

НОВОЕ В МЕТОДАХ ОБНАРУЖЕНИЯ, ИДЕНТИФИКАЦИИ И УНИЧТОЖЕНИЯ ОПАСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

И. В. Кумпаненко^{1}, А. В. Роцин¹, А. А. Берлин¹, Б. Ф. Мясоедов²*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: ivkumpan@chph.ras.ru

²Президиум РАН, Москва, Россия

Поступила в редакцию 20.04.2017 г.

В представленной обзорной статье содержится описание результатов работ, выполненных в последние годы в Отделе проблем химической безопасности Института химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, посвященных разработке новых и усовершенствованию существующих методов и средств анализа химического загрязнения окружающей среды, оценке степени его опасности и разработке технологий очистки и ликвидации последствий такого загрязнения.

Ключевые слова: колориметрия, молекулярно-импринтированные полимеры, селективное концентрирование загрязняющих веществ, предотвращение и ликвидация последствий разливов нефти и нефтепродуктов, автоматическое управление процессом водоочистки, электрокинетическая ремедиация почвы, сухая очистка поверхности от радионуклидов.

ВВЕДЕНИЕ

В обзоре рассматриваются две группы методов. К первой из них относятся работы, посвященные исследованию методов и средств обнаружения и идентификации химически опасных веществ (ХОВ). В частности, рассмотрены цветометрические методы анализа ХОВ в воде и использование концентрирования летучих органических соединений (ЛОС) в полимерных пленках с целью увеличения избирательности и чувствительности аналитических методов, в частности метода спектроскопии подвижности ионов. Ко второй группе относятся методы и средства очистки окружающей среды от ХОВ. В этой части статьи представлены методы предотвращения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов, совершенствования технологии очистки воды, электрокинетической очистки почвы и сухой дезактивации поверхностей.

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ. МНОГОКАНАЛЬНЫЙ КОЛОРИМЕТР

В настоящее время в большинстве методов экспресс-анализа ХОВ в воде используются индикаторные тест-формы на основе хромогенных реагентов, реагирующих на наличие в водной среде тех или иных анализируемых веществ – аналитов [1] (рис. 1).

Преимуществами использования индикаторных тест-форм являются:

- высокая избирательность (селективность) по отношению к разным анализам;
- наличие в научной литературе объемной базы данных по хромогенным реагентам для большинства аналитов, представляющих интерес;
- доступность (невысокая стоимость) тест-форм и сопутствующих приспособлений;
- простота в применении метода – средняя квалификация операторов.



Рис. 1. Примеры серийных образцов отечественных и зарубежных технических средств контроля химических показателей качества воды: *а* – войсковая укладка-лаборатория полевого химического контроля «УКВ»; *б* – индикаторный набор Aquamerck – Merck; *в* – фотоколориметр Экотест 2020.

Однако у существующих индикаторных тест-форм имеется существенный недостаток, связанный с тем, что для них характерны отдельные процедуры измерения и обработки результатов для каждого аналита. Это обстоятельство приводит к резкому возрастанию суммарного времени аналитических исследований, иногда занимающего несколько дней в отношении одного образца.

Данный недостаток был устранен в предложенной нами разработке многоканального капельно-сканерного колориметра для анализа многокомпонентных водных растворов.

Основными признаками многоканальности являются следующие характеристики:

- реакции хромогенных реагентов с соответствующими им аналитами «запускаются» и протекают одновременно для всех аналитов, присутствующих в воде;
- оцифровка и последующая обработка цветометрических данных производится одновременно для всех аналитов.

В качестве главных составных элементов многоканального устройства следует отметить тест-слайды (матричные тест-формы), многоканальный матричный дозатор, сканер и программу оцифровки и последующей обработки цветометрических данных [2] (рис. 2).

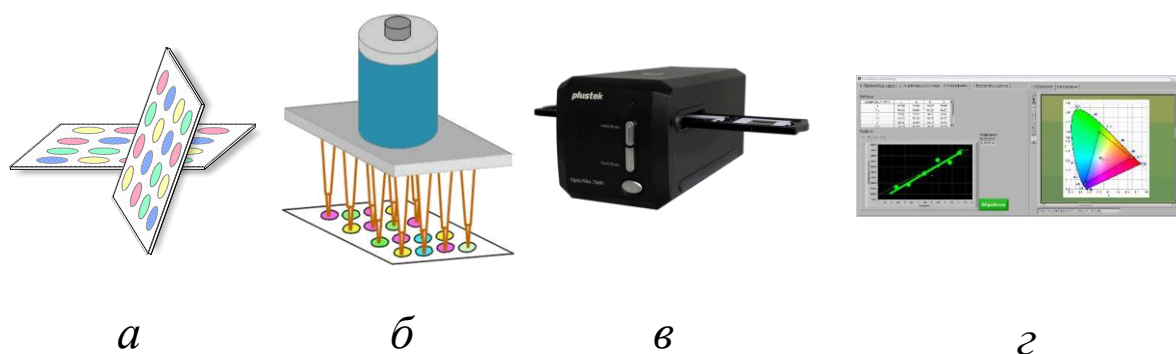


Рис. 2. Составные элементы многоканального устройства: *а* – тест-слайды (матричные тест-формы), *б* – многоканальный матричный дозатор, *в* – слайд-сканер, *г* – программа оцифровки и последующей обработки цветометрических данных.

Рассмотрим каждый из этих элементов.

Тест-слайд, представляет собой шаблон-каркас прямоугольной формы, изготовленный из пластика (тефлон) толщиной 1 мм, с круглыми сквозными отверстиями, заполненными индикаторными тест-формами (носители плюс хромогенные аналитические реагенты). В одном из вариантов исполнения тест-слайд имеет 16 отверстий диаметром 4 мм, расположенных в упорядоченном матричном виде на площадке размером 35×24 мм, соответствующей стандартному размеру фотографического слайда.

Для фиксации тест-слайда внутри отверстий на две стороны поверхности шаблона наносятся наружные покрывающие элементы в виде водонепроницаемого, оптически прозрачного нетканого материала, например, прессованного стекловолокна толщиной 0,25 мм. Тест-слайд позволяет одновременно проводить хромогенные реакции каждого из аналитов, входящих в состав анализируемого раствора, с соответствующими им индикаторными тест-формами, находящимися в тест-слайде, обеспечивая тем самым многоканальность колориметра.

Многоканальный матричный дозатор. Точное дозирование пробы анализируемой воды, вступающей в контакт с тест-формой, определяет повторяемость и воспроизводимость аналитического сигнала и, в конечном счете, точность определения концентраций аналита в воде. С другой стороны, эта процедура может занимать достаточно много времени, и разработки сталкиваются с известными трудностями при попытках ее автоматизации.

Чаще всего для решения проблемы автоматизации дозирования используются схемы автосамплеров с применением перистальтических насосов или пипеток. В описываемой работе использовалась система дозирования, основанная на принципах дозирующих пипеток, так как в последнее время наблюдается значительный прогресс в разработке и налаживании серийного производства многоканальных пипеток, оснащенных электронной системой управления процедурой отбора, формирования и подачи жидких проб.

На рынке лабораторного оборудования имеется большой выбор таких дозаторов, как механического, так электронного исполнения. Для изготовления дозатора нами в качестве исходного образца-прототипа была выбрана матричная электронная многоканальная пипетка (Matrix Electronic Multichannel Pipette), серийно выпускаемая фирмой Thermo Fisher Scientific (США).

Схематический чертеж и изображение этой пипетки показаны на рис. 3. Эта пипетка позволяет *одновременно* подавать анализируемые пробы воды в соответствующие тест-формы в виде капель с программируемыми дозируемыми объемами независимо по разным каналам и с разными скоростями.

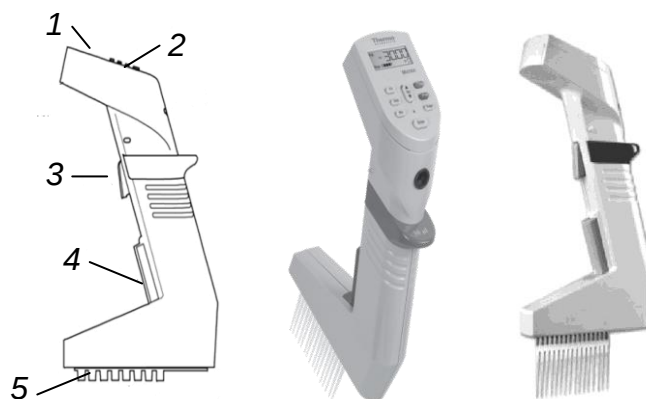


Рис. 3. Матричная электронная многоканальная пипетка производства фирмы Thermo Fisher Scientific (США): 1 – дисплей, 2 – клавиатура, 3 – рычаг заполнения, 4 – рычаг сброса наконечников, 5 – посадочные переходники для наконечников.

На базе такой пипетки нами был разработан многоканальный электронный матричный дозатор (рис. 4).

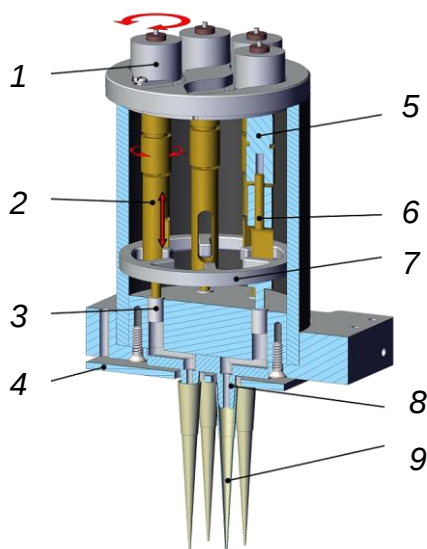


Рис. 4. Матричный дозатор. 1 – шаговый двигатель, 2 – толкатель, 3 – поршень, 4 – сбрасыватель наконечников, 5 – цанга, 6 – ходовой винт, 7 – фиксатор, 8 – переходник для наконечника, 9 – наконечник.

Матричный дозатор обладает следующими важными характеристиками:

- независимая подача жидкости по каждому из каналов;
- широкий, достаточный для поставленных задач, диапазон установки объема дозирования ($0,5 \div 850,0$ мкл);
- высокая точность дозирования (относительная погрешность $< 2,5\%$);
- изменение скорости дозирования (5 режимов скоростей);
- возможность программирования процедуры дозирования отдельно для каждого канала.

Слайд-сканер позволяет провести одновременную оцифровку цветowych изображений и получить значения координат цвета всех тест-форм, размещенных в тест-слайде. Данная возможность обеспечивает свойство многоканальности считывания аналитического сигнала, что, в свою очередь, значительно сокращает время обработки цветowych данных прореагировавших тест-форм.

Выбор слайд-сканера важен для компоновки многоканального колориметра с точки зрения соблюдения необходимых технических требований к качеству передачи цвета и необходимости минимизации его стоимости.

В настоящее время налажен серийный выпуск слайд-сканеров очень широкой номенклатуры, отличающихся по своим техническим возможностям и стоимости. На основе анализа имеющихся в продаже сканеров нами был выбран оптимальный вариант – слайд-сканер Plustek OpticFilm 7600i Ai, показанный на рис. 2в. В конструкции разработанного многоканального сканерного колориметра нами была использована функциональная «начинка» этого слайд-сканера.

Программа оцифровки и последующей обработки цветометрических данных. Все выпускаемые в настоящее время сканеры при оцифровке использует систему цветowego пространства *RGB* (*red, green, blue*), в которой любой цвет представляется в виде наложения красного, зеленого и синего цветов. Вклад каждого из этих цветов характеризуется цифровым значением, изменяющимся в интервале от 0 до 255.

Однако систему *RGB* невозможно использовать для концентрационных измерений, так как в ней отсутствуют цифровые параметры, функционально связанные с показателем окраски продукта хромогенной реакции, зависящим от концентрации аналита, – светлотой. Такой показатель имеется в системе *Lab*, разработанной в 1976 г., являющейся сейчас международным стандартом.

В цветовой пространстве *Lab* значение светлоты отделено от значения хроматической составляющей цвета (тон, насыщенность). Светлота задана координатой *L* (изменяется от 0 до 100, то есть от самого темного до самого светлого), хроматическая составляющая – двумя декартовыми координатами *a* и *b*, каждая из которых изменяется от -128 до 127. Первая из них обозначает положение цвета в диапазоне от зеленого до пурпурного, вторая – от синего до желтого.

Светлота, как уже говорилось выше, однозначно зависит от концентрации хромофора *C*. Известно, что при анализе цветowych координат отраженного света зависимость координаты *L* (светлоты) в цветовой пространстве *Lab* от

концентрации хромофора в твердой подложке, описывается убывающей экспонентой. В результате изучения зависимостей изменения светлоты от содержания окрашенных веществ для широкого спектра аналитов нами показано [3-5], что зависимость L от C аналогична зависимости спектрального пропускания от концентрации и ее можно описать выражением:

$$L = 100 \times \exp(-kC) \quad (1),$$

где k – коэффициент пропорциональности, являющийся аналогом коэффициента поглощения в законе Бугера-Ламберта-Бера.

Преобразование системы цветиметрических координат RGB в систему Lab , аппроксимация экспериментальных зависимостей теоретическими вида (1) и расчет концентраций хромофоров входит в алгоритм программы оцифровки и последующей обработки цветиметрических данных.

С использованием описанных выше элементов многоканальности нами был разработан, изготовлен и испытан многоканальный капельно-сканерный колориметр. Механическая схема колориметра показана на рис. 5.

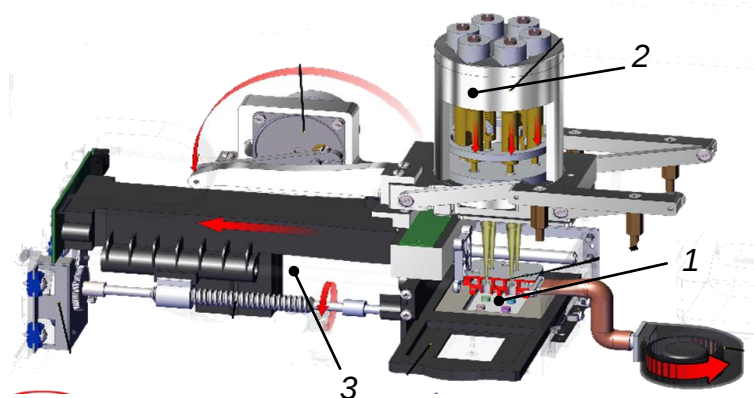


Рис. 5. Механическая схема многоканального капельно-сканерного колориметра. 1 – тест-слайд, 2 – многоканальный матричный дозатор, 3 – слайд-сканер.

Изготовленный макетный образец колориметра показан на рис. 6. Макетный образец был испытан согласно методикам ГОСТ 27384-2002. Было установлено, что колориметр обладает следующими характеристиками:

- анализируемые вредные вещества: аммоний-ион (NH_4^+), алюминий (Al^{3+}), железо (Fe, суммарно), медь (Cu, суммарно), мышьяк (As, суммарно), нефтепродукты, суммарно, нитриты (по NO_2^-), нитраты (по NO_3^-), сульфаты (по SO_4^{2-}), сульфиды (S^{2-}), хлориды (Cl^-), фенолы (фенольный индекс), цинк (Zn^{2+}), АПАВ, свинец (Pb, суммарно);
- относительная погрешность измерения концентраций 15-ти ОХВ из списка приоритетных загрязнителей водной среды удовлетворяет нормативам ГОСТ 27384-2002;
- предел чувствительности по вредным веществам (базовый комплект) – 0,5 ПДК для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования;
- быстродействие (регистрация одного цикла измерений) – $2 \div 2,8$ мин;

- диапазон рабочих температур: $+10^{\circ} - +40^{\circ}\text{C}$;
- массогабаритные характеристики – переносное устройство, масса 2,85 кг.

Результаты испытаний показали, что концентрация перечисленных анализируемых веществ определяется удовлетворительно в 75% случаев. В случае неудовлетворительной оценки отклонение погрешности измерения от нормы ГОСТ не превышает 20%. Однако при увеличении числа измеряемых контрольных проб от 2-х до 5-7 следует ожидать увеличения доли удовлетворительных оценок до 90%.



Рис. 6. Макетный образец многоканального капельно-сканерного колориметра.

СРЕДСТВА СЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛОС С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Проблема увеличения чувствительности и селективности средств обнаружения и идентификации ХОВ может быть решена с помощью сорбирующих материалов, избирательно концентрирующих аналит в области контакта с чувствительным элементом регистрирующего устройства. К настоящему времени наиболее успешными и продвинутыми в этой области можно считать исследования, связанные с созданием специальных гетероциклических соединений, и разработка методов синтеза молекулярно-импринтированных полимеров (МИП).

Гетероциклические соединения как молекулярные рецепторы.

В основе сенсорных систем, построенных по принципу молекулярного распознавания, лежит способность некоторых «больших» молекул (называемых хозяевами) связывать специфическим образом в комплексы молекулы аналита (называемые «гостями»), выделяя последние из ряда других молекул, находящихся в анализируемой среде. К таким большим молекулам относятся молекулы гетероциклических соединений, например, каликсарены, циклодекстрины, краун-эфиры, криптанды и некоторые другие (рис. 7) [6, 7].

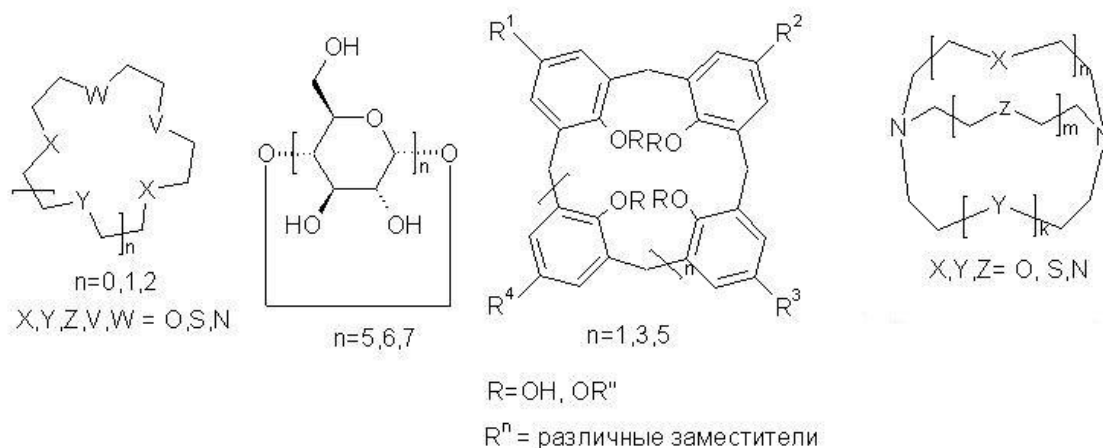


Рис. 7. Гетероциклические соединения.

Резкое возрастание селективности по отношению к определенным молекулам в ходе комплексообразования обусловлено взаимодополняющими друг друга с точки зрения размера и структуры полостями молекулы-хозяина и молекулы-гостя, а также наличием в молекулах правильно расположенных друг по отношению к другу центров специфического взаимодействия. Последние определяются возможными для данной пары молекул типами межмолекулярных взаимодействий, среди которых можно упомянуть обменные взаимодействия, водородную связь, а также гидрофобные взаимодействия. Очевидно, что, варьируя природу гетероатомов X, Y, Z, W, V (O, S, N), тип заместителей (R^n), размеры циклов (n, m, k), можно в большей или меньшей степени подобрать молекулу-хозяина, более всего соответствующую молекуле-гостю.

Иммобилизуя гетероциклические соединения на твердых подложках или отверждая их в виде пленок, можно получить высокоселективные сорбенты или пленки, способные резко повысить концентрацию специфичного для данного сорбента вещества в контакте с чувствительным элементом измерительного прибора.

К сожалению, список аналитов, представляющих интерес с точки зрения рассматриваемых в настоящей статье проблем, для которых удалось подобрать высокоселективного гетероциклического «хозяина», в настоящее время крайне ограничен. Это связано с тем, что не представляется возможным строго спланировать синтез гетероциклического соединения с селективными свойствами по отношению к заранее обозначенной молекуле. Задача поиска молекулярного рецептора с заранее заданными селективными комплексообразующими свойствами решается, как правило, перебором методом проб и ошибок множества вариантов, синтезированных ранее соединений, путем испытания их комплексообразующей способности по отношению к тому или иному аналиту. В этой связи более перспективным является направление исследований по созданию МИП [8-10].

Молекулярно-импринтированные полимеры.

Молекулярное импринтирование состоит в подборе миниатюрного искусственного «замка» для молекулы, которая играет роль «ключа». Синтез МИП осуществляется путем сополимеризации мономеров в присутствии молекул-шаблонов. Реакция полимеризации начинается с образования комплексов между шаблоном и функциональными мономерами на основе ковалентного взаимодействия их функциональных групп. В ходе процесса сополимеризации с участием сшивающего агента комплексные соединения мономеров с шаблонами фиксируются в рамках жесткой полимерной структуры. В результате последующего удаления шаблона с помощью экстракции органическим растворителем в полимере возникают отпечатки полостей, комплементарных молекуле шаблона по размеру, форме и расположению функциональных групп. Образующаяся сшитая полимерная матрица содержит участки, способные к высокоспецифическому взаимодействию с молекулами шаблона или его аналога. На рис. 8 схематично показан синтез МИП, предназначенных для концентрирования взрывчатых веществ (ВВ).

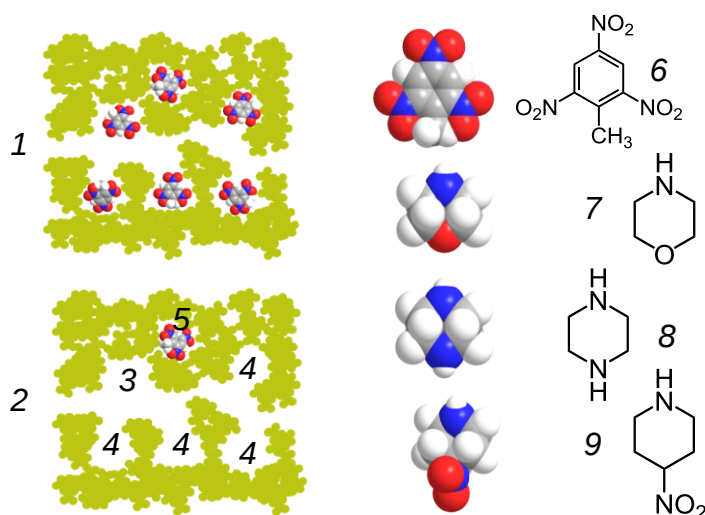


Рис. 8. Синтез МИП для концентрирования ВВ. 1 – сшитый сополимер трехмерной сетчатой структуры с шаблонами, 2 – сшитый сополимер с вымытыми шаблонами, 3 – открытые мезо- и макропоры, 4 – открытые микропоры, 5 – замкнутые стерически недоступные микропоры, 6-9 – шаблоны, 6 – тринитротолуол, 7 – морфолин, 8 – пиперазин, 9 – нитропиперидин.

В зависимости от состава и структуры МИП они способны по-разному связывать аналиты различной природы. Степень связывания определяется свободной энергией взаимодействия. Задачу теоретического предсказания состава МИП можно сформулировать следующим образом: по начальной структуре аналита необходимо определить такую структуру МИП, чтобы свободная энергия взаимодействия между ними была минимальной.

Аналит взаимодействует с МИП путем нековалентных взаимодействий, а именно, за счет ван-дер-ваальсовых, электростатических сил и водородных связей. Кроме этого, при таком взаимодействии происходит ограничение

подвижности аналита и компонентов МИП, что приводит к энтропийным изменениям. Корректно учтя все эти эффекты, можно построить теоретическую модель, описывающую взаимодействие аналита с МИП, и на базе этой модели предсказать оптимальную структуру последнего с целью его последующего синтеза. При такой постановке задачи она разбивается на следующие этапы:

- расчет возможных структур МИП из выбранных «строительных блоков»;
- определение оптимальной геометрии и положения компонентов МИП относительно аналита для каждой структуры МИП, полученной на предыдущем этапе;
- расчет свободной энергии взаимодействия фрагментов МИП с аналитом в оптимальном положении;
- выбор структур МИП с минимально возможной свободной энергией взаимодействия.

Массочувствительный концентратор ЛОС для спектрометра подвижности ионов.

Пленка МИП была использована для разработки массочувствительного концентратора ЛОС для спектрометра подвижности ионов (СПИ) [11]. Общая схема испытаний концентратора показана на рис. 9.

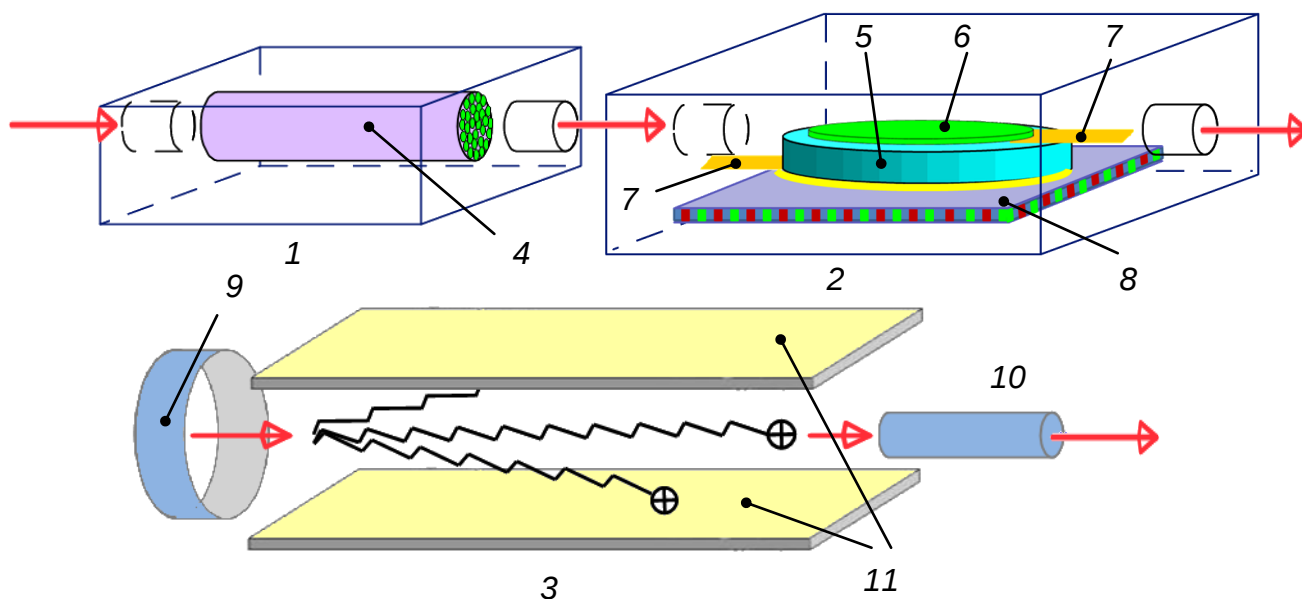


Рис. 9. Общая схема испытаний концентратора ЛОС. 1 – тест-образец ЛОС, 2 – концентратор ЛОС, 3 – дрейфовая камера СПИ, 4 – тест-образец, 5 – пьезокристалл из ST (AT) среза кварца, 6 – пленка МИП, 7 – электроды из золота, 8 – термоэлектрический элемент Пельтье, 9 – ионизатор анализируемого потока молекул, 10 – детектор Фарадея, 11 – электроды отклоняющего поля.

Испытательный комплекс состоит из сменных тест образцов – источников паров аналита (ВВ , 10^{-9} - 10^{-14} г/см³), концентратора ЛОС и дрейфовой камеры СПИ.

Тест-образцы предназначены для генерации паров ВВ с различными концентрациями. Схематически тест-образец показан на рис. 10.

Тест-образцы представляют собой металлические пеналы со съёмными крышками с обоих концов для прокачки воздуха сквозь пенал. Внутри пенала находятся плотно упакованные стеклянные капилляры диаметром около 1 мм, всего около 30 штук. На стенки каждого капилляра с внутренней и внешней стороны нанесен тонкий слой раствора ВВ в полистироле. Концентрация ВВ в твердой фазе составляет для разных образцов: 3%, 1%, 0,3%, 0,1%, 0,03% и 0,01%. Такой диапазон концентраций позволяет обеспечить в продуваемом сквозь пенал воздухе давление пара ВВ от близкого к насыщенному до 10^{-14} г/см³ в образце 0,01%.

Предварительная калибровка тест-образцов производилась с помощью генератора газов ГДП-102, предназначенного для приготовления поверочных газовых смесей (ПГС) компонентов в воздухе, путем сравнения сигналов СПИ датчика при поступлении в него паровоздушных смесей от генератора газов ГДП-102 и от тест-образцов. При этом концентрация ВВ в воздухе зависела как от концентрации ВВ в полистироле, так и от скорости паровоздушного потока.

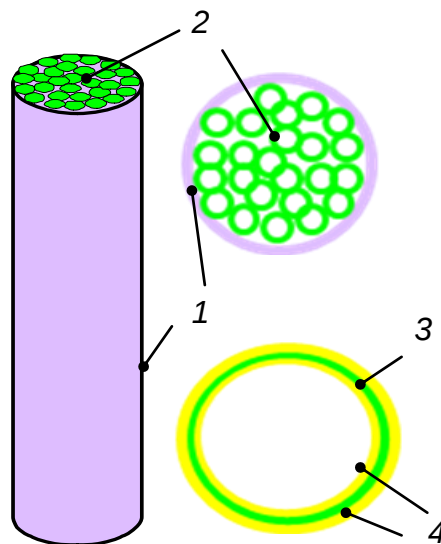


Рис. 10. Тест-образец: 1 – металлический пенал, 2 – стеклянные капилляры, 3 – стеклянный капилляр, 4 – пленка: твердый раствор ВВ в полистироле (0,01-3%).

Принцип действия генератора газов ГДП-102 основывается на смешении потока газа-разбавителя, в данном случае осушенного лабораторного воздуха, и потока целевого компонента, создаваемого с помощью сменных источников микропотоков мембранного типа.

В качестве газа-разбавителя использовался поверочный нулевой газ (воздух) (ПНГ) по ТУ 6-21-5-82 или синтетический воздух ГСО-ПГС O₂/N₂ № 3732-87 1-го разряда по ТУ 6-16-2956-92, ГОСТ 17433-80.

Значение массовой концентрации целевого компонента ПГС на выходе генератора ГДП-102 рассчитывалось по формуле:

$$C = \frac{G_N}{R} \cdot 1000, \quad (2)$$

где C – массовая концентрация целевого компонента в газовой смеси, мг/м³; G_N – массовый расход (производительность) источника микропотока при номинальной температуре термостатирования, мкг/мин; R – расход газа-разбавителя по индикатору, см³/мин.

Список некоторых из ВВ, участвующих в испытаниях лабораторного макета приборного комплекса СПИ, приведен в табл. 1.

Таблица 1. Список некоторых ВВ, участвующих в испытаниях лабораторного макета приборного комплекса СПИ

ВВ	Концентрация насыщенного пара в воздухе при 20°C, г/см ³
Гексоген российский	10 ⁻¹⁴
Нитроглицерин	10 ⁻⁹
Нитроманнит	
2,4,6-тринитротолуол (ТНТ)	3,7×10 ⁻¹¹
Этиленгликольдинитрат (ЭГДН)	2,3×10 ⁻⁷

Для контроля количества аналита, адсорбированного пленкой МИП в концентраторе, последнему необходимо придать свойство массочувствительности. С этой целью пьезокристалл 5 (рис. 9) включается в контур кварцевых микровесов, показанный на рис. 11.

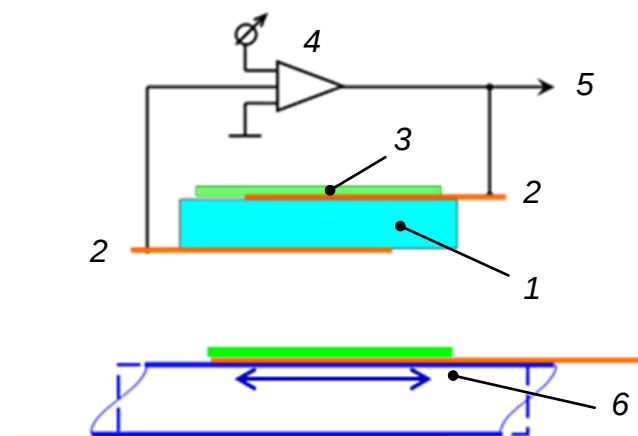


Рис. 11. Пьезокристалл в контуре кварцевых микровесов. 1 – пьезокристалл, 2 – Au электроды, 3 – пленка МИП, 4 – ВЧ-усилитель, 5 – сигнал f , 6 – колебания пьезокристалла.

При адсорбции ЛОС в пленке МИП ее масса M увеличивается. В результате уменьшается частота f собственных колебаний пьезокристалла. В небольшом частотном интервале зависимость изменения частоты Δf от изменения массы ΔM описывается уравнением:

$$\Delta f = 2.3 \cdot 10^6 \cdot f^2 \cdot \Delta M / A \quad (3),$$

где A – константа.

Таким образом, измерив изменение частоты Δf , можно рассчитать изменение массы ΔM , а, следовательно, количество адсорбированного в пленке МИП аналита.

Термоэлектрический элемент Пельтье 8, показанный на рис. 9, предназначен для нагрева пьезокристалла и пленки МИП на нем с целью десорбции накопившегося в пленке аналита. Затем десорбированный аналит направляется в ионизатор 9 и дрейфовую камеру СПИ для измерения спектра ионной подвижности с помощью детектора Фарадея. На рис. 12 показаны типичные сигналы на выходе из детектора Фарадея с использованием процедуры предварительного концентрирования и без нее.

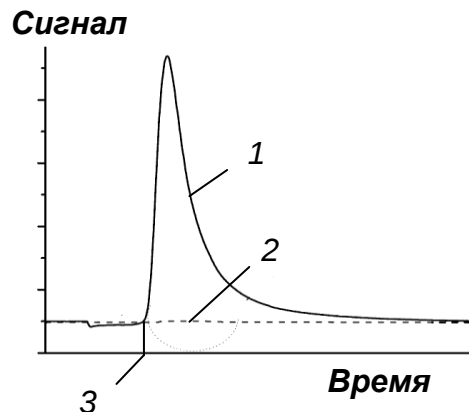


Рис. 12. Влияние предварительного концентрирования аналита в пленке МИП на величину его сигнала в СПИ. 1 – сигнал при наличии концентрирования, 2 – сигнал без концентрирования, 3 – момент включения нагрева пленки МИП.

Концентрирование позволяет увеличить сигнал на несколько порядков. С целью апробации данного вывода нами был сконструирован и изготовлен макетный образец СПИ с массочувствительным концентратором ЛОС. Фотографии макета в различных ракурсах показаны на рис. 13.

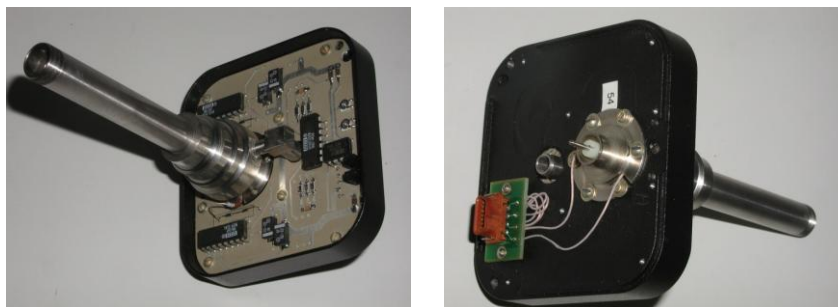


Рис. 13. Макетный образец СПИ с массочувствительным концентратором ЛОС.

С использованием макетного образца нами были измерены и изучены спектры ионной подвижности 28 образцов различных ВВ. На рис. 14 представлены в сравнении спектры тротила, нитроманнита и гексогена, измеренные при концентрациях ВВ: $1 \cdot \text{трлн}^{-1}$, $5 \cdot \text{трлн}^{-1}$ и $1 \cdot \text{млрд}^{-1}$, соответственно.

Видно, что несмотря на очень низкую концентрацию ВВ, получены достаточно большие сигналы, которые позволяют идентифицировать вещества и проводить на их основе количественный анализ. В частности, нами была использована технология распознавания «электронный нос» VaporPrint[®] для расчета на основе данных сигнала СПИ плотности вероятности функций «сигнал + помехи» p_x и «помехи» p_n . Используя эти функции, легко рассчитать вероятность достоверного обнаружения критической массы ВВ P_v и вероятность ложных тревог срабатывания индикации обнаружения ВВ P_f с помощью формул:

$$P_v = \int_{x_0}^{\infty} p_x(x) dx \quad P_f = \int_{x_0}^{\infty} p_n(x) dx$$

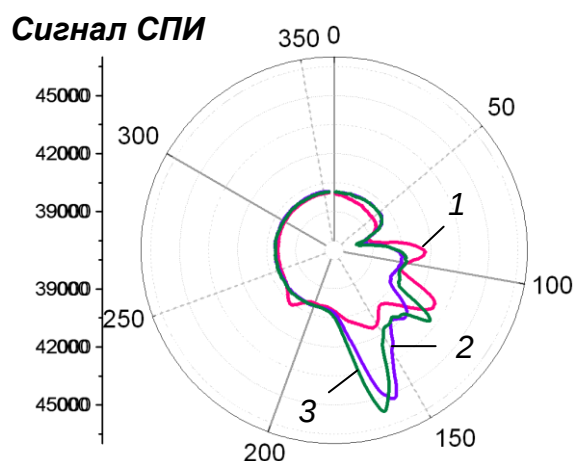


Рис. 14. Круговые диаграммы спектров ионной подвижности ВВ. 1 – тротил, 2 – нитроманнит, 3 – гексоген.

Рассчитанные величины этих вероятностей для некоторых из изученных ВВ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Вероятность достоверного обнаружения критической массы ВВ и вероятность ложных тревог срабатывания индикации обнаружения ВВ

ВВ	P_v	P_f
Тротил	99	3
Нитроманнит	98	4
Гексоген	97	5
Динамит	98	3

Испытуемый приборный комплекс СПИ демонстрирует возможность формировать относительную величину сигнала о возможном обнаружении ВВ для учета в общем правиле принятия решения на уровне 100% от пороговой чувствительности прибора. Кроме того, благодаря высокой вероятности достоверного обнаружения критической массы существует возможность формирования сигнала, соответствующего 97% степени подозрения на наличие ВВ.

Очевидно, что оцененные вероятности достоверного обнаружения критической массы взрывчатого вещества ($\geq 97\%$), также как вероятности ложных тревог срабатывания индикации обнаружения ВВ ($\leq 5\%$), приведенные в табл. 2, не зависят от агрегатного состояния ВВ, формы и вида, а также принятых мер маскировки, так как объектом обнаружения являются пары ВВ, концентрация которых в воздушной среде не зависит от этих условий.

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ И ЛИКВИДАЦИЯ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

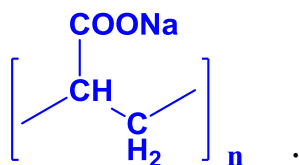
Нефть и продукты ее переработки (ННП) в случае их разлива являются в настоящее время наиболее опасными источниками загрязнения окружающей среды. Ситуация усугубляется разнообразием видов самих источников, шириной их распространения, объемами загрязняющих веществ, а также величиной нагрузки и ущерба, нанесенного природной среде в результате разлива. Аварийные ситуации, приводящие к значительным разливам, требуют оперативных мер по локализации, сбору и нейтрализации источника опасности, а природная среда (почва, вода) – оперативной и качественной реабилитации, для чего необходимы эффективные технические средства.

Очистка водной среды и грунтов от разлившихся углеводородов может быть осуществлена механическими, биохимическими и физико-химическими средствами. К механическим относится широкий круг методов, от сбора загрязнений вручную до применения боновых заграждений и нефтемусоросборщиков (скиммеров) [12]. Из биохимических методов наиболее распространенным и эффективным является биорекультивация загрязненных ННП почв и водной поверхности с использованием препаратов нефтеструктуров на основе штаммов аборигенных углеводородокисляющих микроорганизмов [13, 14]. Отличительным признаком физико-химических методов является использование адсорбирующих материалов. Настоящее исследование посвящено рассмотрению возможностей усовершенствования качественных характеристик адсорбентов ННП, разработке методов предотвращения их просачивания и методов их загущения.

При разливе ННП на поверхности грунта (почвы) наблюдаются два нежелательных явления: растекание по поверхности грунта и просачивание внутрь грунта. Для борьбы с этими явлениями используются различные методы. Рассмотрим некоторые из них.

Защита песчаных грунтов от просачивания ННП

В основе метода защиты песчаных грунтов от просачивания ННП лежит создание на поверхности грунта 1 см гидрофильного слоя высоковязкого водного раствора полиакрилата натрия (ПАН) [15]:



Для испытаний метода были выбраны грунты, структура которых предполагает различную степень проницаемости: гравий, грубый песок, мелкий песок, ил, а также разные типы ННП: нефть, керосин (ТС-1), дизельное топливо (зимнее) и бензин А-80. Испытания проводились в стеклянном цилиндре ($h = 300$ мм, $d = 40$ мм), показанном на рис. 15.

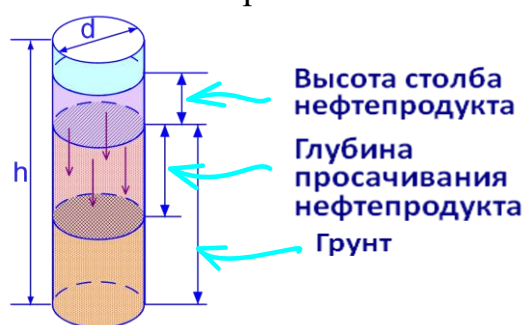


Рис. 15. Стеклянный цилиндр для проведения испытаний защитных свойств гидрофильного слоя.

Поскольку углеводородам ННП свойственно растекание по поверхности почвы, в опытах ограничили высоту столба, равную 5 см, что во много раз превышает высоту слоя ННП в условиях реальных проливов.

Результаты испытаний представлены в табл. 3 и на рис. 16.

Таблица 3. Зависимость времени просачивания ННП через песчаный грунт, обработанный ПАН, от концентрации обрабатывающего раствора полимера

Концентрация раствора ПАН, % масс	Толщина защитного слоя, мм	Время просачивания 5 мл жидкости, мин			
		Бензин А-80	Дизельное топливо (зимн.)	Керосин ТС-1	Нефть
0.25	>30	0.25	0.5	0.62	1.5
0.50	>30	0.5	1.0	1.25	3.0
1.00	15	3,0	6.0	7.5	18
1.50	14	20	40	50	120
2.00	10	н/п	н/п	н/п	н/п
Примечание: н/п – не просачивается в течение опыта (5 сут.)					

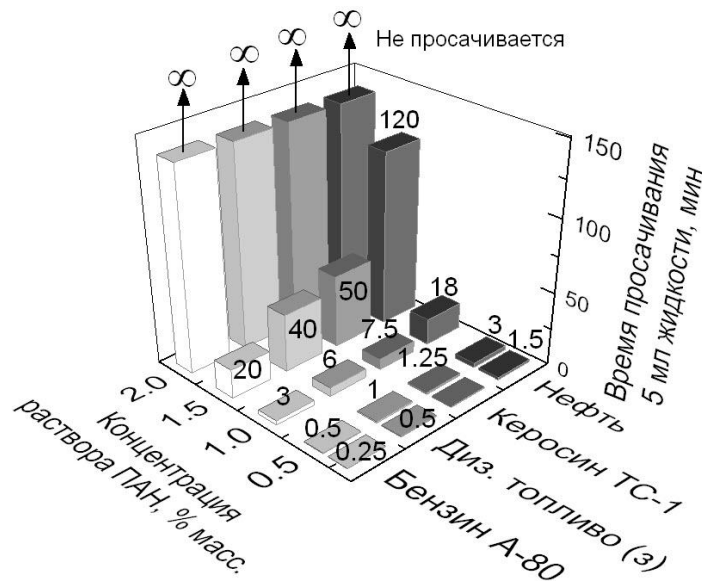


Рис. 16. Время просачивания ННП через песчаный грунт, обработанный водным раствором ПАН различной концентрации.

Представленные данные подтверждают факт наилучшей работоспособности 2%-ого раствора полимера, создающего непроницаемый защитный слой, не превышающий 10 мм по толщине, что обеспечивается расходом рабочего раствора в 5 л/м². При концентрации 2,0% масс. расход действующего вещества составляет 0,1 л/м² $\approx$ 100 г/м².

Из табл. 3 видно, что при концентрации раствора ПАН 2% масс, образующаяся гидрофильная пленка становится непроницаемой для нефти и всех нефтепродуктов. Другими словами, время просачивания сквозь такой грунт становится бесконечным. Представить эти данные на графике довольно затруднительно.

Чтобы сделать представление этих данных более наглядным, мы построили зависимости времени просачивания от вида ННП и концентрации ПАН в трехмерном графическом исполнении (рис. 16).

Зависимости времени просачивания от концентрации для всех ННП в диапазоне 0-1,5 % масс. носят приблизительно экспоненциальный характер. При экстраполяции такой зависимости, например, для нефти, до концентрации 2% масс, расчетное время просачивания равно около 900 мин (15 час).

Очевидно, что для нефтепродуктов расчетные времена принимают меньшие значения. Однако для всех ННП экспериментальное время составляет, по крайней мере, более 5 суток (7200 мин), а, судя по визуальным наблюдениям, равно бесконечности. Этот факт можно объяснить образованием в грунте непроницаемого для ННП слоя влажной или высохшей гелеобразной массы полиакрилата натрия.

В условиях эксперимента для всех испытанных ННП (бензин, керосин, дизельное топливо, нефть), имеющих близкие значения плотности, механическая нагрузка столба углеводородов составила 18,76-21,60 г/мм².

Для всех образцов в течение эксперимента (5 суток) не наблюдалось уменьшения уровня столба жидкости, что свидетельствует об удовлетворительной работоспособности защитного слоя.

Сбор разливов ННП сорбентами

Для очистки водной поверхности и грунтов от разливов нефти и нефтепродуктов в настоящее время используются сорбенты как природного, так и синтетического происхождения. Среди природных сорбентов можно упомянуть древесные опилки и щепу [16], торф и торфяные волокна [17], солому [18], пемзу [19, 20], мелко раздробленное стекло [21], вермикулит и перлит [16], кизельгур и диатомную землю [17]. В качестве синтетических сорбентов применяются трехмерные сшитые [22-24], пенные и волокнистые полимерные материалы: пенополиуретаны [25], в том числе модифицированные полистиролом [26], этилен-алкилакрилатные сополимеры [17], нетканые волокнистые материалы [27]. В последнее время все чаще используются комбинированные сорбирующие материалы, когда на неорганический, часто природный носитель с развитой поверхностью, обладающий гидрофильными свойствами, наносится гидрофобный органический модификатор [18, 28]. Целью такой модификации является желание снизить гидрофильность сорбирующего материала с тем, чтобы вода не заполняла центры адсорбции, снижая тем самым эффективную емкость материала по отношению к углеводородам.

Прежде, чем выбрать для исследований наиболее подходящий вид материала, нами были проведены предварительные испытания поглощающей способности некоторых природных и синтетических сорбентов. На рис. 17 показаны образцы таких сорбентов: вспученный перлитовый песок марки М-75, пенополиуретан крошка, пенополиуретан эластичная лента, пенополистирол крошка, иглопробивной нетканый материал (нитрон, сетрон).

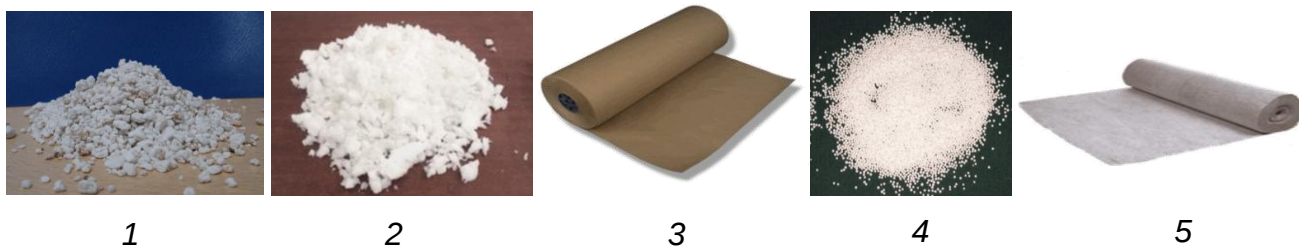


Рис. 17. Образцы природных и синтетических сорбентов. 1 – вспученный перлитовый песок марки М-75, 2 – пенополиуретан крошка, 3 – пенополиуретан эластичная лента, 4 – пенополистирол крошка, 5 – нетканый материал (нитрон, сетрон).

Следует заметить, что большинство синтетических полимеров являются гидрофобными/олеофильными материалами и, с этой точки зрения, годятся для использования в качестве сорбентов углеводородов. Однако при обычных методиках синтеза их удельная поверхность и, как следствие, сорбционная емкость слишком мала. Одним из способов увеличения удельной поверхности материала является его вспенивание в ходе синтеза.

В табл. 4 приведены результаты предварительных испытаний поглощающей способности по бензину нескольких из перечисленных сорбентов, среди которых два синтетических вспененных материала.

Таблица 4. Сравнение поглощающей способности по бензину сорбентов

Материал	Внешний вид	Поглощающая способность по бензину, г/г	Степень очистки, %
Перлит	Песок, фракция 0,4-2,5 мм	6	47
Пенополиуретан	Лента, толщина 1 см, ширина 8 см	60	99
Пенополистирол	Сферические гранулы 2-8 мм	55	95

Из таблицы видно, что наибольшей поглощающей способностью и наилучшими результатами по степени очистки обладает эластичная лента пенистого полиуретана. Поэтому для исследования сорбционных свойств пенополимеров по отношению к нефтепродуктам мы выбрали открытоячеистые пенополиуретаны, которые, помимо всего прочего, являются наиболее доступными и дешевыми.

Их сорбционная емкость существенно зависит от степени открытости ячеек, которая определяет проницаемость материала. Сорбционная емкость зависит также от удельной поверхности материала. Указанные зависимости не всегда являются монотонными, и их характер требует отдельного изучения.

Для исследований нами были выбраны пенополиуретаны в форме листа толщиной 10 мм торговой марки POROLONTECHNO модификации HR («высокоэластичный»). Исследовались пенополиуретаны с плотностью в диапазоне 0,018-0,040 г/см³.

Из листов металлическим пробойником выбивались таблетки в форме цилиндра с диаметром $d = 32$ мм и высотой $h = 10$ мм (толщина листа) (рис. 18), причем из каждого листа соответствующей плотности выбивались три таблетки с целью дальнейшей проверки воспроизводимости полученных для них данных. Таблетки промывались толуолом и высушивались. Для каждого образца-таблетки определялась удельная поверхность с помощью прецизионного многофункционального анализатора Autosorb iQ.

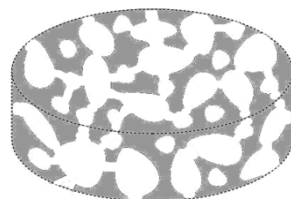


Рис. 18. Испытуемые таблетки пенополиуретана с высокой степенью открытости ячеек (высокой проницаемостью).

На рис. 19 показаны полученные в ходе испытаний зависимости поглощающей способности эластичного пенополиуретана от времени для бензина, дизельного топлива, нефти, индустриального масла, мазута.

Из рисунка видно, что легкие фракции нефтепродуктов (бензин, дизельное топливо) насыщают сорбент на 100% за относительно малые времена (не более 30 мин), тогда как более тяжелые фракции и нефть обеспечивают насыщение на 100% за времена не менее 50 мин. Это обстоятельство учитывалось нами при проведении экспериментов по сорбции углеводородов пенополиуретанами различной плотности.

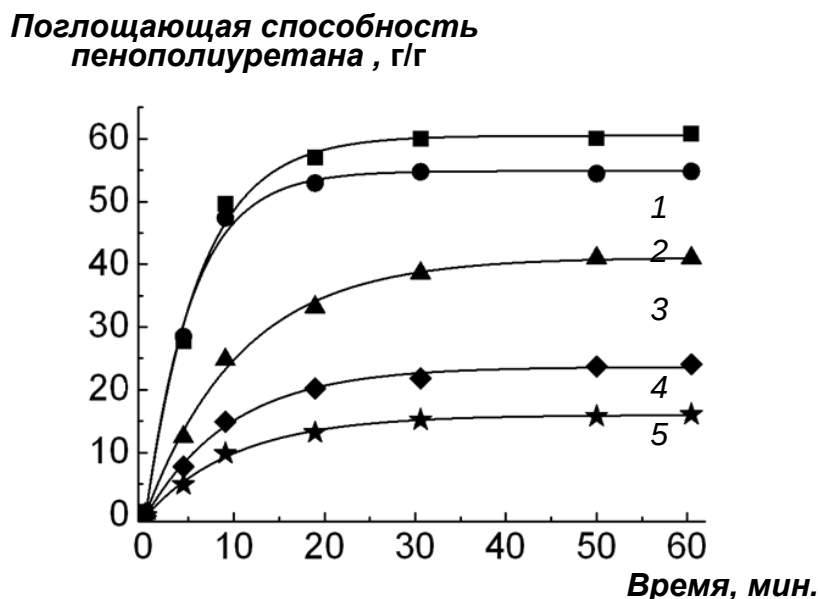


Рис. 19. Зависимости поглощающей способности эластичного пенополиуретана от времени. 1 – бензин, 2 – дизельное топливо, 3 – нефть, 4 – индустриальное масло, 5 – мазут.

Эксперименты по определению зависимости предельной по времени сорбционной емкости таблеток пенополиуретанов, усредненной по трем образцам, от их удельной поверхности проводились со всеми изученными углеводородами. Полученные данные приведены на рис. 20.

Из рисунка видно, что практически все зависимости описываются монотонно возрастающими кривыми, то есть в данном диапазоне плотностей образцов пенополиуретанов наибольшей сорбционной емкостью обладают образцы с наибольшей удельной поверхностью.

Разумеется, это не означает, что данное правило распространяется на весь диапазон плотностей или удельных поверхностей. Связано это, во-первых, с тем, что сорбционная емкость не обязательно возрастает с ростом удельной поверхности во всем интервале ее изменения. А во-вторых, между плотностью и удельной поверхностью пенополимеров в достаточно широком диапазоне их изменения не существует простых монотонных корреляций.

**Поглощающая способность
пенополиуретана, г/г**

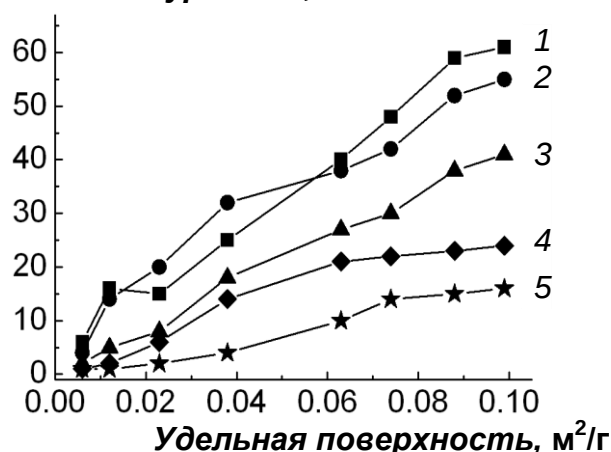


Рис. 20. Зависимости предельной по времени сорбционной емкости таблеток пенополиуретанов, усредненной по трем образцам, от их удельной поверхности. 1 – бензин, 2 – дизельное топливо, 3 – нефть, 4 – промышленное масло, 5 – мазут.

Загущение ННП для облегчения их сбора

Применяемые методы ликвидации разлива ННП в грубом приближении можно подразделить на две категории. К первой из них (диспергирование, очистка с помощью детергентов) относятся методы, в которых нефть и нефтепродукты максимально «рассеиваются» в окружающей среде с целью облегчить их последующее разложение с помощью биоремедиаторов. Ко второй категории относятся методы, которые, напротив, предназначены для «сбора» первоначально рассеянных углеводородов в более крупные образования и дальнейшего их удаления.

Выбираемые далее технологии зависят от условий и состояния среды, в которой произошел разлив.

Боновые ограждения предотвращают дальнейший разлив углеводородов по водной поверхности, деэмульгаторы способствуют сохранению углеводородной массы в воде в нераздробленном виде, а сорбенты позволяют адсорбировать их в своем объеме, после чего адсорбированные вещества вместе с сорбентом могут быть вывезены и утилизированы.

Основной целью применения отвердителей, как и сорбентов, является возможность перевести нефть и нефтепродукты из жидкого (текучего) в твердое состояние, что значительно облегчает процедуру их механического и/или ручного сбора.

В настоящее время в литературе упоминаются отвердители двух типов: низкомолекулярные сшивающие агенты и полимеры, содержащие сшивающие группировки. Как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные сшивающие агенты в результате химических реакций образуют химические или координационные связи с молекулами углеводородов. Реакции трехмерной сшивки, как правило, необратимы, в отличие от процесса сорбции, и в результате твердые продукты реакции не подлежат регенерации.

К сожалению, в научной литературе нами было обнаружено лишь несколько статей [30-33], посвященных технологии отверждения нефтяных углеводородов. При этом точные химические формулы сшивающих агентов, как правило, не называются, вероятно, ввиду того, что они составляют коммерческую тайну.

Однако наиболее перспективным направлением обработки разливов ННП с целью их сосредоточения на местности мы считаем гелеобразование.

По своим конечным результатам образование углеводородных гелей близко к отверждению: и в том, и в другом случае значительно упрощается процесс механического или ручного сбора загрязняющих веществ, переведенных из жидкого в твердое или гелеобразное состояние. Однако в отличие от необратимого процесса отверждения (трехмерной сшивки), гелеобразование является процессом обратимым, гелеобразный продукт можно регенерировать и из него легко получить исходные углеводороды для использования по прямому назначению.

В настоящее время известно множество веществ и составов, образующих гели в углеводородах [34-41].

Основываясь на результатах экспериментальной проверки, в качестве гелеобразователя (ГО) мы выбрали композицию тетраалкоксибората лития, которая содержит эквимольные количества трет-бутилата лития $\text{Li-O-C}(\text{CH}_3)_3$ и триалкоксибората $\text{B}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_3$, а также 0,1%-ный раствор фенолфталеина в этиловом спирте, являющийся индикатором процесса гелеобразования [42].

Исследования процессов комплексообразования в системах, содержащих алкоксиды бора и лития [43-46], дают возможность предположить, что структура углеводородных гелей образуется в соответствии с приведенной ниже схемой реакции (рис. 21).

На этой схеме условно показана структура комплексного соединения тетраалкоксибората лития с алифатическими углеводородами, показанными в виде зигзагообразных линий, хотя, конечно, гели в углеводородах нефти образуются в результате реакций комплексообразования со всеми типами углеводородных компонентов.

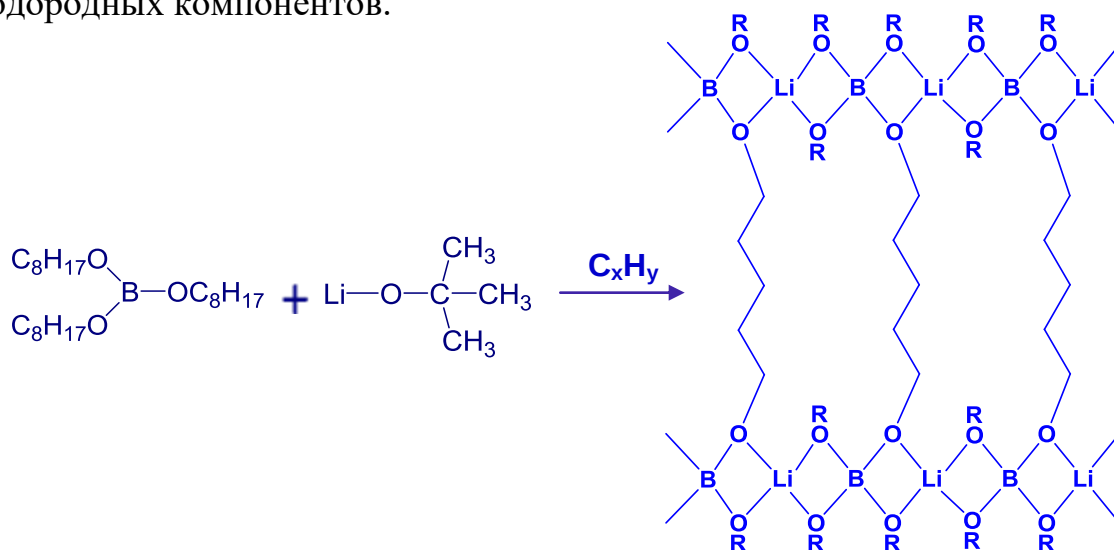


Рис. 21. Схема реакции гелеобразования в углеводородах C_xH_y .

Для исследования стабильности структурированных систем в зависимости от содержания ГО использовался метод наклона емкости с продуктом на угол 40° (см. рис. 22).

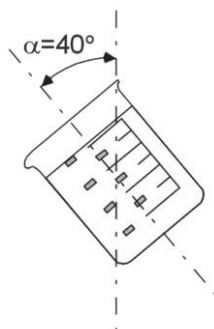


Рис. 22. Метод испытания стабильности геля.

Гель считается стабильным, если в указанном положении продукт остается неподвижным в течение 30 сек.

Нами испытывались нефтепродукты: бензин А-80, дизельное топливо летнее и зимнее, в которые добавлялись ГО с концентрациями 3, 4, 5, 8 % масс. Время наблюдения составляло 0,5, 1, 2, 6, 12 суток. Во всех опытах гелеобразные продукты хранились в герметичном состоянии без контакта с воздушной средой. Результаты испытаний представлены на рис. 23.

Из рисунка видно, что практически во всех опытах наблюдается образование стабильных гелей, причем их стабильность сохраняется в течение всего времени наблюдения (до 12 суток).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что для получения стабильных гелей в течение 0,5 суток на основе бензина А-80, достаточно добавлять ГО с концентрацией 3% масс.

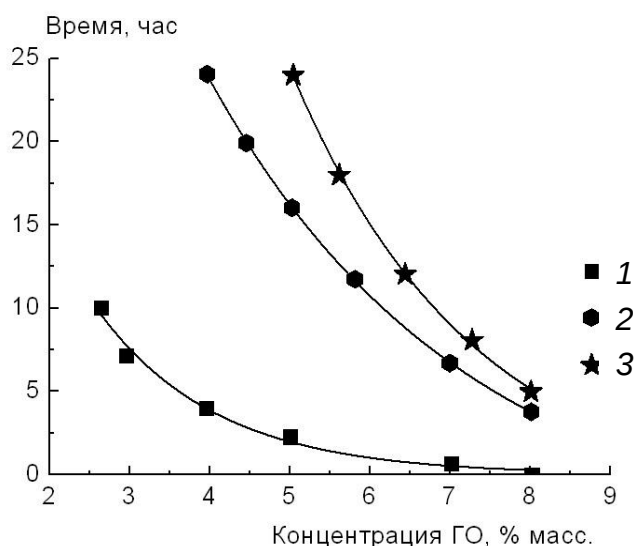


Рис. 23. Зависимость времени образования стабильного геля от концентрации ГО для различных нефтепродуктов. 1 – бензин А-80, 2 – дизельное топливо зимнее, 3 – дизельное топливо летнее.

В случае дизельного топлива зимнего образование стабильного геля наблюдается лишь спустя сутки при добавлении 4% ГО, а для дизельного топлива летнего при добавлении 4% ГО гель стабилизируется спустя 2 суток.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ВОДООЧИСТКИ

В последнее время возрос интерес к автоматизации технологических схем в установках для очистки промышленных сточных вод, сточных вод на станциях техобслуживания автомобилей, автомойках, автозаправках, с учетом современных требований к качеству воды, применяемой для повторного использования. Такие установки очищают оборотную воду моечных постов от взвешенных веществ, нефтепродуктов, моющих средств, а также обеззараживают очищенную воду. Аналогичные усовершенствованные установки могут применяться для очистки питьевой воды для индивидуальных и кооперативных пользователей.

Работа посвящена описанию системы автоматического оперативного управления процессом водоочистки, которая включает в себя непрерывный контроль содержания загрязняющих веществ в ключевых точках технологической схемы, соответствующих различным уровням очистки [47].

Проведенный детальный анализ последних достижений в области создания систем автоматического управления процессом очистки воды показывает, что разработка подобной системы, которая проводит непрерывный анализ качества очистки по содержанию вредных веществ в воде в узловых точках технологической схемы и автоматически перераспределяет движение водного потока внутри водоочистной установки в оптимальном направлении с целью повышения качества очистки и экономии ресурса работы очистных блоков, является весьма актуальной. Аналогов такой системы контроля качества воды в установках ее очистки нет ни в России, ни за рубежом.

Система автоматического управления технологическим процессом водоочистки с контролем ее качества была нами разработана и практически реализована в составе блочно-модульной установки по очистке и обезвреживанию сточных вод и источников водоснабжения от нефтепродуктов. Система была запатентована [48].

Макетный образец водоочистной установки, оборудованной данной системой, был сконструирован и изготовлен. На рис. 24 приведена фотография этой установки.

На рис. 25 показана схема установки с поясняющими изображениями (фотографиями) ее блоков и элементов, расположенных в макетном образце.

Методика очистки сточных вод от нефтепродуктов на данной установке заключается в следующем: вода с повышенным содержанием нефтепродуктов и взвешенных веществ из резервуара 1 погружным насосом 2 подается на установку в приемный отсек блока коагуляции 5. В него же системой дозирования 3, 4 автоматически в момент включения погружного насоса 2 подается коагулирующий раствор. В блоке коагуляции 5 происходит осветление воды (удаление твердых взвешенных загрязнителей) за счет процессов коагуляции и

седиментации, а также частичное удаление нерастворенных (суспензионных) нефтепродуктов.



Рис. 24. Макетный образец блочно-модульной установки по очистке и обезвреживанию сточных вод и источников водоснабжения от нефтепродуктов, оборудованной системой автоматического управления технологическим процессом водоочистки с контролем ее качества.

Из блока коагуляции вода самотеком переливается в блок флотации 7. В блоке флотации из воды удаляется оставшаяся часть твердых взвешенных загрязнителей и нерастворенных (суспензионных) нефтепродуктов методом напорной флотации. Насыщение части поступающей в блок воды воздухом проходит в сатураторе 11 системы пенообразования под давлением от 2 до 4 атм. Образовавшаяся пена системой пеноудаления собирается в отсек пеносборника. Образовавшийся в процессе коагуляции, седиментации и флотации шлам через вентили шламосброса 6, 8 по специальным трубопроводам направляется в шламосборный колодец (или емкость).

Вода из блока флотации проходит через датчик качества А1 и нормально открытый электромагнитный клапан К1, после чего она направляется в накопительную емкость 26. Сигнал с датчика А1 подается на центральный блок управления (ЦБУ) 25, где уровень его сигнала сравнивается с эталонным сигналом. Если качество воды не удовлетворяет по концентрации взвешенных загрязнителей, то с ЦБУ 25 подается команда на исполнительные механизмы К1 и К2. При этом нормально открытый электромагнитный клапан К1 закрывается, а нормально закрытый клапан К2 открывается. Поток воды направляется обратно в резервуар 1 с исходной сточной водой, а из нее – на повторную обработку в установку. Когда качество воды будет соответствовать установленному, с ЦБУ 25 на клапаны К1 и К2 подача сигнала прекращается, и они возвращаются в исходное положение и поток воды направляется в накопительную емкость 26. Из накопительной емкости 26 вода погружным насосом 27 подается в блок сорбции 15. В блоке сорбции происходит полная очистка от растворенных нефтепродуктов, других органических загрязнителей, в том числе аварийно опасных химических веществ. После прохождения блока сорбции вода проходит

через датчик качества воды А2 и клапан К3. Если качество воды не удовлетворяет по концентрации органических загрязнителей, то с ЦБУ 25 подается команда на исполнительные механизмы К3 и К4. При этом нормально открытый электромагнитный клапан К3 закрывается, а нормально закрытый клапан К4 открывается. Поток воды направляется обратно в накопительную емкость 26, а из нее – на повторную обработку в блок сорбции 15. Когда качество воды будет соответствовать установленному, с ЦБУ 25 на клапаны К3 и К4 подача сигнала прекращается, и они возвращаются в исходное положение, а поток воды направляется в блок УФ-облучения 21.

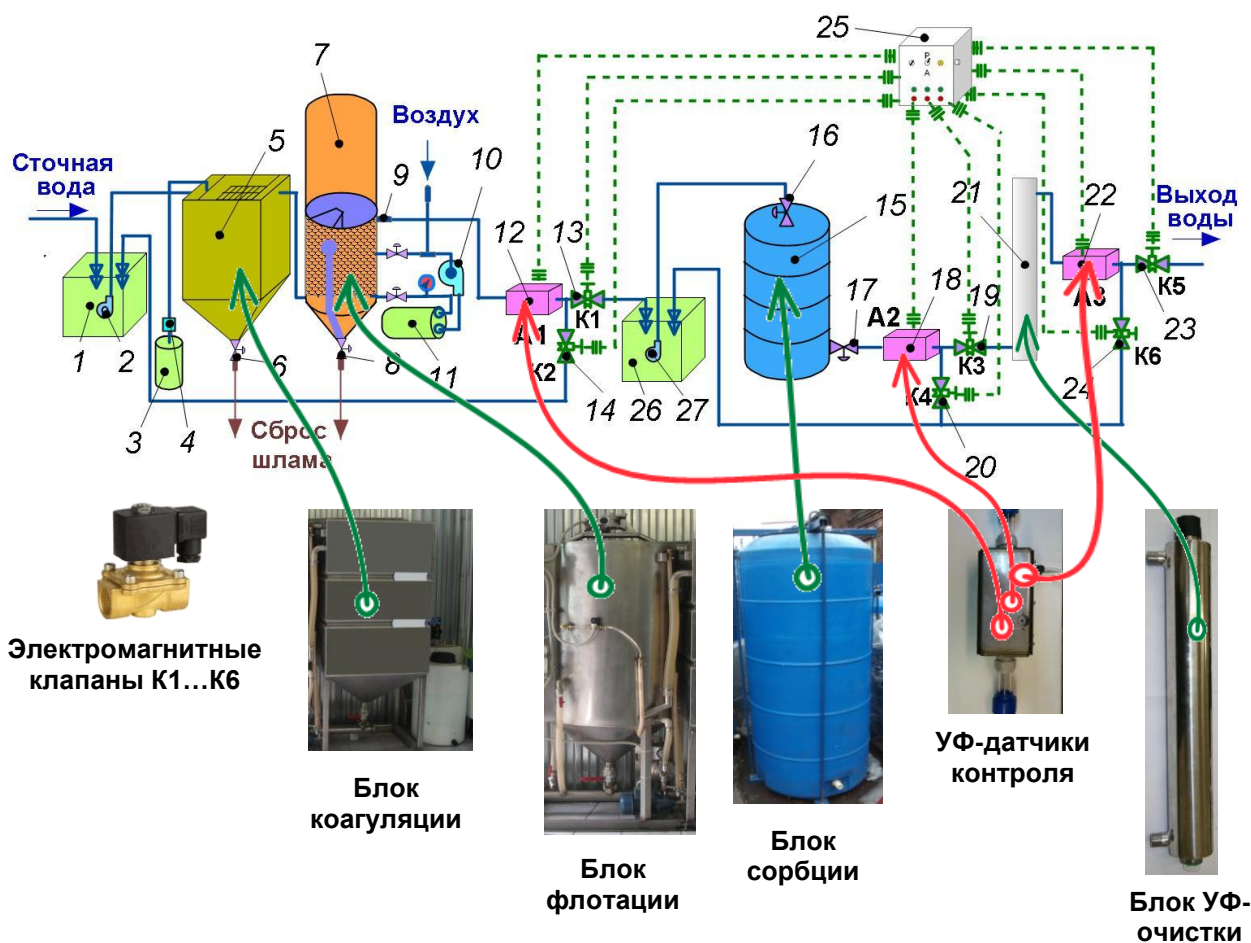


Рис. 25. Схема блочно-модульной установки для очистки и обезвреживания сточных вод и источников водоснабжения от нефтепродуктов, содержащей систему автоматического оперативного контроля качества воды по заданным параметрам в различных точках технологического процесса водоочистки. 1, 26 – накопительные емкости; 2, 27 – погружные насосы; 3 – бак системы дозирования; 4 – дозирующий насос; 5 – блок коагуляции; 6 – кран слива шлама; 7 – блок флотации; 8 – кран слива шлама; 9 – выходной штуцер блока флотации; 10 – циркуляционный насос; 11 – сатуратор; 12(A1), 18(A2), 22(A3) – датчики непрерывного контроля качества воды в потоке; 13(K1), 14(K2), 19(K3), 20(K4), 23(K5), 24(K6) – электромагнитные клапаны; 15 – блок сорбции; 16 – входной вентиль блока сорбции; 17 – выходной вентиль блока сорбции; 21 – блок финальной УФ-очистки; 25 – центральный блок управления

В блоке УФ-облучения 21 проводится финишная очистка воды, после которой она соответствует воде питьевого качества. В данном блоке происходит обеззараживание воды от бактерий, появление которых возможно в сорбционной загрузке, если процесс очистки носит циклический характер. Рост бактерий начинается при продолжительных перерывах в подаче воды на блок сорбции 15. После прохождения блока УФ-облучения 21 вода проходит через датчик качества воды А3 и клапан К5. Если качество воды не удовлетворяет по концентрациям органических веществ (в основном продукты разложения трупов бактерий), то с ЦБУ 25 подается команда на исполнительные механизмы К5 и К6. При этом нормально открытый электромагнитный клапан К5 закрывается, а нормально закрытый клапан К6 открывается. Поток воды направляется обратно в накопительную емкость 26, а из нее – на повторную обработку в блок сорбции 15. Когда качество воды будет соответствовать установленному, с ЦБУ 25 на клапаны К5 и К6 подача сигнала прекращается, и они возвращаются в исходное положение и поток очищенной воды направляется на выход из блочно-модульной установки.

Алгоритм работы автоматической системы оперативного контроля качества воды в различных точках технологического процесса очистки, из которого видна логика работы системы по автоматическому изменению направления потоков воды, показан на рис. 26

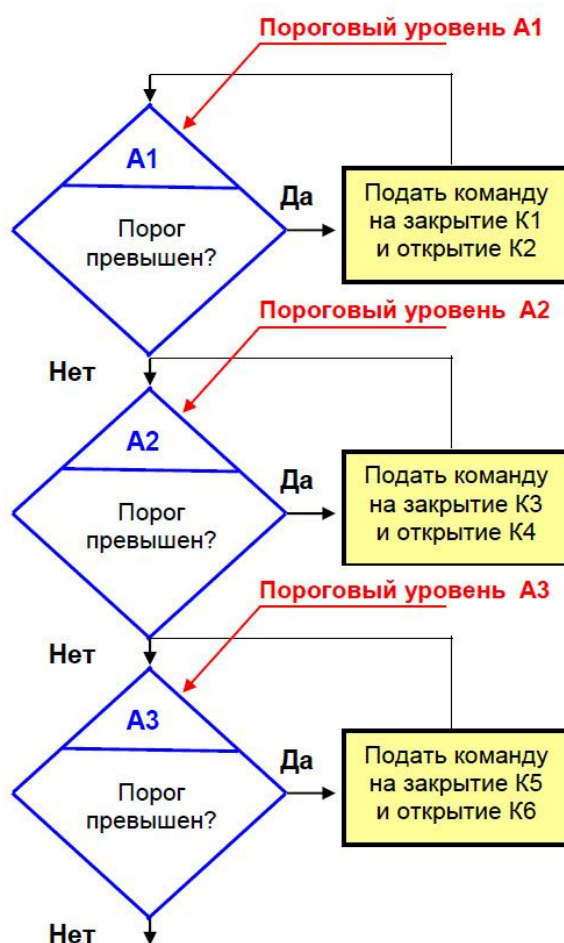


Рис. 26. Алгоритм работы автоматической системы оперативного контроля качества воды в различных точках технологического процесса очистки.

В алгоритм заложены следующие условия:

- чувствительность датчиков А1, А2, А3 соответствует необходимому качеству воды после первой, второй и третьей ступени очистки соответственно;
- пороговый уровень сигналов для датчиков задается извне ЦБУ;
- после каждой ступени очистки имеется такое количество подмодулей (датчиков качества воды и электромагнитных клапанов), которое гарантированно обеспечивает анализ качества воды, прошедшей через данную ступень очистки, и выбор направления потока;
- максимальные технические характеристики любого блока очистки заведомо превышают максимальное ожидаемое загрязнение исходной воды (в противном случае алгоритм не может быть замкнут).

В логике работы алгоритма конфигурация водоочистной схемы остается неизменной при установлении датчиками требуемого качества очищаемой воды. Для того чтобы алгоритм имел «обратный ход», и система имела возможность автоматически изменять направление движения потока очищаемой воды (и временно отключать ставшие излишними при соответствии требованиям качества очищаемой воды компоненты из схемы водоочистки), имеются следующие возможности:

- Периодически, по сигналам от ЦБУ, электромагнитные клапаны коммутируются таким образом, чтобы обеспечить подвод воды после блоков флотации 7, сорбции 15 и УФ-облучения 21 непосредственно к датчикам А1, А2 и А3, и дальнейшее подключение водоочистных блоков производится по уже описанному алгоритму.
- В случае снижения сигналов с датчиков А1, А2 и А3, на которые непрерывно подается очищаемая вода после блоков 7, 15, 21, ниже установленных порогов, подача сигналов на электромагнитные клапаны отключается, и система очистки возвращается в рабочее состояние, обеспечивающее прохождение сточной воды через установку в штатном режиме.

Центральными элементами системы автоматического управления технологическим процессом водоочистки с контролем ее качества являются датчики непрерывного контроля качества воды в потоке. Макетные образцы этих датчиков были нами сконструированы и изготовлены. На рис. 27 показана фотография макетного образца УФ-датчика, подключенного к центральному блоку управления в процессе их настройки.

В основе конструкции датчика лежит принцип измерения спектров (УФ-поглощения и/или флуоресценции) воды в потоке, предложенный в патентах [49, 50]. Принципиальная схема такого датчика представлена на рис. 28. Он включает в себя: источник УФ-излучения 2, кювету 3, по которой протекает анализируемая вода, и приемник УФ-излучения 4, прошедшего через слой очищаемой воды.

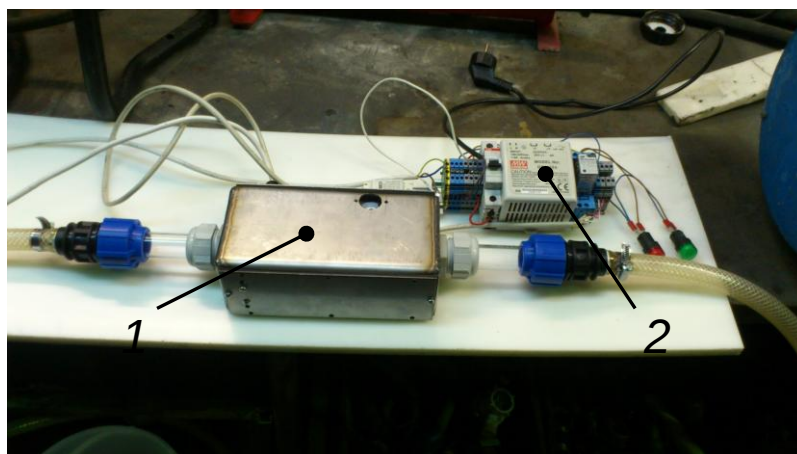


Рис. 27. Макетные образцы УФ-датчика непрерывного контроля качества воды в потоке и центрального блока управления. 1 – УФ-датчик, 2 – центральный блок управления.

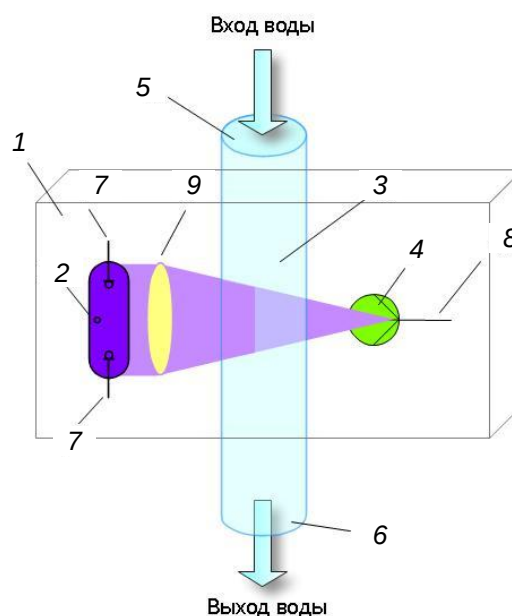


Рис. 28. Принципиальная схема датчика контроля качества воды в потоке. 1 – корпус; 2 – источник УФ-излучения; 3 – кювета; 4 – приемник УФ-излучения; 5 – входной патрубок; 6 – выходной патрубок; 7 – провод к источнику питания; 8 – провод на ЦБУ; 9 – линза.

Кювета цилиндрической формы, изготовленная из кварцевого стекла, пропускает ультрафиолетовое излучение, которое, проходя через слой воды, частично поглощается растворенными ОХВ, и оставшаяся его часть фиксируется приемником (фотодиодом, фоторезистором или другим сенсорным устройством). Величина сигнала приемника симбатно зависит от концентрации загрязнений в воде.

В случае, когда основными загрязняющими ОХВ являются нефть или нефтепродукты, ответственной за УФ-поглощение является фракция ароматических углеводородов, присутствующих в нефти. Обычно суммарная концентрация углеводородов в нефти колеблется от 5% вес. до 25% вес. Максимум УФ-поглощения ароматических углеводородов находится вблизи 260 нм, и его положение практически не зависит от вида углеводородов. Поскольку суммарные концентрации ароматических углеводородов в различных сортах нефти и нефтепродуктов различны, применение метода оценки их содержания в воде, основанного на измерении УФ-поглощения ароматической фракции, требует предварительной калибровки, основанной на построении концентрационных зависимостей оптической плотности полосы 260 нм с использованием растворов ароматических веществ с известными концентрациями.

На рис. 29 представлен УФ-спектр раствора газolina в воде при концентрации 0,41 мл/л в диапазоне 230-320 нм. На рис. 30 приведена экспериментальная зависимость оптической плотности D максимума полосы 260 нм от концентрации газolina в воде.

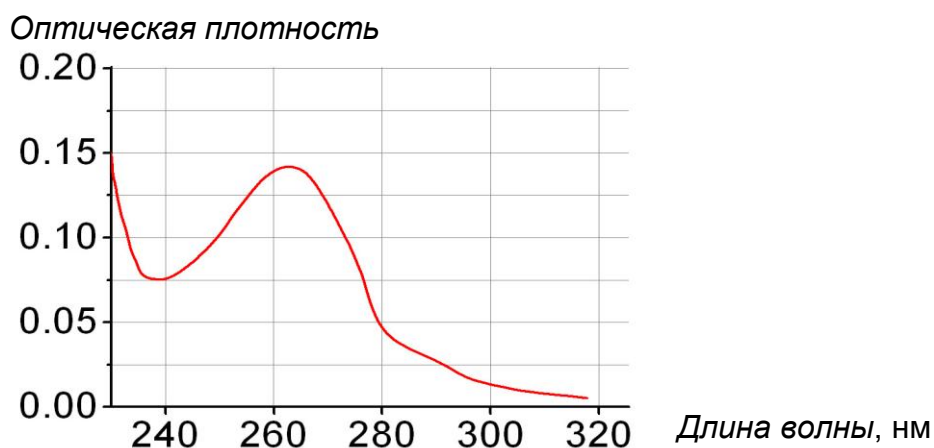


Рис. 29. УФ-спектр раствора газolina в воде (концентрация 0,41 мл/л).

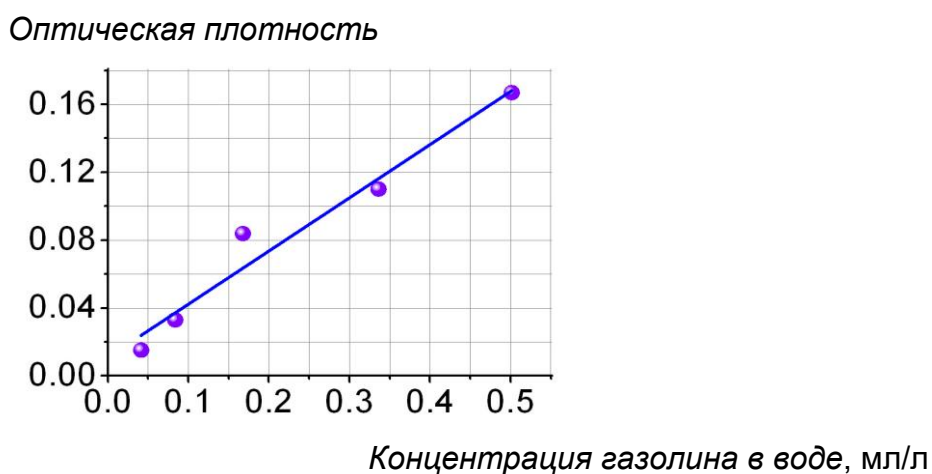


Рис. 30. Зависимость оптической плотности полосы 260 нм от концентрации газolina в воде.

Оптическая плотность D рассчитывается по формуле $D = \lg(I_0/I)$, где I_0 – интенсивность света, прошедшего через кювету, заполненную водой с нулевой концентрацией загрязняющего вещества (дистиллированная вода), I – интенсивность света, прошедшего через кювету, вода в которой содержит загрязняющее вещество.

График, приведенный на рис. 30, можно использовать в качестве калибровки при определении концентрации нефти и нефтепродуктов в воде с помощью описываемого датчика.

Принципиально важным при разработке датчика непрерывного контроля концентрации ОХВ в водном потоке является использование в качестве измерительной кюветы трубки, изготовленной из кварцевого стекла, прозрачного в УФ-области света. При конструировании датчика возникает проблема герметичного соединения кварцевой трубки с трубками из металла, например, из нержавеющей стали, являющимися коммуникационными трубопроводными элементами водоочистных установок. Такое соединение было нами разработано.

На рис. 31 представлен в укрупненном масштабе эскиз разработанного в НИР датчика непрерывного контроля качества воды в потоке. На рис. 32 показано размещение составных элементов этого датчика внутри корпуса.

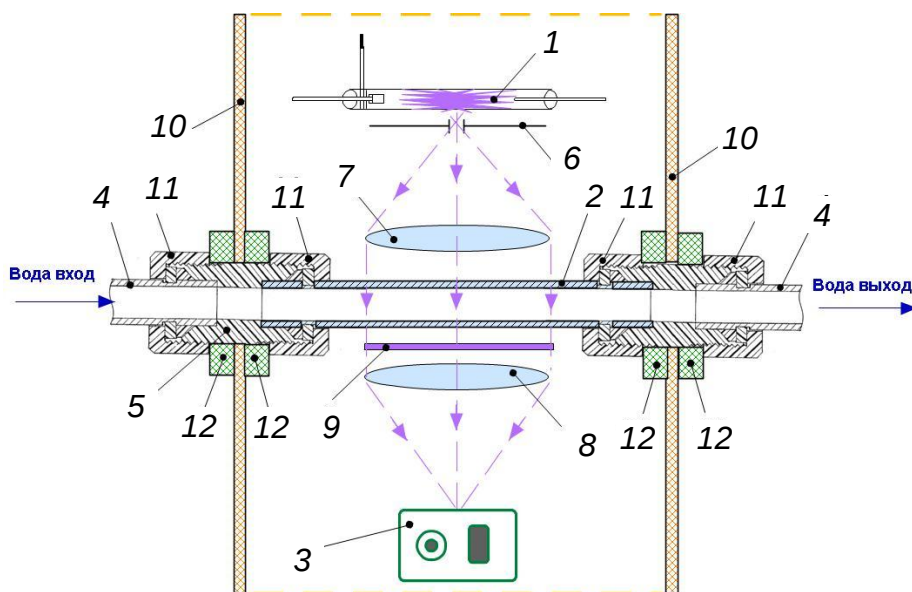


Рис. 31. Эскиз датчика непрерывного контроля качества воды в потоке в укрупненном масштабе (обозначения в тексте).

В состав датчика входят следующие основные элементы:

- источник УФ-излучения 1;
- измерительная кварцевая кювета 2;
- приемник излучения 3.

Кварцевая кювета 2 соединена с металлическими трубопроводами 4 водоочистной установки с помощью переходных элементов 5. УФ-излучение от источника 1 проходит через отверстие диафрагмы 6, находящееся в фокусе линзы 7, в результате чего пучок УФ-лучей становится параллельным.

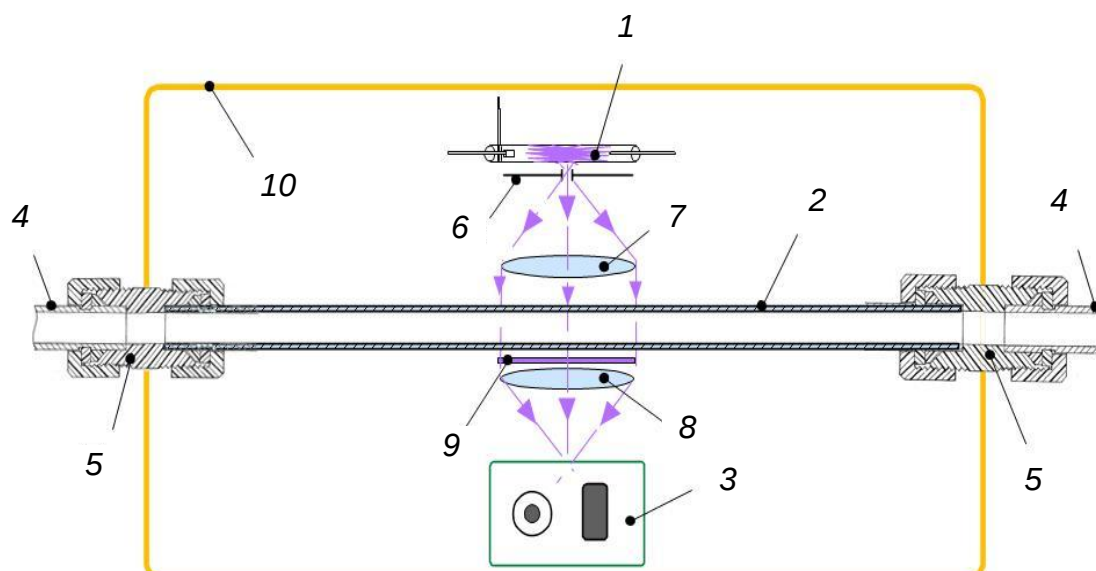


Рис. 32. Размещение элементов датчика внутри корпуса (обозначения в тексте).

Далее УФ-излучение проходит через кварцевую кювету, заполненную движущимся водяным потоком, где частично поглощается, взаимодействуя с молекулами ароматических компонентов нефти и нефтепродуктов. После этого параллельный пучок УФ-излучения фокусируется с помощью линзы 8 на чувствительном элементе приемника излучения 3 (фоторезистора или фотодиода), который, в свою очередь, выдает электрический сигнал, зависящий от интенсивности света, падающего на фотодиод. В случае необходимости выделения составляющей излучения в узком диапазоне длин волн между кюветой 2 и линзой 8 ставится светофильтр 9.

Конструкция описанного датчика непрерывного контроля качества воды в потоке помещается в корпусе 10, во входном и выходном отверстиях которого она фиксируется с помощью гаек 11 и шайб 12.

Датчики непрерывного контроля качества воды в потоке размещаются в блочно-модульной водоочистной установке в ключевых точках технологической схемы, в которых предполагается осуществлять такой контроль (поз. 12, 18, 22 на рис. 25).

Проведены испытания установки. Некоторые характеристики установки, полученные в ходе испытаний, даны в таблице 5.

Испытания макетного образца блочно-модульной установки показали существенное улучшение качества водоочистки от ННП при увеличении ее производительности, упрощении обслуживания и экономии расходуемых материалов.

Таблица 5. Характеристики макетного образца водоочистной блочно-модульной установки

Наименование параметров	Количественные показатели установки
Производительность по очищенной воде, м ³ /ч	1,0
Установленная мощность, кВт (включая электронагреватели воды)	2,7
Концентрация загрязнений в сточной воде, поступающей в установку, мг/л, не более: - по взвешенным веществам - по нефтепродуктам	2000 50
Концентрация загрязнений в очищенной воде, мг/л, не более: - по взвешенным веществам - по нефтепродуктам	3 0,05
Габаритные размеры, мм: - установка - система дозирования реагента	3860 × 820 × 2065 (высота) Ø466 × 1087 (высота)
Масса без воды, кг: - установка - система дозирования реагента	785 12
Объем, м ³ : - воды в установке, - раствора в системе дозирования коагулянта	2,36 0.1
Обслуживающий персонал, чел	1 (периодически)

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКАЯ РЕМЕДИАЦИЯ ПОЧВЫ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ РТУТЬЮ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯМИ

Электрокинетическая ремедиация является быстро развивающейся эколого-восстановительной технологией, предназначенной для извлечения тяжелых металлов, радионуклидов, органических соединений и прочих загрязнителей из водонасыщенных и ненасыщенных грунтов и почв, ила, отложений и грунтовых вод. В последние годы возрос интерес к использованию электрокинетических методов для очистки слабопроницаемых загрязненных грунтов и почв. Потребность в разработке малозатратных *in situ* технологий в области защиты и восстановления литосферы дает импульс к использованию проводящих свойств грунтов и почв для удаления из них химических веществ [51].

Электрокинетическая ремедиация основана на эффекте перемещения находящихся в грунтах загрязняющих веществ (ЗВ) под действием приложенного электрического поля. Известно несколько механизмов направленного движения заряженных и нейтральных частиц в грунтах и почвах: электроосмос [52-53], электромиграция [51, 54], электрофорез [55] и диффузия [56]. Процесс перемещения ЗВ, вне зависимости от его механизма, возникает в результате приложения электрического потенциала между парами электродов, имплантированных в грунт по обеим сторонам загрязненного участка. Процесс может быть интенсифицирован посредством удаления ЗВ, накапливающихся в

ходе их дрейфа вблизи электродов, с помощью электролитического осаждения, гидродинамической откачки или сифонирования электролита, содержащего ЗВ, скапливающегося вблизи электродов, адсорбции, комплексообразования с ионообменными смолами, введения в электродные отсеки нетоксичных «очищающих» растворов с химическими реагентами, нейтрализующими ЗВ и др.

Упомянутые выше механизмы электрокинетической ремедиации могут сосуществовать в рамках единого процесса транспорта частиц в пористой среде. На рис. 33 схематично показаны характерные особенности этих механизмов в выделенном участке почвы.

На поверхности раздела макрочастиц влажной гранулированной почвы и электролита, содержащего в себе, наряду со свойственными рассматриваемому типу почв компонентами, молекулы и ионы ЗВ, возникает двойной электрический слой (7). Как правило, диэлектрическая проницаемость электролита больше таковой для макрочастиц грунта, вследствие чего потенциалопределяющие ионы (8) поверхностного слоя имеют отрицательный заряд.

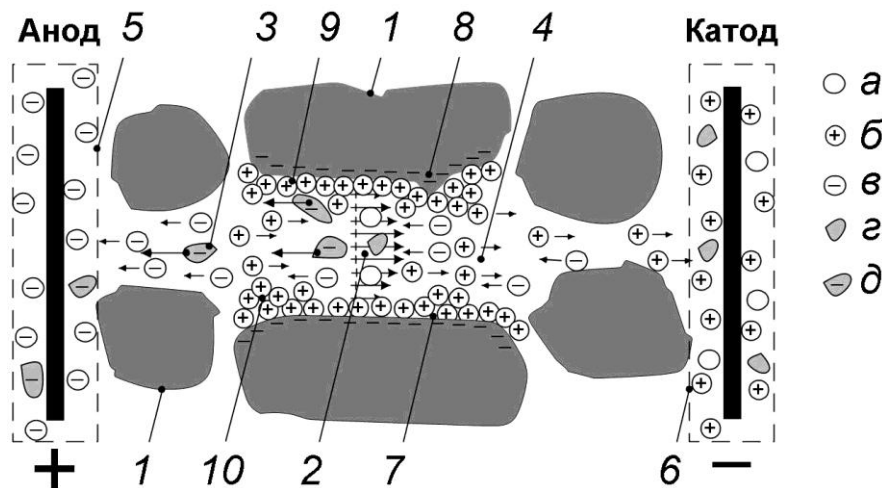


Рис. 33. Схема участка почвы в процессе электрокинетической ремедиации. 1 – макрочастицы почвы, 2 – электроосмотический водный поток (стрелками отмечен профиль скоростей потока), 3 – дрейф отрицательно заряженных микрочастиц почвы, 4 – электромиграционный поток ионов (катионов к катоду, анионов к аноду), 5 – анодный отсек, 6 – катодный отсек, 7 – двойной электрический слой, 8 – потенциалопределяющие ионы, 9 – противоионы, 10 – диффузионный слой; а – нейтральные молекулы, б – катионы, в – анионы, г – нейтральные микрочастицы почвы, д – отрицательно заряженные микрочастицы почвы.

В результате электростатического притяжения катионы, находящиеся в электролите, устремляются к отрицательно заряженной поверхности макрочастицы, образуя поверхностный слой противоионов (9), который может расширяться, образуя положительно заряженный диффузионный слой (10).

После приложения постоянного напряжения к участку водонасыщенного гранулированного грунта, находящиеся в нем ионы (б, в) и отрицательно заряженные взвешенные микрочастицы почвы (д), перемещаются в направлениях,

соответствующих расположению и знаку заряда электродов и частиц. Кроме того, катионы диффузионного слоя, притягиваясь к катоду, образуют массовый поток положительно заряженных частиц с большой локальной концентрацией, увлекающий за собой воду. Возникший водный поток (2), называемый электроосмотическим, захватывая присутствующие в нем электронейтральные микрочастицы (z) и молекулы (a), движется в сторону катода.

Такое движение заряженных и нейтральных частиц и воды во влажной почве в электрическом поле является предметом рассмотрения электрокинетики. При этом наряду с градиентом электрического потенциала в общем случае следует учитывать также градиенты гидравлического и химического потенциалов.

В настоящее время общепринято считать, что наиболее вероятными механизмами электрокинетического удаления ЗВ из почвы и грунтов являются упомянутые выше электроосмос, электромиграция, электрофорез и диффузия. Электроосмос характеризуется перемещением от анода к катоду ЗВ, находящихся в водном потоке, формируемом в структуре двойного электрического слоя. Электромиграция представляет собой транспорт ионов и ионных комплексов к электродам противоположного заряда в неподвижной водной среде. К электрофорезу относится дрейф заряженных частиц или коллоидов под действием электрического поля, причем ЗВ, примыкающие к этим частицам, захватываются ими и таким образом также транспортируются. Диффузия, как молекулярная, так и конвективная, вносит существенный вклад в процесс переноса молекул и ионов при наличии больших градиентов их концентраций в рассматриваемой среде.

Электрокинетическая ремедиация почвы, загрязненной соединениями ртути (II)

В одной из наших предыдущих работ [57] были детально описаны результаты исследования электрокинетической ремедиации почвы, загрязненной соединениями ртути. Исследования проводились на специально разработанной и изготовленной опытной электрокинетической дренажной установке для демеркуризации почвы. В ходе экспериментов на установке измерялась усредненная концентрация ртути в почве на всем межэлектродном пространстве. Для этого средняя степень очистки почвы определялась по трем пробам почвенной воды, отобраным:

- в начале зоны (после анолитовой перегородки);
- в середине рабочей зоны;
- в конце зоны (перед католитовой перегородкой).

С целью проведения описанных исследований эта установка была модифицирована для того, чтобы с ее помощью можно было отбирать пробы водных растворов в 10 равномерно распределенных в межэлектродном пространстве точках для последующего анализа содержания в них ртути. Схема модифицированной установки показана на рис. 34.

Установка представляет собой короб прямоугольной формы (длина 30 см), с обеих сторон которого размещаются электроды: анод (1), катод (2). Приэлектродные пространства отделены от рабочей зоны полупроницаемыми

инертными перегородками (3), которые ограничивают анолитовую (4) и католитовую (5) камеры. В камерах, кроме электродов, помещаются сменные картриджи с ионитами, селективными к находящимся в приэлектродном пространстве ионам, при этом картридж (6) в анолитовой камере заполняется сорбентом для анионных форм ртути, например, анионитом АВ-17 или АНКС, а картридж (7) в католитовой камере – сорбентом для катионных форм ртути, например, катионитом КУ-2. По мере заполнения сорбентов соединениями ртути картриджи заменяются, а сорбенты направляются на регенерацию.

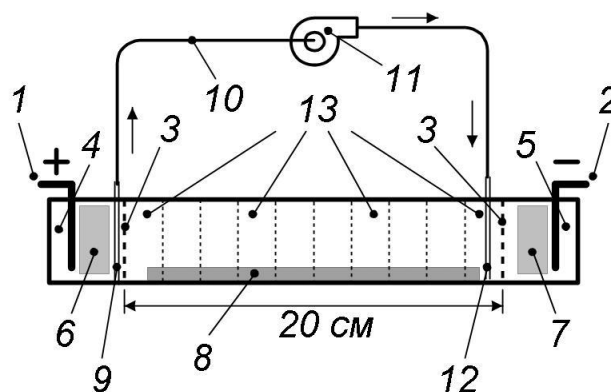


Рис. 34. Схема электрокинетической установки для изучения демеркуризации почвы. 1 – анод, 2 – катод, 3 – полупроницаемые перегородки, 4 – анолитовая камера, 5 – католитовая камера, 6, 7 – картриджи с анионитом, катионитом, 8 – накладка, 9 – трубка откачки дренажного раствора, 10 – байпасная линия, 11 – насос, 12 – трубка закачки дренажного раствора, 13 – рабочая зона, заполненная почвой, с секциями для отбора проб.

Установка позволяет работать с полностью увлажненными грунтами, причем уровень воды поддерживается на постоянной высоте, покрывая внутреннюю накладку (8). Длина центральной рабочей зоны для очищаемого грунта 20 см, толщина слоя грунта – 6 см.

Предполагается следующий режим работы установки. Короб установки заполняется 1%-ным дренажным раствором бромид натрия. Напряжение 40 В, плотность тока $0,5 \text{ А/м}^2$. Установка работает непрерывно – 24 ч/сут. На дне короба помещается накладка (8), вне габаритов которой имеется два углубления для сбора и закачки дренажных вод. В анолитовую камеру вводится трубка отсасывания (9), достающая до дна камеры, через трубку отбирается очищенный дренажный раствор, который далее подается малопроизводительным насосом ($\approx 1 - 2 \text{ мл/мин}$), либо на сброс (при очистке до $\text{ПДК}_{\text{сброса}}$), либо для использования в рецикле для промывки загрязненной зоны.

С помощью трубки (9) подкисленный (до $\text{pH} \approx 2-3$) дренажный раствор откачивается из анолитовой камеры (4) и посредством байпасной линии (10) подается насосом (11) через трубку (12) на вход перед католитовой камерой (5). Эта схема предотвращает образование плохорастворимых гидроксикомплексов ртути в большой зоне дренажной установки вблизи католитовой камеры, характеризующейся защелачиванием среды ($\text{pH} \approx 10.5 - 11.5$). Подача в эту зону

(слева от перегородки катодитовой камеры) кислых растворов из анолитовой камеры предотвращает осаждение гидроксикомплексов и обеспечивает эффективное извлечение ртути и ее активный транспорт в виде анионных комплексов к аноду. Этот способ препятствует размыванию и заглублению пятна ртутного загрязнения.

Метод может быть использован в случае применения дорогих или токсичных добавок в дренажный раствор, как это имеет место для йод-йодидной системы, а также для промывки грунта морской или минерализованной водой, содержащей хлор- и бром-ионы.

Механизмы процессов, протекающих в рабочей зоне, формы образующихся соединений ртути, схемы равновесия, кинетика сорбции анионных и катионных форм ртути ионитами, фотометрический метод определения ртути и другие детали были нами детально описаны ранее [57].

В этой статье представлены результаты измерения и дальнейшей математической обработки методом полиномиальной аппроксимации ПВПК ртути в почве в точках секций (13) рабочей зоны установки в процессе ремедиации. Исходный образец почвы (ее характеристики даны в [57]) был загрязнен хлоридом ртути (II) до уровня 300 мг ртути на 1 кг почвы (300 мг/кг).

Измерения концентраций C ртути проводилось в 10 точках рабочей зоны в средней части секций (13) в пространственном интервале $0 \div 20$ см с шагом 2 см и во временном интервале $0 \div 30$ сут каждые двое суток. С целью снижения погрешности измерения в каждой из секций проводились трижды, после чего рассчитывались средние значения.

На рис. 35 показаны экспериментальные зависимости от расстояния точки измерения концентрации C до анода D_a и времени t значений отношения концентраций C/C_0 , где C_0 – исходная концентрация ртути в рабочей зоне, равная 300 мг/кг.

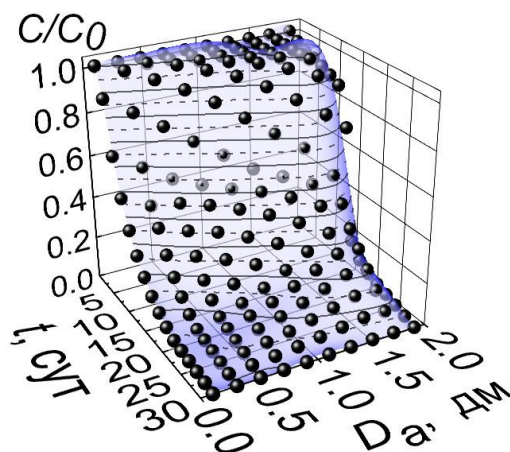


Рис. 35. Зависимости отношения концентраций ртути C/C_0 , измеренных в секциях рабочей зоны, от расстояния секции до анода D_a и времени измерения t .

Для оценки эффективности удаления ртути из почвы рассмотрим кинетику ее ремедиации. На рис. 36 приведены зависимости концентрации ртути C от

времени, как в точках рабочей зоны, где она максимальная, так и усредненной по всей зоне.

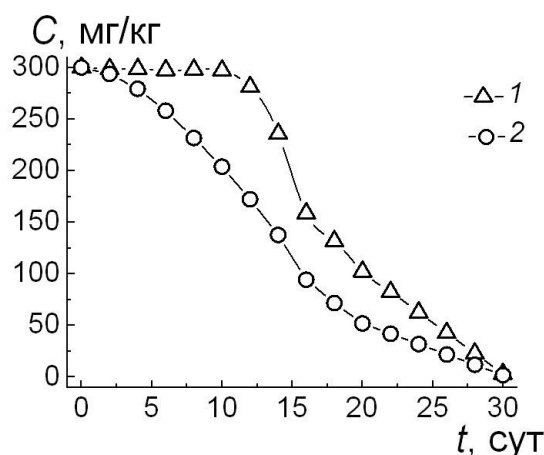


Рис. 36. Зависимости концентраций ртути в почве C от времени ремедиации t . Категория концентрации в рабочей зоне: 1 – максимальная, 2 – усредненная.

Из рисунка видно, что максимальная концентрация ртути, равная исходной (300 мг/кг), сохраняется в рабочей зоне в течение первых 10 суток, хотя усредненная концентрация за это время быстро падает (см. рис. 35). Объясняется это одновременным сохранением исходной концентрации на участках зоны, примыкающих к катоду (не ближе 2 см), и быстрым падением концентрации на участках, примыкающих к аноду. По мере дальнейшего протекания процесса ремедиации разница между максимальной и усредненной концентрациями уменьшается. На 30-й день ремедиации максимальная концентрация равна 3,07 мг/кг, а усредненная концентрация – 1,55 мг/кг. Отметим, что согласно ГН 2.1.7.2041-06, ПДК ртути в почве составляет 2,1 мг/кг, то есть усредненная концентрация на 30-й день становится меньше ПДК.

СУХАЯ ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ОТ ^{137}Cs и ^{90}Sr

Дезактивация поверхностей объектов, подвергшихся радиоактивному загрязнению, является одной из первостепенных задач, связанных с развитием ядерной энергетики, особенно в условиях возможных аварийных ситуаций.

К настоящему времени разработано множество технологий дезактивации поверхностей, которые различаются в зависимости от вида загрязненных объектов, морфологии и рельефа поверхности, уровня загрязнения, природы загрязнителей, условий проведения дезактивации и пр. Общий обзор технологий дезактивации содержится в монографии [58].

Способы дезактивации подразделяются на жидкостные и сухие. К первым из них относятся дезактивация струей воды [59, 60] дезактивирующими растворами [61, 62], электрокинетическим методом [63], с помощью пен и гелей [64], выщелачиванием с использованием ионообменных смол [65], ультразвуком [66]. Ко вторым принадлежат способы дезактивации отслаиванием с помощью микроволнового нагрева [67], термосорбционной деконтаминацией [68], струями сверхкритических жидкостей или сжатых газов (углекислый газ, фреоны) [69], струей воздуха с абразивом [70], электрическим полем [71], лазерной абляцией

[72], механическим снятием загрязненного слоя (скоблением, протиранием щетками, ветошью) [70, 73], с помощью наносимых и затем удаляемых полимерных пленок [71, 74-77].

В настоящем разделе представлены результаты исследований, посвященных разработке способа усовершенствования последнего из перечисленных методов сухой дезактивации поверхности, то есть метода наносимых/удаляемых полимерных пленок.

Дезактивация поверхности методом наносимых/удаляемых полимерных пленок

Строго говоря, метод наносимых/удаляемых полимерных пленок можно назвать «сухим» в определенной степени условно, так как в процессе нанесения используются растворы полимеров.

При нанесении раствора на дезактивируемую поверхность любым из известных способов (поливом, распылением, валиком и т.п.) радионуклиды концентрируются внутри материала покрытия и затем, после его сушки (отвердевания), легко могут быть утилизированы (захоронены) вместе с этим материалом.

В составы, используемые для образования таких пленок (полиэтилен, казеин, поливинилхлорид, поливинилбутираль и др.), вводятся различные дезактивирующие реагенты: кислоты, окислительно-восстановительные реагенты, комплексообразователи. Эти составы могут наноситься на дезактивируемую поверхность различными техническими средствами, в том числе в виде аэрозолей. Наиболее эффективными дезактивирующими добавками являются кислоты: серная, азотная, фосфорная, фтористоводородная (концентрации 2–15%), щавелевая, лимонная, сульфаминовая [78].

Эффективность тех или иных кислотных добавок, в случае дезактивации металлических поверхностей, связана с их способностью разрушать толстые оксидные пленки. В состав этих пленок входят радионуклиды, связи которых с окружающими атомами имеют различную природу: донорно-акцепторную, ван-дер-ваальсовую, ионную и др.

Вместе с тем, наличие кислой среды при дезактивации металлических поверхностей, как правило, является нежелательным фактором, поскольку приводит к резкому ускорению химических (коррозионных) процессов на поверхности, в результате которых происходят определенные структурные изменения и функциональные свойства поверхности могут ухудшаться.

В этой связи в растворы полимеров вместо кислот вводятся сильные комплексообразователи [79]. Такими добавками могут быть селективные комплексообразующие соединения, имеющие высокое химическое сродство к соответствующим радионуклидам. В предлагаемом нами методе сухой дезактивации в качестве таких добавок используются краун-эфир.

Для исследования влияния краун-эфирных добавок на дезактивирующую способность отслаивающихся пленочных покрытий нами изучалась дезактивация

поверхности стали путем ее многократной обработки дезактивирующим составом на основе поливинилбутирала.

Для экспериментального определения коэффициентов дезактивации поверхности дезактивирующими полимерными покрытиями использовался метод, рекомендованный в ГОСТ Р 50773-95. Согласно этому ГОСТ проводилась дезактивация поверхностей пластин стали марки 12Х18Н10Т квадратной формы со стороной 40 мм, толщиной 3 мм, с одинаковой шероховатостью (0,85 мм по ГОСТ 2789), предварительно загрязненных радиоактивными элементами с помощью там же описанных методик.

Для приготовления дезактивирующих составов использовался базовый раствор поливинилбутирала в апротонном растворителе (диоксане) без добавок и с добавками различных циклических олигоэфиров.

Дезактивирующий раствор наносился на поверхность пластин, загрязненных ^{137}Cs и ^{90}Sr , методом полива. После этого образцы выдерживались до полного испарения растворителя, и образующаяся пленка, содержащая радионуклиды, удалялась. Этот процесс нанесения дезактивирующего состава с последующим удалением образующейся пленки повторялся трижды. Затем проводилось измерение уровня остаточного радиоактивного загрязнения образцов согласно требованиям ГОСТ 25146.

В табл. 6 приведены результаты таких исследований. На рис. 37 и 38 показано изменение радиоактивности поверхности стали в ходе ее дезактивации отслаивающимися пленками, не содержащими и содержащими различные добавки.

Таблица 6. Влияние добавок краун-эфиров (0,25% вес.) на процесс дезактивации поверхности стали марки 12Х18Н10Т от ^{137}Cs и ^{90}Sr 10% (вес.) раствором поливинилбутирала в диоксане

Ион	Добавки	$A_{\text{исх}}$	$A_{\text{ост}}^1$	$A_{\text{ост}}^2$	$A_{\text{ост}}^3$	K_d^1	K_d^2	K_d^3
^{137}Cs	Без добавок	1×10^5	34307,7	17153,8	11150,0	2,9	5,8	9,0
	12-краун-4	1×10^5	655,9	289,6	208,4	152,5	345,3	479,8
	18-краун-6	1×10^5	455,1	234,7	171,5	219,7	426,0	583,0
	дициклогексил-18-краун-6	1×10^5	353,5	201,2	116,1*	282,9	497,0	861,3
	15-краун-5	1×10^5	250,1	155,4	107,3*	399,8	643,5	932,0
^{90}Sr	Без добавок	1×10^5	44459	27703,6	19771,2	2,2	3,6	5,1
	15-краун-5	1×10^5	786,7	408,2	295,9	127,1	245,0	338,0
	дициклогексил-18-краун-6	1×10^5	686,9	344,1	240,9	145,6	290,6	415,1
	18-краун-6	1×10^5	498,9	256,7	170,7	200,4	389,6	585,8
	12-краун-4	1×10^5	387,5	209,9	132,8*	258,1	476,4	753,0
Примечания: 1. K_d^1, K_d^2, K_d^3 – коэффициенты дезактивации после одно-, двух-, трехкратной обработки поверхности дезактивирующим составом. $K_d^i = A_{\text{исх}}/A_{\text{ост}}^i$, где $A_{\text{исх}}$ и $A_{\text{ост}}^i$ – соответственно исходная и остаточная после i -той дезактивации загрязненность поверхности, выраженная в единицах активности, отнесенной к единицам времени и площади: число α -распадов $\times \text{см}^{-2} \times \text{мин}^{-1}$; 2. *) близко к естественному фоновому загрязнению поверхности.								

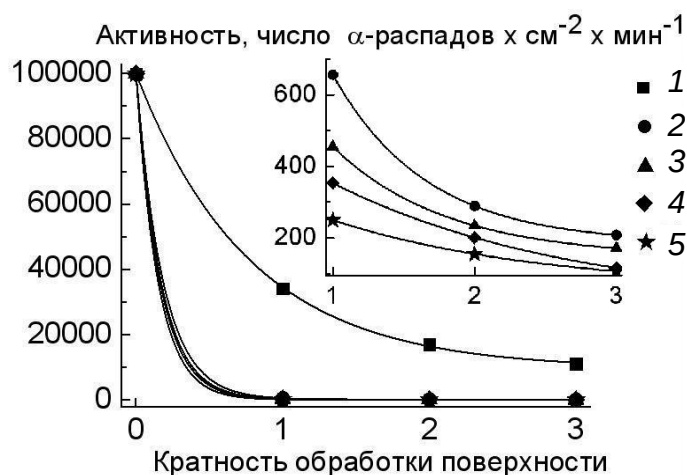


Рис. 37. Изменение радиоактивности поверхности стали, загрязненной ионами ^{137}Cs , в ходе ее дезактивации отслаивающимися дезактивирующими пленками, полученными из раствора поливинилбутирала в диоксане, содержащего добавки различных краун-эфиров. 1 – без добавок, 2-5 – с добавками: 2 – 12-краун-4, 3 – 18-краун-6, 4 – дициклогексил-18-краун-6, 5 – 15-краун-5.

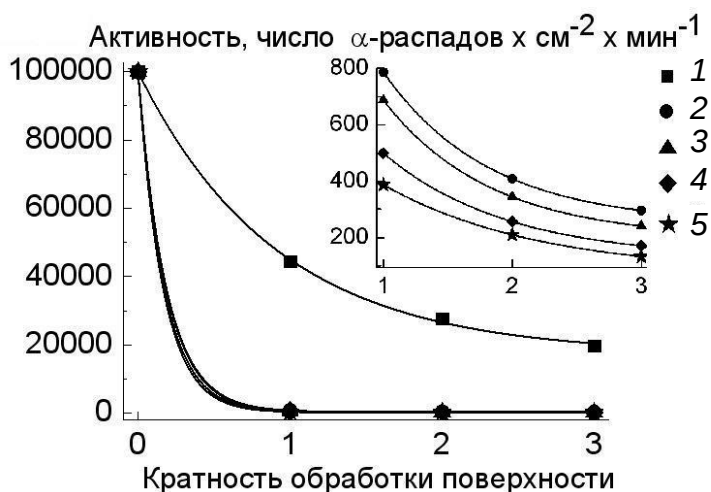


Рис. 38. Изменение радиоактивности поверхности стали, загрязненной ионами ^{90}Sr , в ходе ее дезактивации отслаивающимися дезактивирующими пленками, полученными из раствора поливинилбутирала в диоксане, содержащего добавки различных краун-эфиров. 1 – без добавок, 2-5 – с добавками: 2 – 15-краун-5, 3 – дициклогексил-18-краун-6, 4 – 18-краун-6, 5 – 12-краун-4.

Из таблицы и рисунков видно, что качество дезактивации поверхности стали с помощью отслаивающихся полимерных пленок при добавлении в их состав краун-эфиров возрастает на два порядка, причем дезактивация от ионов цезия-137 происходит наиболее эффективно при добавлении в дезактивирующий состав олигоэфиров дициклогексил-18-краун-6 или 15-краун-5 и, после трехкратной обработки поверхности с помощью составов, содержащих эти олигоэфиры, ее загрязнение достигает значений, близких к фоновым.

Аналогично дезактивация от ионов стронция-90 наиболее эффективна при добавлении в дезактивирующий состав 12-краун-4, и после трехкратной обработки поверхности с помощью этого состава радиоактивность поверхности снижается до значений, близких к фоновым.

Список литературы:

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: УРСС, 2002.
2. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Марченко Д.Ю., Халфин Т.М., Островская В.М., Блошенко А.В., Усин В.В. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 10. С. 52.
3. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А., Блошенко А.В., Шалынина Н.А., Корнеева Т.Н. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. 57. № 1. С. 6.
4. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А., Панин Е.О., Скрыльников А.М. // Прикладная аналитическая химия. 2013. Т. 4. № 2. С. 33.
5. Методы и средства обеспечения химической безопасности / под ред. Роцина А.В. М.: Буки Веди, 2016. 356 с.
6. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986. (Hiraoka M., Crown Compounds: Their Characteristics and Applications, Kodansha, Tokyo/Elsevier, Amsterdam, 1982).
7. Anslyn E.V., Wang B. Chemosensors: principles, strategies and applications. Wiley series in drug discovery and development series. N. Y.: John Wiley & Sons, 2011. 544 p.
8. Delaney T. L., Zimin D., Rahm M. et al. // Anal. Chem. 2007. V. 79. P. 3220.
9. Lok C.M.; Son R. // Int. Food Research Journal. 2009. V. 16: P. 127.
10. Lorenzo R. A., Carro A.M., Alvarez-Lorenzo C., Concheiro A. // Int. J. Mol. Sci. 2011. V. 12: P. 4327.
11. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Эпинатьев И.Д., Блошенко А.В., Иванова Н.А., Ковалев А.В. // Прикладная аналитическая химия. 2010. Т. 1. № 2. С. 48.
12. Булатов А.И., Волощенко Е.Ю., Кусов Г.В., Савенок О.В. Экология при строительстве нефтяных и газовых скважин. Краснодар: Изд. Просвещение-Юг, 2010. 603 с.
13. Жуков Д.В., Мурыгина В.П., Калюжный С.В. // Успехи современной биологии. 2006. Т. 126. № 3. С. 285.
14. Патент 2174496 РФ, 2001.
15. Усин В.В., Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Карташева Н.С., Воловодов А.И. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. 57. № 1. С. 69.
16. Patent 5492881 US, 1996.
17. Patent 3819514 US, 1974.
18. Patent 3843306 US, 1974.
19. Patent 7517831 US, 2009.
20. Patent 7517731 US, 2009.
21. Patent 7041221 US, 2006.
22. Patent 4859717 US, 1989.
23. Patent 4896723 US, 1990.
24. Patent 5654261 US, 1997.
25. Patent 3679058 US, 1972.
26. Tanobe V.O.A., Sydenstricker T.H.D., Amico S.C., Vargas J.V.C., Zawadzki S.F. // J. Appl. Polymer Sci. 2008. V. 111. № 4. P. 1842.
27. Patent 5200083 US, 1993.
28. Patent 4969522 US, 1990.
29. Braun T., Navratil J.D., Farad A.B. Polyurethane foam sorbents in separation science. CRC Press. Boca Raton. 1985. 220 p.

30. *Delaune R.D., Lindau C.W., Jugsujinda A.* // Spill Science and Technology Bulletin. 1999. V. 5. P. 357.
31. *Fingas M.F., Stoodley R., Laroche N.* // Oil and Chemical Pollution. 1991. V. 7. P. 337.
32. *Pelletier E., Siron R.* // Environmental Toxicology and Chemistry. 1999. V. 18. P. 813.
33. *Walker A.H., Kucklick J.H., Michel J.* // Pure and Applied Chemistry. 1999. V. 71. P. 67.
34. Patent 3505374 US, 1970.
35. Patent 3615285 US, 1970.
36. Patent 4104173 US, 1978.
37. Патент 2098462 РФ, 1997.
38. Patent 3775069 US, 1973.
39. Patent 3855137 US, 1974.
40. Patent 6147034 US, 2000.
41. Patent 8201630B2 US, 2012.
42. Патент 2075503 РФ, 1997.
43. *Дмитриева З.Т., Хатьков Н.Д.* // Инж.-физ. журнал. 2007. Т. 80. № 4. С. 13.
44. *Дмитриева З.Т.* // Ж. прикладной химии. 2007. Т. 80. № 1. С. 111.
45. *Дмитриева З.Т., Бондалетов В.Г.* // Изв. Томского политехнич. унив-та. 2009. Т. 315. № 3. С. 69.
46. *Дмитриева З.Т.* // Изв. Томского политехнич. унив-та. 2011. Т. 319. № 3. С. 139.
47. *Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Усин В.В., Раевская Е.Г., Блошенко А.В., Сахарова Н.А.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 10. С. 74.
48. Патент №2472717 РФ, 2013.
49. Patent 5420432 US, 1995.
50. Patent 4992380 US, 1991.
51. *Thornton R.F., Shapiro A.P.* // Emerging Technologies in Hazardous Waste Management V. 1995. Chapter 4. P. 33.
52. *Schultz D.S.* // J. Hazardous Materials. 1997. V. 55. P. 81.
53. *Shapiro A.P., Probsteln R.F.* // Environ. Sci. Technol. 1993. V. 27. P. 283.
54. *Ibanez J.G., Singh M.M., Pike R.M., Szafran Z.* // J. Chemical Education. 1998. V. 75. No 5. P. 634.
55. *Tsai P., Huang C.-H., Lee E.* // Langmuir. 2011. V. 27. P. 13481.
56. *Alshawabkeh A.N., Acar Y.B.* // J. Environ. Sci. Health. Pt. A. 1992. V. 27. No. 7. P. 1835.
57. *Лейкин Ю.А., Кумпаненко И.В., Роцин А.В. и др.* // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. 57. № 1. С. 52.
58. *Зимон А.Д., Пикалов В.К.* Дезактивация. М.: ИздАТ. 1994. 336 с.
59. *Roed J., Andersson K.G.* // J. Environmental Radioactivity. 1996. V. 33. P. 107.
60. *Gjorup H.L., Hedeman P., Lauridsen B., Roed J., Warming L.* Deposition, retention, and decontamination of radioactive material on urban surfaces. Proceedings of Workshop on Methods for assessing the off-site radiological consequences of nuclear accidents. Luxembourg. EUR 10397. 1986. P. 463.
61. *De Witt H., Goldammer W., Brenk H.D., Hille R., Jacobs H.* Decontamination strategies in urban areas after nuclear accident. Proceedings of the Seminar on Methods and codes for assessing the off-site consequences of nuclear accident. Athens. Greece. EUR 13013-2, 1990. P. 615.
62. *Sandalls F.J., Stewart S.P., Wilkins B.T.* Natural and forced decontamination of urban surfaces contaminated with radiocaesium. Proceedings of Workshop on Methods for assessing the offsite radiological consequences of nuclear accidents, Luxembourg EUR 10397. 1986. P. 511.
63. *Popov K.I., Glaskova I.V., Myagkov S.V., Petrov A.A.* // Colloid Journal. 2006. V. 68. No. 6. P. 743.
64. *Faure S., Guignot S., Bousquet C.et al.* Colloids for radioactive decontamination gels and foams. IFPEN, Paris. 2012.

65. *Acers D.W.* Release of radionuclides and chelating agents from full-system decontamination ion-exchange resins. US Nuclear Regulatory Commission. NRC Job Code A6359 Washington, DC. 2002.
66. *Vasilyev A.P., Lebedev N.M., Savkin A.E., Karlina O.K.* Experimental tests of ultrasonic decontamination of metal radioactive waste. Proceedings of the Waste Management Conference, WM'2009, March 1-5, 2009. Phoenix, AZ. No. 9012.
67. *Bazant Z.P., Zi G.* // J. Eng. Mechanics. 2003. V. 129. № 3. P. 777.
68. *Mamaev L., Khrabrov L.* High-temperature decontamination of metal scrap. Proceedings of the Waste Management Conference, WM'99, February 28-March 4, 1999.
69. *Kamachev V., Pokhitonov Yu., Shafikov D.* Usage of supercritical fluids and compressed gases with the purpose of decontamination and long lived radionuclides recovery. Proceedings of the Waste Management Conference, WM'2011, February 27-March 3, 2011, Phoenix, AZ. No. 11293.
70. Patent 3778938 US, 1973.
71. Патент 2210123 РФ, 2003.
72. Patent 8330073 US, 2012.
73. *Angelo V.S., Wheeler T.B.* Decontamination of radionuclide contaminated surfaces using abrasive removal techniques (scabbling). Proceedings of the Waste Management Conference, WM'99, February 28-March 4, 1999.
74. Патент 2127290 РФ, 1999.
75. Патент 2236054 РФ, 2004.
76. Патент 2397561 РФ, 2010.
77. *Гриневич Т.В., Двоеглазов К.Н., Соловьянов А.А., Роцин А.В., Кумпаненко И.В., Марченко В.А., Симановская И.Я.* // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49. № 2. С. 76.
78. *Murray A.P.* // Nucl. Techn. 1986. V. 74. № 3. P. 324.
79. *Hamby D.M.* // The Science of the Total Environment. 1996. V. 191. P. 203.

AN OVERVIEW OF RECENT DEVELOPMENTS IN METHODS OF DETECTION, IDENTIFICATION, AND DESTRUCTION OF HAZARDOUS CHEMICALS

I. V. Kumpanenko^{1*}, A. V. Roshchin¹, A. A. Berlin¹, and B. F. Myasoedov²

¹Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,

*e-mail: ivkumpan@chph.ras.ru

²Department of Chemistry and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received April 20, 2017

Abstract –This review article contains a description of progress of research made in recent years by the Division of Chemical Safety Problems of Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, devoted to the development of new and improvement of existing methods and tools for analysis of chemical pollution of the environment, hazard degree evaluation and development of technologies for cleaning and eliminating the consequences of such pollution.

Keywords: colorimetry, molecular-imprinted polymers, selective concentrating of pollutants, prevention and remediation of oil and petroleum products spills, automated control of water purification, electrokinetic remediation of soils, dry cleaning of the surfaces from radionuclides.