздействия на окружающую среду – рН изменяется в пределах 6,5-5,7, при этом происходит постепенное вымывание из отхода аммоний-ионов, нитратов, сульфатов и хлоридов.

6. Применение отходов лежалого лигнина гидролизного ООО «Кировский гидролизный завод» при биоремедиации отходов – нефтезагрязненных грунтов Пономаревского месторождения в Оренбургской области взамен торфа низинного позволяет снизить операционные затраты на 35 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Braungart M., McDonough W. Cradle to Cradle: Remaking the Way We Make Things. / M. Braungart, W. McDonough. - United States : North Point Press, 2002. - 193 p. - Библиогр.: в конце гл. – ISBN 0-86547-587-3. - Text : direct.
2. Калиужный Б. Экономика услуг как инструмент достижения целей экономики замкнутого цикла / Б. Калиужный. - Текст : непосредственный. // Сборник научных трудов XI Международной научно-практической конференции «Экономические науки и прикладные исследования: фундаментальные проблемы модернизации экономики России». – 2014. – ISBN 978-5-4387-0507-9. – Т. 1. - С. 49 – 54.
3. Economie de la fonctionnalité / Définition et avantages de l'économie de fonctionnalité. - Text : electronic // Economie de la fonctionnalité : [Website]. – 2024. - URL: <http://economiedefonctionnalite.fr/definitionavantages/resume-des-principaux-avantages/> (дата обращения: 06.11.2024).
4. Медоуз Д. и др. Пределы роста / Д. Медоуз; [перевод с английского Г. А. Ягодина] - М.: Изд-во МГУ, 1991. - 208 с. ; [предисловия Г. А. Ягодина]. - ISBN 5-211-02014-6. - Текст : непосредственный.
5. Чеканова Е.В. Оценка потенциала развития экономики замкнутого цикла в Российской инновационной системе : специальность 5.2.3 «Региональная и отраслевая экономика» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата экономических наук / Чеканова Елена Владимировна ; ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» - Казань, 2023. - 173 с. - Библиогр.: с. 139-152. - Место защиты: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». - Текст : непосредственный.
6. Зайцева А.И. Переход к экономике замкнутого цикла как новый тренд развития экономики / А.И. Зайцева. - Текст : непосредственный // Научный журнал «Общество». - 2021. № 1 (20). - С. 32–34. - Библиогр.: с. 34. - ISSN 2310-9319.

7. The biological cycle of the butterfly diagram. – Text. Image : electronic // Ellen MacArthur Foundation : [website]. – 2025. - URL: <https://www.ellenmacarthur-foundation.org/articles/the-biological-cycle-of-the-butterfly-diagram> (дата обращения: 23.01.2025).
8. Сергиенко О.И. Новые энерго- и ресурсосберегающие процессы в экономике замкнутого цикла: научно-учебное издание / О.И. Сергиенко, Ю.А. Рахманов, К.Г. Кузнецова, Н.В. Курникова; - Университет ИТМО. - Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2023. - 129 с. - Библиогр.: в конце гл. - 500 экз. - ISBN 978-5-7577-0686-3. - Текст : непосредственный.
9. Бобылев С.Н. Экономика устойчивого развития : учебник / С.Н. Бобылев; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова - Москва : КНОРУС, 2021. - 672 с. - Библиогр.: в конце гл. - 500 экз. - ISBN 978-5-406-01850-7. - Текст : непосредственный.
10. Фидря М.А. Циркулярная экономика: проблемы перехода от линейной экономики к экономике замкнутого цикла в России / М.А. Фидря. - Текст : непосредственный. // Теоретические и прикладные вопросы экономики, управления и образования. Сборник статей II Международной научно-практической конференции. – 2021. – ISBN 978-5-00196-005-8. - Т. 2. - С. 238 – 243.
11. Waste hierarchy. - Text : electronic // An official website of the European Union : [website]. – 2025. – 23 янв. - URL: <https://eur-lex.europa.eu/EN/legal-content/glossary/waste-hierarchy.html> (дата обращения: 23.01.2025).
12. Yinan Song. Nature based solutions for contaminated land remediation and brownfield redevelopment in cities : A review / Yinan Song, Niall Kirkwood, Čedo Maksimović, Xiaodi Zheng, David O'Connor, Yuanliang Jin, Deyi Hou. - DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.347. - Text : electronic // Science of The Total Environment. – 2019. - № 663. P. 568-579. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1016/j.scitotenv.2019.01.347> (дата обращения: 23.01.2025).

13. Guideline for the Management of Contaminated Sites - Текст : электронный // Atlantic RBCA: [website]. – 2025. - URL: https://atlanticrbca.com/wp-content/uploads/2023/04/2023-March_CSM_Guideline_V3_-_FINAL_EN.pdf (дата обращения: 23.01.2025).

14. Frantzeskaki N. Nature-based solutions accelerating urban sustainability transitions in cities: Lessons from Dresden, Genk and Stockholm Cities / N. Frantzeskaki, S. Borgström, L. Gorissen, M. Egermann, F. Ehnert. - Text : direct. // Nature-Based Solutions to Climate Change Adaptation in Urban Areas. Theory and Practice of Urban Sustainability Transitions / Nadja Kabisch; Springer Cham, 2017. - ISBN 978-3-319-53750-4. P. 65–88. – DOI <https://doi.org/10.1007/978-3-319-56091-5>.

15. Hussain I. Rhizoremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soils: Improvement opportunities and field applications / I. Hussain, M. Puschenreiter, S. Gerhard, P. Schöftner, S. Yousaf, A. Wang, J.H. Syed, T.G. Reichenauer. - DOI [10.1016/j.envexpbot.2017.12.016](https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2017.12.016). - Text : electronic. // Environmental and Experimental Botany. - 2018. - Vol. 147. - P. 202–219. - URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S009884721730343X?via%3Dihub> (дата обращения: 29.01.2025).

16. Voccianti M. Enhanced oil spill remediation by adsorption with interlinked multilayered graphene / M. Voccianti, A. Finocchi, A. De Folly D'Auris, A. Conte, J. Tonziello, A. Pola, A.P. Reverberi. - DOI [10.3390/ma12142231](https://doi.org/10.3390/ma12142231). - Text : electronic. // Materials. - 2019. - Vol. 12 (14). - P. 2231. URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/14/2231> (дата обращения: 29.01.2025).

17. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2023 году». - Текст : электронный // Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации: официальный сайт. – 2025. - URL: https://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2023/ (дата обращения: 29.01.2025).

18. Federal Contaminated Sites Action Plan (FCSAP) : supplemental guidance on implementation of Canada-wide standard for petroleum hydrocarbons in soil at federal contaminated sites. - Text : electronic // Environment and Climate Change Canada. - 2025. - URL: <https://publications.gc.ca/site/eng/9.909767/publication.html> (дата обращения: 29.01.2025).

19. Жура С.Е. Целесообразность принятия федерального закона «Об экономике замкнутого цикла» как инструмента перехода к новому уровню экономики / С.Е. Жура, В.В. Руденко, М.А. Коваленко. - Текст : непосредственный // Научный журнал «Управленческий учет». - 2024. - № 1. - С. 340–347. - Библиогр.: с. 346 – 347. – ISSN 1814 – 8476.

20. Постановление Правительства РФ от 23.12.2014 № 1458 (ред. от 17.11.2022) «О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям» (вместе с "Правилами определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям") – Текст : электронный // КонсультантПлюс : [сайт]. – 2024. – URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_172796/34958841c25be713bd8d43f17ef7436854f9a683/ (дата обращения: 07.11.2024).

21. Волосатова А.А. Наилучшие доступные технологии как универсальный инструмент совершенствования государственных политик / А.А. Волосатова, А.А. Пятница, Т.В. Гусева, R. Almgren. - Текст : непосредственный // Экономика устойчивого развития. Региональный научный журнал. - 2021. - № 4 (48). - С. 17–23. - Библиогр.: с. 22 – 23. – ISSN 2079-9136.

22. Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 № 242 (ред. от 18.01.2024) «Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов» (Зарегистрировано в Минюсте России 08.06.2017 № 47008) – Текст : электронный // Консультант-Плюс : [сайт]. – 2024. – URL:

https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_218071/3d063ec1103c03931fe1e4c4f3eb9382b9fd7db4/ (дата обращения: 06.11.2024).

23. Российская Федерация. Законы. Об отходах производства и потребления : Федеральный закон № 89-ФЗ : [принят Государственной думой 22 мая 1998 года : одобрен Советом Федерации 10 июня 1998 года] - Текст : электронный // КонсультантПлюс : [сайт]. – 2024. - URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_19109/ (дата обращения: 06.11.2024).

24. Распоряжение Правительства РФ от 25.01.2018 N 84-р (ред. от 13.10.2022) «Об утверждении Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» - Текст : электронный // КонсультантПлюс : [сайт]. – 2024. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_289114/ (дата обращения: 06.11.2024).

25. Паспорт федерального проекта «Экономика замкнутого цикла» - Текст : электронный // Правительство Российской Федерации : официальный сайт. – 2024. - URL: <http://government.ru/news/44337/> (дата обращения: 06.11.2024).

26. Паспорт отраслевой программы «Применение вторичных ресурсов, вторичного сырья из отходов в сфере строительства и жилищно-коммунального хозяйства на 2022 - 2030 годы» (утв. Правительством РФ 10.10.2022 № 11795п-П11). - Текст : электронный // Министерство строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации : официальный сайт. – 2024. - URL: <https://minstroyrf.gov.ru/docs/231814/> (дата обращения: 12.01.2024).

27. Паспорт отраслевой программы «Применение вторичных ресурсов и вторичного сырья из отходов в сфере сельского хозяйства на 2022 - 2030 годы» (утв. Правительством РФ 29.12.2022 № 16133п-П11). - Текст : электронный // Министерство сельского хозяйства Российской Федерации : официальный сайт. – 2024. - URL: <https://mcx.gov.ru/upload/iblock/e07/f6wjyoqjpjdx2u4g1p7rw9etw4ryainz.pdf?ysclid=1rgcned1b9174945238> (дата обращения: 12.01.2024).

28. Паспорт отраслевой программы «Применение вторичных ресурсов и вторичного сырья из отходов в промышленном производстве» (утв. Правительством РФ 17.11.2022 № 13493п-П11). - Текст : электронный // Информационно-правовой портал ГАРАНТ. РУ – 2024. - URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/405781899/> (дата обращения: 12.01.2024).

29. Паспорт отраслевой программы «Применение альтернативного топлива из отходов в промышленном производстве на 2022 - 2030 годы» (утв. Правительством РФ 28.12.2022 № 16042п-П11) - Текст : электронный // Министерство промышленности и торговли Российской Федерации : официальный сайт. – 2024. - URL: <https://minpromtorg.gov.ru/storage/797ced43-043d-4b4e-b72b-3d36984adbc7/ssp-documents/56e013cc-f426-458d-9bef-0103213da08e/ac0fb563-e0e3-4b8f-bb57-3240404b2c6b.pdf> (дата обращения: 12.01.2024).

30. Чофу А.Г. Экономика замкнутого цикла как новый этап экономического развития в региональной экономике / А.Г. Чофу. - Текст : непосредственный // Предпринимательство, маркетинг и логистика в цифровой экономике : Материалы II Всероссийской конференции / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, ОГУ имени И.С. Тургенева ; редкол. : И.Р. Ляпина [и др.]. – Орёл : ОГУ имени И.С. Тургенева, 2024. - ISBN 978-5-9929-1470-2. - С. 358–366.

31. Егорова А.П. Экономика замкнутого цикла как альтернатива линейной экономике: понятие, особенности и проблемы формирования в России / А.П. Егорова. - Текст : непосредственный // Сборник статей участников конференции «XXXVI Международные Плехановские чтения». В 4-х томах. – 2023. – ISBN 978-5-7307-2124-1. - Т. 2. - С. 273–278.

32. Пахомова Н.В. Переход к циркулярной экономике и замкнутым цепям поставок как фактор устойчивого развития / Н.В. Пахомова, К.К. Рихтер, М.А. Ветрова. - Текст : непосредственный // Вестник Санкт-Петербургского университета. Экономика. – 2017. - Т. 33, № 2. – С. 244 - 268. - Библиогр.: с. 265 - 268.

33. Тырганова А.А. Экономика замкнутого цикла как новая модель мировой экономики: зарубежный опыт и российская практика / А.А. Тырганова, А.Ю. Махашкеева. - Текст : непосредственный // Экономика России в XXI веке: сборник научных трудов XI Международной научно-практической конференции «Экономические науки и прикладные исследования: фундаментальные проблемы модернизации экономики России», посвященной 110-летию экономического образования в Томском политехническом университете / Томский политехнический университет. – Томск : Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2014. – Т. 1. - С. 301 – 304.

34. Lewandowski M. Designing the Business Models for Circular Economy – Towards the Conceptual Framework / M. Lewandowski - DOI: 10.3390/su8010043. - Text : electronic // Sustainability. - 2016. - Vol. 8(1). - P. 43. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.3390/su8010043> (дата обращения: 12.11.2024).

35. Скобелев Д.О. Математическая модель определения наилучших доступных технологий / Д.О. Скобелев. - Текст : непосредственный // Компетентность. - 2019. - № 9–10. - С. 64–67. - Библиогр.: с. 66.

36. Бартниковский С.П. Антропогенное воздействие на окружающую среду промышленного птицеводства (на примере ОАО «Шушенская птицефабрика») / С.П. Бартниковский. - Текст : непосредственный // Экология южной Сибири и сопредельных территорий. - 2015. - Т. 1, вып. 19. - С. 135. - Библиогр.: с. 135.

37. Fakhreev N.N. Implementation of poultry waste disposal technology for energy and fertilizer production / N.N. Fakhreev, B.G. Ziganshin, B.L. Ivanov, I. Kh. Gayfullin, I. R. Nafikov. - DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341101065>. - Text : electronic // E3S Web of Conferences. - 2023. - Vol. 411. - Pap. 01065. - URL: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgglefindmkaj/https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2023/48/e3sconf_apescvi2023_01065.pdf (дата обращения: 12.11.2024).

38. Зиганшин Б.Г. Технология утилизации многотоннажных отходов птицеводческой отрасли / Б.Г. Зиганшин, Н.Н. Фахреев, И.Х. Гайфуллин, Б.Л. Иванов,

А.В. Шорников. - Текст : непосредственный // Вестник Курганской ГСХА. - 2024. - № 1 (49). - С. 58–68. - Библиогр.: с. 66 - 68.

39. Степанова Я.Ю. Анализ мирового рынка сахара: производство, потребление, торговля / Я.Ю. Степанова. - Текст : непосредственный. // Сетевое научно-практическое издание «Управление рисками в АПК». - 2018. - № 2. - С. 127–147. - Библиогр.: с. 146.

40. Мировое производство сахарной свеклы по странам – Текст, изображение : электронный // Карты и статистика мира и регионов AtlasBig [сайт]. - URL: <https://www.atlasbig.com/ru/strany-po-proizvodstvu-saharnoj-svekly> (дата обращения: 13.11.2024).

41. Тан Ц. Мировой рынок сахара: динамика и факторы развития / Ц. Тан, Л. Линь, Ю.В. Болтенкова. - Текст : непосредственный // Школа молодых новаторов: сборник научных статей 4-й Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых / НИУ «БелГУ» ; под редакцией А.А. Горохова. – Курск: Закрытое акционерное общество "Университетская книга", 2023. – Т. 1. - С. 189 – 200.

42. Белостоцкий Л.Г. Образование и пути использования вторичных материальных ресурсов сахарной промышленности СССР / Л.Г. Белостоцкий и др. - М. : АгроНИИТЭИПП, 1988. - 32 с. : схем. - Библиогр.: в конце гл. - Текст : непосредственный.

43. Флейман П.Е. Свекловичный жом и его использование / П.Е. Флейман. - М.: ЦИНТИПП, 1984. - 148 с. - Библиогр.: в конце гл. – Текст : непосредственный.

44. Информация об образовании, обработке, утилизации, обезвреживании, размещении отходов производства и потребления. - Текст : электронный // Федеральная служба по надзору в сфере природопользования : официальный сайт. – 2024. - URL: <https://rpn.gov.ru/open-service/analytic-data/statistic-reports/production-consumption-waste/> (дата обращения: 12.11.2024).

45. Дремичева Е.С. Использование отходов сельского хозяйства для очистки сточных вод промышленных предприятий / Е.С. Дремичева. - Текст : непосредственный // Экология и промышленность России. - 2019. - Т. 23, № 4. - С. 16 – 19. - Библиогр.: с. 19.

46. Буряков Н.П. Использование свекловичного жома в кормлении сельскохозяйственных животных / Н.П. Буряков, М.А. Бурякова, И.К. Медведев. - Текст : непосредственный // Сахар. - 2022. - № 9. - С. 30–33. - Библиогр.: с. 33.

47. Борзенков А.А. Проблемы использования свекловичного жома сахарными заводами / А.А. Борзенков. - Текст : непосредственный // Сахар. - 2023. - № 11. - С. 38–39. - Библиогр.: с. 39.

48. Кольцова О.М. Использование отходов свеклосахарного производства в агроэкосистемах Центрального Черноземья / О.М. Кольцова, Н.В. Стекольников, Ю.И. Житин. - Текст : непосредственный // журнал «Агропромышленные технологии Центральной России». - 2019. - № 2(12). - С. 75–84. - Библиогр.: с. 81 - 82.

49. Мищенко Е.В. Экологические проблемы, возникающие при хранении свекловичного жома на сахарных заводах / Е.В. Мищенко, В.Я. Мищенко. - Текст : непосредственный // Инновации в природообустройстве и защите в чрезвычайных ситуациях: материалы IV международной научно-практической конференции. - 2018. - С. 139–143. - Библиогр.: с. 142 - 143.

50. Титарева Е.М. Использование сухого жома свекловичного в качестве сорбента свинца в кормлении кроликов / Е.М. Титарева, Л.С. Дяченко. - Текст : непосредственный // Аграрная наука - сельскому хозяйству : сборник материалов XIV Международной научно-практической конференции. В 2-х книгах / Алтайский государственный аграрный университет. - Барнаул, 2019. – ISBN 978-5-94485-311-0. - Книга 2. - С. 219 – 221.

51. Евсюков А.И. Особенности консервирования свекловичного жома / А.И. Евсюков. - Текст : непосредственный // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. - 2023. - № 1–1 (76). - С. 9 – 11. - Библиогр.: с. 11.

52. Калетник Г.Н. Использование бактериальной закваски «Литосил» при силосовании кукурузы и свекловичного жома : специальность 06.02.02 «Ветеринарная микробиология, вирусология, эпизоотология, микология с микотоксикологией и иммунология» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук / Калетник Григорий Николаевич ; Украинский научно-исследовательский институт кормов. - Киев, 1991. - 27 с. - Библиогр.: с. 25. - Место защиты: Украинская ордена трудового красного знамени сельскохозяйственная академия. - Текст : непосредственный.

53. Патент № 2352136 Российская Федерация, МПК A23K 1/00 (2006.01). Кормовая добавка на основе свекловичного жома и способ получения кормовой добавки путем ферментации свекловичного жома: № 2006100056/13 : заявл. 11.01.2006 : опубликовано 20.04.2009 / Чекакина Е.В., Калинина Ж.А., Пичугина Т.В. – 7 с. : табл. - Текст : непосредственный.

54. Мхитарян Г.А. Современные технологии переработки свекловичного жома / Г.А. Мхитарян, А.П. Леснов, В.М. Ткаченко. - Текст : непосредственный // Сахарная свекла. - 2009. - № 2. - С. 33–35.

55. ГОСТ Р 54901-2012. Жом сушеный. Технические условия = Dried beet pulp. Specifications : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 апреля 2012 г. № 61-ст : : введен впервые : дата введения 2013-07-01 / разработан Государственным научным учреждением «Российский научно-исследовательский институт сахарной промышленности» Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ РНИИСП Россельхозакадемии). – Москва : Стандартинформ, 2020. – III, 12 с. ; 29 см. - Текст : непосредственный.

56. Селютина И.И. Направления использования свекловичного жома / И.И. Селютина, М.Б. Коновалов - Текст : непосредственный // Проблемы развития сельского хозяйства Центрального Черноземья: материалы всероссийской научно-прак-

тической конференции: в 2-х частях. / Курская государственная сельскохозяйственная академия им. профессора И.И. Иванова ; редкол. : В.Д. Муха [и др.]. - Курск: гос. с.-х. ак., 2005. - ISBN – 5-7369-0438-1. - Т. 1. - С. 89–92.

57. Черников А.М. Безотходная экологически безопасная технология переработки свекловичного жома / А.М. Черников, Г.Ф. Каплунов, Ю.С. Багликова. - Текст : непосредственный // Сахар. - 2019. - № 5. - С. 28–29. - Библиогр.: с. 29.

58. Патент № 2192136 Российская Федерация, МПК А23В 7/02 (2006.01). Способ сушки свекловичного жома: № 2001112208/13 : заявл. 03.05.2001 : опубликовано 10.11.2002 / Харин В.М., Рудаков Ю.И., Харин М.В., Кобрисев М.И. – 8 с. : ил. - Текст : непосредственный.

59. Дранников А.В. Исследование процесса сушки свекловичного жома перегретым паром : специальность 05.18.12 «Процессы и аппараты пищевых производств» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Дранников Алексей Викторович ; Воронежская государственная технологическая академия - Воронеж, 2003. - 21 с. - Библиогр.: с. 19 – 21. - Место защиты: Воронежская государственная технологическая академия. - Текст : непосредственный.

60. Беседин А.В. Основные направления утилизации жома свекловичного как отхода сахарного производства / А.В. Беседин - Текст : непосредственный // Современные инновации в науке и технике: сборник научных трудов 6-ой Международной научно-практической конференции / Юго-Западный государственный университет ; под редакцией А.А. Горохова. – Курск: АО "Университетская книга", 2016. - С. 36–40.

61. Патент № 2772662 Российская Федерация, МПК В30В 3/04 (2006.01), В30В 9/16 (2006.01). Комбинированный пресс-гранулятор для удаления жидкой фазы - воды из свекловичного жома: № 2021117758 : заявл. 18.06.2021 : опубликовано 23.05.2022 / Остриков А.Н., Копылов М.В., Зобова С.Н. ; заявитель ФГБОУ ВО «ВГУИТ». – с. 10. : ил. - Текст : непосредственный.

62. Патент № 2564296 Российская Федерация, МПК B01J 2/20 (2006.01). Устройство для гранулирования удобрений : № 2014121287/05 : заявл. 27.05.2014 : опубликовано 27.09.2015 / Емельянов С.Г., Кобелев Н.С., Беседин А.В., Юшин В.В., Протасов В.В., Нешина М.А., Горемыкин И.В. ; заявитель ЮЗГУ. – с. 10. : ил. - Текст : непосредственный.

63. Патент № 156377 Российская Федерация, МПК B01J 2/20 (2006.01). Устройство для гранулирования удобрений : № 2014146915/05 : заявл. 24.11.2014 : опубликовано 10.11.2015 / Емельянов С.Г., Кобелев Н.С., Кобелев В.Н., Беседин А.В., Юшин В.В., Протасов В.В., Солуковцева Т.В., Сафронова О.И. ; заявитель ЮЗГУ. – с. 9. : ил. - Текст : непосредственный.

64. Авторское свидетельство № 102053 А1 СССР, МПК A23L 1/0524. Способ производства пищевого пектина из свекловичного жома - Текст : непосредственный.: № 451184 : заявл. 10.06.1955 : опубл. 01.01.1955 / А.Б. Фремель.

65. Мищенко Е.В. Вибрационное экстрагирование пектиновых веществ из свекловичного жома. Особенности процесса экстрагирования пектиновых веществ из свекловичного жома с применением вибрационного воздействия / Е.В. Мищенко, В.Я. Мищенко. – Germany : Lambert Academic Publishing GmbH & Co, 2015. - 96 с. - ISBN 978-3-659-69411-0. - Текст : непосредственный.

66. Зелепукин Ю.И. К вопросу производства пектина из свекловичного жома / Ю.И. Зелепукин, С.Ю. Зелепукин, В.А. Федорук, И.С. Бушмин - Текст : непосредственный // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. - 2016. - № 2 (68). - С. 238–242. - Библиогр.: с. 241.

67. Славянский А.А. Свекловичный жом сахарного производства и перспективы его использования / А.А. Славянский, Д.П. Митрошина, В.А. Грибкова, В. А. Ермолаев, О. Н. Бондарчук - Текст : непосредственный // Вестник МГТУ. - 2023. - Т. 26, № 3. - С. 292 – 303. - Библиогр.: с. 300 – 303.

68. Katakjwala R. Valorization of sugarcane waste: Prospects of a biorefinery / R. Katakjwala, N.A. Kumar, D. Chakraborty, V.S. Mohan. - DOI: 10.1016/b978-0-12-815907-1.00003-9. - Text : electronic // Industrial and Municipal Sludge. - 2019. - P. 47

– 60. - URL: <https://www.sci-hub.st/10.1016/b978-0-12-815907-1.00003-9> (дата обращения: 13.12.2024).

69. Iwuozor K.O. Valorization of sugar industry's by-products: A perspective / K.O. Iwuozor, E.C. Emenike, J.O. Ighalo, S. Eshiemogie, Omuku P.E, Adeniyi A.G. - DOI: <https://doi.org/10.1007/s12355-022-01143-1>. - Text : electronic // Sugar Tech. - 2022. - Vol. 24. - P. 1052–1078. - URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12355-022-01143-1> (дата обращения: 13.12.2024).

70. Патент № 2535559 Российская Федерация, МПК A23K 1/16 (2006.01). Способ управления процессом получения сыпучей формы холинхлорида на основе сухого свекловичного жома : № 2013113599/13 : заявл. 27.03.2013 : опубликовано 20.12.2014 / Шевцов А.А., Дранников А.В., Дерканосова А.А., Амелин И.И.; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «СуперАгро». – 10 с. : ил. - Текст : непосредственный.

71. Дерканосова А.А. Разработка и научное обоснование технологии получения и хранения новой формы холинхлорида на основе сухого свекловичного жома : специальность 05.18.12 «Процессы и аппараты пищевых производств», 05.18.01 «Технология обработки, хранения и переработки злаковых, бобовых культур, крупяных продуктов, плодоовощной продукции и виноградарства» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Дерканосова Анна Александровна ; ГОУВПО Воронежская государственная технологическая академия. - Воронеж, 2010. - 178 с. : ил. - Библиогр.: с. 139 – 151. - Текст : непосредственный.

72. Шабарин А.А. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе синтетических полимеров и свекловичного жома / А.А. Шабарин, А.А. Шабарин, В.Н. Водяков, Е.И. Шарашкина. - Текст : непосредственный // Ресурсосберегающие экологически безопасные технологии производства и переработки сельскохозяйственной продукции : материалы XI международной научно-практической конференции,

посвященной памяти доктора сельскохозяйственных наук, профессора, заслуженного деятеля науки Российской Федерации и Республики Мордовия Сергея Александровича Лапшина. - 2016. - С. 454–462. - Библиогр.: с. 462.

73. Семенихин С.О. Современные исследования и перспективы получения альтернативного топлива из свекловичного жома / С.О. Семенихин, В.О. Городецкий, Н.М. Даишева, Н.И. Котляревская. - Текст : непосредственный // Новые технологии. - 2020. - № 3. - С. 71–79. - Библиогр.: с. 77 - 79.

74. Борзенков А.А. Использование отходов сахарного производства при повышении плодородия почв / А.А. Борзенков, О.И. Головина - Текст : непосредственный // Современные ландшафтные исследования в контексте оптимизации рационального природопользования : материалы международной научно-практической конференции / ФГБОУ ВПО «Курский государственный университет», КРО «Русское географическое общество». – Курск: КГУ, 2015. – ISBN 978-5-9907263-0-7 – С. 36.

75. Пузанова Л.Н. Агроэкологическая оценка и сельскохозяйственное использование субстрата очистных сооружений свеклосахарных заводов (на примере ОАО «Сахарный комбинат «Льговский») : специальность 03.00.16 «Экология» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук / Пузанова Любовь Николаевна; ГНУ Российский научно-исследовательский институт сахарной промышленности Россельхозакадемии. - Курск, 2009. - 20 с. - Библиогр.: с. 18-19. - Место защиты: ФГОУ ВПО «Курская государственная сельскохозяйственная академия имени профессора И.И. Иванова». - Текст : непосредственный.

76. Николаева Е.С. Влияние свекловичного жома совокупно с микробиологическими препаратами на кислотность почвы и целлюлозоразрушающую способность / Е.С. Николаева. - Текст : непосредственный // Молодежная наука - гарант инновационного развития АПК: материалы X Всероссийской (национальной) научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / Фе-

деральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Курская государственная сельскохозяйственная академия имени И. И. Иванова» ; редкол. : Семькин В. А. [и др.]. – Курск: ФГБОУ ВО Курская ГСХА, 2019. – ISBN 978-5-7369-0831-8. - Т. 1. - С. 191 – 196.

77. Антонова С.Р. Метод утилизации свекловичного жома на сахарном предприятии с получением биогумуса способом вермикюльтивирования / С.Р. Антонова, А.М. Закирова, Н.В. Кострюкова. - Текст : непосредственный // Экономика строительства. - 2024. - № 6. - С. 260–263. - Библиогр.: с. 263.

78. Платонова А.М. Возможность использования отходов производства в качестве сорбентов на примере свекловичного жома / А.М. Платонова, А.С. Мельникова, Н.В. Кострюкова. - Текст : непосредственный // Проблемы обеспечения безопасности (Безопасность-2021): материалы III Международной научно-практической конференции : в 2 томах / Уфимский государственный авиационный технический университет. - Уфа: ФГБОУ ВО УГАТУ, 2021. – ISBN 978-5-4221-1475-7. - Т. 2. - С. 164–167.

79. Шайхиев И.Г. Исследование возможности использования жома сахарной свеклы в качестве сорбционного материала легких нефтепродуктов / И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, К.И. Шайхиева, А.И. Мавлетбаева - Текст : непосредственный // Вестник Технологического университета. - 2015. - Т. 18, № 13. - С. 246–248. - Библиогр.: с. 248.

80. Qian K. Recent advances in utilization of biochar / K. Qian, A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, R. Huhnke. - Text : direct // Renewable & Sustainable Energy Reviews. - 2015. – Vol. 42. - P. 1055 – 1064.

81. Мещеряков С.В. Получение сорбирующего материала на основе жома сахарной свеклы / С.В. Мещеряков, И.С. Еремин, Д.О. Сидоренко, М.С. Котелев, Е.А. Зайцева, А.Е. Лаврентьев. - Текст : непосредственный // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. - 2019. - № 6 (291). - С. 10 – 16. - Библиогр.: с. 14 – 16.

82. Кострюкова Н.В. Анализ сорбирующих характеристик модифицированного отхода сахарного производства / Н.В. Кострюкова, А.С. Мельникова, А.М. Платонова. - Текст : непосредственный // Вестник НЦБЖД. - 2022. - № 3 (53). - С. 108–116. - Библиогр.: с. 114 – 115.

83. Аминева Э.С. Природный сорбент для очистки от нефтезагрязнений / Э.С. Аминева, Д.В. Дмитриев, В.М. Семенов. - Текст : непосредственный // Нефть. Газ. Новации. - 2022. - № 6 (259). - С. 84–87. - Библиогр.: с. 87.

84. Нгуен Д.Т. Разработка углеродсодержащих адсорбентов на основе продуктов пиролиза отходов сахарного тростника для очистки воды от органических загрязнителей: специальность 02.00.04 «Физическая химия»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Нгуен Динь Тьен; ФГБОУ ВО Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова - Белгород, 2020. - 130 с. : ил. - Текст : непосредственный.

85. Рябина Е.И. Сорбционная активность свекловичного жома по отношению к ионам свинца / Е.И. Рябина, Е.Е. Зотова, Н.И. Пономарева, А.А. Тимашова, Н.А. Андреева. - Текст : непосредственный // Молодой ученый. - 2015. - № 19 (99). - С. 71–73. - Библиогр.: с. 73.

86. Рябина Е.И. Разработка энтеросорбентов на основе свекловичного жома с повышенной активностью в отношении ионов цинка, меди и никеля / Е.И. Рябина, А.А. Тимашова, Е.Е. Зотова, Н.И. Пономарева. - Текст : непосредственный // Прикладные информационные аспекты медицины. - 2016. - Т. 19, № 4. - С. 11–15. - Библиогр.: с. 14.

87. Кузнецова Т.А. Исследование сорбционных свойств целлюлозы свекловичного жома по отношению к ионам никеля / Т.А. Кузнецова, Н.А. Пестов, В.В. Ревин. - Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. - 2020. - № 2. - С. 307–314. - Библиогр.: с. 312 – 313.

88. Патент № 2071668 С1 Российская Федерация, МПК В01J 20/22 (1995.01). Способ получения сорбента : № 94008287/26 : заявл. 10.03.1994 : опубликовано 10.01.1997 / Величко Б.А., Абрамова Г.В., Шутова Л.А. – 1 с. - Текст : непосредственный.

89. Рябинина Е.И. Активность энтеросорбента полифепана по отношению к катионам некоторых d-металлов / Е.И. Рябинина, Е.Е. Зотова, Н.И. Пономарева, А.А. Тимашова, Н.А. Андреева. - Текст : непосредственный // Прикладные информационные аспекты медицины. - 2014. - Т. 17, № 2. - С. 87–91. - Библиогр.: с. 91.

90. Николаев В.Г. Современные энтеросорбенты и механизмы их действия / В.Г. Николаев, С.В. Михаловский, Н.М. Гурина. - Текст : непосредственный // Эфферентная терапия. - 2005. - Т. 11, № 4. - С. 3–17. - Библиогр.: с. 12 - 17.

91. Mata Y.N. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics / Y.N. Mata, M.L. Blázquez, A. Ballester, F. González, J.A. Muñoz. – DOI 10.1016/j.cej.2009.01.001 - Text : electronic // Chemical Engineering Journal. - 2009. - Vol. 150 (2-3). - P. 289–301. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1016/j.cej.2009.01.001> (дата обращения: 13.11.2024).

92. Овчинникова А.А. Влияние различных факторов на эффективность сорбции ионов железа (III) жомом сахарной свеклы / А.А. Овчинникова, И.Г. Шайхиев. - Текст : непосредственный // Вестник Технологического университета. - 2017. - Т. 20, № 15. - С. 131–133. - Библиогр.: с. 133.

93. Статистический сборник «Основные показатели, характеризующие рынок алкогольной продукции в 2021–2023 годах» - Текст : электронный. // Федеральная служба по контролю за алкогольным и табачным рынками : официальный сайт. – 2024. - URL: https://fsrar.gov.ru/industry/1261678438828/statisticheskij_sbornik_osnovnye_pokazateli_harakterizujushhie_rynok_alkogolnoj_produkcii_v_2021_2023_godah (дата обращения: 13.11.2024).

94. Васильева М.А. Актуальные способы переработки солодовой дробины / М.А. Васильева, Л.В. Пермякова - Текст : непосредственный // Пищевые инновации и биотехнологии: сборник тезисов IX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Пищевые инновации и биотехнологии» в рамках III международного симпозиума «Инновации в пищевой биотехнологии» / Кемеровский государственный университет ; под общ. ред. А. Ю. Просекова – Кемерово: ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет» , 2021. ISBN 978-5-8353-2792-8. - Т. 1. - С. 17–18.

95. Житков В.В. Применение пивной дробины в качестве источника альтернативной энергии / В.В. Житков, Б.Н. Федоренко. – DOI 10.24411/2072-9650-2020-10003. - Текст : электронный // Пиво и напитки. - 2020. - № 1. - С. 30–33. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primeneniye-pivnoy-drobiny-v-kachestve-istochnika-alternativnoy-energii> (дата обращения: 12.11.2024).

96. Смятская Ю.А. Использование растительных отходов для изготовления биосорбентов / Ю.А. Смятская, В.С. Попов - DOI: 10.15593/2224-9400/2020.2.07. - Текст : электронный // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. - 2020. - № 2. - С. 88–101. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-rastitelnyh-othodov-dlya-izgotovleniya-biosorbentov> (дата обращения: 12.11.2024).

97. Короткова Т.Г. Линия переработки пивной дробины в сухую кормовую добавку для сельскохозяйственных животных / Т.Г. Короткова, А.С. Данильченко, В.В. Энговатова. - DOI: 10.36718/1819-4036-2022-3-219-226 - Текст : непосредственный // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. - 2022. - № 3. - С. 219–226. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/liniya-pererabotki-pivnoy-drobiny-v-suhuyu-kormovuyu-dobavku-dlya-selskohozyaystvennyh-zhivotnyh> (дата обращения: 12.11.2024).

98. Орлов А.И. Направления утилизации производственных отходов пивоварения / А.И. Орлов, И.Ю. Резниченко - Текст : непосредственный // Агропромышленный комплекс: проблемы и перспективы развития: материалы всероссийской

научно-практической конференции. В 2 частях. / Дальневосточный государственный аграрный университет ; под общ. ред. А. А. Муратова. - Благовещенск: Дальневосточный ГАУ, 2021. - ISBN 978-5-9642-0482-4. - Т. Часть 1. - С. 410–414.

99. Жетписбаева Х.Ш. Гранулированная пивная дробина в кормлении молодняка крупного рогатого скота / Х.Ш. Жетписбаева, Ю.В. Чернигов - Текст : непосредственный // Кормление сельскохозяйственных животных и кормопроизводство. - 2018. - № 4. - С. 29 – 37. - Библиогр.: в конце ст.

100. Зотеев В. Рационы молодняка коз с сухой пивной дробинкой / В. Зотеев, Г. Симонов, С. Зотеев, Д. Захарова. - Текст : непосредственный // Сфера: Технологии. Корма. Ветеринария. - 2018. - № 1 (7). - С. 28–30. - Библиогр.: с. 30.

101. Киреева, К. В. Эффективность использования гранулированной смеси на основе сухой пивной дробины в рационах лактирующих коров / К. В. Киреева, Н. И. Владимиров. - Текст : непосредственный // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. - 2019. - № 5 (175). - С. 92 – 95. - Библиогр.: с. 94 – 95.

102. Negash D. Use of Brewery By-Products as Animal Feeds / D. Negash. - Text : direct // J Nutr Food Sci. - 2021. - Vol. 4 (1). - P. 100027.

103. Ikram S. Composition and nutrient value proposition of brewers spent grain / S. Ikram, L.Y. Huang, H. Zhang, J. Wang, M. Yin. - DOI <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13794>. - Text : electronic // Journal of Food Science. - 2017. - Vol. 82 (10). - P. 2232–2242. - URL: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/1750-3841.13794> (дата обращения: 12.11.2024).

104. Bo H.X. Effects of replacement of fish meal and soybean meal by brewers' yeast extract on growth and feed conversion of Landrace x Yorkshire pigs / H.X. Bo [et al.] - Text : electronic // Livestock Research for Rural Development. - 2020. - Vol. 32 (6). - P. 85. - URL: <http://www.lrrd.org/lrrd32/6/doduc32085.html> (дата обращения: 12.11.2024).

105. Орлов А.И. Применение отходов пивоварения в ресурсосберегающих технологиях / А.И. Орлов, И.Ю. Резниченко - Текст : непосредственный // Ползуновский вестник. - 2021. - № 2. - С. 146–152. - Библиогр.: с. 150 – 151.

106. Budroni M. Composition and functional profiling of the microbiota in the casts of *Eisenia fetida* during vermicomposting of brewers' spent grains / M. Budroni, I. Mannazzu, S. Zara, S. Saba, A. Pais, G. Zara. - DOI <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00439>. - Text : electronic // Biotechnology Reports. - 2020. - Vol. 25. - p. e00439. - URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215017X19306976> (дата обращения: 12.11.2024).

107. Цикин С.С. Использование пивной дробины при производстве мясных продуктов / С.С. Цикин. - Текст : непосредственный // Фундаментальные научные исследования: теоретические и практические аспекты : Сборник материалов III Международной научно-практической конференции / Общество с ограниченной ответственностью «Западно-Сибирский научный центр». – Кемерово : ООО "ЗапСибНЦ", 2017. – ISBN 978-5-9909594-4-6. - С. 395–398.

108. Горнич Е.А. Разработка технологии диетического колбасного изделия с использованием отходов пивоваренного производства / Е.А. Горнич, Л.Э. Мельникова, Н.Т. Солдаткина, Д.Ю. Костерин. - Текст : непосредственный // Аграрный вестник Верхневолжья. - 2020. - № 3 (32). - С. 65–71. - Библиогр.: с. 71.

109. Рыбаков Ю.С. Расширение ассортимента хлебобулочных изделий за счет использования вторичных сырьевых ресурсов / Ю.С. Рыбаков, Л.Ю. Лаврова, Е.Л. Борцова, Н.А. Лесникова. - Текст : непосредственный // Аграрный вестник Урала. - 2016. - № 7 (149). - С. 51–56. - Библиогр.: с. 55 – 56.

110. Лесникова Н.А. Использование пивной дробины в производстве пряничных изделий / Н.А. Лесникова, Л.Ю. Лаврова, Е.Л. Борцова. - Текст : непосредственный // Хлебопродукты. - 2015. - № 7. - С. 44 – 46. - Библиогр.: с. 46.

111. Рощипко Т.А. Ферментативный гидролиз клетчатки пивной дробины для получения функциональных кондитерских изделий / Т.А. Рощипко, Е.Г. Кова-

лева, Н.В. Баракова. - Текст : электронный // Физика. Технологии. Инновации: сборник материалов V Международной молодежной научной конференции, посвященной памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортova. - 2019. - С. 111–116. - URL: <https://elar.urfu.ru/handle/10995/68369> (дата обращения: 12.11.2024).

112. Волотка Ф.Б. Технологическая и химическая характеристика пивной дробины / Ф.Б. Волотка, В.Д. Богданов. - Текст : непосредственный // Вестник Тихоокеанского государственного экономического университета. - 2013. - № 1 (65). - С. 114–124. - Библиогр.: с. 122 - 123.

113. Песцов Г.В. Экологически безопасная утилизация органических отходов и технология производства гриба *Pleurotus ostreatus* (вешенки обыкновенной) / Г.В. Песцов, А.В. Третьякова. – DOI 10.12731/2658-6649-2021-13-5-26-40. - Текст : электронный // Siberian Journal of Life Sciences and Agriculture. - 2021. - № 5 (13). - С. 26–40. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ekologicheski-bezopasnaya-utilizatsiya-organicheskikh-othodov-i-tehnologiya-proizvodstva-griba-pleurotus-ostreatus-veshenki> (дата обращения: 12.11.2024).

114. Василенко Т.А. Использование пивной солодовой дробины и золы от сжигания лузги подсолнечника в качестве органо-минерального удобрения / Т.А. Василенко, О.В. Ефремова. - Текст : непосредственный // Устойчивое развитие регионов: опыт, проблемы, перспективы: сборник материалов Международной научно-практической конференции / Академия наук Республики Татарстан ; редкол. : Р.Р. Шагидуллин [и др.]. – Казань : Академия наук Республики Татарстан, 2017. - ISBN 978-5-9690-0398-9. - С. 229–233.

115. Дадашев М.Н. Влияние органоминерального удобрения на основе пивной дробины на рост и развитие озимой пшеницы / М.Н. Дадашев, В.А. Крупнов. - Текст : непосредственный // Проблемы развития АПК региона. - 2019. - № 2 (38). - С. 65–70. - Библиогр.: с. 70.

116. Руденко Е.Ю. Влияние отходов пивоварения на биологическую активность черноземной почвы / Е.Ю. Руденко. - Текст : непосредственный // Аграрная наука. - 2012. - № 4. - С. 10–11. - Библиогр.: с. 11.

117. Оболенский Н.В. Способ получения биогаза и удобрения / Н.В. Оболенский, А.В. Мартынячев, М.С. Вандышева. - Текст : непосредственный // Карельский научный журнал. - 2015. - № 1 (10). - С. 157–159. - Библиогр.: с. 158 – 159.

118. Ибрагимова Д.В. Использование нетрадиционных органических отходов при вермикомпостировании в закрытом грунте в условиях города Сургута / Д.В. Ибрагимова, М.В. Гусельникова, Н.В. Наконечный - DOI: 10.17816/snv2021101111. - Текст : электронный // Самарский научный вестник. - 2021. - Т. 10, № 1. - С. 80 – 85. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-netraditsionnyh-organicheskikh-othodov-pri-vermikompostirovanii-v-zakrytom-grunte-v-usloviyah-goroda-surguta/viewer>.

119. Патент № 2783893 Российская Федерация, МПК В09С 1/00 (2006.01), С09К 3/22 (2006.01), А62D 3/00 (2006.01). Состав для рекультивации поверхности хвостохранилищ, содержащих токсичные отходы переработки минерального сырья : № 2021129031 : заявл. 04.10.2021 : опубл. 21.11.2022 / Крупская Л.Т., Леоненко Н.А., Леоненко А.В., Колобанов К.А., Филатова М.Ю. ; заявитель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тихоокеанский государственный университет», Федеральное бюджетное учреждение «Дальневосточный научно-исследовательский институт лесного хозяйства». - 9 с. : ил. - Текст : непосредственный.

120. Житков В.В. Энергоэффективная переработка пивной дробины в биогаз / В.В. Житков, С.В. Ермолаев. - Текст : непосредственный // Пиво и напитки. - 2020. - № 4. - С. 25 – 28. - Библиогр.: с. 28.

121. Шаповалов Ю.Н. Техничко-экономические основы пиролизной переработки целлюлозосодержащих отходов производства пищевых и кормовых продуктов / Ю.Н. Шаповалов, Е.В. Складнев, М.Ю. Балабанова - Текст : непосредственный // Экология и промышленность России. - 2014. - № 9. - С. 20 – 23.

122. White J.S. Bioconversion of brewer's spent grains to bioethanol / J.S. White, B.K. Yohannan, G.M. Walker. - DOI: 10.1111/j.1567-1364.2008.00390.x. - Text : elec-

tronic // FEMS Yeast Research. - 2008. - Vol. 8 (7). - P. 1175 – 1184. - URL: <https://academic.oup.com/femsyr/article/8/7/1175/493642?login=false> (дата обращения: 14.12.2024).

123. Kavalopoulos M. Moustakas Sustainable valorisation pathways mitigating environmental pollution from brewers' spent grains / M. Kavalopoulos, V. Stoumpou, A. Christofi, S. Mai, E.M. Barampouti. - DOI: 10.1016/j.envpol.2020.116069. - Text : electronic // Environmental Pollution. - 2021. - Vol. 270. - Art. 116069. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1016/j.envpol.2020.116069> (дата обращения: 14.12.2024).

124. Габриелян Л.С. Перспективы применения отходов алкогольной промышленности в фотовыделении водорода пурпурной бактерией *Rhodobacter sphaeroides* / Л.С. Габриелян. - Текст : непосредственный // Журнал Белорусского государственного университета. Биология. - 2021. - № 1. - С. 70–77. - Библиогр.: с. 75 - 76.

125. Moreirinha C. Antioxidant and antimicrobial films based on brewers spent grain arabinoxylans, nanocellulose and feruloylated compounds for active packaging / C. Moreirinha, C. Vilela, N.H.C.S. Silva, R.J.B. Pinto, A. Almeida, M.A.M. Rocha, et al. - DOI: 10.1016/j.foodhyd.2020.105836. - Text : electronic // Food Hydrocolloids. - 2020. - Vol. 108. - Art. 105836. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1016/j.foodhyd.2020.105836> (дата обращения: 14.12.2024).

126. Ferreira A.M. Biosourced disposable trays made of brewer's spent grain and potato starch / A.M. Ferreira, J. Martins, L.H. Carvalho, F.D. Magalhaes. - DOI: 10.3390/polym11050923. - Text : electronic // Polymers. - 2019. - Vol. 11 (5). - Art. 923. - URL: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/5/923> (дата обращения: 15.12.2024).

127. Патент № 2802471 Российская Федерация, МПК C12F 3/06 (2006.01), A47G 19/03 (2006.01), B65D 65/46 (2006.01), B27N 5/00 (2006.01), C08L 101/16 (2006.01), C08J 5/00 (2006.01), A23P 30/00 (2016.01). Способ изготовления биоразлагаемых форм и применение способа для утилизации отходов пивного производства : № 2022110218: заявл. 01.06.2022 : опубл. 29.08.2023 / Никитин Р.В – 5 с. - Текст : непосредственный.

128. Грибкова И.Н. Анализ возможностей извлечения органических соединений пивной дробины различными способами / И.Н. Грибкова, Л.Н. Харламова, Н.М. Севостьянова, И.В. Лазарева, М.А. Захаров, О.А. Борисенко. - Текст : непосредственный // Техника и технология пищевых производств. - 2022. - Т. 52, № 3. - С. 469 – 489. - Библиогр.: с. 483 – 489.

129. Руденко Е.Ю. Биологическая рекультивация нефтезагрязненной почвы отходами пивоварения / Е.Ю. Руденко, В.В. Бахарев. - Текст : непосредственный // Вестник ВГУИТ. - 2012. - № 4 (54). - С. 133 – 136. - Библиогр.: с. 136.

130. Lu S. Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent / S. Lu, S.W. Gibb - DOI: 10.1016/j.biortech.2007.04.024. - Text : electronic // Bioresource Technology. - 2008. - Vol. 99 (6). - P. 1509–1517. - URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852407003653?via%3Dihub> (дата обращения: 16.12.2024).

131. Wierzba S. Assessment of the influence of counter ions on biosorption of copper cations in brewer's spent grain – Waste product generated during beer brewing process / S. Wierzba, M. Rajfur, M. Nabrdalik, A. Kłos. - Текст : непосредственный // Microchemical Journal. - 2019. - Vol. 145. - P. 196–203.

132. Izinyon O.C. Performance evaluation of Fe(III) adsorption onto brewers' spent grain / O.C. Izinyon, O.E. Nwosu, L.O. Akhigbe, I.R. Ilaboya - DOI: 10.4314/njt.v35i4.36. - Text : electronic // Nigerian Journal of Technology. - 2016. - Vol. 35, - № 4. - P. 970–978. - URL: [https://www.semanticscholar.org/paper/Performance-evaluation-of-Fe-\(III\)-adsorption-onto-Izinyon-Nwosu/35157882ec416b9c6b7b89e6c59669d3de083716](https://www.semanticscholar.org/paper/Performance-evaluation-of-Fe-(III)-adsorption-onto-Izinyon-Nwosu/35157882ec416b9c6b7b89e6c59669d3de083716) (дата обращения: 16.12.2024).

133. Smyatskaya Yu.A. Wastewater treatment of Iron (III) ions with residual biomass of microalgae *Chlorella sorokiniana* / Yu.A. Smyatskaya, A.A. Fazullina, N.A. Politaeva, A.N. Chusov, A.A. Bezborodov - Text : direct // Ecology and Industry of Russia. - 2019. - № 23 (6). - P. 22–27.

134. Adelagun R.O.A. Adsorptive Removal of Cd^{2+} and Zn^{2+} From Aqueous System by BSG / R.O.A. Adelagun, A.U. Itodo, E.P. Berezi, O.J. Oko, E.A. Kamba, C. Andrew, H.A. Bello - Text : direct // Chemistry and Materials Research. - 2014. - № 2 (6). - P. 104–112.

135. Samuel A.E. Adsorption of chromium by brewers spent grain -g-poly (acrylic acid-co-acryl amide) from electroplating effluent / A.E. Samuel, I.C. Nwankwo, F. Ezebor, A.A. Ojuolape. - DOI: 10.5897/ajpac2017.0734. - Text : electronic // African Journal of Pure and Applied Chemistry. - 2019. - Vol. 13 (5). - P. 64–71. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.5897/AJPAC2017.0734> (дата обращения: 16.12.2024).

136. Osman A.I. Upcycling brewer's spent grain waste into activated carbon and carbon nanotubes for energy and other applications via two-stage activation / A.I. Osman, E. O'Connor, G. McSpadden, J.K. Abu-Dahrieh, C. Farrell, A.H. Al-Muhtaseb, et al. - DOI: 10.1002/jctb.6220. - Text : electronic // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. - 2020. - Vol. 95 (1). - P. 183–195. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1002/jctb.6220> (дата обращения: 16.12.2024).

137. Su Y. Mild hydrothermally treated brewer's spent grain for efficient removal of uranyl and rare earth metal ions / Y. Su, W. Böhm, M. Wenzel, S. Paasch, M. Acker, T. Doert, et al. - DOI: 10.1039/D0RA08164G. - Text : electronic // RSC Advances. - 2020. - Vol. 10 (73). - P. 45116 – 45129. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1039/d0ra08164g> (дата обращения: 16.12.2024).

138. Li Q. Cadmium (II) adsorption on esterified spent grain: Equilibrium modeling and possible mechanisms / Q. Li, L. Chai, W. Qin - DOI: 10.1016/j.cej.2012.04.102. - Text : electronic // Chemical Engineering Journal. - 2012. - Vol. 197. - P. 173 – 180. - URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894712005669?via%3Dihub> (дата обращения: 19.12.2024).

139. Chai L. Synthesis of thiol-functionalized spent grain as a novel adsorbent for divalent metal ions / L. Chai, Q. Li, Y. Zhu, Z. Zhang, Q. Wang, Y. Wang, et al. - DOI: 10.1016/j.biortech.2010.03.009. - Text : electronic // Bioresource Technology. - 2010. -

Vol. 101 (15). - P. 6269–6272. - URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852410004633?via%3Dihub> (дата обращения: 19.12.2024).

140. Vanreppelen K. Activated carbon from pyrolysis of brewer's spent grain: Production and adsorption properties / K. Vanreppelen, S. Vanderheyden, T. Kuppens, S. Schreurs, J. Yperman, R. Carleer - DOI: 10.1177/0734242X14538306. - Text : electronic // Waste Management and Research. - 2014. - Vol. 32 (7). - P. 634–645. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1177/0734242X14538306> (дата обращения: 19.12.2024).

141. Сушкова В.И. Разработка технологии безотходного производства этилового спирта и кормовых белковых продуктов на гидролизных заводах: специальность 03.00.23 «Биотехнология» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Сушкова Валентина Ивановна; Вятский государственный университет. - Жёлково, 2004. - 49 с. - Библиогр.: с. 46 – 48. - Место защиты: Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности Россельхозакадемии. - Текст : непосредственный.

142. Александров А.В. Исследование механоактивации технического гидролизного лигнина как компонента топливного брикета / А.В. Александров, А.В. Афанасова, А.П. Руденко. - Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. - 2020. - № 1. - С. 355–363. - Библиогр.: с. 361 - 363.

143. Цветков М.В. Лигнин: направления использования и способы утилизации (обзор) / М.В. Цветков, Е.А. Салганский. - Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. - 2018. - Т. 91, № 7. - С. 988–997. - Библиогр.: с. 995 – 997.

144. Фереферов М.Ю. Карбонизация лигнина Зиминского гидролизного завода / М.Ю. Фереферов, С.А. Щербин, Б.А. Ульянов, О.И. Дошлов, Б.И. Щелкунов. - Текст : непосредственный // Современные технологии и научно-технический прогресс. - 2007. - Т. 1. - С. 104–106. - Библиогр.: с. 106.

145. Судакова И.Г. Методы химической и термохимической переработки гидролизного лигнина / И.Г. Судакова, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов. - Текст :

непосредственный // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. - 2021. - Т. 14, № 2. - С. 263–275. - Библиогр.: с. 271 – 275.

146. Кручинина Е.В. Стратегическое планирование цепи поставок в производстве биотоплива из отходов гидролизного лигнина с использованием компьютерных средств моделирования / Е.В. Кручинина, Г.В. Заходякин. - Текст : непосредственный // Успехи в химии и химической технологии. - 2011. - Т. 25, № 13 (129). - С. 7 – 10. - Библиогр.: с. 10.

147. Groom M.J. Biofuels and biodiversity: Principles for creating better policies for biofuel production / M.J. Groom, E.M. Gray, P.A. Townsend - DOI: 10.1111/j.1523-1739.2007.00879.x. - Text : electronic // Conservation Biology. - 2008. – Vol. 22, p. 602 – 609. - URL: <https://conbio.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/j.1523-1739.2007.00879.x> (дата обращения: 20.12.2024).

148. Godin B. Chemical composition and biofuel potentials of a wide diversity of plant biomasses / B. Godin, S. Lamaudiere, R. Agneessens, T. Schmit, J.P. Goffart. - DOI: 10.1021/ef3019244. - Text : electronic // Energy & Fuels. - 2013. - Vol. 27. - P. 2588 – 2598. - URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef3019244> (дата обращения: 20.12.2024).

149. Iye E.L. Assessment of the availability of agricultural residues on a zonal basis from medium – to largescale bioenergy production in Nigeria / E.L. Iye, P.E. Bilsborrow - Text : direct // Biomass and Bioenergy. - 2013. - Vol. 48. - P. 66–74.

150. Евдокимов Н.В. Разработка технологии брикетирования древесных отходов с использованием связующей композиции на основе механоактивированного гидролизного лигнина / Н.В. Евдокимов, А.В. Александров. - Текст : непосредственный // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. - 2014. - Т. 2, № 2 – 3 (7 – 3). - С. 65 – 68. - Библиогр.: с. 68.

151. Судакова И.Г. Использование химически модифицированных гидролизных лигнинов в качестве связующих при получении древесных композитов / И.Г.

Судакова, Ю.Ю. Гаврилов, О.Ю. Фетисова, Б.Н. Кузнецов - Текст : непосредственный // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. - 2022. - Т. 15, № 4. - С. 518 – 528. - Библиогр.: с. 528.

152. Волчатова И.В. Поиск оптимальных способов нейтрализации гидролизного лигнина для брикетирования / И.В. Волчатова, С.А. Медведева - Текст : непосредственный // Экология и промышленность России. - 2017. - Т. 21, № 7. - С. 42 – 45. - Библиогр.: с. 45.

153. Xu W. Depolymerization and Hydrodeoxygenation of Switchgrass Lignin with Formic Acid / W. Xu, S.J. Miller, P.K. Agrawal, C.W. Jones - DOI: 10.1002/cssc.201100695. - Text : electronic // ChemSusChem. - 2012. - Vol. 5 (4). - P. 667–675. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1002/cssc.201100695> (дата обращения: 20.12.2024).

154. Kim J.-Y. Catalytic depolymerization of lignin macromolecule to alkylated phenols over various metal catalysts in supercritical tert-butanol / J.-Y. Kim, J. Park, H. Hwang, J.K. Kim, I.K. Song, J.W. Choi. - DOI: 10.1016/j.jaap.2014.11.011. - Text : electronic // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - 2015. - № 113. - P. 99–106. - URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165237014002848> (дата обращения: 22.12.2024).

155. Yoshikawa T. Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking / T. Yoshikawa, T. Yagi, S. Shinohara, T. Fukunaga, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda. - DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.05.003. - Text : electronic // Fuel Processing Technology. - 2013. - Vol. 108. - P. 69 – 75. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1016/j.fuproc.2012.05.003> (дата обращения: 22.12.2024).

156. Плотникова Г.П. Повышение эффективности изготовления древесно-композиционных материалов конструкционного назначения / Г.П. Плотникова, С.Х. Симонян. - Текст : непосредственный // Системы. Методы. Технологии. - 2017. - № 3 (35). - С. 131 – 137. - Библиогр.: с. 136 – 137.

157. Тимофеев И.В. Использование модифицированного лигнина для снижения токсичности древесных плит / И.В. Тимофеев, Д.В. Иванов, А.А. Леонович,

С.М. Крутов. - Текст : непосредственный // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. - 2018. - № 222. - С. 240 – 253. - Библиогр.: с. 250 – 251.

158. Галяветдинов Н.Р. Технология производства биоразлагаемых композитов для сельскохозяйственных целей / Н.Р. Галяветдинов, Г.Ф. Илалова, К.В. Саеорова, Я.Д. Погодина. - Текст : непосредственный // Деревообрабатывающая промышленность. - 2022. - № 3. - С. 73 – 82. - Библиогр.: с. 79 – 80.

159. Пыльнева А.А. Возможности использования гидролизного лигнина в производстве древесноплитных материалов / А.А. Пыльнева. - Текст : непосредственный // Труды Братского государственного университета. Серия: Естественные и инженерные науки. - 2014. - Т. 2. - С. 154 – 159. - Библиогр.: с. 158 – 159.

160. Савиновских А.В. Влияние модификаторов на физико-механические свойства древесных пластиков без добавления связующих / А.В. Савиновских, А.В. Артемов, В.Г. Бурындин. - Текст : непосредственный // Вестник Московского государственного университета леса. Лесной вестник. - 2016. - Т. 20, № 3. - С. 55 – 59. - Библиогр.: с. 59.

161. Минин А.Н. Производство пьезотермопластиков из древесных отходов без добавления связующих / А.Н. Минин. – Москва : УИНТИ бумажной и деревообрабатывающей промышленности, 1961. - 38 с. : ил.; 22 см. - Текст : непосредственный.

162. Артемов А.В. Влияние содержания гидролизного лигнина на показатели отделочного материала на основе пластика без связующего / А.В. Артемов, А.В. Вураско, А.С. Ершова, В.Г. Бурындин. - Текст : непосредственный // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. - 2023. - № 245. - С. 293 – 307. - Библиогр.: с. 301 – 303.

163. Абрамова А.Г. Новые негорючие композиционные материалы на основе эпоксидной смолы и лигнина / А.Г. Абрамова, Т.Г. Иванова, С.В. Иванов. - Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. - 2014. - № 5 (180). - С. 73 – 76. - Библиогр.: с. 76.

164. Киселёв В.П. Лигнинсодержащие полимеры в асфальтобетонных смесях / В.П. Киселёв, Л.А. Иванова, В.А. Шевченко, М.Б. Бугаенко, Н.В. Кеменев. - Текст : непосредственный // Вестник Иркутского государственного технического университета. - 2013. - № 7 (78). - С. 61 – 68. - Библиогр.: с. 68.

165. Симонова В.В. Методы утилизации технических лигнинов / В.В. Симонова, Т.Г. Шендрик, Б.Н. Кузнецов. - Текст : непосредственный // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. - 2010. - Т. 3, № 4. - С. 340 – 354. - Библиогр.: с. 350 – 354.

166. Патент № 1541213 СССР, МПК C07G 1/00 (2006.01). Способ получения компонента асфальтобетонов на основе гидролизного лигнина: № 4250501 : заявл. 23.05.1987 : опубл. 07.02.1990 / Ю.Н. Кукса, А.В. Иванченко, В.П. Киселев. - 3 с. : табл. - Текст : непосредственный.

167. Киселев В.П. Составленные вяжущие на основе битума, гудрона и гидролизного лигнина / В.П. Киселев, Г.Т. Тюменева, Л.А. Рубчевская. - Текст : непосредственный // Известия ВУЗов. Строительство : научно- теоретический журнал. - 2000. - № 9. - С. 45 – 50. - Библиогр.: с. 50.

168. Коновалова Н.А. Утилизация гидролизного лигнина в составах цементогрунтов / Н.А. Коновалова, О.Н. Дабижа, П.П. Панков, Е.А. Руш. - Текст : непосредственный // Экология и промышленность России. - 2019. - Т. 23, № 11. - С. 32 – 37. - Библиогр.: с.37.

169. Гоготов А.Ф. Применение гидролизного лигнина как полимерной основы для химического обезвреживания полихлоралифатических соединений / А.Ф. Гоготов, В.П. Киселев, В.К. Станкевич, Е.Ю. Панасенкова, А.А. Чайка. - Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. - 2014. - № 2. - С. 225 – 234. - Библиогр.: с. 8 – 10.

170. Шибаева Г.Н. Лигнополимерсиликатные строительные материалы : монография / Г.Н. Шибаева; Хакасский технический иниверситет - филиал ФГАОУ

ВПО «Сибирский федеральный университет» - Абакан: Хакаское книжное издательство, 2010. - 148 с. : ил., табл. ; 21 см.- ISBN 978-5-7091-0472-3. - Текст : непосредственный.

171. Беловежец Л.А. Перспективные способы переработки вторичного лигноцеллюлозного сырья / Л.А. Беловежец, И.В. Волчатова, С.А. Медведева - Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. - 2010. - № 2. - С. 5 – 16. - Библиогр.: с. 13 – 16.

172. Береговой В.А. Строительные материалы и вяжущие вещества на основе гидролизного лигнина / В.А. Береговой, Д.А. Егунов, Д.С. Сорокин. - Текст : непосредственный // Региональная архитектура и строительство. - 2017. - № 3. - С. 75 – 79. - Библиогр.: с. 78 – 79.

173. Муртазина С.А. Современные технологии производства и разновидности керамических изделий / С.А. Муртазина - Текст : непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - Т. 18, № 13. - С. 135 – 137. - Библиогр.: с. 137.

174. Eliche-Quesada D. The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks / D. Eliche-Quesada [et al.]. - DOI <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.03.003>. - Text : electronic // Applied Clay Science. - 2011. - Vol. 52 (3). - P. 270 – 276. - URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131711000962?via%3Dihub> (дата обращения: 22.12.2024).

175. Ибе Е.Е. Поризованная керамика на основе гидролизного лигнина / Е.Е. Ибе, А.Ю. Чекалова, Г.Н. Шибеева – eISSN 2073-8633. - Текст : электронный // Инженерный вестник Дона. - 2021. - № 7 (79). - С. 311–319. - URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=46459820> (дата обращения: 22.12.2024).

176. Михалко И.К. Технологии использования гидролизного лигнина и его производных в качестве интенсификаторов процесса размола цементного клинкера / И.К. Михалко. - Текст : непосредственный // Современные технологии: актуальные вопросы, достижения и инновации : сборник статей XXXVIII Международной

научно-практической конференции / МЦНС «Наука и Просвещение» ; под редакцией Г.Ю. Гуляева. / - Пенза, МЦНС «Наука и Просвещение», 2021. - ISBN 978-5-00159-721-6 - С. 44 – 46.

177. Добродеева И.В. Гидролизный лигнин как компонент бурового раствора / И.В. Добродеева, А.В. Ковалев, С.С. Архиповец, С.С. Давыденко, Ф.В. Дегтярев. - Текст : непосредственный // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. - 2015. - № 4. - С. 28–29. - Библиогр.: с. 29.

178. Graglia M. Nitro Lignin-Derived Nitrogen Doped Carbon as an Efficient and Sustainable Electrocatalyst for Oxygen Reduction / M. Graglia, J. Pampel, T. Hantke, T.-P. Feller, D. Esposito. - DOI: 10.1021/acsnano.5b08040. - Text : electronic // ACS Nano. - 2016. - Vol. 10 (4). - P. 4364 – 4371.

179. Воробьева Е.В. Особенности проявления антиокислительных свойств гидролизного лигнина в составе полиэтиленовых пленок, антагонизм лигнина и экстрактов лишайников - Текст : непосредственный. / Е.В. Воробьева // Химия растительного сырья. - 2024. - № 1. - С. 82–93. - DOI: 10.14258/jcprm.20240112005. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1021/acsnano.5b08040> (дата обращения: 22.12.2024).

180. Попова О.В. Графит из гидролизного лигнина: способ получения, структура, свойства, применение / О.В. Попова, М.Ю. Сербиновский. - Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. - 2014. - Т. 87, № 6. - С. 808 – 813. - Библиогр.: с. 813.

181. Гнеденков С.В. Литиевые химические источники тока на основе гидролизного лигнина / С.В. Гнеденков, Д.П. Опра, С.Л. Синебрюхов, А.К. Цветников, А.Ю. Устинов, В.И. Сергиенко. - Текст : непосредственный // Электрохимическая энергетика. - 2013. - Т. 13, № 1. - С. 23–33. - Библиогр.: с. 32 – 33.

182. Николенко Ю.М. Перспективы применения активированного гидролизного лигнина в качестве катодного материала для литиевого источника тока / Ю.М. Николенко, Д.П. Опра, А.К. Цветников [и др.]. - Текст : непосредственный // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. - 2018. - № 5 (201). - С. 56–62. - Библиогр.: с. 61 – 62.

183. Перевертайло И.И. О приемлемости гидролизного лигнина в качестве субстрата при выращивании семян хвойных пород / И.И. Перевертайло. - Текст : непосредственный // Интенсификация лесного хозяйства на Дальнем Востоке: труды. / Государственный комитет СССР по лесному хозяйству, Дальневосточный научно-исследовательский институт лесного хозяйства ; редкол. : В. Т. Чумин [и др.]. - Хабаровск: Дальневосточный научно-исследовательский институт лесного хозяйства, 1987. - С. 80 – 84.

184. Дранников В.А. Рост семян хвойных пород на различных субстратах в полиэтиленовых теплицах / В.А. Дранников, Б.А. Мочалов. - Текст : непосредственный // Материалы годичной сессии по итогам научно-исследовательских работ за 1978 год. / Архангельский институт леса и лесохимии. - Архангельск, АИЛИЛХ, 1979. - С. 95 – 96.

185. Федорец Н.Г. Изменение свойств подзолистых почв под влиянием отходов ЦБП при выращивании в питомниках / Н.Г. Федорец, Л.Г. Палюгина, Р.В. Леонтьев, Г.М. Курнева - Текст : непосредственный // Лесоведение и лесоводство. - 1984. - № 4. - С. 18. - Библиогр.: с. 18.

186. Рыбинская А.П. Использование гидролизного лигнина в сельском хозяйстве / А.П. Рыбинская, Р.Г. Агафонова - Текст : непосредственный // Материалы годичной сессии по итогам научно-исследовательских работ за 1978 г. / Архангельский институт леса и лесохимии. - Архангельск, АИЛИЛХ, 1979. - С. 107 – 109.

187. Иоахим Ф.Г. О влиянии N-лигнина на древесные растения / Ф.Г. Иоахим, Ш. Сосане - Текст : непосредственный // Винг. Техн. - 1983. - № 4. - С. 195–200.

188. Калугина З.С. Рекомендации по использованию гидролизного лигнина в лесном и сельском хозяйстве / З.С. Калугина, А.С. Синников [и др.] ; Государственный комитет СССР по лесному хозяйству, Архангельский институт леса и лесохимии ; под редакцией И. С. Трубиной. / - Архангельск : Типография издательства Архангельского обкома комсомола КПСС, 1982. - 8 с. - Библиогр.: в конце гл. : табл. ; 20 см. - 500 экз. - Текст : непосредственный.

189. Патент № 2209196 Российская Федерация, МПК C05F 11/00(2006.01). Органоминеральное удобрение на основе гидролизного лигнина: № 2001131978/13 : заявл. 26.11.2001 : опубл. 27.07.2003 / Кузнецов Б.К., Завальнюк Н.М. ; заявитель ООО «Полифепан». – 1 с. - Текст : непосредственный.

190. Архипов Ю.В. Технология переработки гидролизного лигнина в органоминеральное удобрение : специальность 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Архипов Юрий Викторович ; Научно-исследовательский институт химии и технологии хлопковой целлюлозы - Ташкент, 1992. - 28 с. - Текст : непосредственный.

191. Комаров А.А. Использование гидролизного лигнина в качестве заменителя торфа для приготовления удобрений / А.А. Комаров. - Текст : непосредственный // Седьмая Всесоюзная конференция по химии и использованию лигнина: тезисы докладов / Научный совет АН СССР по проблеме "Химия древесины и ее основных компонентов", Институт химии древесины АН Латвийской ССР, Латвийское республиканское правление ВХО им Д. И. Менделеева ; редкол.: Г. Ф. Закис [и др.]. - Рига: Институт химии древесины, 1987. - С. 259 – 260.

192. Jiao G.-J. Amination of biorefinery technical lignin by Mannich reaction for preparing highly efficient nitrogen fertilizer / G.-J. Jiao, P. Peng, S.-L. Sun, Z.-C. Geng, D. She. - DOI 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.076. - Text : electronic // International Journal of Biological Macromolecules. - 2019. - Vol. 127. - P. 544 – 554. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.076> (дата обращения: 22.12.2024).

193. Jiao G.-J. Controlled-Release Fertilizer with Lignin Used to Trap Urea/Hydroxymethylurea / G.-J. Jiao, Q. Xu, S.-L. Cao, P. Peng, D. She. – DOI 10.15376/biores.13.1.1711-1728. - Text : electronic // Urea-Formaldehyde Polymers. BioResources. - 2018. - Vol. 13 (1). - P. 1711–1728. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.15376/biores.13.1.1711-1728> (дата обращения: 22.12.2024).

194. Fan L. Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: Effects of process and upgrading parameters / L. Fan, Y. Zhang, S. Liu, N. Zhou, P. Chen, Y. Cheng [et al.]. - DOI:

10.1016/j.biortech.2017.05.129. - Text : electronic // Bioresource Technology. - 2017. - № 241. - P. 1118–1126. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1016/j.biortech.2017.05.129> (дата обращения: 25.12.2024).

195. Ершов Б.Г. Получение и сорбционные свойства окисленных древесных углей / Б.Г. Ершов, Г.Л. Быков, А.Ф. Селиверстов, В.М. Гелис, В.В. Милютин. - Текст : непосредственный // ЖПХ. - 1993. - Т. 66, № 5. - С. 1074–1078.

196. Тимофеев А.Ф. Молекулярно-ситовые свойства углеродных адсорбентов на основе гидролизного лигнина / А.Ф. Тимофеев, С.Д. Колосенцев, Д.Н. Гаврилов, Т.Г. Плаченок. - Текст : непосредственный // ЖПХ. - 1986. - Т. 59, № 6. - С. 1210–1214.

197. Ахмина Е.И. Состояние разработок и перспектива промышленного производства углеродных адсорбентов из гидролизного лигнина / Е.И. Ахмина // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности ; Науч. совет АН СССР по адсорбции и др. – Москва : Наука, 1983. - 48 с. : ил.; 21 см. - Текст : непосредственный.

198. Ксинтарис В.Н. Использование вторичного сырья и отходов в производстве: Отечественный и зарубежный опыт, эффективность и тенденции / В.Н. Ксинтарис ; Под ред. В.Н. Ксинтариса, Я.А. Рекитара. - Москва: Экономика, 1983. - 168 с. : ил.; 20 см. - Текст : непосредственный.

199. Маркелов Д.А. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов / Д.А. Маркелов, О.В. Ницак, И.И. Геращенко. - Текст : непосредственный // Химико-фармацевтический журнал. - 2008. - Т. 42, № 7. - С. 30 – 33. - Библиогр.: с. 33.

200. Патент № 2440125 Российская Федерация, МПК А61К 36/00 (2006.01), А61К 31/715 (2006.01), А61Р 33/00 (2006.01). Способ получения пасты "полифепан" из гидролизного лигнина : № 2010146374/15 : заявл. 15.11.2010 : опубл. 20.01.2012 / Халецкий Н.А., Савельев Д.Д. – 7 с. : табл. - Текст : непосредственный.

201. Suhas Carrott P.J.M. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review / P.J.M. Suhas Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott. - DOI:

10.1016/j.biortech.2006.08.008. - Text : electronic // Bioresource Technology. - 2007. - Vol. 98 (12). - P. 2301 – 2312. - URL: <https://www.sci-hub.ru/10.1016/j.biortech.2006.08.008> (дата обращения: 25.12.2024).

202. Орлов А.С. Нефтеемкость сорбентов на основе торфа и гидролизного лигнина / А.С. Орлов, Л.Н. Парфенова, К.Г. Боголицын, С.Б. Селянина, М.В. Труфанова. - Текст : непосредственный // Физикохимия растительных полимеров : материалы VI международной конференции / Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова; Институт экологических проблем Севера УрО РАН ; под редакцией Боголицына К.Г. - Архангельск: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экологических проблем Севера Уральского отделения Российской академии наук, 2015. - ISBN 978-5-85879-875-0. - С. 249–253.

203. Kuznetsov B.N. Porous carbons obtained from lignite, anthracite and graphite in a bed of slag and catalyst particles / B.N. Kuznetsov, M.L. Shchipko, N.V. Chesnokov. - Text : direct // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2009. - Vol. 2 (2). - P. 93–101.

204. Baklanova O.N. Preparation of microporous sorbents from cedar nutshells and hydrolytic lignin / O.N. Baklanova, G.V. Plaksin, V.A. Drozdov, V.K. Duplyakin, N.V. Chesnokov, B.N. Kuznetsov. – DOI 10.1016/S0008-6223(03)00149-0. - Text : electronic // Carbon. - 2003. - № 41. - P. 1793–1800. - URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622303001490?via%3Dihub> (дата обращения: 25.12.2024).

205. Бакланова О.Н. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья / О.Н. Бакланова, Г.В. Плаксин, В.А. Дроздов. - Текст : непосредственный // Российский химический журнал. - 2004. - Т. 48 (3). - С. 89–94. - Библиогр.: с. 94.

206. Kriaa A. Removal of Cu (II) from water pollutant with Tunisian activated lignin prepared by phosphoric acid activation / A. Kriaa, N. Hamdi, E. Srasra. – DOI 10.1016/j.desal.2008.12.056. - Text : electronic // Desalination. - 2010. - Vol. 250 (1). -

P. 179 – 187. - URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916409008327?via%3Dihub> (дата обращения: 25.12.2024).

207. Симонова В.В. Термолиз и паровая активация смеси лигнина и смывочных нефтяных отходов в присутствии ацетата меди / В.В. Симонова. - Текст : непосредственный // Химия твердого топлива. - 2008. - № 1. - С. 58 – 63. - Библиогр.: с. 63.

208. Савицкая Т.А. Сорбенты на основе активированного угля и гидролизного лигнина: структура, свойства, применение / Т.А. Савицкая [и др.]. - Текст : непосредственный // Свиридовские чтения: сборник статей / Белорусский государственный университет ; под редакцией Т.Н. Воробьевой. - Минск: БГУ, 2015. - ISBN 978-985-566-165-9. - Вып. 11. - С. 132 – 143.

209. Цыганкова Н.Г. Новые виды сорбентов, полученных из гидролизного лигнина / Н.Г. Цыганкова, Т.А. Савицкая, Н.А. Мелеховец, С.Н. Бакун, Д.Д. Гриншпан. - Текст : непосредственный // Природопользование и экологические риски: материалы научно-практической конференции. - Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2019. - ISBN 978-985-530-773-1. - С. 69–72.

210. Гималетдинов Р.Р. Сорбент на основе модифицированного гидролизного лигнина для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий / Р.Р. Гималетдинов, М.Р. Усманов, С.Ф. Валеев, В.В. Бодров, К.Г. Паскару, В.П. Вежновец. - Текст : непосредственный // Водоснабжение и санитарная техника. - 2021. - № 3. - С. 40 – 44. - Библиогр.: с. 44.

211. Alassod A. Polypropylene/lignin blend monoliths used as sorbent in oil spill cleanup / A. Alassod, M. Gibril, S.R. Islam, W. Huang, G. Xu. – DOI 10.1016/j.heliyon.2020.e04591. - Text : electronic // Heliyon. - 2020. - Vol. 6 (9), - e04591. - P. 1–11. - URL: [https://www.cell.com/heliyon/fulltext/S2405-8440\(20\)31435-3?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS2405844020314353%3Fshowall%3Dtrue](https://www.cell.com/heliyon/fulltext/S2405-8440(20)31435-3?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS2405844020314353%3Fshowall%3Dtrue) (дата обращения: 25.12.2024).

212. Тетесова А.А. Сорбция катионов тяжёлых металлов из сточной воды модификациями гидролизного лигнина / А.А. Тетесова, С.Л. Фукс, С.В. Хитрин. - Текст : непосредственный // Общество. Наука. Инновации (НПК-2019) : сборник статей XIX Всероссийской научно-практической конференции : в 4-х томах / Вятский государственный университет. - Киров: Вятский государственный университет, 2019. - ISBN 978-5-98228-198-2. - Т. 1. - С. 163 – 173.

213. Лихачева А.В. Получение сорбентов для очистки сточных вод из гидролизного лигнина / А.В. Лихачева, Х.И. Шпиталева. - Текст : непосредственный // Нефтегазохимия - 2023: материалы VI Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке / Белорусский государственный технологический университет. - Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2023. - ISBN 978-985-897-151-9. - С. 132–134.

214. Дарда А.Ф. Об экономии при производстве древесностружечных плит / А.Ф. Дарда. - Текст : непосредственный // Деревообрабатывающая промышленность. - 1958. - № 8. - 4 с.

215. Авторское свидетельство № 891141 А1 СССР, МПК В01J 20/30, В01J 20/00, С02F 1/28. Способ получения активизированного сорбента на основе гидролизного лигнина : № 2929452 : заявл. 23.05.1980 : опубл. 23.12.1981 / В.Г. Верхованский, А.Ф. Никифоров, В.В. Пушкарев [и др.]; заявитель Уральский Орден Трудового Красного Знамени Политехнический Институт им. С.М. Кирова. – 2 с. - Текст : непосредственный.

216. Хитрин К.С. Исследование сорбционной способности гидролизных лигнинов / К.С. Хитрин, Д.С. Метелева, С.В. Хитрин, Ю.Р. Нисанбаева. - Текст : непосредственный // Экологические проблемы промышленных городов : сборник научных трудов 5-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием / Вятский государственный университет - Саратов: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., 2011. - ISBN 978-5-7433-2374-6. - Т. 2. - С. 262 – 263.

217. Хитрин К.С. Влияние физической и химической модификации на сорбционную способность гидролизного лигнина / К.С. Хитрин, С.В. Хитрин, С.Л. Фукс, Д.С. Метелева, Е.Н. Втюрина. - Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. - 2012. - Т. 85, № 8. - С. 1258 – 1261. - Библиогр.: с. 1261.

218. Шуктомова И.И. Способ реабилитации почвы, загрязненной радиоактивными нуклидами / И.И. Шуктомова, Н.Г. Рачкова. - Текст : непосредственный // Вестник института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. - 2008. - № 10. - С. 26 – 27. - Библиогр.: с. 27.

219. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина / М.И. Чудаков. - 3-е изд. – Москва : Лесная промышленность, 1983. - 200 с. : ил.; 21 см. - Текст : непосредственный.

220. Риянова Э.Э. Физико-химический анализ свекловичного жома / Э.Э. Риянова, Н.В. Кострюкова. - Текст : электронный // SCI-ARTICLE.RU : электронный журнал. - URL: <http://sci-article.ru/stat.php?i=1488193767>. – Дата публикации: 05.03.2017.

221. Компания «Амбар» : официальный сайт. – Ярославль. - URL: <https://pivnayadrobina.ru/suhaya-drobina-v-roznitsu> (дата обращения: 14.12.2024). - Текст : электронный.

222. ГОСТ 17219-71. Государственный стандарт союза ССР угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде : издание официальное : утвержден и введен в действие постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 8 октября 1971 г. № 1709 : введен впервые : 1973-01-01 /разработан Государственным комитетом СССР по стандартам : 1971.14 с. - Текст : непосредственный.

223. Гаврилова Н.Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных : учеб. пособие / Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров. – Москва : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. - 132 с. - Библиогр.: с. 131 – 132. - ISBN 978-5-7237-1305-5. - Текст : непосредственный.

224. Постановление Правительства РФ от 31.05.2023 № 881 «Об утверждении Правил исчисления и взимания платы за негативное воздействие на окружающую среду и о признании утратившими силу некоторых актов Правительства Российской Федерации и отдельного положения акта Правительства Российской Федерации» – Текст : электронный // КонсультантПлюс : [сайт]. – 2024. - URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_448455/ (дата обращения: 07.11.2024).

225. Постановление Правительства РФ от 13.09.2016 № 913 (ред. от 24.01.2020) «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду и дополнительных коэффициентах» – Текст : электронный // КонсультантПлюс : [сайт]. – 2024. - URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_204671/ (дата обращения: 07.11.2024).

226. Постановление Правительства РФ от 17.04.2024 № 492 «О применении в 2024 году ставок платы за негативное воздействие на окружающую среду» (ред. от 24.09.2024) – Текст : электронный // КонсультантПлюс : [сайт]. – 2024. - URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_474953/ (дата обращения: 07.11.2024).

Приложение 1. Патент RU 2821395 С1 «Способ получения сорбента из гранулированного свекловичного жома»



Приложение 2. Патент RU 2814273 С1 «Способ обезвреживания
нефтезагрязненных грунтов»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2814273

**СПОСОБ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
НЕФТЕЗАГРЯЗНЁННЫХ ГРУНТОВ**

Патентообладатели: *Грошева Светлана Валерьевна (RU), Нехаев Сергей Александрович (RU), Тихонова Ирина Олеговна (RU)*

Авторы: *Грошева Светлана Валерьевна (RU), Нехаев Сергей Александрович (RU), Тихонова Ирина Олеговна (RU)*

Заявка № 2023116953

Приоритет изобретения **27 июня 2023 г.**

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации **28 февраля 2024 г.**

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает **27 июня 2043 г.**



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

**Приложение 3. «Технологический регламент производства техногрунта
рекультивационного (ПГРБ) из нефтезагрязненных почвогрунтов»**

Пена птммен		ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «РосЭкойл» УТВЕРЖДАЮ Генеральный директор ООО «РосЭкойл» <i>А.В. Кудрявцев</i> «15» <u>октябрь</u> 2022 г.  ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ производства техногрунта рекультивированного (ПГРБ) из нефтезагрязненных почвогрунтов ТР 39.00.11-001-14563936-2022 Дата введения: <i>«15» октябрь</i> 2023 г. РАЗРАБОТАНО: ООО «РосЭкойл» Самарская область, г Самара, ул Георгия Димитрова, д. 1а 2022 г.
Спмпа №		
Подпись и дата		
Имя № дубл		
Вопм имя №		
Подпись и дата		
Имя № птмдл		

Приложение 4. Технические условия «Техногрунт рекультивированный (ПГРБ) из нефтезагрязненных отходов»

Полн. наименование	ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «РосЭкойл»				
Страна №	УТВЕРЖДАЮ Генеральный директор ООО «РосЭкойл» А.В. Кудрявцев  «15» <u>октября</u> 2022 г.				
	ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ				
	Техногрунт рекультивированный (ПГРБ) из нефтезагрязненных отходов				
Подпись и дата	ТУ 39.00.11-003-75867260-2022				
Имя № дубля	Дата введения: «15» <u>октября</u> 2022 г.				
Вариант №	РАЗРАБОТАНО: ООО «РосЭкойл»				
Подпись и дата					
Имя № подл.					
	Самарская область, г Самара, ул Георгия Димитрова, д. 1а 2022 г.				

Приложение 5. Акт внедрения ООО «РосЭкойл»

Общество с ограниченной ответственностью "РосЭкойл"
ООО "РосЭкойл"
ИНН 6312050921, ОГРН 1036300121351
КПП 631201001, ОКПО 14563936
443095, г. Самара, ул. Г.Димитрова, дом 1А, этаж 2
Тел./Факс: +7 (846) 200-11-61, 200-11-62, 200-11-63, 200-11-64
Моб. +79379812795
email: rosecoil@yandex.ru, сайт: <https://росэкойл.рф>



15.10.2024г. № 82-24

Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы Грошевой Светлана
Валерьевны «Направления использования многотоннажных органических
отходов при формировании экономики замкнутого цикла»

Настоящим актом подтверждаем, что результатом диссертационной работы Грошевой Светлана Валерьевны являются полученные результаты опытно-промышленных испытаний и разработанные на основании них технические документы, утвержденные в установленном порядке ООО «РосЭкойл»:

ТУ 39.00.11-003-75867260-2022. Технические условия. Техногрунт рекультивационный (ПГРБ) из нефтезагрязненных почвогрунтов

ТР 39.00.11-001-14563936-2022 технологический регламент производства техногрунта рекультивированного (ПГРБ) из нефтезагрязненных почвогрунтов.

Данными документами обосновывается применение структуратора на основе лежалого гидролизного лигнина при проведении работ по биоремедиации.

Полученные результаты внедрены при реализации деятельности на площадках ООО «РосЭкойл».

Генеральный директор



А.В. Кудрявцев