

№ 1

ИЮНЬ

2018

Российская академия наук



Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

<http://chemsafety.ru>

ISSN

2541-9811



ИХФ РАН

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

Том 2 № 1 июнь 2018

Рецензируемый журнал основан в декабре 2016 года

Выходит 2 раза в год

ISSN 2541-9811

Учредитель журнала Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Редакционный Совет	
Председатель Совета	
Б.Ф. Мясоедов	академик РАН, Президиум РАН, Москва
Члены редакционного Совета	
К.С. Даниелян	профессор, доктор географических наук, кандидат биологических наук, Республика Армения
В.А. Колесников	профессор, доктор технических наук, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва
В.Б. Кондратьев	доктор технических наук, ГосНИИОХТ, Москва
В.Ю. Корчак	профессор, доктор экономических наук, Секция прикладных проблем при Президиуме РАН
В.В. Мустафина	директор Центра «Содействие устойчивому развитию Республики Казахстан», Алматы
В.С. Петросян	профессор, доктор химических наук, эксперт ООН по химической безопасности, МГУ, Москва
О.В. Печенюк	доктор делового администрирования (DBA), НПО «Независимая экологическая экспертиза», Кыргызстан
В.А. Потапкин	кандидат технических наук, директор Департамента Минпромторга России, Москва
О.А. Сперанская	кандидат физико-математических наук, «Эко-Согласие», Москва
П.А. Стороженко	член-корреспондент РАН, доктор химических наук, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Москва
К.К. Стяжкин	доктор биологических наук, ОАО «Корпорация «Росхимзащита», Тамбов

Е.И. Тихомирова	доктор биологических наук, Саратовский государственный технический университет
В.В. Усин	профессор, доктор технических наук, ИХФ РАН, Москва
А.Г. Чистяков	Российский Союз химиков, Москва
Редакционная коллегия	
Главный редактор	
А.В. Роцин	профессор, доктор технических наук, ИХФ РАН, Москва
Заместитель главного редактора	
И.В. Кумпаненко	доктор физико-математических наук, ИХФ РАН, Москва
Члены редакционной коллегии	
А.А. Берлин	академик РАН, ИХФ РАН, Москва
А.В. Анисимов	профессор, доктор химических наук, МГУ, Москва
В.А. Иванченко	кандидат физико-математических наук, Московское отделение РХО им. Д.И. Менделеева, Москва
К.М. Колмаков	профессор, доктор технических наук, ПГУ, Пенза
И.И. Морозов	профессор, доктор физико-математических наук, ИХФ РАН, Москва
Т.В. Савицкая	профессор, доктор технических наук, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва
Е.А. Саратовских	доктор биологических наук, ИПХФ РАН, Черноголовка
Ю.И. Скурлатов	профессор, доктор химических наук, ИХФ РАН, Москва
Ю.А. Трегер	доктор химических наук, НИИЦ «Синтез», Москва
Т.Н. Швецова-Шиловская	профессор, доктор технических наук, ГосНИИОХТ, Москва
Е.В. Штамм	доктор химических наук, ИБХФ РАН, Москва
Редакция	
Н.Ю. Ковалева	заведующая редакцией, кандидат химических наук, ИХФ РАН, Москва
Е.Г. Раевская	ответственный редактор, кандидат химических наук, ИХФ РАН, Москва
И.П. Тихонов	координатор, кандидат технических наук, ИХФ РАН, Москва
В.Г. Крашенинников	администратор сайта издания, кандидат химических наук, ИХФ РАН, Москва
И.Д. Эпинатьев	редактор, кандидат технических наук, ИХФ РАН, Москва
М.В. Дюбанов	секретарь редакции, ИХФ РАН, Москва

Адрес редакции:
119991 Москва, ул. Косыгина д. 4, стр. 5, тел. +7 495 939-71-18;
E-mail: chemsafety@list.ru, сайт: <http://chemsafety.ru>

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Том 2, номер 1, 2018

Государственная политика и административные меры обеспечения химической безопасности

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ОБРАЩЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ИХ СМЕСЕЙ

*С.А. Цыб, Д.О. Скобелев, А.Ю. Орлов, П.В. Филаткин, А.Г. Чистяков,
Н.М. Муратова*

5

Моделирование химически опасных процессов

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

С.О. Травин

22

РАЗРАБОТКА ПАКЕТА ПРОГРАММ VBA-EXCEL ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

С.О. Травин, О.Б. Громов

50

КИНЕТИКА ДИССИПАЦИИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ

И.В. Кумпаненко, Н.А. Иванова, В.В. Усин, И.Д. Этинатьев, А.В. Роцин

73

Наноразмерные объекты и наноматериалы

БИОЦИДНЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ, ИМПРЕГНИРОВАННЫХ НАНОСЕРЕБРОМ

*С.С. Хохлов, Л.Г. Дьячкова, А.В. Куткин, Н.А. Чермашенцева, В.С. Григорьев,
С.А. Соловьев, А.В. Роцин*

81

БЕЗОПАСНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЭНЕРГОЕМКИХ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОДИСПЕРСНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

*Г.Я. Павловец, С.В. Чуйко, В.Ю. Мелешко, В.Л. Златкина, Т.Л. Куликова,
Л.А. Михайловская*

95

Технологии ликвидации источников химической опасности

ГЕОКОНТЕЙНЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОЗЕРНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ

В.П. Мурыгина, С.Н. Гайдамака, М.А. Гладченко, А.А. Зубайдуллин, Е.Г. Раевская

103

ФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ИЗ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАГЕНТЫ

Е.А. Стрельцова, А.А. Мазурик, Е.А. Хромьшева

116

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДИСТАНЦИОННОГО УПРАВЛЕНИЯ ОБНАРУЖЕНИЕМ И ОЧИСТКОЙ АВАРИЙНЫХ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ И ЗОН

В.В. Усин, А.К. Юшкевич, А.М. Скрыльников, Е.Г. Раевская, А.В. Роцин

127

ЗАМЕНА ФОРМАЛЬДЕГИДСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫМИ ПОЛИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов

154

Утилизация и биодegradация отходов

УТИЛИЗАЦИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ
О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов 162

УТИЛИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СЖИГАНИИ
ЗАРЯДОВ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ
Г.Я. Павловец, С.В. Чуйко, В.Ю. Мелешко, В.С. Кочелаевская, А.А. Сизова 170

ТРАНСФОРМАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД В
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ УДОБРЕНИЯ
Г.Е. Мерзлая, Р.А. Афанасьев 180

ВЛИЯНИЕ СЕЛЕКЦИИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ К БЕЛОМУ
ФОСФОРУ
*А.З. Миндубаев, А.Д. Волошина, Н.В. Кулик., Ш.З. Валидов, К. А. Сапармырадов,
С.Т. Минзанова, Л.Г. Миронова, Д.Г. Яхваров* 191

Идентификация опасных химических веществ

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИХЛОРОКСУСНОЙ
КИСЛОТЫ
Е.С. Васильев, А.Г. Сыромятников, Д.К. Шартава, Г.В. Карпов, И.И. Морозов 206

ПРИМЕНЕНИЕ ДИХРОМАТА КАЛИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭТАЛОННОГО ВЕЩЕСТВА
ПРИ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА
МЕТОДАМИ БИОТЕСТИРОВАНИЯ
О.А. Борис, С.Ю. Петрова, Т.Н. Гомолко, С.Н. Шевцова 213

ОБНАРУЖЕНИЕ МАЛАТИОНА И ЕГО ДЕТОКСИКАЦИЯ С ПОМОЩЬЮ
ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
В.А. Давтян, Г.О. Торосян 220

Методы экспертного анализа результатов работ в области обеспечения химической безопасности

МНОГОКРИТЕРИАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФАКТОРОВ ПРАКТИЧЕСКОГО
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ПРОГРАММЫ
С.В. Проничкин, И.П. Тихонов, Е.Г. Раевская, Н.А. Сахарова 227

Общая информация по обеспечению химической безопасности

РТУТНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ В КАЗАХСТАНЕ: ТЕКУЩАЯ СИТУАЦИЯ И
ПРЕДПРИНИМАЕМЫЕ МЕРЫ ПО МИНИМИЗАЦИИ
Ю.Н. Душкина, А.А. Уразгалиева, В.В. Мустафина 237

СОПРОВОДИТЕЛЬНАЯ ДОКУМЕНТАЦИЯ ПРИ ПЕРЕВОЗКЕ ОПАСНЫХ
ГРУЗОВ
Д.О. Скобелев, Е.Н. Винорадова, О.А. Решетарь, Т.С. Плешивцева 244

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ
И.Д. Эпинатьев, В.И. Матвеев, Е.О. Панин, Н.Ю. Ковалева 252

Издатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Оригинал-макет подготовлен редакцией журнала «Химическая безопасность»

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ОБРАЩЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ИХ СМЕСЕЙ

*С. А. Цыб¹, Д. О. Скобелев², А. Ю. Орлов¹, П. В. Филаткин¹,
А. Г. Чистяков³, Н. М. Муратова^{3*}*

¹Министерство промышленности и торговли Российской Федерации, Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики», Москва, Россия

³Ассоциация «Некоммерческое партнерство «Координационно-информационный центр государств-участников СНГ по сближению регуляторных практик», Москва, Россия

*e-mail: n.muratova@ciscenter.org

Поступила в редакцию 30.03.2018 г.

В статье рассмотрены вопросы совершенствования государственного регулирования обращения химических веществ и смесей и подготовки к вступлению в действие технического регламента Евразийского экономического союза «О безопасности химической продукции». Обсуждаются пути технологической модернизации отечественной промышленности за счет стимулирования использования субъектами промышленной деятельности современных технологий, в том числе научно обоснованных конкурентоспособных наилучших доступных технологий, обеспечивающих приемлемые уровни рисков негативного воздействия на здоровье человека и окружающую среду химических веществ на различных стадиях жизненного цикла выпускаемой продукции. Подчеркивается необходимость гармонизации национальных регуляторных практик с межгосударственными и международными системами обеспечения химической безопасности.

Ключевые слова: обращение химических веществ и смесей, техническое регулирование, государственная информационная система промышленности, технологическая модернизация промышленности, регуляторные практики.

ВВЕДЕНИЕ

Российской Федерацией предпринимаются последовательные шаги по реализации принципов системного подхода в сфере регулирования обращения химических веществ и их смесей и обеспечения химической безопасности. При непосредственном участии Минпромторга России в данной сфере деятельности разработан и разрабатывается ряд документов, соответствующих наилучшим мировым практикам и гармонизированных с международными стандартами (рис. 1).



Рис. 1. Россия: от фрагментарности к системному регулированию обращения химических веществ и их смесей и обеспечению химической безопасности.

Установленные этими документами целеполагающие векторы дальнейшего развития государственного регулирования обращения химических веществ и их смесей определены, исходя из национальных приоритетов, охватывающих широкий круг проблемных вопросов стратегического планирования, и закреплены в следующих документах:

- Стратегия 2020: повышение конкурентоспособности производства и экспорта несырьевой продукции;
- Стратегия развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года;
- Концепция долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 года.

Вышеуказанными документами определено, что одной из основных задач государственной политики в области обеспечения химической безопасности Российской Федерации является внедрение и применение Согласованной на глобальном уровне системы классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС) [1].

Рекомендации ООН-СГС представляют собой эффективный инструмент регулирования обращения химической продукции, внедрение которого способствует повышению уровня защиты здоровья населения и качества окружающей среды от негативного воздействия опасных факторов химической продукции, гармонизации национального законодательства с международно-признанными нормами и принципами, а также снижению торговых барьеров при экспорте отечественной химической продукции.

Достижение установленных целей планируется обеспечивать по трем системно взаимоувязанным приоритетным направлениям.

1. ТЕХНИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ В СФЕРЕ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Постановлением Правительства Российской Федерации от 7 октября 2016 года № 1019 утвержден национальный технический регламент «О безопасности химической продукции» [2]. Практически одновременно, решением Совета Евразийской экономической комиссии от 3 марта 2017 г. утвержден аналогичный по содержанию технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности химической продукции» (ТР ЕАЭС) 041/2017 [3]. Указанные регламенты разработаны с учетом СГС в части установления критериев классификации опасности и элементов системы информирования, и определяют порядок обеспечения доступа химической продукции на рынки Евразийского экономического союза.

Согласно Плану мероприятий по реализации Стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года (утвержденному распоряжением Правительства Российской Федерации от 18 мая 2016 г. № 954-р), Минпромторг России определен головным федеральным органом исполнительной власти (ФОИВ), ответственным за реализацию положений технических регламентов Евразийского экономического союза, устанавливающих требования безопасности к химической продукции. В число ответственных исполнителей указанного мероприятия также входят Минэнерго России, Росстандарт, Минэкономразвития и Федеральная антимонопольная служба России.

Кроме того, в соответствии с решениями Правительства Российской Федерации, выработку государственной политики и нормативно-правовое регулирование в данной сфере осуществляет Минпромторг России в рамках реализации федеральных законов от 31.12.2014 № 488-ФЗ, от 27.12.2002 № 184-ФЗ и в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 05.06.2008 № 438, включая:

- развитие промышленного и оборонно-промышленного комплекса;
- оказание государственных услуг по управлению госимуществом в 28 отраслях промышленности;
- поддержку экспорта промышленной продукции;
- государственное регулирование внешнеторговой деятельности.

Согласно Итоговому документу Химического Диалога АТЭС [4], в глобальных цепочках поставок химические вещества являются основными компонентами в более чем 96% промышленных товаров, что указывает на необходимость в перспективе проведения оценки степени опасности практически всей промышленной продукции.

Информация о фактическом выпуске и характеристиках промышленной продукции Российской Федерации содержится в созданной по заказу Минпромторга России государственной информационной системе промышленности (ГИСП), объединяющей ресурсы и аналитические

возможности около 10 000 предприятий, взаимодействующей с иными информационными системами в рамках межведомственного электронного взаимодействия.

ГИСП, предназначенная для эффективного информационного взаимодействия субъектов деятельности в сфере промышленности с регулятором во исполнение законодательных требований, располагает следующими возможностями:

- автоматизированные процессы сбора и обработки информации,
- единое хранилище - оперативный доступ к объединенной информации посредством использования облачных технологий,
- координация деятельности ФОИВ путем системы межведомственного электронного взаимодействия,
- визуализация данных,
- интерактивные инструменты многомерного анализа,
- формирование отчетности,
- интеграция с внешними источниками,
- мобильные приложения.

ГИСП имеет гибкие настройки и потенциал для развития, в том числе возможность включения новых сегментов. Таким новым сегментом (рис. 2) может стать национальная часть Реестра химических веществ и смесей Евразийского экономического союза (ЕАЭС), создаваемая для обеспечения доступа на рынок химической продукции, соответствующей требованиям безопасности ТР ЕАЭС 041/2017.



Рис. 2. Структура Государственной информационной системы промышленности (СМЭВ – система межведомственного электронного взаимодействия, НТД- наилучшие доступные технологии).

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ

Наличие реестра необходимо для проведения предусмотренной техническим регламентом процедуры оценки соответствия в форме государственной регистрации.

Государственная регистрация может быть осуществлена в соответствии с Федеральным законом от 27 июля 2010 г. № 210-ФЗ «Об организации предоставления государственных и муниципальных услуг» в режиме «одного окна», в том числе в электронной форме (схема оказания государственной услуги представлена на рис. 3).



Рис. 3. Общая схема государственной регистрации химической продукции в Российской Федерации.

Реализация поставленных техническим регламентом задач потребует оперативной разработки заинтересованными федеральными органами исполнительной власти целого ряда проектов нормативных правовых актов и иных документов, необходимых для подготовки к вступлению в действие технического регламента, в соответствии с Планом мероприятий по его реализации в Российской Федерации (представленном на утверждение Правительства Российской Федерации).

Кроме того, необходимо разработать перечень документов по стандартизации, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения технического регламента, осуществления оценки соответствия химической продукции требованиям технического регламента, а также перечень документов по стандартизации, в результате применения которых на добровольной основе обеспечивается соблюдение требований технического регламента.

Риски затягивания сроков разработки нормативных правовых актов и иных документов в связи с большим количеством вовлеченных федеральных органов исполнительной власти (более 15) и длительными процедурами согласования, необходимостью выполнения значительного объема обеспечивающих мероприятий предполагается нивелировать за счет создания эффективного исполнительного механизма поддержки деятельности в сфере промышленности в рамках ведомственного проектного управления, предусмотрев создание специализированного научно-методического центра по вопросам регулирования обращения химических веществ и смесей.

Предпринимаемые шаги позволят заблаговременно подготовить российскую промышленность к работе в условиях действия технического регламента и упростят задачу взаимного признания результатов оценки свойств химических веществ и смесей в рамках взаимодействия с государствами-членами ЕАЭС, Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР), Азиатско-Тихоокеанского экономического сотрудничества (АТЭС) и другими международными союзами, объединениями и форумами, будут способствовать дальнейшему развитию и укреплению международного сотрудничества с данной сфере деятельности.

Вместе с тем, анализ предлагаемых мер свидетельствует о необходимости в ближайшее время сосредоточить основные усилия на проведении прогнозных оценок и инвентаризации химических веществ и смесей, находящихся в обращении на предприятиях отечественной промышленности, паспортизации продукции, проведении в 2019-2021 гг. в инициативном порядке регистрации существующих на рынке химических веществ и смесей, а также необходимых исследований и испытаний перспективных новых химических веществ для их нотификации в самые сжатые сроки после вступления в силу технического регламента.

2. СТИМУЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕРНИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Все химические вещества потенциально опасны для человека и окружающей среды, однако именно их использование лежит в основе технологической модернизации промышленности.

В своем выступлении на заседании 70-й сессии Генеральной Ассамблеи ООН в сентябре 2015 г. Президент Российской Федерации В.В. Путин подчеркнул, что «устанавливая квоты на вредные выбросы, используя другие по своему характеру тактические меры, мы, может быть, на какой-то срок и снимем остроту проблемы, но, безусловно, кардинально ее не решим. Нам нужны качественно иные подходы. Речь должна идти о внедрении принципиально новых природоподобных технологий, которые не наносят урон окружающему миру, а существуют с ним в гармонии и позволят восстановить нарушенный человеком баланс между биосферой и техносферой».

В интервью газете «Известия» от 9 февраля 2017 г. Министр промышленности и торговли Российской Федерации Д.В. Мантуров констатировал, что «наступивший год, объявленный Президентом Российской

Федерации Годом экологии, напрямую касается промышленности. Это дополнительный толчок для экологической модернизации российской индустрии - в ближайшие несколько лет предприятия сделают конкретные шаги, нацеленные на снижение вредного воздействия на окружающую среду. Но мы прекрасно понимаем, что и государство также должно идти навстречу бизнесу, чтобы новые экологические требования не «закошмарили» индустрию и не привели к закрытию предприятий. Хочется подчеркнуть, что наша задача - не заставлять и принуждать, а стимулировать предприятия переходить на новые технологии. Ведь, таким образом, мы будем развивать спрос на технологические решения, которые могут удовлетворять отечественные производители».

В свою очередь, в итоговом докладе Секретариата ЮНЕП отмечалось, что «для защиты здоровья человека и окружающей среды, получения благ и ценностей, которые химические вещества могут приносить, странам настоятельно рекомендуется включать в свои экономические и социальные приоритеты развитие средств рационального регулирования химических веществ. Поскольку химические вещества имеют фундаментальное значение для национальных экономик, существует прямая связь между безопасным регулированием химических веществ и устойчивым социальным и экономическим развитием

При этом наиболее эффективным средством уменьшения рисков, которые несут химические вещества, является построение экономики, которая будет продвигать ценность включения в технологические цепочки безопасных химических веществ с одновременным уменьшением рисков ненадлежащего использования химических веществ, характеризующихся опасными свойствами.

Страны с развивающейся и переходной экономикой имеют возможность «проскочить» фрагментированные секторальные подходы регулирования химических веществ (на рабочих местах, регулирование выбросов, отходов, в готовых изделиях и др.), которые являлись традиционной составляющей политик химического регулирования в развитых странах. Принятие более обширной стратегии позволит правительствам интегрировать и координировать правовые режимы и организационные структуры и выработать более целостный подход к регулированию химических веществ».

Указанные подходы были реализованы в Концепции развития системы регулирования обращения химических веществ и продукции, согласованной основными системными регуляторами - Минэкономразвития России, Минприроды России, Минздравом России, Минэнерго России, МЧС России, Ростехнадзором, ФСКН России, ФАНО России, а также профессиональными объединениями РСПП и РСХ (утверждена приказом Минпромторга России от 31.12.2015 № 4372).

В целом, деятельность предприятий промышленности может рассматриваться в виде совокупности технологий, каждая из которых включает макро- и микропотоки химических веществ и продукции (рис. 4).

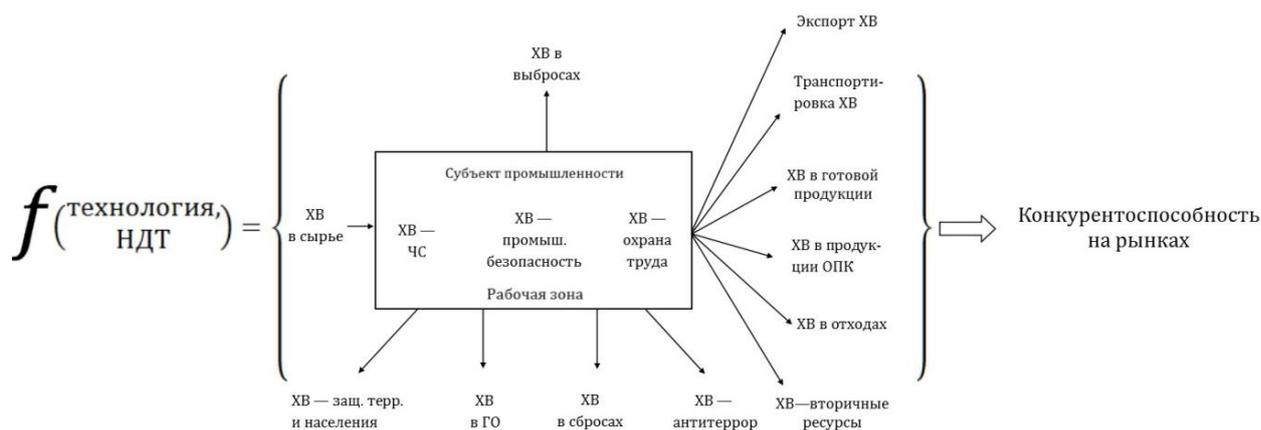


Рис. 4. Взаимосвязь технологий и контролируемых потоков химических веществ (ХВ) .

Функциональная зависимость используемой технологии от содержания химических веществ (ХВ) в различных средах определяет уровень обеспечения химической безопасности по каждому из видов контрольно-надзорной деятельности (КНД) (представлены в табл. 1 и на рис. 5).

Таблица 1. Сферы контрольно-надзорной деятельности, направленные на обеспечение химической безопасности и предусматривающие контроль за содержанием химических веществ (загрязняющих, опасных) на предприятиях промышленности

Обозначение на рисунке 4	Сферы КНД, направленные на обеспечение химической безопасности*	Ответственный ФОИВ
ХВ – промыш. безопасность	Промышленная безопасность	Ростехнадзор
ХВ – охрана труда	Охрана труда	Минтруд России
ХВ – ЧС ХВ в ГО ХВ – защ. терр. и населения	Предупреждение и ликвидация ЧС Гражданская оборона Защита населения и территорий от ЧС природного и техногенного характера	МЧС России
ХВ в выбросах и сбросах ХВ в отходах ХВ – вторичные ресурсы	Выбросы и сбросы Отходы Переработка отходов	Минприроды России
Транспортировка ХВ	Транспортирование химических веществ (загрязняющих, опасных)	Минтранс России
ХВ в готовой продукции	Конкурентоспособность и безопасность готовой промышленной продукции	Минпромторг России **
ХВ в продукции ОПК	Объекты производства ВВ, порохов,	

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ

	РТ и изделий их содержащих Объекты снаряжения и утилизации боеприпасов, ракет и их составных частей. Объекты ракетно-космической деятельности, на которых обращаются опасные вещества	Минпромторг России
ХВ – антитеррор	Антитеррористическая деятельность	ФСБ России
Экспорт ХВ	Экспорт промышленной продукции	ФСТЭК России

*Применительно к каждой сфере КНД Правительством Российской Федерации утверждаются перечни контролируемых химических веществ (загрязняющих, опасных), а также возможные уровни и предельные нормы их содержания в различных средах; информация о текущей ситуации по каждому направлению аккумулируется в ГИСП

** Совместно с Роспотребнадзором, Минсельхозом России, Минприроды России, МВД России и иными заинтересованными ФОИВ



Рис. 5. Федеральные органы исполнительной власти, осуществляющие разрешительные, контрольные или надзорные функции в области обеспечения химической безопасности в сфере промышленности.

Вышеуказанные технологии должны обеспечивать необходимые уровни химической безопасности в промышленности и отвечать балансу интересов государства и бизнес-сообщества:

с одной стороны - требованиям заинтересованных федеральных органов исполнительной власти (регуляторов), осуществляющих, в том числе контрольно-надзорные функции по отдельным самостоятельным направлениям обеспечения химической безопасности,

а с другой - потребностям субъектов деятельности в сфере промышленности в отношении обеспечения выпуска конкурентоспособной продукции.

Это в очередной раз подчеркивает, что проблема обеспечения химической безопасности в промышленности носит ярко выраженный комплексный, многосекторальный характер.

В связи с этим следует особо отметить, что в отличие от контрольно-надзорных органов, Минпромторг России в рамках своих полномочий ориентирован на создание условий, необходимых для устойчивого развития промышленности, повышение ее конкурентоспособности и химической безопасности, выступая в роли гаранта оптимального регулирования технологического развития промышленного комплекса Российской Федерации и соблюдения баланса интересов государства и бизнес-сообщества в сфере обращения химических веществ и их смесей (рис. 6).



Рис. 6. Инновационный цикл технологической модернизации российской индустрии.

Одним из первых опытов выполнения указанных функций является реализация Минпромторгом России положений Федерального закона от 21.07.2014 № 219-ФЗ в части, касающейся ответственности за разработку и реализацию перехода на принципы НДТ и внедрение современных технологий.

Указанное не исключает инициативных шагов в этом направлении и со стороны других регуляторов.

Создание методологических основ экспертно-аналитической оценки государственного регулирования обращения химических веществ и их смесей в рамках разработки проектов технологической модернизации отечественной промышленности предусматривает стимулирование использования современных технологий, в том числе, в виде комплекса мер по управлению рисками и оказанию государственной поддержки в интересах использования промышленностью:

- научно обоснованных конкурентоспособных современных технологий, в т. ч. НДТ, обеспечивающих приемлемые уровни рисков негативного воздействия на здоровье человека и окружающую среду химических веществ на различных стадиях жизненного цикла выпускаемой продукции (технологические меры);
- эффективных средств индивидуальной защиты, обеззараживания и контроля качества окружающей среды, систем жизнеобеспечения, а также ликвидации источников химической опасности ранее выведенных из эксплуатации объектов промышленной инфраструктуры, рекультивации и возвращения в хозяйственный оборот загрязненных территорий (защитные меры); указанные меры носят дополнительный характер, используются в случае недостаточности предпринимаемых технологических мер и в совокупности с ними призваны обеспечить снижение риска негативного воздействия химических факторов до приемлемого уровня;
- информационно-консультационной поддержки в виде каталогов, справочников, бюллетеней, баз данных, сайтов в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», содержащих постоянно обновляемую экономическую, правовую, производственно-технологическую информацию, необходимую для производства промышленной продукции, информацию в области маркетинга, а также информационно-технические справочники по НДТ и методические рекомендации по их применению (информационные меры).

Стимулирование деятельности в области обеспечения химической безопасности в сфере промышленности может также осуществляться путем предоставления субъектам деятельности в сфере промышленности финансовой поддержки, поддержки осуществляемой ими научно-технической и инновационной деятельности, поддержки развития их кадрового потенциала, осуществляемой ими внешнеэкономической деятельности, предоставления государственных и муниципальных преференций, иных мер поддержки, установленных для субъектов деятельности в сфере промышленности федеральными законами и нормативными правовыми актами Президента Российской Федерации, нормативными правовыми актами Правительства

Российской Федерации, законами субъектов Российской Федерации, уставами муниципальных образований.

3. ИНТЕГРАЦИЯ РЕГУЛЯТОРНЫХ ПРАКТИК В МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЕ И МЕЖДУНАРОДНЫЕ СИСТЕМЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Правительства многих стран мира предприняли национальные законодательные инициативы для ограничения количества потенциально опасных ситуаций, возникающих из-за растущего объема химических веществ и продукции на рынке (рис. 7).



Рис. 7. Динамика развития национальных систем регулирования обращения химических веществ.

Подписаны соответствующие международные конвенции (рис. 8) и созданы межгосударственные специализированные структуры для решения проблем, связанных с химическими веществами (рис. 9).

Базельская конвенция, 1989-1991
 • Базельский протокол (ФЗ от 25.11.1994 N 49-ФЗ)
 CONVE

Стокгольмская конвенция, 2001
 (ФЗ от 27.06.2011 № 164-ФЗ о ратификации)
 STOCKHOLM CONVENTIO

Роттердамская конвенция, 2004
 (Постановление от 26.01.12 N 22 «О мерах по обеспечению выполнения обязательств РФ, вытекающих из конвенции») Pesticide Action Network

Венская конвенция, 1985
 (Ратифицирована в 1990, вступила в силу в 1991)
 • Монреальский протокол, 1987 (ФЗ № 226-ФЗ от 23.07.2013)

Конвенция о трансграничном переносе загрязняющих веществ
 (Указ СССР от 29.04.1980 № 1992-X)
 • Протокол об оксидах азота, 1988
 • Протокол о сокращении выбросов серы (подписан СССР в 1985)
 • Протокол об ограничении выбросов ЛОС, 1991
 • Протокол по тяжелым металлам, 1998
 • Протокол по СО₂, 1998
 • Гетеборгский протокол, 1999

Конвенция Минамата по ртути, 2013
 (распоряжение Правительства «О подписании Минаматской конвенции по ртути от 7 июля 2014 года N 1242-р»)

Рамочная конвенция ООН об изменении климата
 (Ратифицирована 1994)
 • Киотский протокол, 1998 (ФЗ № 128-ФЗ от 04.11.2004)
 • Парижское соглашение, (Россия подписала, но не ратифицировала) 2015 – взамен Киотскому протоколу

Орхусская конвенция, 1998
 (планируется к принятию к 2018 г.)
 • Киевский Протокол, 2003 присоединиться могут все страны

Лондонская конвенция, 1972
 (Ратифицирована в 1975, вступила в силу в СССР в 1976)
 • Протокол к Конвенции (ФЗ № 87-ФЗ от 7 мая 2013 г.)

Рис. 8. Международные конвенции, касающиеся химических веществ.

	Межправительственный форум по химической безопасности (IFCS)
	Межорганизационная программа по рациональному регулированию химических веществ (IOMC)
	Комитет по химии Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР)
	Химический Диалог Азиатско-Тихоокеанского экономического сотрудничества (ХД АТЭС)
	Стратегический подход к международному регулированию химических веществ (SAICM) – в рамках Международной конференции по регулированию химических веществ (ICCM)
	Подкомитет экспертов ООН по Согласованной на глобальном уровне системе классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС, GHS)
	Подкомитет экспертов ООН по перевозке химически опасных грузов
	Всемирная организация здравоохранения (WHO)
	ООН ЭКОСОС, Подкомитет экспертов ООН по Согласованной на глобальном уровне системе классификации опасности и маркировке химической продукции (СГС, GHS)
	Подкомитет экспертов ООН по перевозке опасных грузов
	Международная Организация Труда (ILO)
	Продовольственная и сельскохозяйственная организация Объединенных Наций (FAO)
	Организация Объединенных Наций по промышленному развитию (UNIDO)
	Программа Объединенных Наций по окружающей среде (UNEP)

Рис. 9. Межгосударственные специализированные структуры по проблемам химических веществ.

Площадкой для организационно-аналитической поддержки регуляторов на международных форумах, координации деятельности экспертов, обсуждения возникающих вопросов, выработки консолидированного мнения может стать ранее уже упоминавшийся специализированный научно-методический центр по вопросам регулирования обращения химических веществ и смесей (рис. 10).



Рис. 10. Интеграция регуляторных практик в международные системы обеспечения химической безопасности и регулирования обращения химических веществ и продукции.

Американский химический Совет совместно с Агентством по охране окружающей среды создал Центр реализации принятого в 2016 г. Закона США о химической безопасности – «Химическое регулирование в 21 веке» - документа, легитимизирующего СГС (аналогичный предыдущий Акт о токсичных химических веществах был принят 40 лет назад, его нынешняя актуализация – сплав требований национальной и международной общественности).

Наряду с США, Германия также создает Международный центр по устойчивой химии с целью обеспечения поддержки международных инициатив и выполнения международных обязательств Германии в данной сфере деятельности.

В связи с этим одной из ключевых задач, решаемых отечественной организацией, является максимальная адаптация, совершенствование и гармонизация имеющегося нормативно-правового, содержательного и технического инструментария с базовыми требованиями в сфере международного сотрудничества, а также подтверждение соответствующих квалификационных компетенций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развивающийся в Российской Федерации системный подход к регулированию обращения химических веществ и смесей призван обеспечить условия, необходимые для устойчивого развития отечественного промышленного комплекса, повышения его инвестиционной привлекательности, конкурентоспособности выпускаемой продукции и перехода на современные технологии, снизив до приемлемого уровня риски негативного воздействия химических веществ и продукции на человека и окружающую среду.

Список литературы

1. Согласованная на глобальном уровне система классификаций опасности и маркировки химической продукции (СГС). Нью-Йорк и Женева: Организация объединенных наций, 6-ое пересмотренное издание ST/SG/AC.10/30/Rev.6, 2015.
2. Постановление Правительства Российской Федерации от 7 октября 2016 г. № 1019 «О техническом регламенте о безопасности химической продукции».
3. Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности химической продукции» (ТР ЕАЭС 041/2017), принят решением Совета Евразийской экономической комиссии от 3 марта 2017 г. № 19.
4. Summary document of APEC CD Regulatory cooperation workshop/August 11, 2014, Beijing, China.

PROSPECTS FOR DEVELOPMENT OF STATE REGULATION OF HANDLING OF CHEMICALS AND THEIR MIXTURES

*S. A. Tsyb¹, D. O. Skobelev², A. E. Orlov¹, P. V. Filatkin¹, A. G. Chistyakov³,
and N. M. Muratova^{3*}*

¹Ministry of Industry and Trade of the Russian Federation, Moscow, Russia

²Federal State Autonomous Body “Research Institute “Environmental Industrial Policy Center”,
Moscow, Russia

³Coordinating Informational Center of CIS Member States on Approximation of Regulatory
Practices, Moscow, Russia, *e-mail: n.muratova@ciscenter.org

Received March 30, 2018

Abstract – The article deals with the issues of improving state regulation in the field of handling of chemicals and chemical mixtures within the context of preparing for the entry into force of Technical regulations of the Eurasian Economic Union “On the Safety of Chemical Products”. The ways of technological modernization of the domestic industry are discussed which can be performed by means of stimulating the use of modern technologies by the subjects of industrial activity, including scientifically based competitive best available technologies providing acceptable levels of risks of negative effects on human health and the environment caused by chemicals at various stages of their life cycle. The necessity of harmonizing national regulatory practices in accordance with interstate and international systems for chemical safety is emphasized.

Keywords: handling of chemicals and chemical mixtures, technical regulation, state industrial information system, technological modernization of industry, regulatory practices.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

С. О. Травин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва,
e-mail: TravinSO@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.03.2018 г.

Рассмотрены роль и значение численного эксперимента в исследовании экохимических систем. Разобраны причины, по которым большая часть информации по динамике взаимодействия компонентов природных экосистем не может быть получена путем одних только натуральных измерений (*in vitro*), что определяет доминирующую роль математических моделей и проведения численных экспериментов (*in silico*). Сформулированы основные отличия естественных экосистем от химических реакций в лабораторных и в промышленных условиях. Особое внимание уделено возможностям самоорганизации материи и установлению принципиально нестационарных циклических колебательных режимов в открытых экологических системах.

Ключевые слова: количественная экология, математическое моделирование, динамические системы, предельный цикл, аттрактор Лоренца.

ВВЕДЕНИЕ

Особенностью экохимических процессов является их планетарный масштаб действия, и в этом смысле оказывается практически невозможным как проведение натуральных экспериментов, так и активное воздействие на происходящие природные процессы. Перефразируя [1], можно сказать, что «с биосферой нет возможности поставить и повторить контролируемый эксперимент, так как Земля у нас всего одна и невозможно в принципе проверить, что было бы, если бы у Земли были другие свойства». В этой связи степень антропогенного воздействия на окружающую среду, зачастую, очень часто сознательно преувеличивается, поскольку проверка (повторность) в принципе невозможна.

Одним из наиболее показательных примеров подмены научных соображений коммерческими стало подписание Киотского протокола, якобы предназначенного обеспечивать терморегуляцию планеты. При этом длинная череда неподтвержденных или просто ошибочных представлений [2] о степени влияния человечества на климат позволяет игнорировать такие факты, как то, что доля мирового производства энергии составляет примерно одну тысячную процента в тепловом балансе Земли, то, что доминирующим парниковым газом

является водяной пар природного происхождения, а не углекислый газ. Наконец, заложенные в протокол представления об увеличении средней температуры на 1 градус на каждые 8 ppm атмосферного CO₂ не только не получили экспериментального подтверждения, но и напрямую противоречат тому, что за последние 30 лет содержание атмосферной углекислоты выросло с 300 до 400 ppm без соответствующего потепления. Заметим также, что никакой математической модели, описывающей воздействие человечества на климат, не создано и по сей день. Причинами такого произвола, несомненно, являются отсутствие возможностей постановки натуральных экспериментов и, как следствие, невозможность верификации моделей даже на качественном уровне.

Указанная особенность пассивного наблюдения и последующего анализа, без возможности даже проведения повторных испытаний («планета у нас одна») в сочетании с все возрастающей мощностью компьютеров неизбежно приводит к тому, что натурные эксперименты и даже эксперименты *in vitro* постепенно, но уверенно вытесняются расчетными, численными экспериментами, получившими название математических моделей *in silico*.

Интенсивное проникновение методов математического моделирования в практическую химическую кинетику, минимальным образом затронуло экохимические системы. Число теоретических работ, в которых дедукция свойств системы базируется на базовых принципах термодинамики и химической кинетики, крайне невелико. К основополагающим принципам, несомненно, следует отнести закон действующих масс, уравнение Аррениуса и обширный накопленный материал по константам скорости и равновесия отдельных элементарных химических стадий. Этот набор ценных сведений напрямую предназначен для моделирования и прогнозирования природных экосистем, однако целый набор обстоятельств, отличающих природные процессы от технологических, существенно затрудняет возможности их моделирования.

Луис Гаммет [3] отмечал, что главной задачей химика является умение предвидеть и управлять ходом реакций. При этом могут быть использованы два подхода. «Один заключается в создании общих теорий, из которых дедуктивным путем выводятся следствия, касающиеся частных свойств материи. Второй, опираясь на эмпирические обобщения, строит частные и приближенные теории, способные объяснить наблюдаемые явления». Очевидно, описание реакций в атмосфере, природных водах и земной коре, т.е. экохимических процессов, вынужденно идет по второму пути.

При ознакомлении с практически любой работой по моделированию химических и/или биологических процессов в природных экосистемах постоянно возникает чувство незавершенности. Не подвергая сомнению профессиональный уровень коллег, приложивших усилия к этой развивающейся области, можно обратить внимание на то, что сама предметная область находится на стыке нескольких дисциплин, и лишь в исключительных случаях складывается авторский коллектив, в котором представлены специалисты в математике, в физической химии (особенно химической

кинетики и химической термодинамике) и биологических аспектах рассматриваемых процессов.

На эту ситуацию обратил внимание и В.И. Юдович, отметивший в своей монографии «Математические модели естествознания» [4] два основных недостатка исследований по математической биологии: «слабое проникновение в биологическую сущность проблем и низкий математический уровень».

В предельно краткой форме проблема сводится к тому, что занимающиеся моделированием сложных химических систем не понимают либо математики, либо химии, либо и того и другого. Кроме того, весьма редко создаваемые модели могут быть обработаны «штатными» программными средствами и зачастую требуют разработки специфического программного обеспечения, что порождает дополнительный набор неопределенностей.

Претендуя на безошибочность и безупречность выдаваемых модельными расчетами результатов, разработчики программных комплексов почти неизбежно загоняют себя «в угол»: несомненно, истинными могут быть только тривиальные результаты. Каждому, кто имел дело с математическим моделированием, приходилось сталкиваться с выбором компромисса между простотой и наглядностью модели, с одной стороны, и степенью ее соответствия реальному миру - с другой. Успешное прохождение между Сциллой правдоподобия и Харибдой надежности является скорее искусством, чем научным ремеслом. Хорошая модель, как и музыкальное произведение, должна обладать свойствами гармонии, которую хотя и можно «поверить алгеброй», но нельзя из одной только алгебры привнести. Приведу заимствованную у Л.А. Блюменфельда [5] цитату со ссылкой на композитора Пьера Буле, который сказал, что «превращение непредсказуемого в неизбежное и есть творчество».

ЧТО ОТЛИЧАЕТ ПРОЦЕССЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ ОТ РЕАКЦИЙ В ПРОБИРКЕ?

Для того чтобы наглядно представить требования к моделям химических и биологических процессов в экологии, перечислим их основные отличия от канонических представлений о том, как протекают химические реакции, вошедшие во все учебные курсы по химической кинетике, которые преподают в университетах.

- 1) Почти все случаи, разбираемые в учебниках, сводятся к тому, что у реакции есть некий стартовый момент, когда реагенты приходят в контакт и начинают взаимодействовать друг с другом. И есть время окончания реакции (теоретически бесконечное, а практически составляющее несколько периодов полупревращения), за которое реакция завершается более, чем на 99%. Это значит, что с приемлемой точностью полностью израсходован тот из реагентов, который находился в стехиометрическом недостатке, а в системе остались лишь остатки реагентов, находившихся в избытке, и продукты реакции. В отличие от таких рафинированных примеров, экохимические процессы начались не

вчера, и закончатся не завтра. Принципиальной особенностью процессов в окружающей среде является «вечность» в масштабе человеческой жизни и сопоставимость времени их протекания с возрастом Земли. В этом случае в значительной степени утрачивается смысл понятия «время полупревращения» для большинства компонентов окружающей природной среды. Более уместно говорить о характерном времени отклика природной системы на импульсную нагрузку.

- 2) Бесконечность временного протекания природных процессов напрямую связана с тем, что все экохимические системы – открытые. Для любого из входящих в природную систему компонентов помимо эндогенных реакций, т.е. происходящих по внутренним законам системы, присутствуют и экзогенные процессы, связанные с притоком из внешних резервуаров или оттоком в них. Если «обычные» лабораторные или промышленные химические реакции протекают от начального состояния до состояния *термодинамического равновесия* (даже если оно сильно сдвинуто в сторону продуктов), то в открытых системах концентрации компонентов релаксируют к *стационарному состоянию*. И поскольку эта релаксация протекает непрерывно и бесконечно, правильнее говорить об эволюции квазистационарного состояния. Можно утверждать, что на длинной временной шкале, превышающей период сезонных колебаний компонентов, система просто стационарна, а средняя скорость изменения концентрации любого компонента стремится к нулю:

$$\langle W_i \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T w_i(t) dt = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{dc_i}{dt} dt \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow \infty$$

- 2а) Отдельно стоит упомянуть фотохимическое инициирование. В природных водных средах это, в первую очередь, генерация свободных радикалов OH^\bullet при фотолизе пероксида водорода, в атмосфере – генерация атомов и реакционноспособных ионов. Именно солнечное излучение и поток космических частиц формируют ионосферу, озоновый слой, запускают поверхностные процессы фотосинтеза, ответственны за процессы самоочищения природных водных объектов.
- 3) Квазистационарные процессы, протекающие бесконечно долго, обязаны быть циклическими. Действительно, если бы эволюция концентраций имела бы характер дрейфа, то при достаточно долгом времени наблюдения все вещества, дрейфующие в сторону уменьшения концентраций, попросту исчезли бы, а из всех веществ, имеющих тенденцию к накоплению, в конце концов, доминировало бы какое-то одно. В качестве идеального гипотетического варианта можно было бы рассмотреть ситуацию, когда суммарная (по всем каналам притока и оттока) скорость квазистационарного процесса тождественно равна нулю, т.е. квазистационарный процесс становится истинно стационарным, ни один из параметров не меняется. При этом, в частности, за четыре с

половиной миллиарда лет существования Земли по всей планете должна была бы установиться средняя температура, непрерывный очень мелкий дождь, обеспечивающий среднегодовое количество выпадающих осадков, и слабый ветер, дующий одновременно во всех направлениях, т.е. безветрие. К счастью природа устроена иначе и такого не происходит - все природные процессы имеют аperiodическую цикличность.

Можно отметить главные циклы, имеющие периодический характер. Это суточный ход колебаний, связанный с естественным изменением инсоляции, и сезонные колебания, связанные с погодными (температурными) изменениями. Но на них накладываются собственные колебания природных систем, не совпадающие по частоте с упомянутыми модулирующими факторами. В результате не только возникают биения, в ходе которых фаза колебаний сбивается и циклические изменения становятся аperiodическими. Помимо этого, вынужденные колебания могут привести к полностью хаотическому, практически непредсказуемому характеру эволюции экосистем.

- 4) Все природные процессы подчиняются принципу гомеостаза. Под этим термином понимается поддержание основных показателей среды в некоторых допустимых пределах. За исключением сравнительно редких катаклизмов, природные экосистемы обладают свойством саморегуляции, т.е. будучи открытой, система сохраняет способность поддерживать примерное постоянство своего внутреннего состава, несмотря на возможные, иногда весьма значительные, колебания скоростей реакций в каналах наработки или гибели отдельных компонентов.

Фактически речь идет о разновидности принципа Ле Шателье, согласно которому импульсное воздействие на систему, находившуюся в состоянии равновесия, приводит к смещению равновесия в направлении того процесса, протекание которого ослабляет эффект произведенного воздействия. Важно подчеркнуть, что в экохимических системах речь всегда идет не о поддержании либо смещении равновесия, а о том, что посредством отклика скоординированных реакций идет поддержание динамического квазистационарного состояния.

Стремление системы воспроизводить себя, восстанавливать утраченное в результате импульсного возмущения состояние, преодолевая сопротивление внешней среды, характерно как для химических, так и для биологических компонентов экосистемы. Так, например, океанический карбонатный буфер поддерживает рН морской воды на примерно постоянном уровне при кратном изменении содержания углекислого газа в атмосфере, а биологическая часть гомеостаза приводит к способности популяции фито- и зоопланктона, а также организмов, строящих панцири из карбоната кальция, поддерживать определенную численность своих особей длительное время. При этом сама система является проточной, открытой и находится

вдали от равновесия, поэтому чаще всего отклик на внешнее воздействие отличается непредсказуемостью.

В то же время, научная и, тем более, популярная литература изобилует публикациями, в которых при попытках моделирования естественных экосистем принцип гомеостаза полностью игнорируется, что в итоге приводит к построению совершенно нелепых в научном отношении и не обладающих прогностической способностью моделей.

- 5) Экохимические реакции всегда сопряжены с процессами массопереноса. Обычно в моделях рассматривается ровно два типа реакторов: идеального смешения и идеального вытеснения. Все «пробирочные» реакции, т.е. изучаемые в лаборатории, относятся к первому типу. При самостоятельном планировании эксперимента никому не интересно дополнительно осложнять изучение химической системы еще и процессами диффузии и массопередачи. После смешения реакционноспособных компонентов – время пошло. И будь то медленная реакция с отбором проб и хроматографическим анализом состава реагентов/продуктов в выбранные моменты времени, или быстрая реакция, исследуемая методом остановленной струи – во всех случаях стараются добиться максимально равномерного смешения реагентов, чтобы во всех точках реактора все происходило одинаково. В технологических промышленных реакторах иногда реализуется режим идеального вытеснения. При этом время от начала процесса оказывается пропорциональным расстоянию от входа в реактор. Тем самым, никакого принципиального отличия в построении моделей и в математическом описании реакторов идеального смешения или вытеснения нет.

Иное дело – природные экосистемы. Выше мы сформулировали, что это системы открытого типа. Например, пероксид водорода, являющийся одним из важнейших продуктов функционирования природных водоемов, непрерывно генерируется за счет фотохимического воздействия на компоненты водной среды, а также выделяется в результате деятельности бактерий и фитопланктона. Но наряду с этими процессами внутренней генерации, заметные количества H_2O_2 поступают в водоемы с осадками.

Аналогичным образом в озонном цикле построение количественных моделей немислимо без учета процессов вертикального массообмена и широтного переноса основных компонентов. Так, все «разрушители» озона, будучи продуктами техногенного воздействия на природу, доставляются в стратосферу из тропосферы. И поскольку не только инсоляция, но и температурный режим атмосферы для полюсов и для тропиков сильно отличаются, отличны также и высоты нахождения озонового слоя и типовые концентрации. Поэтому все модели, принимающие в расчет только набор химических реакций с их константами скорости (якобы не зависящих от геометрических координат), не могут претендовать на точность и полноту.

Аналогичным образом, азотный, карбонатный, серный циклы включают сочетание эндогенных процессов производства и расходования компонентов, с межфазным переносом вещества, затрагивающим не только водную среду, но и атмосферу, и осадочные породы.

- б) Даже самые маленькие фрагменты природных экосистем связаны с большими резервуарами.

Следует отметить, что в ходе сотен миллионов и даже миллиардов лет для основных элементов, определяющих свойства экосистем, образовались естественные хранилища-резервуары. Это является закономерным следствием того, что реакционноспособные формы химических веществ с высокой свободной энергией неизбежно трансформируются в существенно менее реакционноспособные формы, в которых и содержится основной запас. Рассмотрим этот принцип на примере четырех основополагающих макроэлементов, из которых в основном состоит белковая форма живых организмов (полиаминокислоты). Это углерод, кислород, азот и водород.

Например, кислород лишь в небольшой доле представлен в газообразном виде в атмосфере $1,2 \cdot 10^{15}$ т или меньше 0,01%, а крупнейший резервуар кислорода на Земле – это силикаты и оксиды в коре и мантии (99,5%). Это самый распространенный и доступный на земле элемент (примерно половина по массе), общее количество которого и земной коре оценивается в $1,3 \cdot 10^{19}$ т. В океанах в виде воды связано на порядок меньше кислорода чем в коре около $1,2 \cdot 10^{18}$ т, но на три порядка больше, чем в атмосфере. Подчеркнем, что в химическом кругообороте участвует только пригодная для дыхания, атмосферная часть кислорода, тогда как связанная в виде воды его форма реакционной способностью в большинстве экокхимических процессов не обладает, и ее следует рассматривать именно как резервный запас элемента. В еще большей степени это относится к неорганическим оксидам и силикатам, в которых кислород иммобилизован еще сильнее и в обменных процессах на временной шкале масштаба продолжительности человеческой жизни практически не участвует.

Несколько иначе сложилась ситуация с азотом, составляющим большую часть атмосферы Земли (75,6% по массе или 78,1% по молям, т.е. по объему). В газообразном состоянии находится около $3,9 \cdot 10^{15}$ т азота, тогда как в земной коре его содержание составляет $(0,7 \div 1,5) \cdot 10^{15}$ т (причем в гумусе – порядка $6 \cdot 10^{10}$ т), а в мантии Земли – $1,3 \cdot 10^{16}$ т. Такое соотношение масс без сильного перекоса в сторону резервуарного запаса («всего» в четыре раза) обусловлено крайне низкой реакционной способностью свободного N_2 , который не поддерживает ни горения, ни дыхания. Не случайно предложенное Лавуазье название *azote* происходит от греческого ἄζωτος – безжизненный. По-видимому, главным источником азота служит верхняя часть мантии, откуда он поступает в другие оболочки Земли с извержениями вулканов.

Следующий из «жизнеобразующих» элементов, углерод, в сравнительно малых количествах связан в виде органических соединений, но обильно представлен в виде атмосферного углекислого газа, океанического карбонатного буфера (растворов угольной кислоты) и известняковых осадочных пород, в основном в форме кальцита (мел, мрамор) и арагонита, из которого состоит перламутровый слой раковин моллюсков и экзоскелет кораллов. Арагонит – нестабильная фаза карбоната кальция, и «всего» за отрезок времени порядка 10 – 100 миллионов лет видоизменяется до кальцита. Соотношение между атмосферным, океаническим и литосферным содержанием диоксида углерода 610 : 40 552 : 14 000 000 (цифры приведены для количеств чистого углерода в гигатоннах; по Э.М. Галимову (1968 г.) с дополнениями С.И. Голышева [6]).

Наконец, водород, в свободном виде на Земле не встречается. Массовая доля водорода в земной коре составляет 1% - это десятый по распространенности элемент. Однако его роль в природе определяется не массой, а числом атомов, доля которых среди остальных элементов составляет 17% (второе место после кислорода, доля атомов которого равна ~52%). За время существования Земли водород практически полностью перешел в окисленное состояние. Водород входит в состав практически всех органических веществ и присутствует во всех живых клетках. В живых клетках по числу атомов на водород приходится почти 63%.

Можно обратить внимание на то, что количество углерода в океаническом карбонатном буфере с точностью до фактора «2», является средним геометрическим между его количествами в атмосфере и в твердых осадочных породах. Это не есть «загадочная магия цифр». Результат совершенно закономерен. Поскольку свободная энергия всегда связана пропорциональной зависимостью с логарифмом количества вещества, макрооценки глобальных экокхимических процессов целесообразно делать именно по порядку величины, в логарифмах количественных показателей содержания. При таком представлении растворенная в океанах угольная кислота (во всех ее диссоциированных формах) оказывается примерно на полпути свободноэнергетической деградации углерода. Аналогичный подход, примененный к другим жизненно важным элементам, показывает, что для азота с его исключительно низкой реакционной способностью, деградации свободной энергии не произошло, и количество атмосферного N₂ сопоставимо с содержанием его в виде твердых соединений в недрах Земли. Напротив, для обладающего ярко выраженной восстановительной способностью водорода произошла практически полная его трансформация в стабильные соединения, в первую очередь, воду и гидроксиды. В любом случае в свободном элементном виде в атмосфере (и других «сферах» Земли) этот наиболее распространенный во вселенной элемент практически не присутствует.

- 7) Присутствие биоты. Участие живых организмов в потреблении и генерации химически существенных компонентов является очень важной отличительной особенностью экосистем. На первый взгляд, биоту можно рассматривать как квази-реагент, концентрация которого входит в систему кинетических уравнений наравне с концентрациями других веществ. Тем более, что обычно биота участвует в реакциях первого, реже второго порядка. Имеется в виду то, что скорость биотических процессов чаще всего прямо пропорциональна количеству биоты. Даже в тех случаях, когда такая зависимость имеет более сложный характер, ее все равно можно описать математически и «подогнать» биоту под общий химико-кинетический формализм.

Тем не менее, имеются два очень существенных, принципиальных отличия биохимических реакций от «пробирочных». Первое состоит в том, что живые организмы не обязаны подчиняться второму началу термодинамики в его классической формулировке. То есть они могут вести процессы с уменьшением энтропии и увеличением свободной энергии за счет внешних источников, таких как, например, солнечное излучение или других. Более того, они не просто могут, но даже обязаны вести процессы «против» уменьшения свободной энергии, пока они живы. Одним из наиболее впечатляющих процессов такого типа является построение панцирей моллюсков. Даже в пресной воде, где произведение концентраций ионов кальция и ионов карбоната много ниже предела растворимости, живые организмы ухитряются проводить биоконцентрацию этих элементов, достаточную для формирования твердого CaCO_3 .

Воздействие живых организмов на протекание химических процессов принципиально отличается от действия катализатора. Во втором случае каталитически облегчается протекание как прямой, так и обратной реакций, при этом положение равновесия остается неизменным. А вот «живое вещество» не только смещает положение равновесия или стационарного состояния, но делает это вопреки выигрышу свободной энергии.

Биологический вброс химических компонентов вообще противоречит классической термодинамике для замкнутых систем. Приведем цитату из знаменитой книги Э. Шредингера [7]. «Я хочу ясно показать, что все известное нам о структуре живого вещества заставляет ожидать, что деятельность живого вещества нельзя свести к обычным законам физики. И не потому, что имеется какая-нибудь «новая сила» или что-либо еще, управляющее поведением отдельных атомов внутри живого организма, но потому, что его структура отличается от всего изученного нами до сих пор в физической лаборатории». Примерно так же все изученное в химических лабораториях очень опосредовано относится к поведению экохимических систем. Приобретенный опыт кинетического анализа механизмов химических реакций оказывается в

минимальной степени полезным для построения прогностических моделей природных систем. С другой стороны, отсутствие такого опыта гарантированно приведет к созданию нерелевантной модели, грубо попирающей базовые принципы химической физики.

Второе принципиальное отличие систем с биокомпонентами от чисто химических – это способность к самоорганизации. Именно за счет согласованной подстройки отклика отдельных реакций на внешнее возмущение, система и проявляет способность к саморегуляции, обеспечивающей гомеостаз. Биота, даже не обладающая признаками разумного поведения, обеспечивает стабильность окружающей среды, поддерживая оптимальные условия своего существования. Само по себе сообщение экосистемы с мощными резервуарами жизненно важных веществ является необходимым, но недостаточным условием гомеостаза. Без саморегуляции система проявляла бы буферные свойства, но не была бы способна к возврату в предыдущее состояние.

- 8) Нет возможности активного воздействия – только созерцать.

Эта особенность экологических процессов была подробно разобрана во введении. Планетарный масштаб слишком велик для экспериментирования, тем более, что планета в распоряжении экспериментатора всего одна и проверить воспроизводимость данных или сравнить их с контрольным образцом не представляется возможным. Напрашивается проведение натуральных экспериментов в уменьшенном масштабе, однако...

- 9) Масштабирование и сложно, и невозможно. Казалось бы, если не получается поставить эксперимент с озером Байкал или поворотом северных рек (и слава богу!), то можно попытаться провести наблюдение за «маленьким байкальчиком», отобрав 10, 50 или 1000 мл природной воды в пробирку, бюкс или колбу. Эмпирически обнаружено, что чем больше размер отобранного образца, тем ближе его поведение к поведению оригинала. И наоборот, малые квоты демонстрируют ускоренную деградацию нестабильных веществ, например, пероксида водорода. Адекватное поведение проявляют лишь пробы, объем которых превышает десятки литров. Формально это выглядит так, будто наличие стенок сосуда (хотя и абсолютно химически инертных) оказывает влияние на протекание реакций в объеме раствора.

- 10) Психологические крайности от «человек подчинил природу» до «мы - песчинка во вселенной».

Пожалуй, самым первым принципом, которым следует руководствоваться при построении модели, является принцип адекватности. Этот принцип предусматривает соответствие модели *целям* исследования, а также соответствие реальной системе относительно выбранного множества свойств.

При этом отличить существенные особенности системы и их параметры от малосущественных можно только с помощью самого численного моделирования.

Чувствуете подвох замкнутого круга?

- 11) Самые разнообразные экохимические процессы протекают параллельно (одновременно) в максимально нечистых смесях, в отличие от того, что мы пытаемся создать в лабораторной пробирке. Классическое кинетическое исследование подразумевает использование по возможности чистых веществ. Наличие загрязняющих примесей может влиять и чаще всего влияет на кинетику изучаемого процесса. Так, ионы металлов переменной валентности, вступая в окислительно-восстановительные реакции с кислородом и/или пероксидом водорода, инициируют радикально цепные процессы окисления органических субстратов. В лабораторных условиях от них стараются избавиться, или если добавляют, то в известных, контролируемых количествах. В природной среде, помимо растворенных ионов и комплексов железа, непременно присутствуют и соединения марганца, меди и чего-нибудь еще. Такого замеса в лабораторных условиях не встретишь никогда. Не то, чтобы параллельное протекание различных процессов приводило к синергизму, но их наличие не упрощает понимания системы – это точно!
- 12) Схема экохимического процесса никогда не может претендовать на полноту. Даже если удалось составить максимально правдоподобную модель, в которой учтено свыше десятка элементарных каналов, никогда нельзя быть уверенным, что через какое-то время не вскроется еще «что-то», что коренным образом перевернет представление о качестве природной среды – воды или воздуха. Чисто экстенсивное наращивание числа принимаемых в расчет реакций (иногда оно превышает сотню) является тупиковым путем. Несложно убедиться, что даже в случае наличия нескольких параллельно существующих каналов превращения какого-либо интермедиата, трудно себе представить и, тем более, сконструировать ситуацию, когда хотя бы три из них вносили сопоставимый вклад. Гораздо чаще реализуется ситуация, когда доминирует какой-то один, максимум два канала. В этом смысле упрощенные (усеченные) схемы практически ничем не хуже самых исчерпывающих, а зачастую даже лучше их, поскольку требуют меньших затрат компьютерной памяти и времени. Проблема, однако, несколько глубже. Существующая система гидрохимических показателей качества природных вод далеко не всегда отражает реальную их пригодность для проживания и выживания гидробионтов. Так, в книге Ю.И. Скурлатова, Г.Г. Дуки и А. Мизити [8] подробно описана концепция редокс-токсикации водоемов. Оказалось, что в дополнение к показателям концентрации вредных веществ, которые явным образом влияют на выживаемость мальков осетровых рыб, потребовалось введение дополнительного интегрального (или комплексного) показателя,

характеризующего соотношение встречных потоков генерации окислителя – пероксида водорода и веществ восстановительной природы (скорее всего, водорастворимых соединений восстановленной серы).

Важно, что действительно объективную оценку качества природных вод могут дать только ее обитатели. Иными словами, методы биотестирования приобретают существенно бóльшую значимость (по крайней мере, для практических приложений), чем вся совокупность инструментальных методов анализа и детектирования отдельных веществ и соединений. Парадокс заключается в том, что биотестирование, как никакой другой метод, далеко от представлений о механизме происходящих в природной среде процессов.

3. КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ (ЗАДАЧА КОШИ)

После того, как сформулированы основные характерные отличия в описании кинетики и распознавании механизмов экохимических процессов, можно сделать попытку их разбиения на непересекающиеся классы в соответствии с задачами моделирования и увидеть, какие практические последствия, какие неожиданности возникают при численном математическом моделировании химико-биологических систем.

Классификация, основанная на общности уравнений и используемого математического формализма, показывает, что наиболее обширный класс математических моделей (т.е. подавляющее большинство) сводится к решениям задачи Коши и задач Дирихле, Неймана и Робена. Более того, в некоторых случаях (нахождение стационарных решений) математическая процедура может быть вообще избавлена от шаговых методов численного интегрирования и сводится к нахождению решения чисто алгебраических систем (правда, не всегда в элементарных функциях).

Все химические превращения, независимо от конкретного агрегатного состояния веществ, решаются в виде линейной системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) для концентраций компонентов x_1, \dots, x_n вида:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = F_1(x_1, \dots, x_n) \\ \frac{dx_2}{dt} = F_2(x_1, \dots, x_n), \\ \dots \\ \frac{dx_n}{dt} = F_n(x_1, \dots, x_n) \end{cases}$$

где правые части, как правило, подчиняются закону действующих масс, т.е. представляют собой полиномы степени, не выше третьей. Для решения таких систем требуется только задание начальных условий, т.е. вектора концентраций в какой-то (начальный) момент времени. В ряде случаев даже не требуется точного знания всего набора констант скорости, поскольку обычно бывает достаточно знать константу скорости только лимитирующей стадии. Для более быстрых реакций конкретная величина константы скорости не оказывает никакого влияния на скорость появления конечного продукта, хотя играет существенную роль для установления квазиравновесных или

квазистационарных концентраций активных промежуточных веществ. Очевидные упрощения реальных систем, принятые для анализа этого выделенного случая: считается, что концентрации распределены по всему объему реактора строго равномерно, реакция протекает в изотермическом режиме, все константы скорости не зависят явным образом от времени.

Уже было упомянуто, что само по себе увеличение числа отдельных стадий, включаемых в модель, не улучшает ее качества. Практическое применение эффективных алгоритмов численного решения системы кинетических уравнений, вопреки ожиданиям, не приближало расчетные величины к их экспериментально измеряемым значениям и не улучшало прогностические возможности модели.

Сейчас постепенно происходит разрушение стойкого и, по-видимому, ложного ощущения, что накопление первичных данных, получаемых инструментальными методами, дополнение химических реакций процессами трансформации веществ с участием гидробионтов и, наконец, учет процессов массопереноса между различными резервуарами экосистемы приведет в обозримом будущем к созданию всеобъемлющей модели формирования квазистационарного состояния того или иного водоема.

Многие специалисты по водопользованию, рыбному хозяйству и иным направлениям практической экологии уже высказывали неудовлетворенность сложившимся подходом к контролю качества природных вод [9]:

1) Не было понятно и непонятно до сих пор, какие именно гидрохимические показатели следует включать в список обязательного мониторинга. Происшедший в последние десятилетия ощутимый сдвиг от чисто химических измерений к замерам химико-биологическим, включая биотестирование, хотя и улучшает ситуацию, но не исправляет ее радикально.

2) Еще более далека от совершенства область исследований процессов и причин, приводящих к формированию годного или менее пригодного качества окружающей среды.

В то же время системный подход к изучению всего круга экохимических и эколого-биологических процессов и явлений уже был сформулирован и весьма детальным образом проанализирован в работах брюссельской школы неравновесной термодинамики, руководимой И.Р. Пригожиным. Однако работы по самоорганизации материи не были восприняты как имеющие непосредственное отношение к кинетике и механизмам процессов гидроэкологии. Прошло не менее 30 лет, прежде чем начало проявляться осознание того, что книги Пригожина написаны именно для нас и про то, что мы пытаемся изучить.

В 1985 г. на русском языке вышла книга «От существующего к возникающему» [10], в которой на доступном языке объяснялось, что динамические системы в общем случае не интегрируемы и не эргодичны. Проблема состоит не в том, что существуют какие-то специфические математические сложности (в конечном итоге любую систему дифференциальных уравнений можно проинтегрировать численно, причем современные алгоритмы и вычислительные мощности позволяют решать такие

задачи в режиме реального времени). Основная, принципиальная сложность вызвана тем, что в классических динамических системах решение инвариантно относительно обращения направления времени, тогда как все химические системы принципиально необратимы. В них динамика всегда идет в сторону увеличения энтропии, от менее вероятного состояния к более вероятному.

Казалось бы, эта ситуация совершенно привычна для химической кинетики, но при этом было упущено, что необратимость по времени в общем случае не совместима с лапласовским детерминизмом. Вне практики гидроэкохимических исследований долгое время оставались такие термины как бифуркация, теория хаоса, множественность стационарных состояний. Напротив, доминировало представление, будто решение систем обыкновенных дифференциальных уравнений, основанных на законе действия масс, приведет к детальному моделированию временных зависимостей основных экохимических показателей, т.е. даст возможность экстраполировать вперед и делать обоснованные количественные прогнозы.

Не изменило подход даже то, что Пригожин привел в [10] самостоятельный параграф «Экология». Без должного внимания остались подходы к анализу закритических режимов и предельных циклов в трофических цепочках типа Лотки-Вольтерры, содержащих звенья «хищник-жертва». Хотя именно такие процессы являются основными звеньями трофической цепи, из которых во всех экосистемах выстраиваются процессы движения фазовой траектории вокруг некоей точки с наибольшим производством энтропии, называемой аттрактором. И лишь в исключительных случаях, которые не являются типичными, фазовая траектория системы достигает именно стационарного состояния, а не описывают циклы вокруг аттрактора.

Аттрактор Лоренца, более известный под названием «странный аттрактор», был предложен еще в 1963 году в [11] как пример детерминированного непериодического течения. Он послужил краеугольным камнем в фундаменте теории хаоса и коренным образом изменил представления о моделировании погодных явлений (сам Лоренц, правда, ссылается на модель Барри Зальцмана, опубликованную в том же журнале годом раньше и выражает автору благодарность; действительно, публикация Зальцмана «Конечная амплитуда свободной конвекции как Начальная задача-I» помещена в ТОП-10000 в 1962 году).

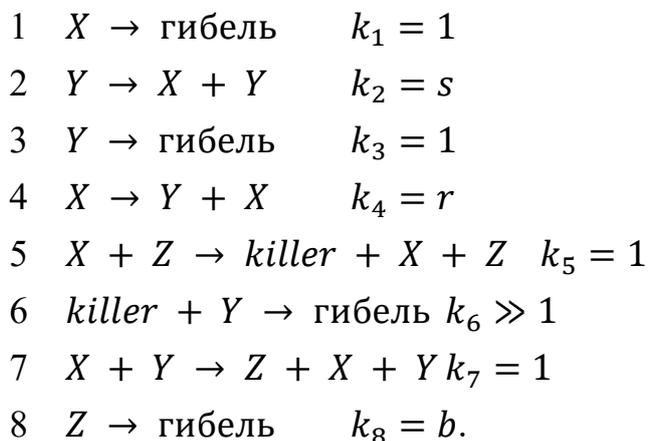
Первоначально нелинейная автономная система обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) третьего порядка, описывающая неустойчивое поведение динамической системы, была получена из системы уравнений Навье-Стокса, описывающих движение воздушных потоков в плоском слое постоянной толщины, путем разложения скорости течения и температуры в двойные ряды Фурье с последующим усечением до первых-вторых гармоник:

$$\begin{aligned}\dot{x} &= s(y - x) \\ \dot{y} &= rx - y - xz\end{aligned}$$

$$\dot{z} = xy - bz.$$

В дальнейшем были обнаружены разнообразные реально существующие физические системы, поведение которых описывается приведенной математической моделью – от одномодового лазера до электромеханических осцилляторов. Нас, главным образом, будут интересовать химико-кинетические системы с предельным циклом и внутренне-присущей неустойчивостью.

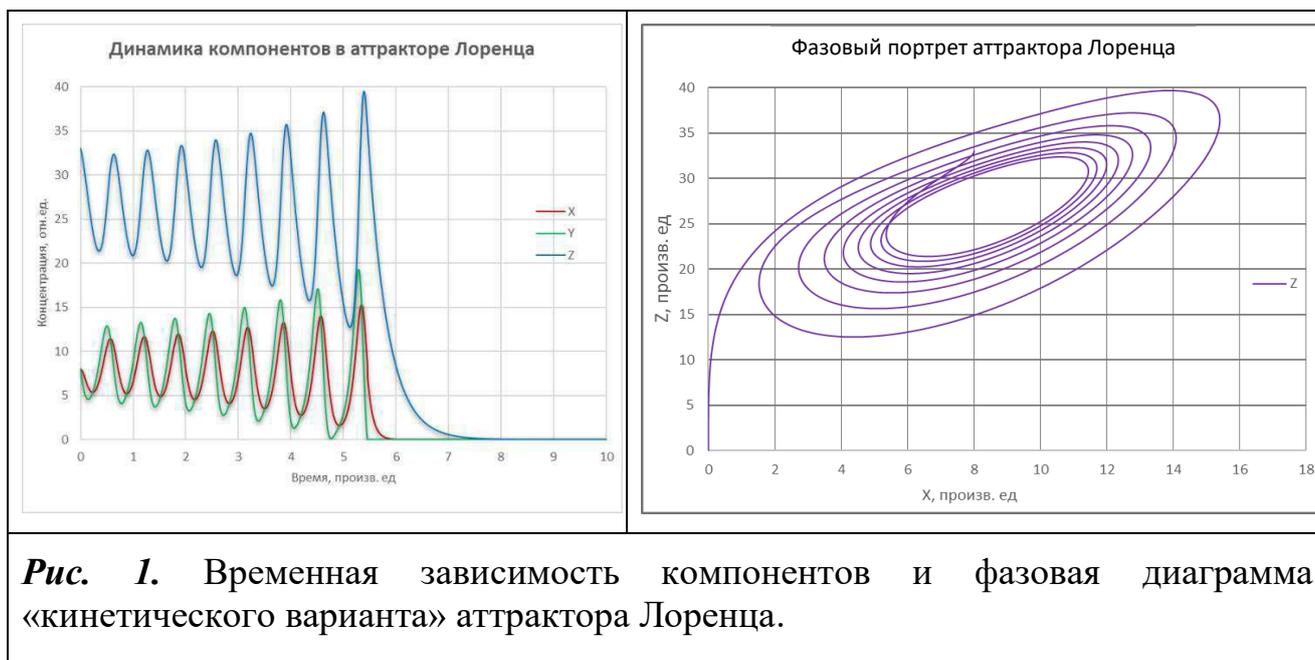
Набору уравнений Лоренца соответствует схема реакций (1) - (8):



Обратим внимание на то, что всем членам первого или второго порядка в системе дифференциальных уравнений соответствуют единичные элементарные реакции того же порядка. И лишь член для исчезновения Y в канале нулевого порядка по Y , т.е. со скоростью, не зависящей от Y , может быть промоделирован не менее чем двухстадийным набором из реакций (5) и (6). Действительно, исчезновение Y «без его участия», без его вхождения в произведение закона действующих масс требует, чтобы этот элементарный акт происходил в нелимитирующей стадии, т.е. ему обязательно должна предшествовать скорость-определяющая стадия, зависящая от произведений X и Y , но не зависящая от Y .

Заметим, что в отличие от реакции исчезновения, реакция наработки любого реагента чаще всего не зависит от его концентрации, поскольку происходит при взаимодействии совершенно других веществ. Исключение составляют автокаталитические реакции, где скорость генерации продукта реакции возрастает по мере его накопления. В приведенной схеме таковой является 4-я стадия. Именно из-за нее система получает колебательное поведение.

Может показаться странным, но при несомненном соответствии кинетической схемы реакций (1)-(8) исходной системе дифференциальных уравнений, попытка численного моделирования аттрактора Лоренца методом численного решения прямой задачи химической кинетики НЕ приводит к получению желаемого и хорошо известного результата. При любой задаваемой точности и сколь угодно мелком дроблении шага интегрирования система выходит не на предельный цикл, а срывается на устойчивое, хотя и тривиальное решение (см. рис.1).

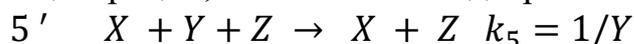


Несложно понять причину отличия кинетического варианта схемы реакций (1) - (8) от классического поведения системы Лоренца. В классическом варианте для выбранных стартовых условий система после восьми циклов переходит в другую полуплоскость, меняет аттрактор, а компоненты X и Y меняют знак. В кинетическом аналоге концентрация любого компонента попросту не может или, по крайней мере, не должна (для хорошего сольвера системы ОДУ) принимать отрицательные значения. Что происходит при стремлении к нулю концентрации $Y \rightarrow 0$?

Как бы ни была велика константа скорости k_6 (в нашем случае она превышает k_5 на 10 порядков, что заведомо перекрывает весь мыслимый диапазон реакционной способности компонентов), стадия (5) перестает быть лимитирующей, скорость исчезновения Y становится пропорциональной концентрации Y , и кинетический «аналог» схемы Лоренца перестает быть таковым.

Тем не менее, можно подставить в интегратор физически мало реальное значение константы стадии (6) на уровне 10^{15} (в модельном расчете мы сознательно уходим от выбора единиц концентраций и времени и, соответственно, размерности константы; важно лишь то, что различие в 15 порядков не может считаться характерным для констант скорости взаимопревращения компонентов экхимической системы). С помощью такого приема получены кинетические зависимости и фазовая диаграмма, приведенные на рис. 2.

Другим приемом, с помощью которого можно преодолеть естественное противодействие отлаженного сольвера для прямой задачи получению отрицательных концентраций, это ввести псевдотримолекулярную стадию



с искусственно введенной алгебраической зависимостью константы скорости обратно пропорционально концентрации компонента Y , что приведет к его сокращению в формуле закона действующих масс. С физической точки зрения,

такая подстановка еще более бессмысленна, чем безмерное увеличение константы скорости нелимитирующей стадии, но для математического моделирования такой искусственный прием оказывается вполне пригоден.

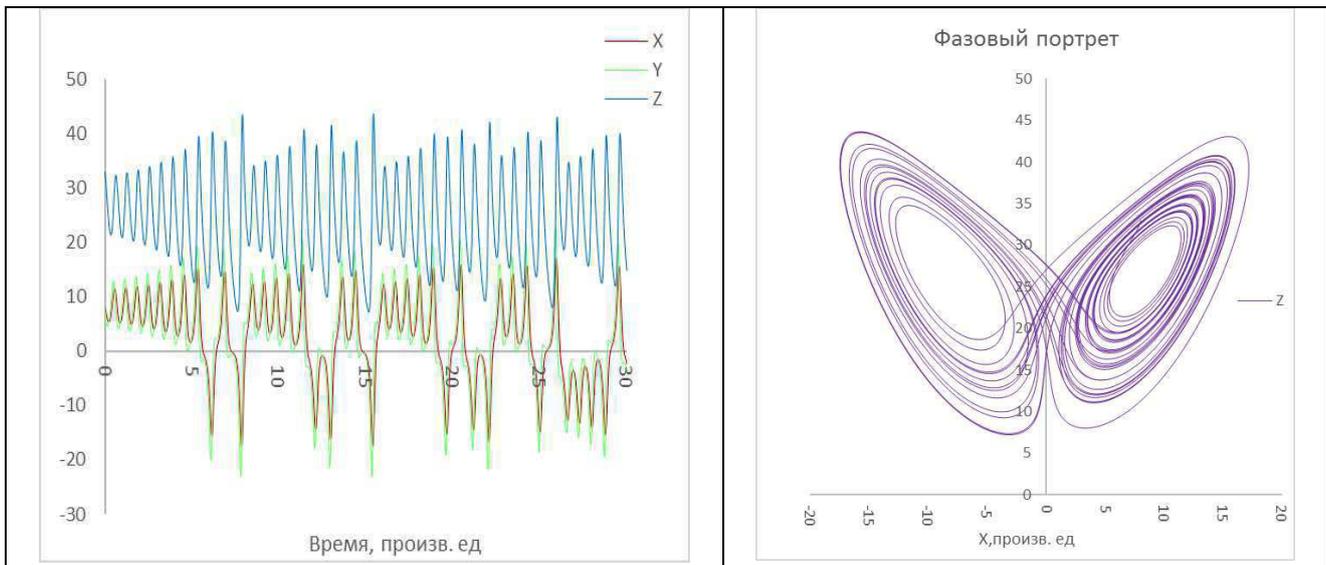


Рис. 2. Временная зависимость компонентов и фазовая диаграмма классического варианта аттрактора Лоренца. Продолжительность периода наблюдения за системой в три раза выше, чем на рис. 1.

Легко видеть, что в классическом варианте аттракторов два. Для нас, однако, более важно не то, что система Лоренца время от времени меняет полуплоскость накопления витков, а тот факт, что система срывается с одной траектории на другую аperiodически, в случайный момент времени (рис. 3).

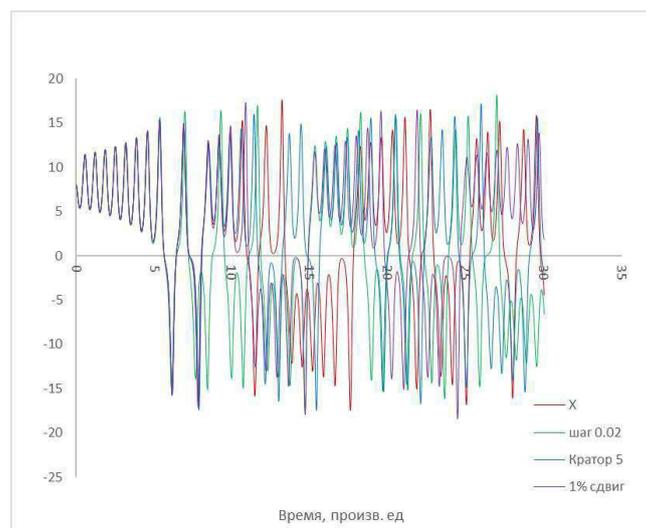


Рис. 3. Модельные расчеты динамики Лоренцевой системы по компоненту X Красная кривая приведена для стандартной настройки солвера. Зеленая и синяя кривая соответствуют двукратному ухудшению шага и пятикратному увеличению точности. Фиолетовая кривая получена путем сдвига начальных условий на 1%.

Принципиально важно, что это непредсказуемая система. Сколь угодно малое отличие в начальных или граничных условиях, или ничтожное изменение в соотношении констант скорости отдельных стадий уже через десяток периодов приводит к совершенно невоспроизводимому модельному поведению. Причем эту особенность нельзя списать ни на флуктуации, ни на влияние трудноучитываемых случайных факторов – это внутреннее свойство динамической системы. Она неустойчива сама по себе.

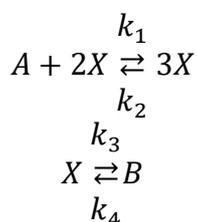
В химико-биологических системах трансформации растворенных в природной воде компонентов хаотическое поведение сопутствует проявлению синергизма. Например, автокаталитические стадии с высоким порядком реакции типа



имеют критические режимы.

У Пригожина [12] приводится именно пример с третьим порядком по реакциям – иначе множественных стационарных состояний не получится. В схеме Пригожина имеется в виду открытая система, в которой по умолчанию подразумевается, что подпитка ресурсными компонентами А и В идет из неограниченных резервуаров, так, что эти концентрации поддерживаются постоянными. Тем самым решению подлежит динамика единственного промежуточного продукта X.

Таким образом, для реакций 3-го порядка для системы



имеется такая область концентраций [A] и [B] и соотношений констант k_3/k_2 , при которых уравнение для стационарной концентрации X

$$X_{st}^3 - \frac{k_1 A}{k_2} X_{st}^2 + \frac{k_3}{k_2} X_{st} - \frac{k_4 B}{k_2} = 0$$

имеет три действительных корня, и все три – положительны, т.е. имеют физический смысл (концентрация).

Так, для набора (рис. 4)

имеется три решения: $X_{st} \approx 1,38$; $X_{st} \approx 3,62$ и $X_{st} = 5,00$. При этом первое и третье решения устойчивы, тогда как второе неустойчиво. Малейшая флуктуация концентрации X «спихивает» решение в одно из устойчивых состояний (рис. 5).

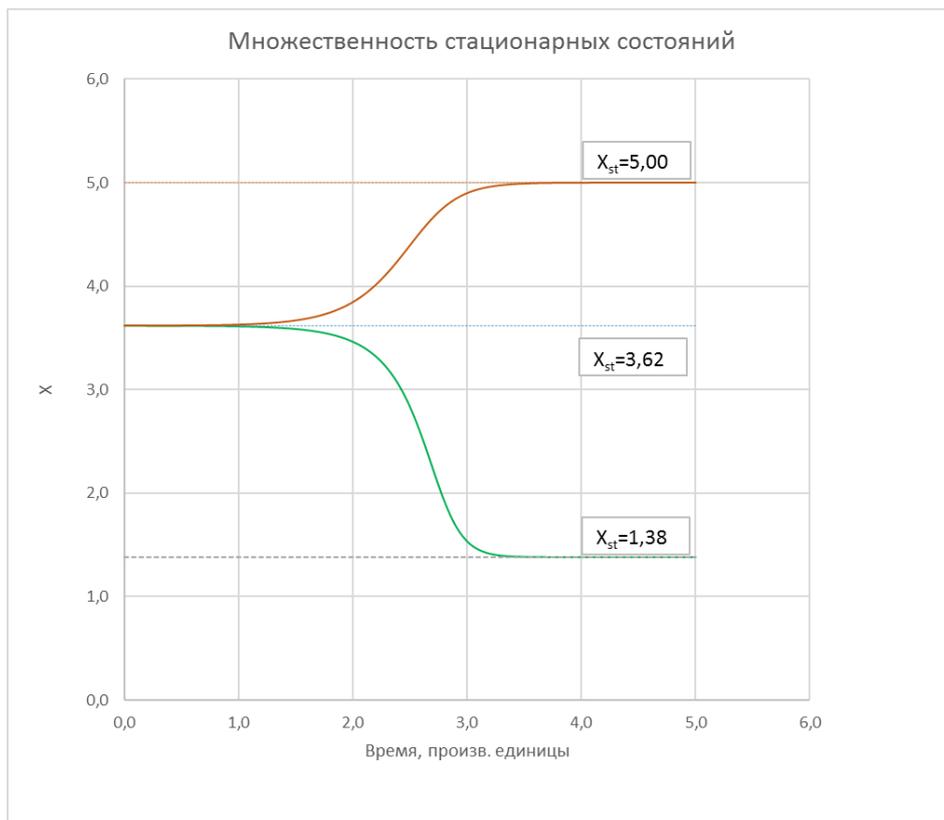
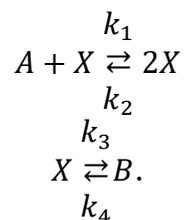


Рис. 5. Компьютерное моделирование показывает, что в неустойчивом состоянии $X_{st} \approx 3,62$ система может пребывать непредсказуемо долго. Однако добавка 1% вещества, производящего X или поглощающего X , сталкивает систему в одно из устойчивых стационарных состояний.

Аналогичный анализ для системы, в которой максимальный суммарный порядок реакции по всем компонентам не превышает двух, с очевидностью показывает, что число стационарных состояний также снижается до двух, и из них устойчиво только одно.



Система как бы «чувствует», что при $X = 1$ должен быть стационар, при прохождении неустойчивого состояния с нулевой скоростью генерации или потребления X . Понятно, что и в некоторой окрестности этого значения скорость производства промежуточного вещества близка к нулю, поэтому система на некоторое время притормаживает в этой зоне. Разумеется, если для моделирования принять стартовое значение концентрации выше неустойчивого стационара, система без каких-либо задержек срывается в верхнее устойчивое состояние (рис. 6).

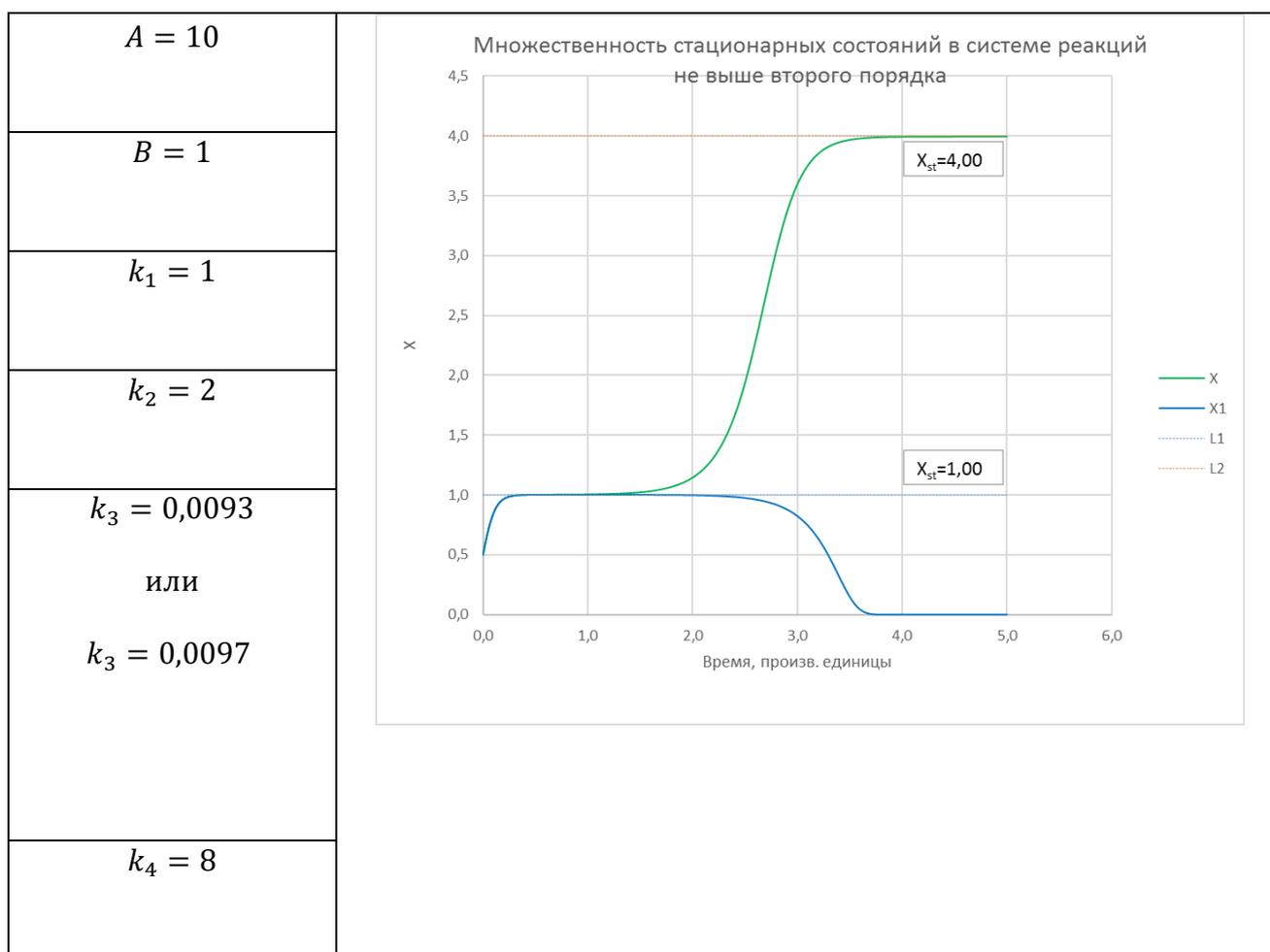


Рис. 6. Компьютерное моделирование стационарных состояний в системе с реакциями не выше второго порядка.

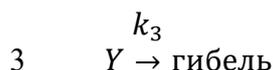
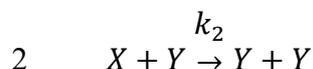
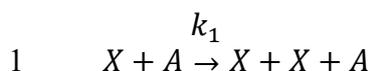
При незначительном увеличении константы скорости гибели промежуточного вещества после относительно длительной задержки в неустойчивом стационарном состоянии происходит срыв системы в тривиальное решение $X=0$. Заметим, что, как и в случае с аттрактором Лоренца, появление «неалгебраического решения» имеет понятный физический смысл – при малых концентрациях ранее не лимитированная стадия становится лимитирующей. Иными словами, природа не терпит искусственных построений реакций нулевого порядка.

Возможное и даже наиболее вероятное объяснение того, что изыскания Пригожина в области критического поведения химических открытых систем не вызвали должного отклика у практикующих кинетиков, связано с тем, что реакции высоких порядков, особенно для химических процессов встречаются довольно редко. Например, автор не может припомнить ни одного примера жидкофазной системы, где скорость определялась бы кубическим выражением.

А наиболее «рабочие», часто встречающиеся процессы обычно имеют порядок не выше второго, т.е. не могут иметь множественных стационарных состояний, не подвержены бифуркациям и, следовательно, не могут (по крайней мере, не должны бы) проявлять хаотический режим.

Для нестандартного поведения открытой системы (а все экохимические относятся именно к этому типу), требуется не столько высокий порядок, сколько гарантированная цикличность. В схемах типа Брюсселятора или Лотки-Вольтерры незатухающие колебания получаются именно как решение кинетических уравнений степени выше первой. Несмотря на то, что эти системы прекрасно изучены и многократно описаны, целесообразно сделать краткий экскурс в поведение модели «хищник - жертва», поскольку именно такие процессы лежат в основе формирования трофических цепочек, являющихся неременной составляющей экологических систем.

Простейшая схема состоит всего из двух дифференциальных уравнений и может быть промоделирована всего тремя химическими стадиями [13]:



Здесь A – нерасходуемый субстрат, питательная среда для нижнего члена трофической цепи X , необходимая для его размножения. В свою очередь X служит питанием и способствует размножению хищника Y , стадия (2). Наконец, в стадии (3) происходит естественная гибель хищника.

Система дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\frac{dX}{dt} = k_1XA - k_2XY$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2XY - k_3Y$$

Она имеет одно единственное стационарное состояние:

$$X_0 = \frac{k_3}{k_2}, \quad Y_0 = \frac{k_1}{k_2}A.$$

Можно представить каждую из переменных как стационарную часть и малую вариацию к ней: $X(t) = X_0 + x(t)$; $Y(t) = Y_0 + y(t)$. В области малых отклонений от стационара

$$\frac{x(t)}{X_0} \ll 1; \quad \frac{y(t)}{Y_0} \ll 1.$$

Подставляя значения стационарных концентраций в уравнения для скорости, получим

$$\dot{x} = k_3y$$

$$\dot{y} = k_3Ax$$

или

$$\ddot{x} = k_1k_3A \cdot x.$$

Решениями такой системы являются гармонические колебания:

$$x = X_1 \sin(\omega t)$$

$$y = Y_1 \cos(\omega t)$$

$$\omega = \sqrt{k_1k_3A}.$$

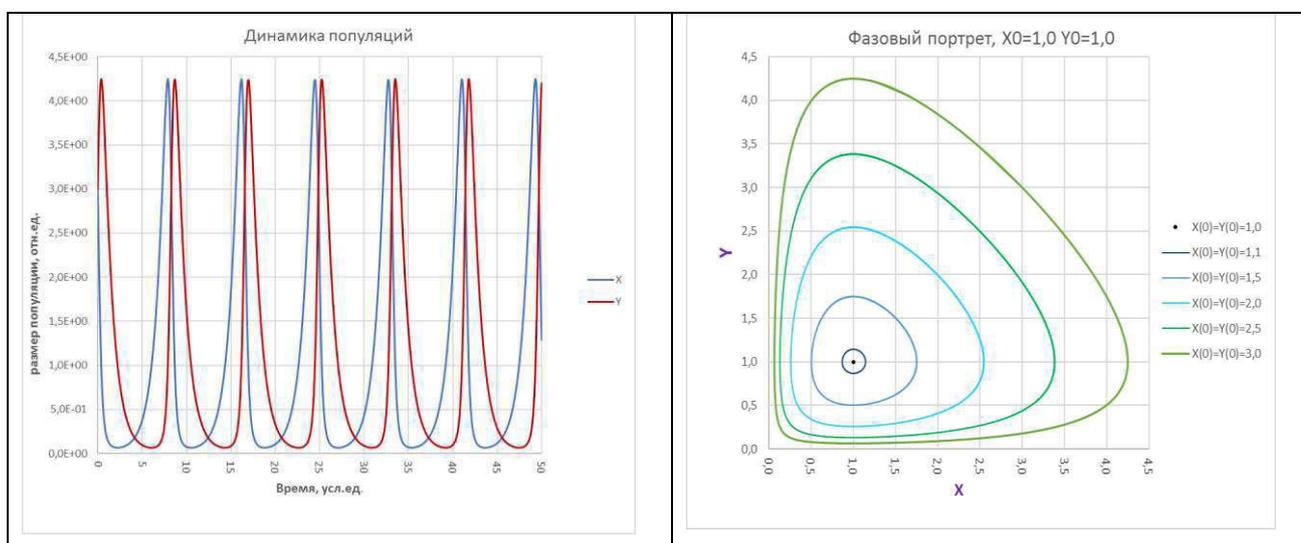


Рис. 7. Система Лотки-Вольтерры. а) динамика популяций хищника Y и жертвы X ; б) фазовый портрет.

На рис. 7 хорошо видно, что колебания близки к гармоническим при малых величинах отклонения от стационара (до 10%), и в системе появляется отчетливо выраженный ангармонизм при увеличивающемся размахе колебаний. Круговая фазовая диаграмма превращается в «треугольную», а сама

динамика популяций становится больше похожей на зубцы, характерные для автоколебаний.

Тем не менее, аттрактор системы Лотки-Вольтерры принципиально отличается от аттрактора Лоренца. В нем начисто отсутствует элемент хаоса и непредсказуемости, а предельный цикл воспроизводится с абсолютной точностью бесконечное число раз. Изменение параметров системы (констант скорости или начальных концентраций) может привести к смещению положения аттрактора и изменению размера и формы предельного цикла, но не более того. «Запутанность» траектории при этом не возникает ни при каких изменениях. Очевидно, это связано со сравнительно низкой степенью системы ОДУ (в конкретном примере равной 2).

Удлинение трофической цепочки всего на одно звено приводит к довольно неожиданным последствиям. Помимо стационарного состояния (которое очевидно), появляются и неустойчивые режимы, которые приводят к срыву системы вниз (что не очень интересно – была популяция и вымерла). И гораздо более интересный вариант – взрывное накопление биоматериала.

Во втором случае не сразу понятно, как могло получиться, что добавление реакции поедания хищника приводит (в итоге) к росту его популяции, по сравнению со случаем, когда на Y пищевая цепочка заканчивалась и этого хищника никто не ел. На самом деле результат вполне логичный и объяснимый. Такой рост происходит только в случае накопления биоматериала в следующем звене цепочки, т.е. в хищнике, более приспособленном к восприятию ресурсов всего ареала. Модель такой ситуации представлена на рис. 8.

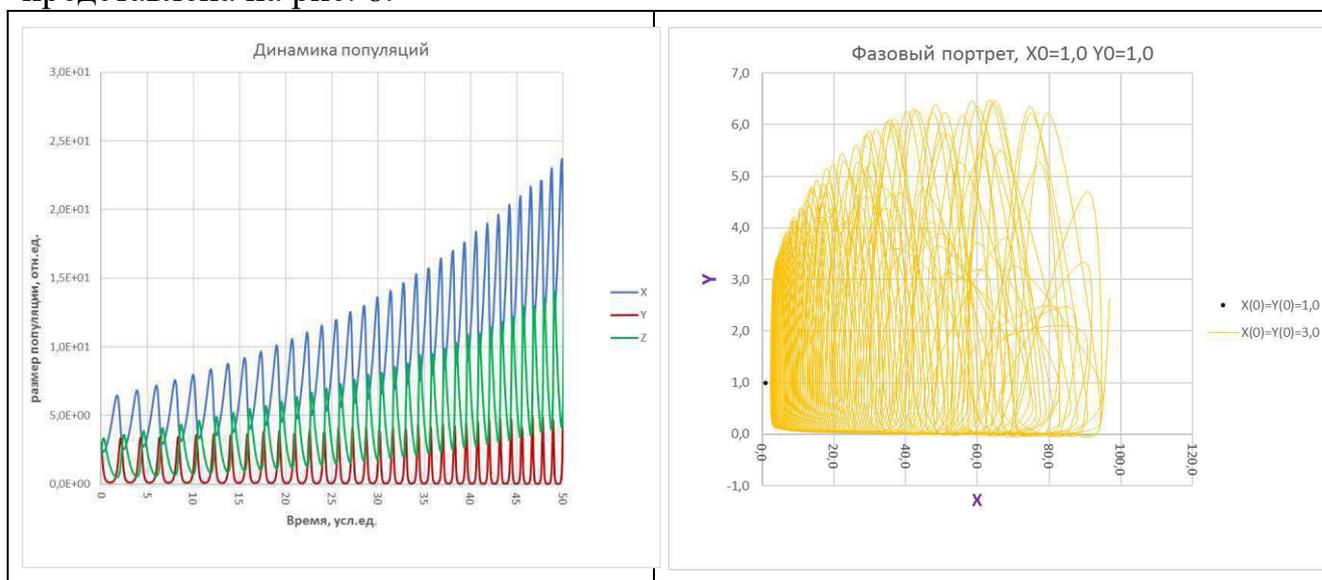


Рис. 8. Появление третьего звена в системе Лотки-Вольтерры. а) Динамика популяций хищников Z и Y и жертвы X ; Видно, что при росте общей численности период осцилляций сокращается. б) Фазовый портрет с элементами хаоса.

В еще большей степени хаотичность (по типу странного аттрактора) проявляется в реальных системах, где тактирование задается годовыми

колебаниями с периодом 12 месяцев, а собственный период колебаний, основанный на скоростях перетока по звеньям трофической цепочки, сильно отличается от него.

В [14] приведена система уравнений для азотного цикла, включающего растворенные в водоеме органический и неорганический азот и три вида водной биоты: фитопланктон, зоопланктон и бактерии.

Авторы работы [14] предлагают следующий набор дифференциальных уравнений:

$$\dot{P} = (k_0 - k_2)P + k_1TN_1P - k_4TPZ$$

$$\dot{Z} = k_4TPZ + k_1TN_0Z + k_{11}TBZ - (k_{10} + k_{12} + k_7)Z$$

$$\dot{B} = k_3TN_0 - k_{11}TBZ + k_{16}TN_1B - (k_8 + k_{15} + k_{14} - k_{13})B$$

$$\dot{N}_0 = C_2 + k_2P + k_{15}B + k_7Z - k_3TN_0B - k_9TN_0Z - k_6N_0$$

$$\dot{N}_1 = C_1 + k_{12}Z + k_8B - k_{16}TN_1B - k_1TN_1P - k_5N_1.$$

Заметим, что здесь символом T обозначена «сезонная переменная», которая включает периодическое синусоидальное изменение эффективных констант скорости превращения реальных веществ. Формально можно включить эту зависимость в сами константы скорости, которые, естественно, перестанут быть постоянными. Представляется более наглядным и логически оправданным включить сезонный фактор в общую схему в качестве псевдовещества с пульсирующей концентрацией:

$$T = T_0 \cdot [1,1 + \sin\left(\frac{2\pi}{365}t\right)].$$

Приведенному набору дифференциальных уравнений соответствует чисто кинетическая схема, основанная на законе действующих масс (табл. 1).

Оказывается, для такой модели фазовая траектория имеет сложный характер без выхода на предельный цикл. При этом, хотя по основным компонентам имеет место чередование максимумов и минимумов концентрации, эти экстремальные точки достигаются через различные промежутки времени, т.е. аperiodически.

Из рис. 9 отчетливо видно, что сезонные колебания органического и неорганического азота (согласно модели) происходят ежегодно, тогда как «вспышек» численности зоопланктона за десятилетний период всего три.

Соотношение между органическим и неорганическим азотом также не похоже на гармонический цикл, а гораздо больше напоминает хаотически спутанную в клубок траекторию (рис. 10).

Таблица 1. Кинетическая схема реакций кругооборота веществ в модельном водоеме

	Реагент # 1	Реагент # 2	Реагент # 3		Продукт # 1	Продукт # 2	Продукт # 3	Конст.
1	T			-->	T			1,00E+00
2	Планктон			-->	Планктон	+ Планктон		2,63E-03
3	Планктон	+ N_неорг	+ T	-->	Планктон	+ Планктон	+ T	2,86E-08
4	Планктон			-->	N_орг			9,72E-04
5	Планктон	+ ЗооПл	+ T	-->	ЗооПл	+ ЗооПл	+ T	6,01E-07
6	C_орг			-->	N_орг	+ C_орг		1,00E+00
7	Бакт	+ N_орг	+ T	-->	Бакт	+ Бакт	+ T	7,60E-07
8	N_орг			-->				8,30E-03
9	C_неорг			-->	N_неорг	+ C_неорг		1,00E+00
10	N_неорг			-->				3,24E-02
11	ЗооПл			-->	N_орг			3,20E-01
12	ЗооПл			-->				1,03E-01
13	ЗооПл	+ N_орг	+ T	-->	ЗооПл	+ ЗооПл	+ T	6,01E-07
14	Бакт	+ ЗооПл	+ T	-->	ЗооПл	+ ЗооПл	+ T	3,01E-06
15	ЗооПл			-->	N_неорг			1,15E-01
16	Бакт			-->	N_неорг			6,13E-05
17	Бакт	+ T	+ N_неорг	-->	Бакт	+ Бакт	+ T	2,86E-10
18	Бакт			-->	N_неорг			1,00E-01
19	Бакт			-->	N_орг			3,00E-01

Примечание: Таблица реакций приведена в обозначениях программного пакета «Кинетика» разработки автора в среде Excel-VBA [15]. (Обозначения: бактерии, планктон, зоопланктон, азот органический и неорганический, углерод органический и неорганический, T – температура).

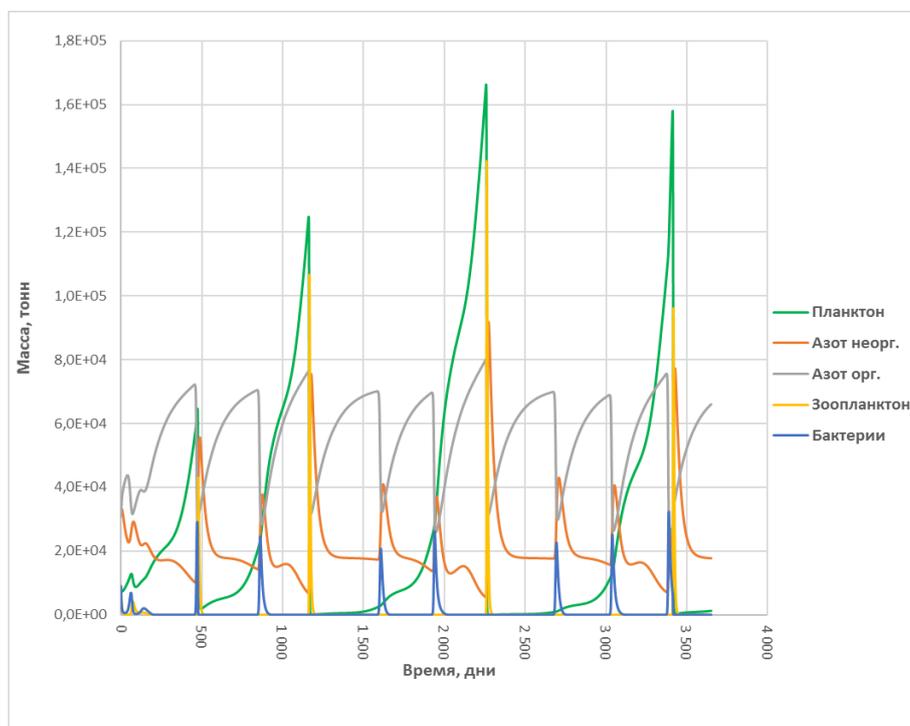


Рис. 9. Моделирование динамики биогенных компонентов в Куйбышевском водохранилище за 10 лет.

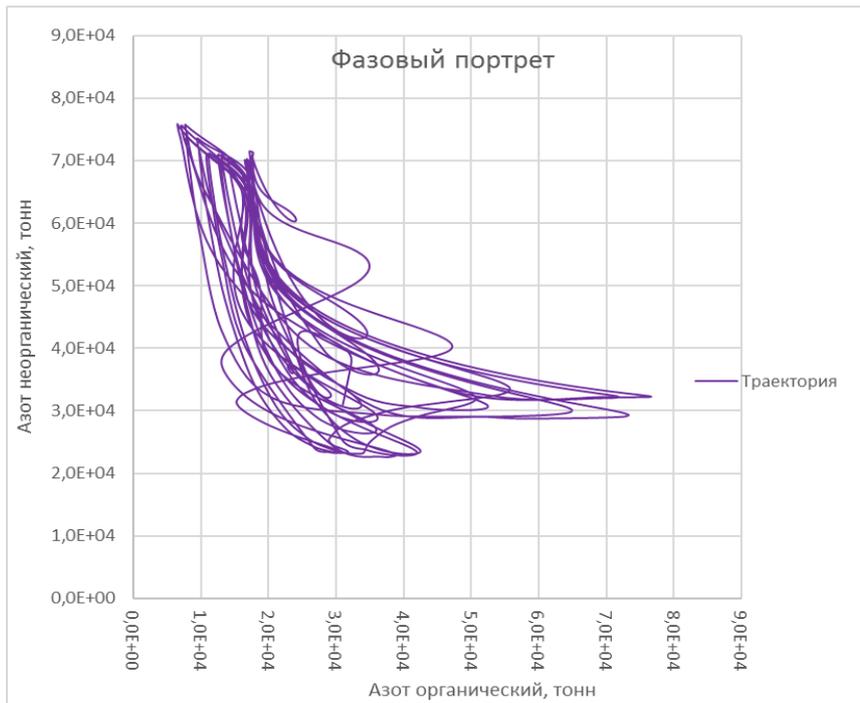


Рис. 10. Фазовая диаграмма взаимопревращений органического и неорганического азота.

Основной вывод, который можно сделать при внимательном анализе рассматриваемой модели – это отсутствие возможности прогноза. И проблема, разумеется, не в том, что модель недостаточно полна или недостаточно точна. Добавление дополнительных компонентов и дополнительных реакций в систему может только усложнить ее и без того непредсказуемое поведение. Тогда как даже самый точный набор констант скорости взаимопревращения веществ (включая «псевдовещества» - биологические организмы) и начальных условий не добавляет модели прогностической силы. Сколь угодно слабые погодные изменения, появление дополнительных биологических видов могут до неузнаваемости изменить и фазовый портрет системы, и конкретные времена появления тех или иных пиков. Например, вспышка концентрации зоопланктона может прийти не на третий, а на четвертый или какой-то другой год.

Таким образом, мы приходим к заключению, что существующий подход к описанию химико-биологических процессов в природных системах изжил себя. Получение схемы происходящих реакций и замер их констант скорости не только не является целью, а фактически становится «отвлекающей мишенью», ложной приманкой. Пока можно говорить только об определении зоны доступности для пучка фазовых траекторий и отличать возможные сценарии от невозможных. При этом говорить о сколько-нибудь долгосрочном временном прогнозировании не приходится, подобно тому, как невозможен долгосрочный прогноз погоды. Все мы знаем, безо всяких бюро прогнозов и сложных математических программ, что зима в следующем году непременно наступит. Но никто не скажет с заметной степенью достоверности, выпадет ли снег в

ноябре или в январе. В экохимических системах ситуация с прогнозами еще жестче: мы точно знаем, что органические формы жизни будут циклически менять друг друга, но не сможем с уверенностью сказать, произойдет это в текущем году или в следующем. И никакое развитие сети постов экологического мониторинга ситуацию с прогнозированием не изменит в лучшую сторону. Разве что позволит организовать экспресс-мониторинг.

Завершаю публикацию цитатой из И.Р. Пригожина [16]:

«И детерминистический характер кинетических уравнений, позволяющих вычислить заранее набор возможных состояний и определить их относительную устойчивость, и случайные флуктуации, «выбирающие» одно из нескольких возможных состояний вблизи точки бифуркации, теснейшим образом взаимосвязаны. Эта смесь необходимости и случайности и составляет «историю» системы».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Есть твердая уверенность, что в обозримом будущем значение численных экспериментов в экологии станет доминирующим, и предсказание различных вариантов состояния окружающей среды станет столь же рутинным и надежным, как прогноз погоды. Тем не менее, «сдерживающим фактором» следует признать не недостаток компьютерных вычислительных мощностей и даже не отсутствие химико-кинетических данных по скоростям трансформации поллютантов, а скорее концептуальные пробелы в осмыслении синергизма химического воздействия в многофакторных моделях.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15. Номер темы ФАНО 0082-2014-0005. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4.

Список литературы:

1. Глазков. В.Н. *Астрономия*. Москва. 2015.
<http://www.kapitza.ras.ru/~glazkov/teaching/astronomy.pdf> (дата обращения 19.03.2018).
2. Павленко Ю.П. // *Энергия: экономика, техника, экология*. 2004. № 2. С. 42.
3. Гаммет Л. *Основы физической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций*. Пер. с англ. К.Л. Каминского. Под ред. Л.С. Эфроса. М.: Мир, 1972.
4. Юдович В.И. *Математические модели естествознания. Курс лекций*. М.: Вузовская книга, 2009.
5. Блюменфельд Л. А. *Решаемые и нерешаемые проблемы биологической физики*. М.: Едиториал УРСС, 2002.
6. *Справочник химика XXI века*.
<http://chem21.info/page/151172155152186050048232162151237038134048022108/> (дата обращения 19.03.2018).
7. Шредингер Э. *Что такое жизнь с точки зрения физики?* М.: РИМИС, 2009.
8. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. *Введение в экологическую химию*. М.: Высшая школа, 1994.
9. Шитиков В.К., Розенберг Г.С., Зинченко Т.Д. *Количественная гидроэкология: методы системной идентификации*. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003.

10. Пригожин И. От существующего к возникающему: Время и сложность в физических науках. М.: Наука, 1985.
 11. Lorenz E.N. // J. Atmospheric Science. 1963. V. 20. P. 130.
 12. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах: От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. М.: Мир, 1979.
 13. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
 14. Сердюцкая Л.Ф., Каменева И.П. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003. С. 408. Приложение 1. Модели водных экосистем и их фазовые портреты (на примере модели круговорота азота в Куйбышевском водохранилище).
 15. Травин С.О., Громов О.Б. // Химическая безопасность. 2018. Т. 2. № 1. С. 50.
 16. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986.
-

MODERN METHODS OF MATHEMATICAL MODELING OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL AND BIOLOGICAL PROCESSES

S. O. Travin

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: TravinSO@yandex.ru

Received March 19, 2018

Abstract – The role and significance of a numerical experiment in studying ecochemical systems are considered. The reasons are analyzed why most of the information on dynamics of interactions of natural ecosystem components cannot be obtained only by *in situ* measurements (*in vitro*), which determines the dominant role of mathematical models and conducting numerical experiments (*in silico*). The main differences between natural ecosystems and chemical reactions in laboratory and industrial conditions are formulated. The particular focus is placed upon the possibility of self-organization of matter and establishing truly non-stationary cyclic oscillatory regimes in open ecological systems.

Keywords: quantitative ecology, mathematical modeling, dynamical systems, limit cycle, Lorenz attractor.

РАЗРАБОТКА ПАКЕТА ПРОГРАММ VBA-EXCEL ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

С. О. Травин^{1}, О. Б. Громов²*

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

²Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва, Россия

Поступила в редакцию 01.04.2018 г.

Разработан пакет программ для решения прямой и обратной задач химической кинетики. Пакет реализован в виде надстройки VBA-Excel и может быть легко интегрирован с любыми другими приложениями. Пакет включает три интегратора различной сложности, которые в совокупности позволяют моделировать динамику практически любых химико-биологических систем, включая гибридные, т.е. содержащие события, изменяющие саму структуру модели. Отличается интуитивно ясным интерфейсом и простотой использования.

Ключевые слова: задача Коши, прямая и обратная задачи химической кинетики, квадратурная формула Гаусса.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] мы отмечали, что при рассмотрении вопросов математического и программного обеспечения для решения прямых задач химической кинетики удобство использования того или иного программного пакета определяется, в первую очередь, возможностями интерфейса ввода исходной схемы и вывода расчетных результатов. В этой связи важно еще раз сформулировать основные требования к инструментарию моделирования и, исходя из них, выбрать наиболее подходящую программную среду.

В работе [2] авторы критически отзываются о возможностях программной среды Excel в качестве средства математического моделирования сколь угодно сложных систем: «Появились новые статьи и учебники, посвященные моделированию, однако их авторы почему-то используют преимущественно программные среды для моделирования изолированных (однокомпонентных систем), такие как Matlab, MathCAD, Maple и даже Microsoft Excel в качестве среды моделирования!»

Согласиться с такой оценкой мы не можем, поскольку у этой программной среды имеется целый набор преимуществ перед ближайшими конкурентами, а именно:

- 1) С работой в Excel знаком практически любой продвинутый пользователь персонального компьютера, в связи с чем отпадает необходимость изучения дополнительных языков и перепривыкания к особенностям менее популярных пакетов. По состоянию на конец

сентября 2015 года, число пользователей Microsoft Office достигло 1,2 млрд человек, из которых добрая половина обладает навыками работы с Excel.

- 2) В Excel наиболее развитые средства графического отображения, причем они не требуют открытия дополнительных окон и позволяют использовать несколько десятков разновидностей представления результатов, включая 3D-диаграммы. Дальнейшая передача в Word или PowerPoint осуществляется самым простым и эффективным способом, гарантируя 100% совместимость.
- 3) В пакете Excel имеется встроенная полнофункциональная интегрированная среда разработки (VBA, Visual Basic for Applications). При этом режим макроккоманд позволяет создать код, повторяющий ввод клавиатурных команд, даже пользователю, имеющему самое поверхностное представление о программировании. В то же время VBA представляет собой полноценный язык программирования, допускающий работу с классами, и объектно-ориентированный подход – для пользователей с более глубокими познаниями в этой области.
- 4) В режиме отладчика имеется возможность по ходу выполнения программного кода вносить изменения как в значения переменных и/или констант выполняемой программы, так и в саму логику программы. Исключительное удобство представляет возможность редактирования формул непосредственно в ячейке.
- 5) В Excel встроено множество стандартных диалоговых окон. Их можно использовать, если требуется запросить у пользователя какую-либо информацию. Например, если нужно открыть файл, вызывается диалог открытия файла.
- 6) Режим конструктора позволяет работать с элементами ActiveX для создания необходимого интерфейса произвольной сложности и требуемого удобства на рабочем листе. Временные затраты при этом минимальны.
- 7) Помимо многочисленных встроенных функций, предусмотренных разработчиком, имеется возможность использования пользовательских функций, адаптированных в максимальной степени под решение задач «здесь и сейчас». При этом в огромном количестве случаев нет никакой необходимости прибегать к созданию собственного кода – миллиард пользователей охотно публикует свои наработки в сети. Накопленный интеллектуальный потенциал «коллективного разума» избавляет от непродуктивных временных затрат на разработку уже имеющихся решений для типовых задач.

На этом закончим перечислять достоинства программной среды Excel-VBA и перейдем к описанию возможностей разработанного в ней программного пакета «Кинетика» [3].

ОПИСАНИЕ РАЗРАБОТАННОГО ПРОГРАММНОГО ПАКЕТА «КИНЕТИКА»

Первичной задачей было создание эффективного инструмента для моделирования химических и химико-биологических систем, представляющих основной интерес для прогнозирования экологической безопасности. Формализм прямой задачи химической кинетики достаточно прост для того, чтобы сделать интерфейс ввода схемы механизма химической реакции и стартовых значений предельно простым, ясным и дружелюбным для пользователя, что в дальнейшем исключит возможность ошибок и/или неправильного толкования составленной системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ).

При этом открывается возможность и для решения некоторых разновидностей обратной задачи. Заметим, что в числе штатных надстроек Excel имеется утилита «поиск решения», которая в большинстве случаев успешно производит подбор параметров, минимизируя сумму квадратов отклонений расчетной функции от реперных значений (полученных экспериментально или смоделированных другим способом). При этом расчетная функция должна содержать лишь формулы, явным образом включающие подгоночные параметры. Эта утилита может быть использована как для проверки адекватности применяемой модели, так и для установления числовых значений входящих в нее параметров, но только в том случае, если целевая функция может быть вычислена явно, т.е. с вычислением одних только алгебраических функций, без использования циклов, рекурсий, условных или безусловных переходов. Таким образом, в случае вычисления кинетических кривых в ходе интегрирования системы ОДУ эта утилита оказывалась неработоспособна, в связи с чем для решения обратных задач более общего вида нам предстояла разработка кодов специализированного модуля фитинга (с простейшими рекурсивными функциями встроенный минимизатор справляется).

Как показал опыт математического моделирования природных экосистем, лишь в отдельных, довольно редких случаях, при их описании можно ограничиться одним только химико-кинетическим формализмом, основанным на законе действующих масс. Даже включение процессов массопереноса не полностью приближает модели к реальным системам. К настоящему времени практически очевидным стало то, что чаще всего приходится иметь дело с так называемыми дискретно-непрерывными или гибридными системами.

В них осуществляется набор режимов, каждый из которых описывается своим набором дифференциальных и/или алгебраических уравнений, дающих непрерывное и гладкое поведение системы. Кроме того, в системе могут происходить дискретные *события*, которые осуществляют практически мгновенное переключение с одного набора уравнений на другой, либо вызывают скачкообразное изменение обобщенных координат и импульсов на другие координаты и импульсы, либо одновременно и то и другое. Зачастую дискретные события вызываются именно самими плавно протекающими процессами, как-то превышение предела растворимости по какому-либо из веществ, пересыщение пара при понижении температуры и т.д. Возможны,

однако, и случаи внешнего импульсного управляющего воздействия, которое напрямую не связано с внутрисистемными превращениями.

До настоящего времени распараллеливание алгоритмов решения систем алгебраических и дифференциально-алгебраических уравнений (ДАУ) практически не использовалось в коммерчески доступных программах моделирования химических систем, но это вопрос самого ближайшего будущего. В последние годы велись работы по связыванию симуляторов химических систем с программами вычислительной гидродинамики для реализации расчетов сложных с точки зрения гидродинамики объектов [4, 5].

Гибридные системы неизбежно встречаются каждый раз при математическом моделировании объектов, в которых состояние среды непрерывно изменяется в соответствии с некоторыми физическими законами, но имеется ненулевая вероятность импульсных внешних воздействий - залповых сбросов, регулируемых перетоков, скачкообразных изменений характеристик (фазовые переходы), срабатывающих в дискретные моменты времени. Примерами таких экосистем могут служить природные территории, на которых возможны аварии промышленных предприятий, внесение сельскохозяйственных удобрений и пестицидов, природные катаклизмы, миграции водорослей, насекомых и грызунов и т.п.

Неожиданные особенности подобных систем проявляются шире, чем обычных. Гибридная система может быть получена также при кусочно-линейной аппроксимации сложной нелинейной системы дифференциальных уравнений. Решения различных задач управления для нелинейной системы, таким образом, могут быть аппроксимированы решениями аналогичных задач для гибридной системы.

В связи с изложенным, в разрабатываемом пакете особое внимание было уделено разработке и адаптации алгоритмов численного интегрирования различных систем ОДУ и ДАУ, в том числе включающих дискретные события и переключения режимов. Идеального универсального алгоритма, одинаково пригодного для всех типов задач, по-видимому, не существует. По этой причине в пакет были включены хорошо себя зарекомендовавшие интеграторы по методу Гира [6, 7] и по алгоритму, любезно предоставленному авторам Е.А. Новиковым [8], а также оригинальная версия интегратора, основанного на квадратурной формуле Гаусса-Лежандра, специально разработанная нами для расчета гибридных систем.

Все три использованных сольвера («решателя» систем ОДУ и ДАУ) относятся к способам численного решения задачи Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений, имеющей вид

$$\frac{du(t)}{dt} = f(t, u) \quad | \quad t > 0, u(0) = u^{(0)}. \quad (1)$$

Известно существование и единственность решения в замкнутой области D

$$D = \left\{ |t| \leq a, \quad \left| u_i - u_i^{(0)} \right| \leq b, \quad i = 1, 2, \dots, m \right\}. \quad (2)$$

Кроме того, в D функции f_i удовлетворяют условию Липшица по аргументам u_1, u_2, \dots, u_m т. е.

$$f_i(t, u'_1, u'_2, \dots, u'_m) - f_i(t, u''_1, u''_2, \dots, u''_m) \leq L\{|u'_1 - u''_1| + |u'_2 - u''_2| + \dots + |u'_m - u''_m|\} \quad (3),$$

для любых точек $(t, u'_1, u'_2, \dots, u'_m)$ и $(t, u''_1, u''_2, \dots, u''_m)$ из области D . Подобные системы описывают подавляющее большинство химико-технологических, биологических и природных процессов.

Наиболее подробно в учебной и научной литературе описан способ численного решения системы дифференциальных уравнений методом Рунге-Кутты [9], который базируется на использовании сокращенного ряда Тейлора. Можно разложить точное решение $y_{n+1} = y(t_n + \tau)$ задачи

$$y' = f(t, y), \quad y(t_0) = y_0 \quad (4)$$

в кругу узла сетки t_n в ряд Тейлора и ограничить ряд членами p -го порядка:

$$y(t_{i+1}) = y(t_i) + y'(t_i)\tau + \frac{1}{2}y''(t_i)\tau^2 + \dots + \frac{1}{p!}y^{(p)}(t_i)\tau^p + O(\tau^{p+1}).$$

Основная идея построения явных методов Рунге-Кутты p -го порядка состоит в замене части ряда Тейлора [8]

$$T_p(y_i, t_i, \tau) = y'(t_i)\tau + \frac{1}{2}y''(t_i)\tau^2 + \dots + \frac{1}{p!}y^{(p)}(t_i)\tau^p$$

функцией $\varphi_p(y_i, t_i, \tau)$, которая содержит значение правой части уравнения $f(t, y)$ в промежуточных точках отрезка $[t_i, t_{i+1}]$ и приближает $T_p(y_i, t_i, \tau)$ с точностью до p -го порядка $|\varphi_p(y_i, t_i, \tau) - T_p(y_i, t_i, \tau)| < C\tau^{p+1}$, где C – константа, которая не зависит от шага τ .

Для построения вычислительных схем методов Рунге-Кутты четвертого порядка в тейлоровском разложении искомого решения $y(x)$ учитываются члены, содержащие степени шага h до четвертой включительно. После аппроксимации производных правой части ОДУ $f(x, y)$ получено семейство схем Рунге-Кутты четвертого порядка, из которых наиболее используемой в вычислительной практике является следующая:

$$y(x_0 + h) = y_0 + (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)/6 + O(h^5), \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} k_1 &= hf(x_0, y_0), \\ k_2 &= hf(x_0 + h/2, y_0 + k_1/2), \\ k_3 &= hf(x_0 + h/2, y_0 + k_2/2), \\ k_4 &= hf(x_0 + h, y_0 + k_3). \end{aligned}$$

Вышеприведенная схема на каждом шаге h требует вычисления правой части ОДУ в четырех точках. Локальная погрешность схемы имеет пятый порядок, глобальная – четвертый. Схема обобщается для систем ОДУ, записанных в форме Коши. Для удобства программной реализации, особенно в случае систем ОДУ, формулы (5) рекомендуется преобразовать к виду

$$y_i(x_0 + h) = y_{i0} + (q_{i1} + 2q_{i2} + q_{i3} + q_{i4})/3 + O(h^5), \quad (6)$$

где

$$q_{i1} = h_2 f_i(x_0, y_{i0}), \quad h_2 = h/2,$$

$$q_{i2} = h_2 f_i(x_0 + h_2, y_{i0} + q_{i1}),$$

$$q_{i3} = h f_i(x_0 + h_2, y_{i0} + q_{i2}),$$

$$q_{i4} = h_2 f_i(x_0 + h, y_{i0} + q_{i3}),$$

$i = 1, 2, \dots, n$ - номер уравнения в системе ОДУ из n уравнений.

Оценку погрешности решений системы ОДУ, получаемых методом Рунге-Кутты четвертого порядка, можно провести по первой формуле Рунге, которая при кратности изменения шага $k = 2$ принимает вид

$$R_0 = [y_h(x) - y_{2h}(x)]/15.$$

Недостатком этого способа является невысокая точность полученного приближенного решения системы дифференциальных уравнений, обусловленная тем, что на каждом участке изменения аргумента значения правых частей дифференциальных уравнений принимают постоянными, равными их значениям в начале этого участка, хотя, как правило, эти правые части на этом участке изменяются.

Применение формулы Рунге требует значительных затрат времени для повторного просчета. Непосредственно для приведенных выше схем не удастся построить алгоритм, подобный используемому в программах для вычисления интегралов.

Обычно полагается, что замена разложения по Тейлору на другой вид полиномиального приближения приводит к тем же самым ограничениям по точности, что и в методе Рунге-Кутты.

Однако нами было установлено, что применительно к гладким функциям правой части (которые всегда имеют место в случае выполнения кинетического закона действующих масс) использование схемы интегрирования по узлам с использованием аппроксимации Гаусса-Лежандра дает на порядки более высокую точность, чем методы Рунге-Кутты с тем же шагом и тем же порядком полинома.

На сегодняшний день стандартом *de facto* для численного решения жестких систем дифференциальных уравнений считается метод Гира, который относится к классу многошаговых методов, применяющих формулы дифференцирования назад (ФДН). Иногда такой прием называют еще методом «предиктор - корректор».

Для реализации метода Гира можно, например, выполнить следующую последовательность операций. Одним из методов Рунге-Кутты получим решения y_1, y_2, y_3 задачи Коши

$$y' = f(x, y), \quad y(x_0) = y_0 \quad (7)$$

в точках x_1, x_2, x_3 . В окрестности узлов x_0, \dots, x_4 искомое решение $y(x)$ приближенно заменим интерполяционным полиномом Ньютона четвертой степени, аналогичным ряду Тейлора

$$y(x) = y_0 + y_{01}(x - x_0) + y_{012}(x - x_0)(x - x_1) + y_{0123}(x - x_0)(x - x_1)(x - x_2) + y_{01234}(x - x_0)(x - x_1)(x - x_2)(x - x_3), \quad (8)$$

где $y_{01}, \dots, y_{01234} \sim$ разделенные разности первого - четвертого порядков.

$$f(x_0; x_1) = \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0};$$

$$f(x_0; x_1; x_2) = \frac{f(x_1; x_2) - f(x_0; x_1)}{x_2 - x_0} = \frac{\frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} - \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0}}{x_2 - x_0};$$

$$f(x_0; x_1; \dots; x_{n-1}; x_n) = \frac{f(x_1; \dots; x_{n-1}; x_n) - f(x_0; x_1; \dots; x_{n-1})}{x_n - x_0}.$$

Левую часть уравнения (7) приближенно находят дифференцированием по x полинома (8)

$$y'(x) = y_{01} + y_{012}(x - x_0 + x - x_1) + y_{0123}[(x - x_0)(x - x_1) + (x - x_0)(x - x_2) + (x - x_1)(x - x_2)] + y_{01234}[(x - x_0)(x - x_1)(x - x_2)(x - x_3) + (x - x_1)(x - x_2)(x - x_3)]. \quad (9)$$

Разделенные разности для равноотстоящих узлов при шаге h выражаются через узловые значения аппроксимируемой функции

$$\begin{aligned} y_{01} &= (y_1 - y_0)/h, \\ y_{012} &= (y_2 - 2y_1 + y_0)/(2h^2), \\ y_{0123} &= (y_3 - 3y_2 + 3y_1 - y_0)/(6h^3), \\ y_{01234} &= (y_4 - 4y_3 + 6y_2 - 4y_1 - y_0)/(24h^4), \end{aligned} \quad (10)$$

где $h = x_{i+1} - x_i$.

Полагая в выражении для производной (9) значение аргумента $x = x_4$ и учитывая значения разделенных разностей (10), получим

$$y'(x_4) = (3y_0 - 16y_1 + 36y_2 - 48y_3 + 25y_4) / (12h). \quad (11)$$

С другой стороны, уравнение (7) при $x = x_4$ принимает вид

$$y'(x_4) = f(x_4, y_4) \quad (12)$$

Приравняем правые части соотношений (11), (12) и найдем

$$y_4 = [3(4hf(x_4, y_4) - y_0) + 16y_1 - 36y_2 + 48y_3] / 25. \quad (13)$$

Формула (13) представляет собой неявную схему Гира четвертого порядка для решения задачи Коши. Изменяя количество узлов x_i , можно аналогичным способом получить формулы Гира как более низких, так и более высоких порядков.

Неявные алгоритмы Гира наиболее эффективны для решения жестких

уравнений, особенностью которых является медленное изменение их решений при наличии быстро затухающих возмущений.

Жесткими уравнениями моделируются переходные процессы в нелинейных схемах, и применение неявных методов ускоряет на несколько порядков время интегрирования по сравнению с явными методами.

Для нахождения значения y_4 из уравнения (13) можно применить метод простых итераций, однако для реализации достоинств неявного метода в отношении выбора шага при интегрировании жестких уравнений рекомендуется использовать метод Ньютона. Для любого из выбранных методов требуется знать начальное приближенное к искомой величине y_4 .

Полагая в выражении для производной (9) значение аргумента $x = x_3$, будем иметь

$$y'(x_3) = \frac{-y_0 + 6y_1 - 18y_2 + 3y_4}{12h}. \quad (14)$$

Приравняв правые части исходного уравнения (7) при $x = x_3$ и выражения (14), получим схему прогноза, с помощью которой можно найти начальное приближение для решения уравнения (13)

$$y_4 = 4hf(x_3, y_3) + (y_0 - 10y_3)/3 - 2y_1 + 6y_2. \quad (15)$$

В нашей программе реализован простейший вариант метода Гира четвертого порядка для системы ОДУ с одной коррекцией прогнозируемого значения. Нетрудно усовершенствовать (и усложнить) алгоритм, воспользовавшись подпрограммой метода Ньютона.

К очевидным недостаткам методов ФДН (как, впрочем, и других многошаговых) является необходимость разгонного участка и трудности при автоматическом выборе шага. Существует эквивалентная форма ФДН-методов, это методы Нордсика, в которой эти недостатки отчасти преодолены. В некоторых источниках они не выделяются в самостоятельный класс методов и называются ФДН-методами в представлении Нордсика.

Метод Гира в представлении Нордсика оказывается самостоятельно стартовым. Многозначный вариант метода Гира обладает переменным порядком аппроксимации: стартуя как метод первого порядка, по завершении разгонного участка метод стремится к максимально возможному для данной формулы порядку. При этом практическая реализация алгоритмов, основанных на методе Гира, всегда довольно сложна, не наглядна и требует значительного опыта и временных затрат при отладке и настройке, не гарантируя при этом отсутствия «проскакивания» важных событий на интегрируемой траектории. Метод Гира в реализации нашего пакета также не допускает никаких модификаций и наложения логических условий на параметры и константы системы ОДУ. В то же время исключительная эффективность сокращения временных затрат при использовании этого метода позволяет ему занимать штатное место в арсенале используемых в пакете алгоритмов.

ПРИМЕНЕНИЕ КВАДРАТУРНЫХ ФОРМУЛ ГАУССА ДЛЯ ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Использованный алгоритм относится к способам численного решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений (СОДУ) химической кинетики и других аналогичных динамических систем. Техническим результатом является снижение временных затрат, необходимых для решения СОДУ при одновременном повышении точности без дополнительного дробления шага интегрирования. Также исключаются временные затраты на вычисление и подбор шага. Это достигается за счет замены аппроксимации разложения функции в степенной ряд Тейлора на точное ее решение, причем не на всем числовом отрезке, а в ограниченном наборе точек – с использованием квадратурной формулы Гаусса-Лежандра. Этот алгоритм также не требует вычисления Якобиана, что, безусловно, заметно повышает его быстродействие, но снижает его применимость к жестким системам. В то же время этот способ позволяет неограниченное сочетание с алгебраическими и логическими формулами на любой стадии, для любого компонента или константы, что делает его максимально пригодным для моделирования гибридных систем.

Подход использует общеизвестный факт, что все без исключения дифференциальные уравнения химической кинетики основываются на законе действующих масс, т.е. их правые части представляют собой полиномы степени не выше третьей. По этой причине совершенно естественным методом получения численных решений таких систем является использование метода Гаусса-Лежандра. Такой так называемый коллокационный метод (т.е. дающий для задачи Коши с начальными условиями совпадение с «точным решением» не на всем числовом отрезке, а в ограниченном наборе точек) демонстрирует ряд преимуществ, например, перед якобы аналогичным приближением Рунге-Кутты с полиномами той же степени. Специфический полиномиальный вид правых частей приводит к существенному улучшению точности при идентичном шаге, что в итоге дает заметный выигрыш вычислительного времени.

От уже перечисленных недостатков других методов свободен предлагаемый метод, основанный на использовании квадратурной формулы Гаусса

$$\int_{-1}^1 f(x) dx \approx Q = \sum_{i=1}^n \gamma_i f(\xi_i) \quad (16)$$

с разложением по полиномам Лежандра

$$\int_{-1}^1 \left(\chi_m(x) \prod_{j=1}^n (x - \xi_j) \right) dx = \sum_{i=1}^n \gamma_i \chi_m(\xi_i) \prod_{j=1}^n (\xi_i - \xi_j) = 0. \quad (17)$$

Его практическая реализация оказывается несопоставимо более удачной, чем реализация методов семейства Рунге-Кутты или Гира-Нордсика. Она не требует сколько-нибудь сложных вычислений, не содержит циклов и условных переходов и может быть легко реализована даже в электронных таблицах Excel с использованием одних только встроенных формул (не прибегая к кодам на

VBA). Тем не менее, переход от простейшего варианта к более эффективному с автоматическим подбором и регулированием шага требует программной поддержки. Именно такой вариант и реализован в описываемом пакете.

Эмпирически было найдено, что увеличение порядка аппроксимирующего полинома выше 4-го в большинстве случаев не приводит к заметному дальнейшему улучшению качества работы численного интегратора, хотя для особо жестких систем можно рекомендовать использование полиномов Лежандра 6-го порядка.

Разработанные программные блоки позволяют в десятки раз сократить время и повысить точность расчетов при вычислении решений уравнений химической кинетики, описывающих превращения реагентов при моделировании химических, биологических, химико-технологических и многих других процессов.

При включении их в автоматизированную систему моделирования, они обеспечивают повышение точности расчетов параметров систем ОДУ, и, как следствие, позволяют при конструировании оптимизировать служебные характеристики технологического оборудования, что представляет интерес как для химиков-технологов, так и разработчиков химических установок.

Нами разработан и доведен до практической реализации в среде VBA-Excel способ численного решения системы дифференциальных уравнений, который состоит в том, что для выбранного шага интегрирования разбивают интервал на промежутки, определяемые значениями корней полинома Лежандра соответствующей степени. Прирост первообразной вычисляется элементарным суммированием по квадратурной формуле Гаусса (16). Для гладких функций правой части в задаче Коши этот метод дает результаты, сопоставимые с точностью, определяемой разрядностью машины, а в случае полиномов – дает абсолютно точное решение. Нелишне подчеркнуть, что для химико-кинетических и технологических приложений правая часть задачи Коши дается уравнениями закона действующих масс и всегда может быть абсолютно точно представлена в виде полиномов (а значит и абсолютно точно проинтегрирована).

В случае квадратурных формул Гаусса, в отличие от, например, разбиений Нордсика и других аналогичных, внутренний шаг разбиения интервала внутри выбранного шага интегрирования непостоянен. Иначе говоря, смысл квадратурных формул Гаусса состоит в том, чтобы при наименьшем возможном числе узлов точно интегрировать многочлены наивысшей возможной степени. Известно, что при n гауссовых узлах по полученной формуле можно точно интегрировать многочлены степени $\leq 2n - 1$. При этом не требуется на каждом шаге решать систему уравнений для определения весовых коэффициентов – она решена заранее. В результате при прочих равных условиях может быть получен многократный выигрыш по времени численного решения задачи при заданной точности, либо многопорядковый выигрыш в точности при тех же временных затратах.

ТРЕБОВАНИЯ К ИНТЕРФЕЙСУ ПРОГРАММЫ

- Задание списка идентификаторов всех веществ, включая промежуточные, в удобной нотации.
- Задание начальных концентраций. В подавляющем большинстве случаев ненулевые значения имеют концентрации двух-трех исходных веществ. Для продуктов реакции и активных интермедиатов по умолчанию подставляются нулевые концентрации, что может быть отредактировано пользователем.
- Полная схема {механизм} взаимодействия реагентов составляется в стандартной для химической кинетики нотации {число частиц не может превышать трех, что вытекает из требований формальной кинетики}. Любые более сложные многочастичные взаимодействия должны конструироваться с помощью создания промежуточных комплексов.
- По умолчанию все введенные реакции имеют нулевые константы скорости. До начала расчета необходимо подставить справочные или предполагаемые значения. Удалить реакции с нулевыми скоростями никогда не поздно, однако в ряде случаев имеет смысл зарезервировать их с целью последующего усложнения и уточнения модели.

Весьма показательное сравнение точности и быстродействия различных алгоритмов на примере системы, допускающей точное решение в квадратурах.

Рассмотрим модельное ДУ:

$$y'' + 4y = \cos(3x), \quad \text{с начальными условиями}$$

$$y(0) = 0.8, \quad y'(0) = 2.0, \quad x \in [0.0, 3.0], \quad h = 0.1.$$

Оно легко сводимо к системе двух уравнений подстановкой $z(x) = y'(x)$

$$\begin{cases} y'(x) = z(x) \\ z'(x) = \cos(3x) - 4y \end{cases} \quad \begin{cases} y(0) = 0.8 \\ z(0) = 2.0 \end{cases}$$

Эта система может быть численно проинтегрирована методом Рунге-Кутты 4-го порядка и методом с использованием квадратурной формулы Гаусса-Лежандра того же порядка.

Но уравнение было выбрано в качестве модельного, поскольку оно допускает точное решение в квадратурах, что может быть использовано в качестве репера для оценки отклонений, получающихся при использовании приближенных методов:

$$z = 2\sqrt{2} * \cos\left(2x + \frac{\pi}{4}\right) - 0,6 * \sin(3 * x)$$

$$y = 0,2 * \cos(3 * x) + \sqrt{2} * \sin\left(2x + \frac{\pi}{4}\right).$$

В случае применения метода Рунге-Кутты после первого численного интегрирования наблюдается некоторое отклонение уже на первом периоде осцилляций (рис. 1). При этом отклонения для $y(x)$ существенно больше, чем для $z(x)$, поскольку его вычисление включает в себя на одну процедуру приближенного интегрирования больше (ошибка накапливается).

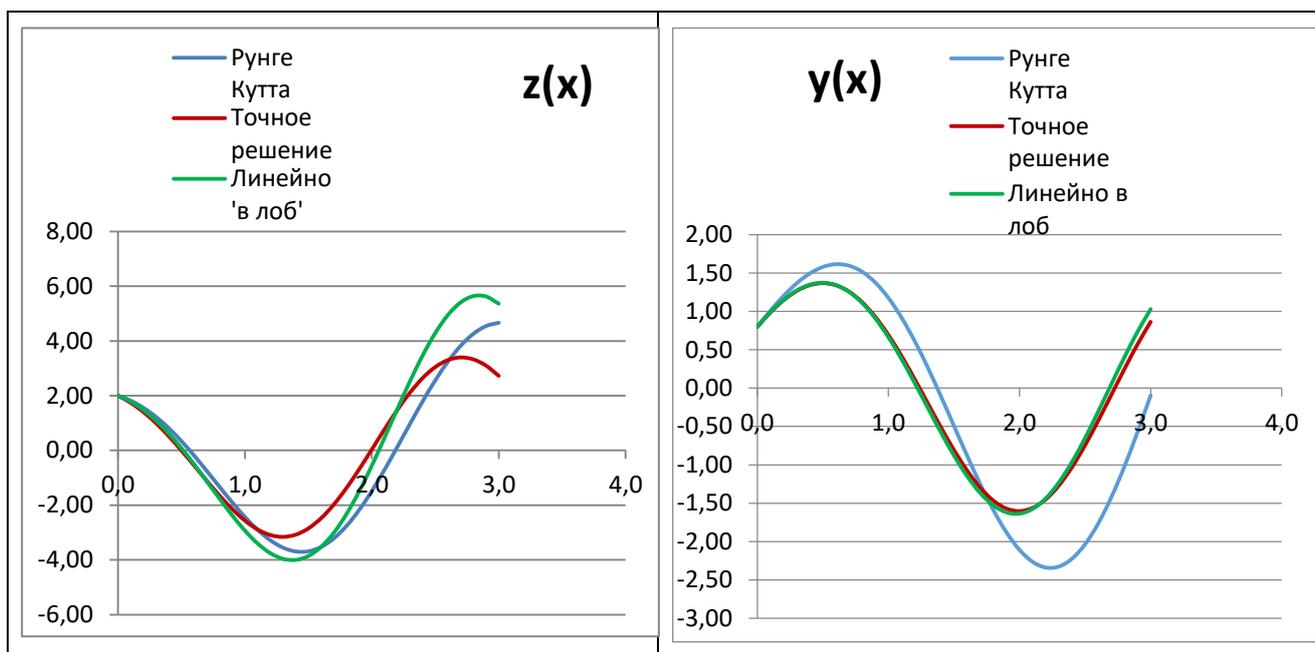


Рис. 1. Графики решений модельной системы уравнений, полученные различными способами (см. пояснения в тексте).

От этого недостатка практически свободен алгоритм, основанный на использовании квадратурных формул Гаусса-Лежандра, что демонстрируют графики на рис. 2.

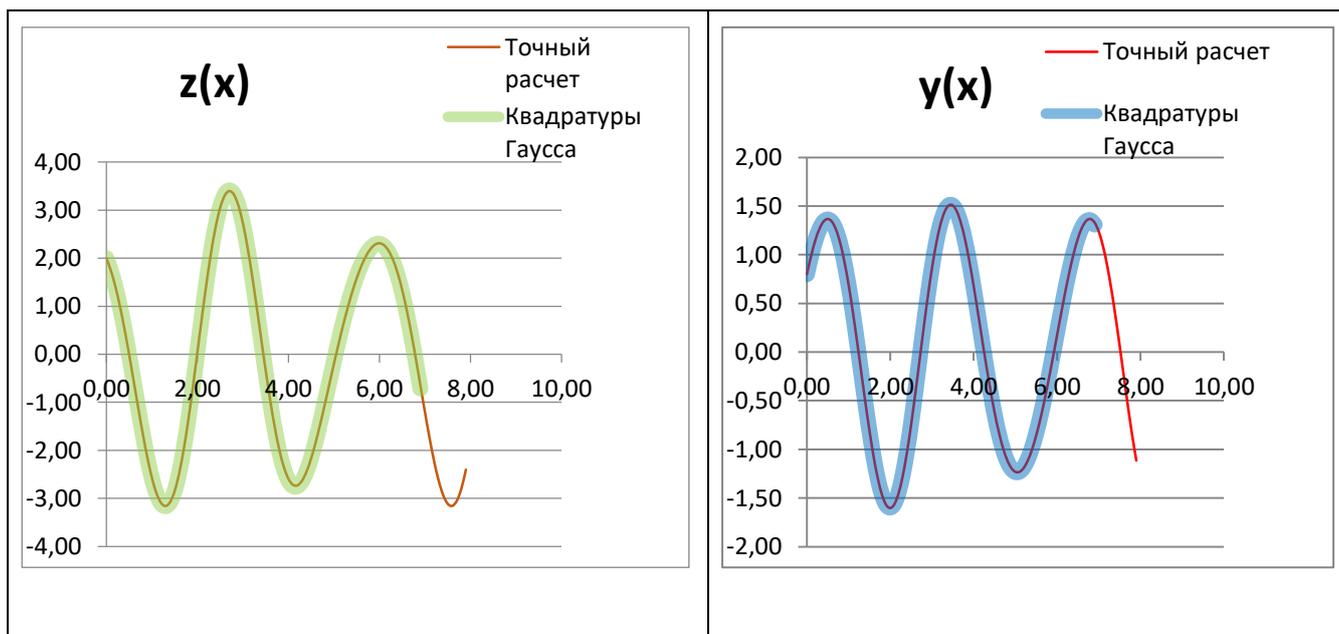


Рис. 2. Графики точного решения модельной системы и расчета с применением квадратурной формулы Гаусса-Лежандра (см. пояснения в тексте).

ПРИМЕНЕНИЕ ПАКЕТА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ ЛОТКИ-ВОЛЬТЕРРЫ

Одной из тестовых задач для выяснения возможностей пакета моделирования является система Лотки-Вольтерры, в которой рассматривается

динамика популяций в замкнутой системе с пищевой цепочкой «питательная среда – жертва – хищник». Подразумевается закрытый ареал, в котором обитают два вида – травоядные («жертвы») и хищники. Предполагается, что животные не мигрируют (нет ни ухода за пределы ареала, ни прихода извне), и что еды для травоядных животных имеется с избытком. Тогда уравнение изменения количества жертв (без учета хищников) принимает вид:

$$\frac{dx}{dt} = \alpha x,$$

где α – коэффициент рождаемости жертв, x – величина популяции жертв, $\frac{dx}{dt}$ – скорость прироста популяции жертв.

Пока хищники не охотятся, они вымирают, следовательно, уравнение для численности хищников (без учета численности жертв) принимает вид:

$$\frac{dy}{dt} = -\gamma y,$$

где γ – коэффициент убыли хищников, y – величина популяции хищников, $\frac{dy}{dt}$ – скорость прироста популяции хищников.

При встречах хищников и жертв (частота которых прямо пропорциональна величине xy происходит убийство жертв с коэффициентом β , сытые хищники способны к воспроизводству с коэффициентом δ . С учетом этого, система уравнений модели такова:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = \alpha x - \beta xy = x(\alpha - \beta y) \\ \frac{dy}{dt} = -\gamma y + \delta xy. \end{cases}$$

Созданная надстройка VBA–Excel избавляет от необходимости выписывать уравнения «руками» (хотя такая возможность тоже имеется) и позволяет просто рисовать пищевые цепочки:

Реагент#	Реагент#	Реагент#	Продукт#	Продукт#	Продукт#	Константа				
1	2	3	1	2	3					
1	Овцы		-->	Овцы	+	Овцы	1,50E+01			
2	Овцы	+	Волки	-->	Волки		6,00E+00			
3	Волки		-->				9,00E+00			
4	Волки	+	Овцы	-->	Волки	+	Волки	+	Овцы	1,20E+01

Решением приведенной системы уравнений является колебательная динамика по каждой из популяций со сдвигом по фазе на четверть периода: максимум численности овец соответствует наибольшей скорости воспроизводства волков, показанная на рис. 3.

Эта система дает предельный цикл, который может быть представлен либо в виде циклической фазовой диаграммы (количество вида против скорости изменения его поголовья), либо, что несколько предпочтительнее, – цикл в координатах «Волки – Овцы».

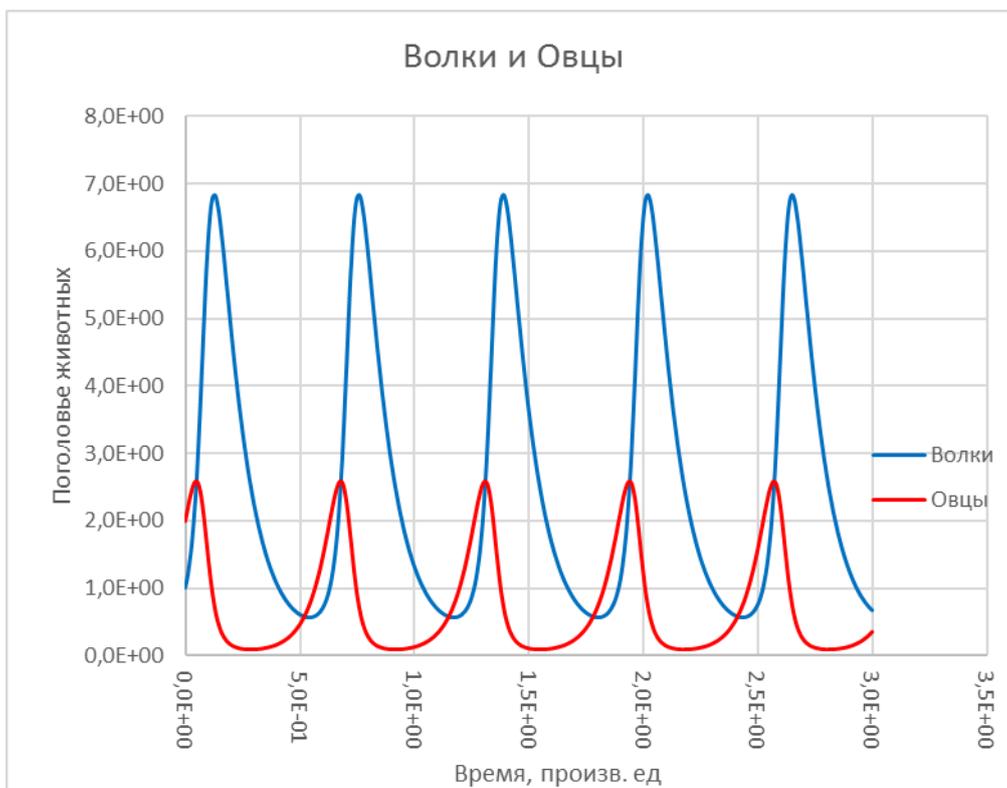


Рис. 3. Типовой график колебательного поведения в системе Лотки-Вольтерры (пищевая цепочка «хищник» - «жертва» - «растительный субстрат»).

Приведенные диаграммы получены в упомянутой надстройке, отчего может возникнуть ложное ощущение легкости численного моделирования. На самом деле, это далеко не так. На рис. 4 справа представлен лучший результат, который путем длительных и изнурительных подборов удалось получить в лучшем (и самом сложном и медленном) сольвере популярного пакета Matlab ODE113.

Результаты моделирования в более простых интеграторах (типа ODE23 или ODE45) дают еще менее удовлетворительные результаты. Всюду имеется «распухание» фазовой траектории, на которое в свое время обращал внимание еще А.Н. Тихонов. Были протестированы все без исключения «решатели» из Матлаба и из нашей предыдущей версии программы «Кинетика», и ни один из них конкуренции с новейшим алгоритмом не выдержал.

Разумеется, при увеличении интервала интегрирования степень «распухания» растет. На рис. 5 показаны фазовые диаграммы предельного цикла при интегрировании до 60 секунд (100 циклов) на SODE113.

Эмпирически было установлено, что с ростом длительности интервала ошибка (расцветание) накапливается и растет как экспонента по времени.

Но созданная надстройка не только дает более высокую точность при выбранном шаге интегрирования или позволяет использовать более крупный шаг при избранной точности, но и позволяет усложнять задачу добавлением событий, которые приводят к изменению самого вида исходной системы ОДУ.

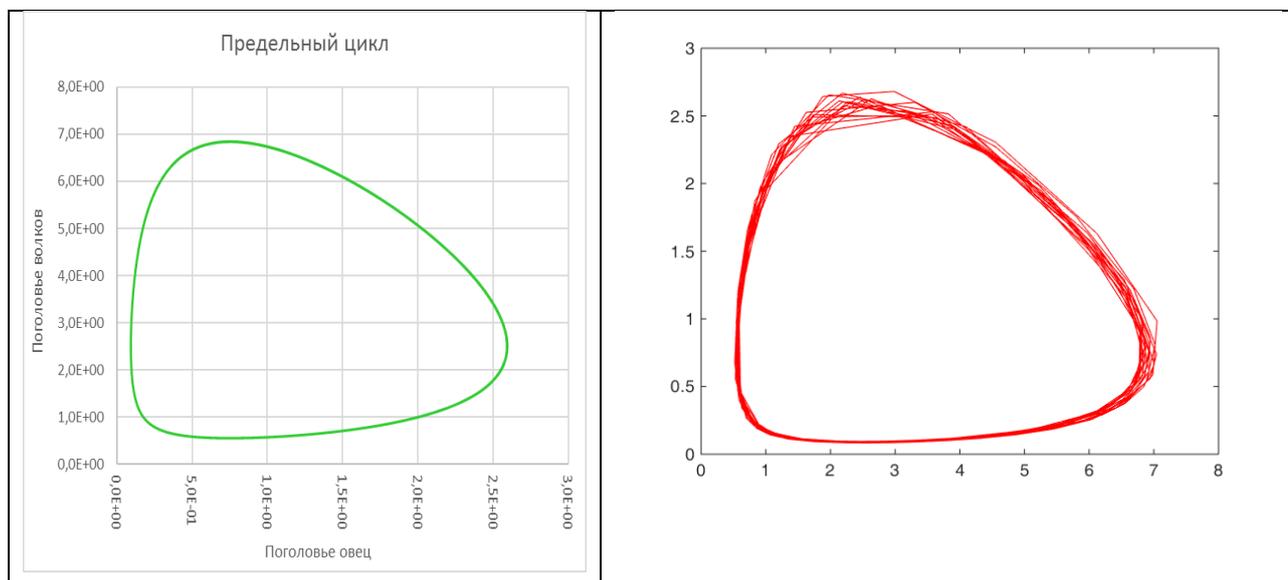


Рис. 4. Фазовые траектории в системе Лотки-Вольтерры, 16 циклов. Слева расчет по алгоритму Гаусса-Лежандра, справа – расчет в Matlab.

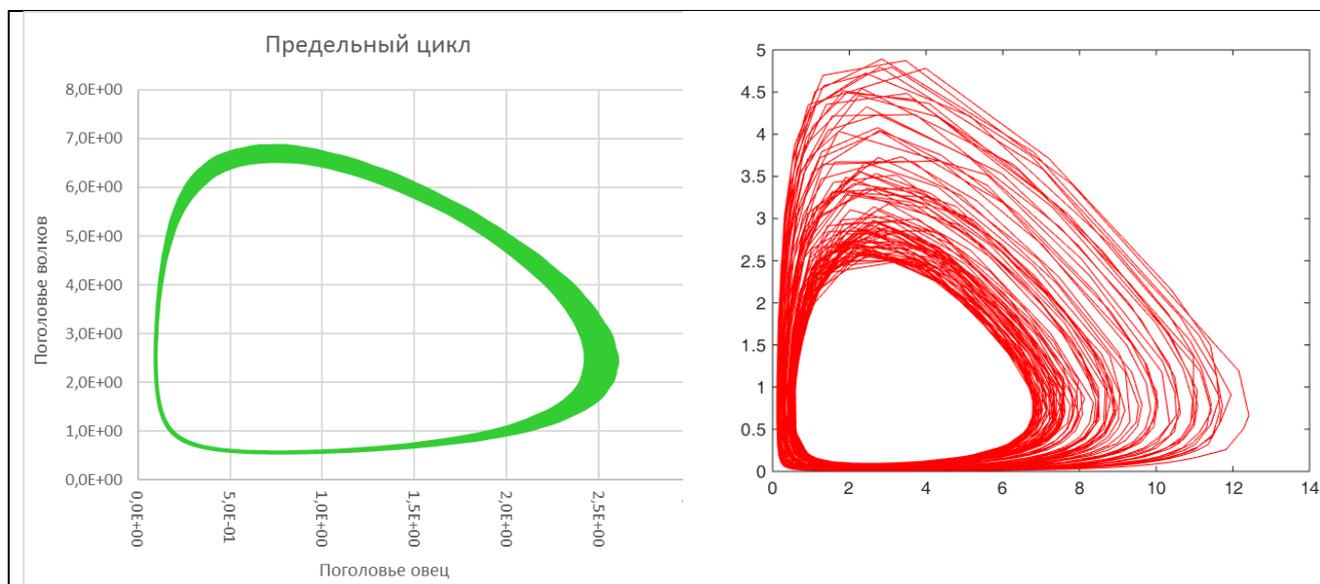


Рис. 5. Слева расчет по алгоритму Гаусса-Лежандра – 1000 циклов, справа – расчет в Matlab, 100 циклов.

Рассмотрим демонстрационный вариант появления «события» все в той же системе Лотки-Вольтерры. В какой-то момент скачком изменяется кормовая база овец, например, появляется новый сорт кукурузы с более сочной силосной массой. В моделировании химического процесса это могло бы быть срабатывание на открытие одного из подводящих «клапанов»: константа скорости первой стадии в середине срока наблюдения скачкообразно возрастает втрое.

$$k_1 = 15 + 30 * \Theta(t - 4,95).$$

Здесь $\Theta(t)$ – функция Хевисайда.

Тем самым мы ввели скачок в константу скорости размножения овец. Начиная с пятой единицы времени, овцы переходят на «усиленное питание» и их становится в три раза больше. Результат трудно назвать неожиданным: овец становится (в максимуме их численности) в три раза больше. Точно также ничего неожиданного в том, что на увеличенном поголовье овец увеличилось и поголовье волков.

На рис. 6 представлена совместная картинка динамики популяций.

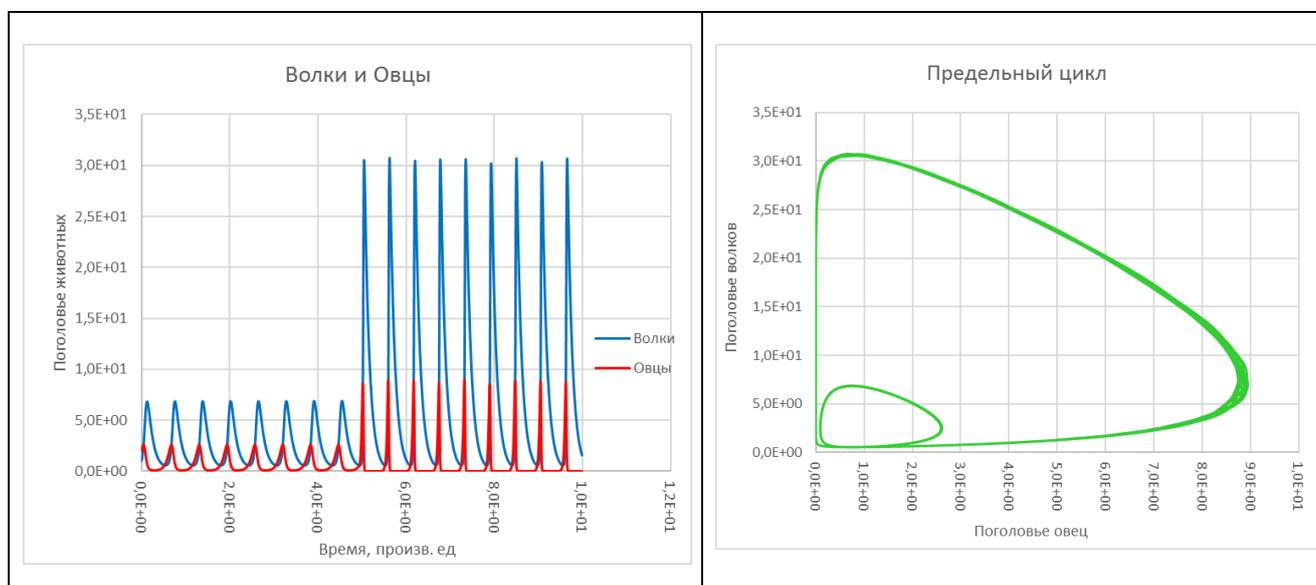


Рис. 6. Слева динамика популяций в системе Лотки-Вольтерры с событием. Справа – фазовая диаграмма с переходом с «маленького колечка» на большое. При этом центр колебаний не сместился, просто увеличилась амплитуда.

Помимо совершенно ожидаемого отклика системы на событие, надстройка позволяет исследовать разные режимы и «нащупать» совершенно неожиданный отклик динамической системы. На рис. 7 показано «включение» события появления нового сорта более сочной кукурузы на секунду раньше.

$$k_1 = 15 + 30 * \Theta(t - 3,95).$$

Результат оказывается совершенно неожиданным, предугадать его не удалось.

В отличие от первого случая, «подталкивание» в сторону увеличения поголовья овец сделано в фазе их максимальной убыли (наибольшая скорость гибели), т.е. получается как бы «толчок в противофазе». В результате количество овец не только не увеличивается, но даже уменьшается: k_1 увеличивается с 15 до 45 в момент времени 3,95.

Не менее удивительно и изменение динамики популяции волков. Овец, якобы, стало меньше, а волков не просто прибавилось, но и падение их численности (минимумы на графике) стало не на всю амплитуду, а как бы наполовину.

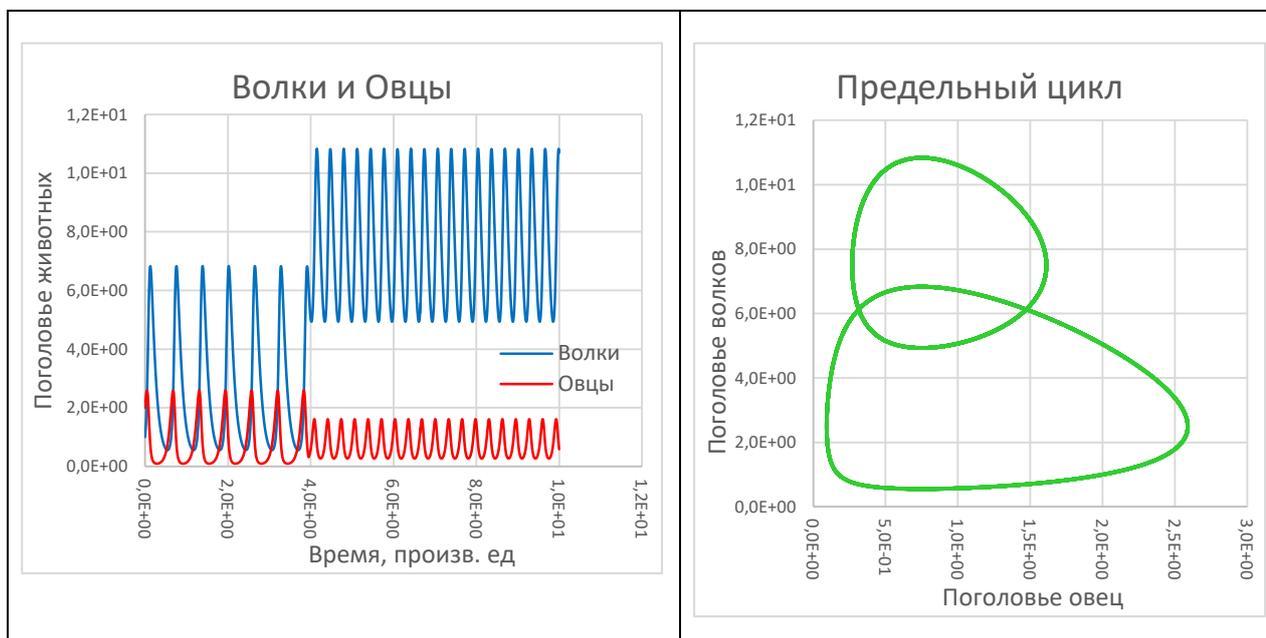
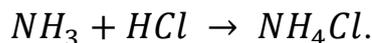


Рис. 7. Событие в системе Лотки-Вольтерры происходит в иной момент времени. Слева динамика популяций, справа – фазовая диаграмма. На этот раз центр колебаний сместился вверх, но при этом амплитуда колебаний даже уменьшилась.

ДРУГИЕ ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННОГО ПАКЕТА ПРОГРАММ

Событие - фазовый переход

Известная школьная реакция получения хлорида аммония («дым без огня»):



Появление твердой фазы (дыма) происходит при достижении предельного парциального давления хлорида аммония. На рис. 8 показаны модельные графики.

Модель требует использования всего пяти компонентов и трех реакций, из которых только одна соответствует реальному химическому превращению, а две являются виртуальными, в которых компонент превращается сам в себя. Фактически включение этих стадий в схему обусловлено лишь тем, что логика программного пакета подразумевает отображение на графике лишь тех компонентов, которые принимают участие хотя бы в каких-то реакциях.

Химическая часть модели дополнена двумя логическими условиями: для концентраций газообразного хлористого аммония и его аэрозольных частиц («дыма»), которые переходят один в другой при переходе граничного значения парциального давления газовой компоненты. Понятно, что столь простая модель считается практически мгновенно. Более интересным и даже неожиданным оказался тот факт, что моделирование успешно проходит с использованием любого из трех интеграторов пакета, включая метод Гира. Обычно сочетание алгоритма Гира с алгебраическими уравнениями приводит к появлению не вполне корректных результатов (в том смысле, что

алгебраические уравнения игнорируются и подавляются внутренней логикой интегратора). Но для данной модели все три интегратора дают идентичные результаты.

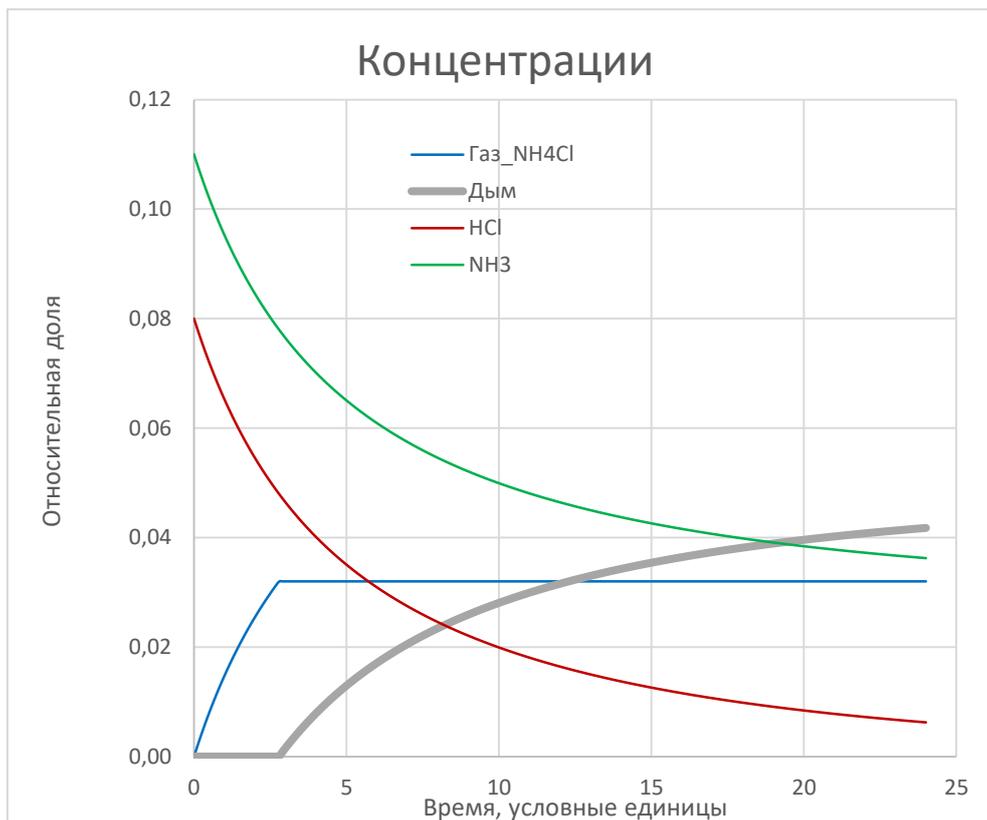


Рис. 8. Событие – выпадение аэрозоля при превышении предельного давления газообразного компонента.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ

Программный пакет имеет еще ряд возможностей, в качестве примера приведем моделирование адсорбции.

На рис. 9 показана динамика прохождения адсорбента через разные слои поглощающей колонки. Колонка разделена на 20 условных слоев («тарелок»). В моделирование включено по 3 компонента (A, S, AS) для каждого слоя. Модель включает 63 компонента, 61 элементарную стадию и считается за секунды.

Обычно пакет, предназначенный для моделирования кинетических схем, дает лишь возможность получить информацию о временном ходе концентраций веществ и, возможно, об их установившихся равновесных значениях. В типичных случаях использование средства моделирования для получения зависимости равновесных значений от начальных концентраций требует многократного прогона вычислительной процедуры и составления итоговой таблицы равновесных значений концентрации продукта от концентраций исходных реагентов вручную.

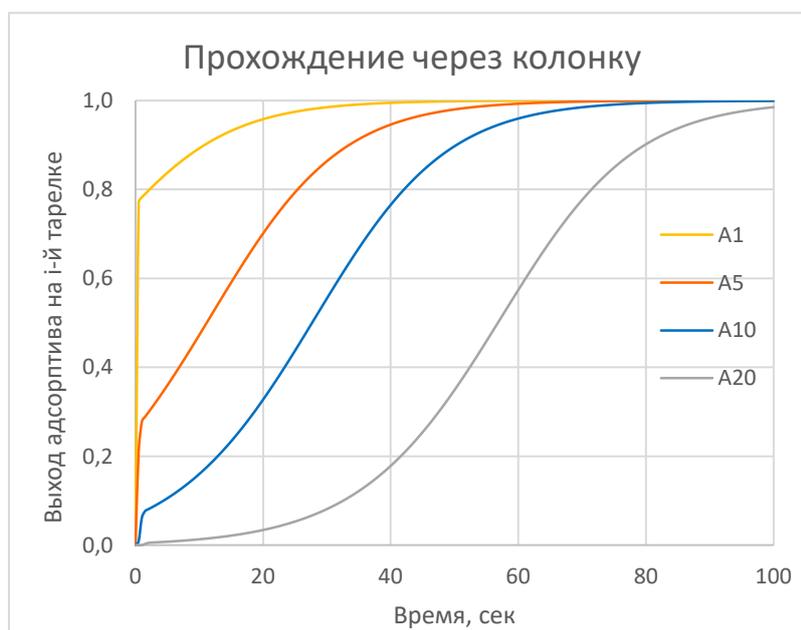
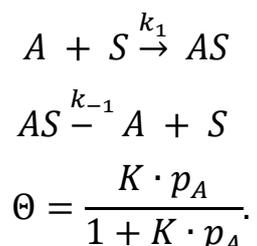


Рис. 9. Моделирование продувания адсорбата через колонку с адсорбентом.

В нашем случае пакет легко использовать не только для вычисления динамики адсорбции, но и для построения графиков адсорбционных равновесий – изотерм адсорбции.

1) Вводим простейшую модель Лэнгмюра:



2) Вводим «развертку» по концентрации, т.е. добавляем к дифференциальным уравнениям алгебраическое $[A]=t$. Возможен также вариант чисто химического моделирования развертки: для этого достаточно добавить реакцию с единичной константой скорости, в которой вещество А является продуктом превращения из нерасходуемого источника. Правда, в последнем случае потребуются дополнительные ухищрения, чтобы компенсировать связывание части адсорбата с поверхностью адсорбента.

3) Подбираем достаточно быстрые константы сорбции и десорбции, чтобы равновесие устанавливалось быстрее, чем шаг по времени. На рис. 10 показано, при каких условиях получается аутентичное моделирование изотермы Лэнгмюра.

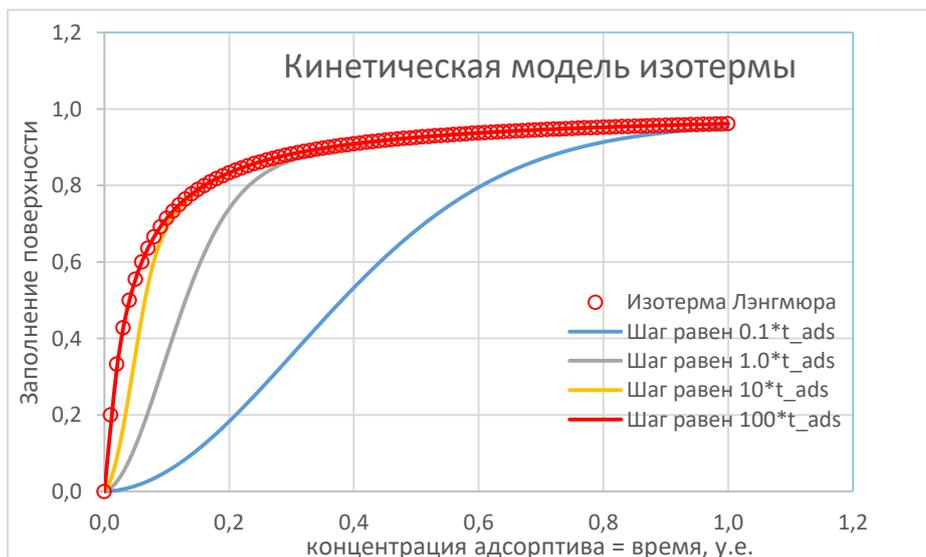


Рис. 10. При стократном превышении шага над характерным временем адсорбции получаем равновесную изотерму Лэнгмюра.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКЕАНИЧЕСКОГО КАРБОНАТНОГО БУФЕРА

С помощью разработанного нами пакета была рассчитана модель, учитывающая все известные кислотно-основные равновесия и равновесия газ – жидкость применительно к миграции углекислого газа. Она позволяет промоделировать наблюдаемый рост атмосферного CO_2 и опровергнуть гипотезу о его антропогенной природе (рис. 11).

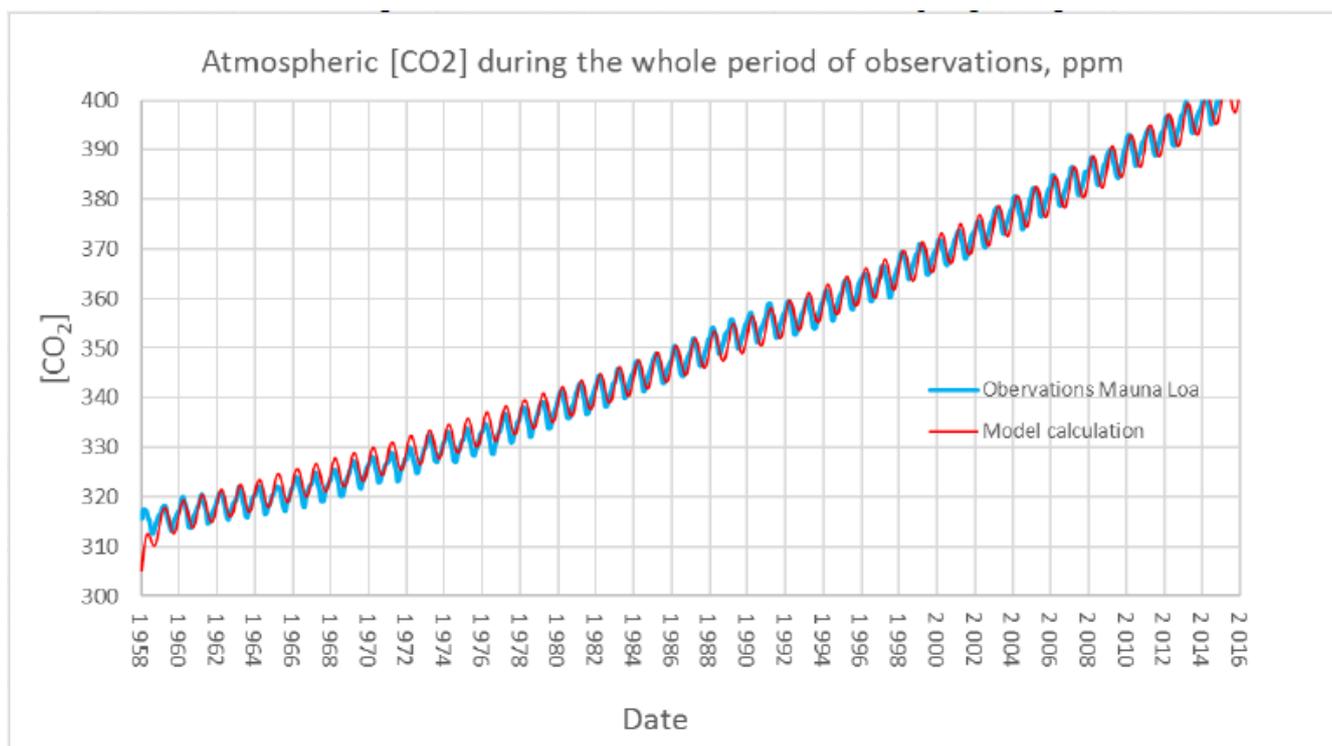


Рис. 11. Моделирование океанического карбонатного буфера. Голубой график – экспериментальные данные обсерватории Мауна-Лоа. Красная линия – моделирование в пакете «Кинетика».

В пакете также реализована возможность решения обратной задачи – определение констант скорости и иных числовых параметров модели путем наилучшего в смысле наименьших квадратов «подгона» расчетной кривой под экспериментальные данные. Получение выражений в явном виде для целевой функции и интегрирование системы ДАУ в квадратурах не требуется. На рис. 12 показан скриншот работы программы по решению обратной задачи методом Левенберга-Марквардта для подбора некоторых констант равновесия между атмосферным и океаническим содержанием радиоуглерода.

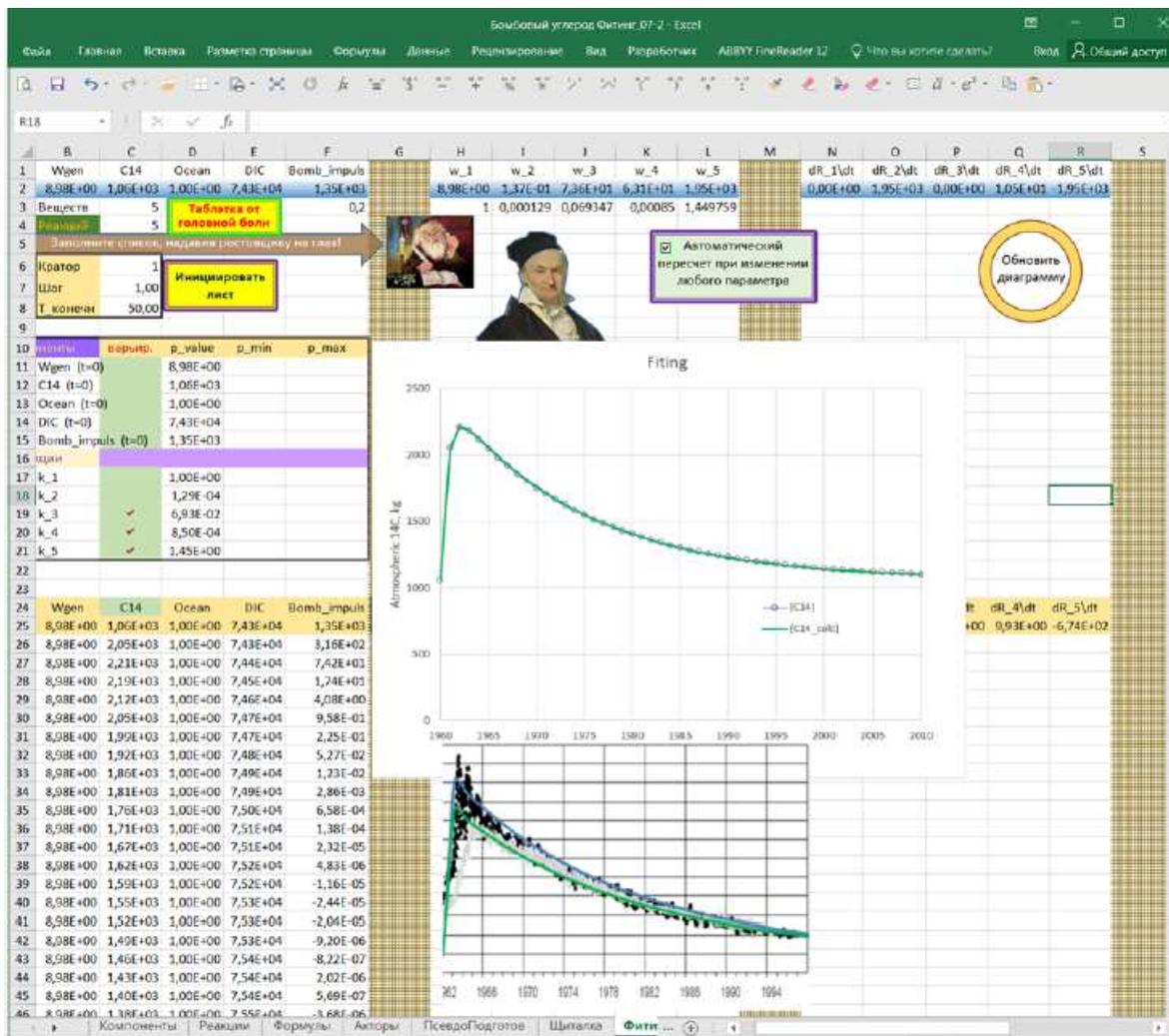


Рис. 12. Определение константы скорости спада концентрации атмосферного радиоуглерода ^{14}C после бомбовых испытаний.

Это фрагмент моделирования более общей задачи динамики океанического карбонатного буфера, приведенной на предыдущем рисунке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработанный пакет программ «Кинетика» на основе VBA-Excel имеет следующие характеристики:

- В текущей конфигурации программная среда позволяет моделировать системы, содержащие до 100 индивидуальных компонентов между

- которыми возможно до 200 реакций. Эти цифры, при необходимости, могут быть увеличены в разы и даже на порядки.
- Обеспечивает наглядность счета, позволяет легко вводить произвольные математические и логические ограничения на значения констант, концентраций, скоростей процессов.
 - Содержит три хорошо отлаженных интегратора, что позволяет сравнивать результаты счета и иметь контроль над осмысленностью получаемых результатов.
 - Два интегратора из трех (за исключением метода Гира) позволяют моделирование гибридных систем путем добавления произвольных логических условий и алгебраических уравнений для любых констант скорости, концентраций или скоростей реакций.
 - Имеется встроенная утилита решения обратной задачи по алгоритму Левенберга-Марквардта.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15. Номер темы ФАНО 0082-2014-0005. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4.

Список литературы

1. Травин С.О., Быков А.А., Громов О.Б., Михеев П.И. // Сборник: XII всероссийское совещание по проблемам управления ВСПУ-2014. М.: Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН, 2014. С. 4237.
2. Инихов Д.Б., Колесов Ю.Б., Сениченков Ю.Б. // Компьютерные инструменты в образовании. 2012. № 6. С. 44.
3. Надеждин И.С., Горюнов А.Г., Дьяченко А.Н., Бахтадзе Н.Н., Быков А.А., Громов О.Б., Максимов Е.М., Михеев П.И., Травин С.О. Патент РФ по заявке № 2017120953/11(036214) от 14.06.2017.
4. Третья волна Вычислительной Гидродинамики. <https://habr.com/post/367463/> (дата обращения 30.03.2018).
5. Арутюнов А.В. // Сборник конференции «Ломоносов-2016». Секция «Вычислительная математика и кибернетика». М.: МГУ, МАКС Пресс, 2016. С. 56.
6. Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. М.: Наука, 1989.
7. Мудров А.Е. Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран Паскаль. Томск: МП «РАСКО», 1991. С. 182.
8. Новиков Е.А., Шорников Ю.В. Компьютерное моделирование жестких гибридных систем : монография. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2012.
9. Зельдович Я.Б., Мышкис А.Д. Элементы прикладной математики. М.: Наука, 1972. С. 261.

DEVELOPMENT OF VBA-EXCEL SOFTWARE PACKAGE FOR SIMULATION CHEMICAL KINETICS TASKS

S. O. Travin^{1} and O. B. Gromov²*

¹Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: TravinSO@yandex.ru

²JSC “VNIINM” A.A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute for Inorganic Materials, Moscow, Russia

Received April 1, 2018

Abstract – A software package has been developed for solving direct and inverse problems of chemical kinetics. The package is implemented as a VBA-Excel add-in and can be easily integrated with any other applications. The package includes three integrators of different levels of complexity, which taken together allow modeling dynamics of virtually any chemical and biological system, including hybrid ones, i.e. containing events that change the model structure itself. The package is characterized by a user-friendly interface and ease of use.

Keywords: Cauchy problem, direct and inverse chemical kinetics problem, Gaussian quadrature.

Моделирование химически опасных объектов

УДК 504.53

DOI: 10.25514/CHS.2018.1.12883

КИНЕТИКА ДИССИПАЦИИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ

*И. В. Кумпаненко**, *Н. А. Иванова*, *В. В. Усин*, *И. Д. Эпинатьев*, *А. В. Роцин*

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

Поступила в редакцию 15.03.2018 г.

Обсуждены различные компартментальные математические модели, описывающие кинетику диссипации загрязняющих веществ (ЗВ) в почве, учитывающие ее пространственную изменчивость и гетерогенность. Для описания кинетики диссипации в почве О-изобутилметилфосфоната и О,О'-диизобутилметилфосфоната, которые являются основными и гораздо менее токсичными фосфорорганическими продуктами деструкции химического отравляющего вещества V_x , чем само это вещество, более подходящей оказалась двухкамерная двухэкспоненциальная модель разложения первого порядка. В соответствии с этой моделью зависимость концентрации ЗВ C от времени t описывается уравнением $C(t) = C_p + C_1 \cdot \exp(-k_1 t) + C_2 \cdot \exp(-k_2 t)$, где C_p , C_1 , C_2 , k_1 , k_2 – подгоняемые параметры. Сравнение коэффициентов детерминации R^2 показывает, что аппроксимация экспериментальных данных двухэкспоненциальной формулой первого порядка несколько более точна, чем аппроксимация простым экспоненциальным уравнением $C(t) = C_p + C_1 \cdot \exp(-k_1 t)$. С использованием параметра k_1 были оценены периоды, требуемые для рассеяния 50% и 90% ЗВ. Показано, что О-изобутилметилфосфонат более стабилен в почве с промежуточной влажностью (50 масс. %), в то время как О,О'-диизобутилметилфосфонат более стабилен в почве с высокой влажностью (70 масс. %).

Ключевые слова: загрязняющие вещества в почве, кинетика диссипации, О-изобутилметилфосфонат, О,О'-диизобутилметилфосфонат, двухкамерная двухэкспоненциальная модель разложения первого порядка.

ВВЕДЕНИЕ

Особенности химических превращений и транспорта загрязняющих веществ (ЗВ) в почве привлекают к себе в последние годы пристальное внимание исследователей, что связано с их влиянием на качество поверхностного слоя почвы и грунтовых вод. К такого рода веществам, в частности, относятся алкилфенолы [1], фталатные пластификаторы [2], пестициды [3]. Особый интерес представляют фосфорорганические соединения (ФОС), являющиеся продуктами переработки боевых отравляющих веществ (ОВ), попадающие в грунт вблизи предприятий по уничтожению запасов химического оружия, построенных и функционирующих в рамках реализации Федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» [4].

Статья посвящена анализу существующих математических моделей, описывающих кинетику диссипации ЗВ в почве. Правильно подобранная модель позволяет адекватно предсказывать изменение концентрации ЗВ в точке наблюдения в зависимости от времени, обусловленного разложением ЗВ на менее токсичные соединения с учетом различных возможных механизмов реакций.

МОДЕЛИ КИНЕТИКИ ДИССИПАЦИИ ЗВ В ПОЧВЕ

Почва имеет гетерогенную структуру [5, 6]. Несмотря на это, бóльшая часть теоретических описаний кинетики диссипации ЗВ (пестицидов), представленных в течение последних нескольких десятилетий, основана на моделях, которые предполагают некоторую степень гомогенности структуры [7, 8]. Это фундаментальное расхождение может быть ответственным за общую неспособность этих моделей адекватно описать диссипационные кинетические кривые [9]. В последние годы появились работы, в которых учитывается гетерогенность структуры почвы с помощью так называемых компартментальных (compartmental) моделей. Такие модели использованы, в частности, при описании кинетики диссипации алкилфенолов [10], пестицидов [3], инсектицидов (дельтаметрин) [11]. Суть компартментальных моделей можно пояснить на примере двухкамерной модели, схематично показанной на рис. 1.

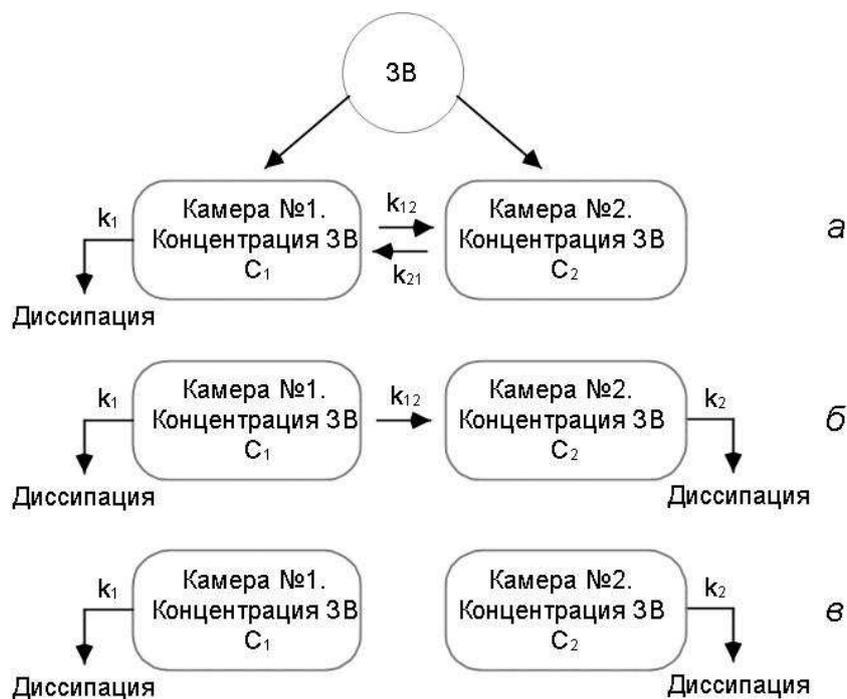


Рис. 1. Схемы двухкамерной модели в различных исследованиях: а – [12], б – [11], в – [13].

В научной литературе предложены различные формы этих моделей [11-13]. Так, в статье [12] описана пятипараметрическая модель, состоящая из двух камер, между которыми ЗВ перемещается свободно, но диссипация происходит

только тогда, когда ЗВ находится в первой камере. В этой модели камера № 1 представляет собой фазу раствора ЗВ в воде, а камера № 2 – фазу ЗВ, адсорбированного на частицах почвы. Диссипация ЗВ происходит только в камере № 1, то есть в растворе. В статье [11] представлена похожая система, за исключением того, что вторая камера изначально пустая, никакого перемещения ЗВ из второй камеры в первую не наблюдается и диссипация происходит одновременно в обеих камерах, но с разными скоростями. Физическая интерпретация этой формы модели состоит в том, что первая камера представляет поверхностный слой почвы, в котором диссипация протекает с большей скоростью, чем во второй камере, соответствующей более глубоким слоям почвы, в которых скорость диссипации замедленная.

В работе [13] предложена модификация двухкамерной модели, в которой диссипация происходит одновременно в двух камерах, но нет перемещений ЗВ между камерами. В этом случае камеры представляют собой два класса пространственно сегрегированных реакционных центров внутри почвенной матрицы.

Часть статьи [13] посвящена модели компоновки любого числа n независимых камер, кинетика диссипации которой описывается суммой экспонент:

$$C(t) = \sum_{i=1}^n C_i(t) = \sum_{i=1}^n C_i \cdot \exp(-k_i t). \quad (1)$$

В формуле (1) зависимость общей концентрации ЗВ в точке измерения от времени $C(t)$ представлена как сумма концентраций ЗВ в n независимых камерах $C_i(t)$. При этом предполагается, что кинетика диссипации ЗВ в каждой камере описывается дифференциальным уравнением 1-го порядка:

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_i C_i. \quad (2)$$

Учитывая, что часть ЗВ, например, ФОС V_x , адсорбированных на тех или иных компонентах почвы или образующих с ними комплексные соединения, потенциально могут иметь повышенную стойкость против разложения [14], выражение (1) можно представить в виде

$$C(t) = C_p + \sum_{i=1}^n C_i \cdot \exp(-k_i t), \quad (3)$$

где C_p – концентрация ЗВ, находящегося в химически более устойчивом состоянии. Другими словами, $C(t) \rightarrow C_p$ при $t \rightarrow \infty$.

Различные формы двухкамерной модели были применены для описания диссипации пестицидов в почвах Новой Зеландии [3]. Экспериментально показано, что наиболее адекватно диссипация пестицидов описывается с помощью модели двухэкспоненциального разложения 1-го порядка (формула (3), при $n = 2$) или биэкспоненциальной модели, в которой скорость реакции разложения равна сумме членов, пропорциональных концентрации в 1-й и 2-й степени. В следующем разделе будет продемонстрировано сравнительное

описание кинетики диссипации в почве ФОС V_x с использованием моделей одно- и двухэкспоненциального разложения 1-го порядка.

КИНЕТИКА ДИССИПАЦИИ В ПОЧВЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ОТРАВЛЯЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА ТИПА V_x

В рамках упомянутой выше Федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» [4] предусмотрено проведение мероприятий по контролю зараженности территорий, на которых находятся предприятия по уничтожению химического оружия, либо самими ОВ, либо продуктами их разложения. В начале выполнения программы наиболее распространенным ОВ являлся О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)этилтиоловый эфир метилфосфоновой кислоты, относящийся к группе ОВ V_x . ОВ V_x (одно из химических наименований [2-(диизопропиламино)этил]-О-этил метилфосфонотиоат) является одним из наиболее токсичных боевых ОВ. V_x представляет собой маслянистую, относительно нелетучую, медленно гидролизующуюся жидкость. Ее состояние в окружающей среде устойчиво на протяжении нескольких недель и более, что может приводить к долгосрочному загрязнению территории. Что касается вредного воздействия V_x на организм человека, то оно осуществляется через контакт с кожей, причем летальная доза составляет 10 мг/70 кг. Отсюда следует, что необходимо глубокое понимание механизма и скорости деструкции данного ОВ. Летучесть V_x до сих пор не рассматривалась как важный механизм его рассеяния в окружающей среде, однако последние исследования показали [15], что значительная доля V_x может подвергнуться испарению. Скорость реакции деструкции V_x в окружающей среде часто трудно измерить. В таких случаях скорость деструкции оценивается в терминах периода полуразложения t_{50} .

Существуют различные методики уничтожения боевых ОВ в рамках ФЦП [4]. Одна из наиболее часто используемых – это методика введения в боеприпас реагента через технологическое резьбовое отверстие, герметизированное резьбовой пробкой. Чаще всего в качестве реагента применяют раствор ортофосфорной кислоты или раствор этаноламина, содержащий различные добавки [16-18]. После введения реагента боеприпас герметизируется с помощью резьбовой пробки и кладется на хранение в течение времени, достаточного для достижения остаточного содержания V_x не более 0,1 масс.%. По истечении срока хранения в составе боеприпаса, кроме следов V_x (0,1 масс. %), остаются [16]: изобутиловый спирт (0,61 масс. %), 2-этиламинэтилтиол (41,78 масс. %), вода (1,05 масс. %), а также ФОС: эфиры метилфосфоновой кислоты О-изобутилметилфосфонат (ИБМФ) (54,43 масс. %) и О,О'-диизобутилметилфосфонат (ДИБМФ) (2,03 масс. %). Хотя эти вещества гораздо менее токсичны, чем V_x , однако они относятся к 3-му классу опасности с ОБУВ 0,02 мг/м³ (гигиенический норматив ГН 2.1.6.3201-14).

Поскольку в ходе мероприятий по уничтожению химического оружия возможны непреднамеренные попадания ОВ и продуктов их разложения в окружающую среду, в частности, в грунт, желательна оценка скорости

рассеяния этих веществ в указанной среде. В работе [16] описаны результаты экспериментального определения кинетики рассеяния ИБМФ и ДИБМФ в грунтах различного типа на территориях расположения объектов по уничтожению химического оружия вблизи п. Марадыковский Кировской обл. и г. Почеп Брянской обл. Полученные экспериментальные зависимости концентрации ИБМФ и ДИБМФ от времени в местах наблюдения, обозначенные точками, приведены на рис. 2 и 3.

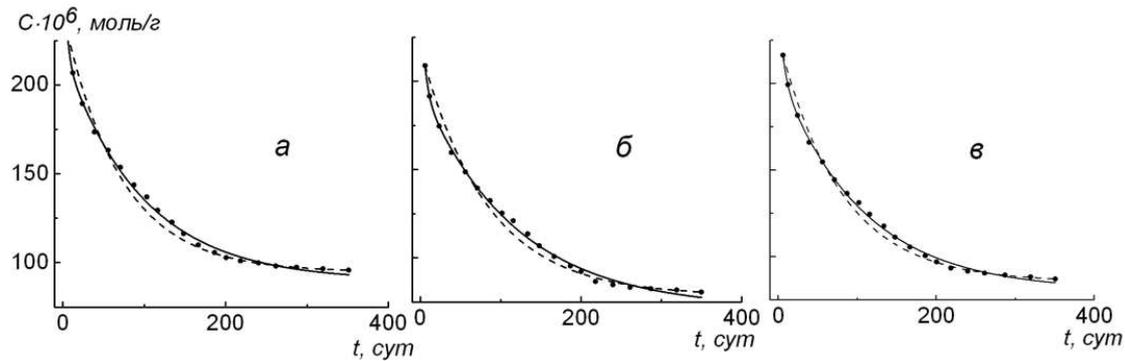


Рис. 2. Кинетические кривые разложения ИБМФ в дерново-подзолистой почве района г. Почеп при температуре 17°C. Влажность, масс. % : *а* – 0, *б* – 50, *в* – 70. Аппроксимация: сплошная линия – модель двухэкспоненциального разложения 1-го порядка (формула (3), $n = 2$); штриховая линия – модель простого экспоненциального разложения 1-го порядка (формула (3), $n = 1$).

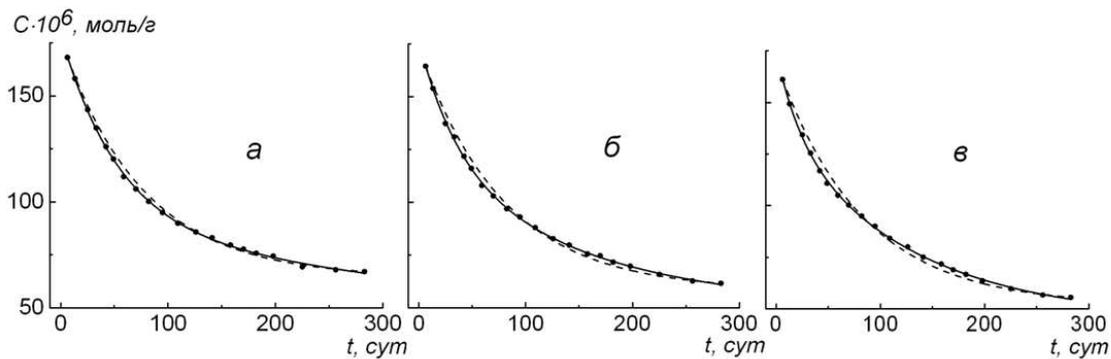


Рис. 3. Кинетические кривые разложения ДИБМФ в дерново-подзолистой почве района п. Марадыковский при температуре 17°C. Влажность, масс. %: *а* – 0, *б* – 50, *в* – 70. Аппроксимация: сплошная линия – модель двухэкспоненциального разложения 1-го порядка (формула (3), $n = 2$); штриховая линия – модель простого экспоненциального разложения 1-го порядка (формула (3), $n = 1$).

На этих же рисунках сплошной и штриховой линиями показаны результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей теоретическими согласно модели двухэкспоненциального разложения 1-го порядка (формула (3), $n = 2$)

$$C(t) = C_p + C_1 \cdot \exp(-k_1 t) + C_2 \cdot \exp(-k_2 t) \quad (4)$$

и модели простого экспоненциального разложения (формула (3), $n = 1$)

$$C(t) = C_p + C_1 \cdot \exp(-k_1 t) \quad (5)$$

Определенные в ходе аппроксимации коэффициенты детерминации и подгоняемые параметры формул (4) и (5) представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Параметры аппроксимации экспериментальных кинетических кривых разложения ИБМФ и ДИБМФ в грунте при различной влажности, рассчитанные с помощью формулы (4)

ФОС	Влажность, масс. %	Коэффициент детерминации R^2	C_p	C_1	C_2	k_1	k_2
ИБМФ	0	0,99714	89,813	71,822	128,859	0,2542	0,0104
	50	0,99701	71,220	56,644	125,83	0,193	0,0085
	70	0,99801	80,532	41,382	126,20	0,1555	0,0095
ДИБМФ	0	0,99944	27,742	91,403	60,157	0,0186	0,00161
	50	0,99945	49,133	56,802	70,241	0,0267	0,0063
	70	0,99943	44,366	37,356	92,973	0,0438	0,0078

Из рисунков видно, что результаты аппроксимации удовлетворительны для обеих моделей. Однако модель двухэкспоненциального разложения описывает эксперимент несколько лучше модели простого экспоненциального разложения, что также подтверждается сравнением коэффициентов детерминации для обеих моделей: величины R^2 для первой модели ближе к единице, чем для второй модели. Кроме того, из сравнения коэффициентов детерминации видно, что кинетические кривые ДИБМФ лучше описываются моделью двухэкспоненциального разложения, чем кривые ИБМФ.

Таблица 2. Параметры аппроксимации экспериментальных кинетических кривых разложения ИБМФ и ДИБМФ в грунте при различной влажности, рассчитанные с помощью формулы (5)

ФОС	Влажность, масс. %	Коэффициент детерминации R^2	C_p	C_1	k_1	t_{50} , сут	t_{90} , сут
ИБМФ	0	0,98325	94,806	145,238	0,0142	48,8	162,2
	50	0,98351	78,549	140,021	0,0121	57,3	190,3
	70	0,9882	85,659	140,85	0,0127	54,6	181,3
ДИБМФ	0	0,99464	64,353	112,652	0,0131	52,9	175,8
	50	0,992	58,350	114,914	0,0126	55,0	182,7
	70	0,98916	51,791	118,125	0,0122	56,8	188,7

В двух последних столбцах табл. 2 приведены значения периодов, в течение которых рассеивается 50% и 90% исследуемых ФОС. Из приведенных данных видно, что ИБМФ наиболее устойчив в почвах с промежуточными значениями влажности (50 масс. %), тогда как устойчивость ДИБМФ возрастает с ростом влажности почвы и достигает максимума при 70 масс. % в исследуемом интервале значений этого параметра.

В заключение отметим, что анализ существующих моделей кинетики диссипации ЗВ на примере фосфорорганических продуктов разложения ОВ V_x в грунтах показал, что наиболее адекватной является двухкамерная модель двухэкспоненциального разложения 1-го порядка, хотя точность описания экспериментальных кинетических кривых с ее помощью не намного превосходит модель простого экспоненциального разложения 1-го порядка. Рассчитаны периоды, в течение которых рассеивается 50% и 90% исследуемых ФОС для почв с различной влажностью.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15. Номер темы ФАНО 0082-2014-0005. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4.

Список литературы:

1. Ahel M., Schaffner C., Giger W. // Water Res. 1996. V. 30. P. 37.
2. Sarmah A.K., Northcott G.L. // Environ. Toxicol. Chem. 2008. V. 27. P. 819.
3. Sarmah A.K., Close M.E. // J. Environ. Sci. and Health. Part B. 2009. V. 44. P. 507.
4. Постановление Правительства РФ от 21.03.1996 г. № 305 «Об утверждении Федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации». <http://fcp.economy.gov.ru/cgi-bin/cis/fcp.cgi/Fcp/ViewFcp/View/2009/159/>
5. Smith C.N., Carsel R.F., Parrish R.S. // Environ. Toxicol. Chem. 1987. V. 6. P. 343.
6. Rao P.S.C., Wagenet R. // J. Weed Sci. 1985. V. 33. Suppl. 2. P. 18.
7. Timme G., Frehse H., Laska V. // Pflanzenschutz-Nachr. 1986. V. 39. P. 187.
8. Boesten J.J.T.I., van der Pas L.J.T., Smelt J.H. // Pestic. Sci. 1989. V. 25. P. 187.
9. Thompson D.G., Stephenson G.R., Solomon K.R., Skepasts A.V. // J. Agric. Food Chem. 1984. V. 32. P. 578.
10. Sarmah A.K., Rohan M. // J. Environ. Monit. 2011. V. 13. P. 157.
11. Hill B.D., Schaaije G.B. // J. Agric. Food Chem. 1985. V. 33. P. 1001.
12. Hamaker J.W., Goring C.A.I. In Bound and Conjugated Pesticide Residues // Kaufman D.D., Still G.G., Paulson G.D. Eds. ACS Symposium Series 29. American Chemical Society: Washington. DC. 1976. P. 219.
13. Nose K. // Nippon Noyaku Gakkaishi. 1987. V. 12. P. 505.
14. Davisson M.L., Love A.H., Vance A., Reynolds J.G. Environmental Fate of Organophosphorus Compounds Related to Chemical Weapons. // The University of California. 2005. UCRL-TR-209748. P.10. <https://e-reports-ext.llnl.gov/pdf/316349.pdf>
15. Groenewold G.S. Degradation kinetics of V_x // Main Group Chemistry. 2010. V. 9. No. 3-4. P. 221.
1. Наумов П.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, 2014.
2. Холстов В.И. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2010. Т. 54. № 4. С. 5.
3. Уткин А.Ю., Либерман Б.М., Капашин В.П., Холстов В.И., Кондратьев В.Б. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2007. Т. 51. № 2. С. 12.

DISSIPATION KINETICS OF CONTAMINANTS IN SOIL

*I. V. Kumpanenko**, *N. A. Ivanova*, *V. V. Usin*,
I. D. Epinatiev, and *A. V. Roshchin*

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

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

Received March 15, 2018

Abstract – A series of compartmental mathematical models describing dissipation kinetics of contaminants in soil is discussed. These models take into account a spatial variability and heterogeneity of soil. A two-compartment first-order double-exponential decay model is found to be the most suitable for description of dissipation kinetics in soil for O-isobutyl methyl phosphonate and O,O'-diisobutyl methyl phosphonate both of which are known to be the main and much less toxic degradation products of chemical warfare agent V_x , (when compared to the toxicity of V_x itself). In accordance with this model, the dependence of contaminant concentration C on time t can be described by the following equation $C(t) = C_p + C_1 \cdot \exp(-k_1 t) + C_2 \cdot \exp(-k_2 t)$, where C_p , C_1 , C_2 , k_1 , k_2 are fitting parameters. Comparison of coefficients of determination R^2 has revealed that approximation of experimental data using first-order double-exponential formula is more exact than approximation using simple exponential equation $C(t) = C_p + C_1 \cdot \exp(-k_1 t)$. The calculated fitting constants make it possible to estimate periods of time required for dissipation of 50% and 90% of the contaminants. O-isobutyl methyl phosphonate is found to be more stable in soil with moderate moisture levels (50 mass %) whereas O,O'-diisobutyl methyl phosphonate demonstrates higher stability in soil with an increased moisture levels (70 mass %).

Keywords: contaminants in soil, dissipation kinetics, O-isobutyl methyl phosphonate, O,O'-diisobutyl methyl phosphonate, two-compartment first-order double-exponential decay model.

БИОЦИДНЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ, ИМПРЕГНИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

С. С. Хохлов^{1*}, Л. Г. Дьячкова¹, Н. А. Чермашенцева¹,
В. С. Григорьев², С. А. Соловьев², А. В. Рошин³

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии», Москва,
*e-mail: kho-kh@yandex.ru

²Федеральное Государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ», Москва

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

Поступила в редакцию 01.04.2018 г.

Разработан технологически доступный и эффективный метод получения биоцидных препаратов, основанный на адсорбции азотнокислого серебра на углеродных адсорбентах различного типа с его последующим восстановлением боргидридом натрия. Показано, что полученные препараты на основе углеродных сорбентов, импрегнированных наночастицами серебра, обладают антимикробными свойствами. Установлена взаимосвязь бактериостатической активности полученных препаратов со структурой углеродных адсорбентов. Показана приоритетность расширенного фторсодержащего графита для синтеза биоцидных добавок, содержащих наноразмерные частицы серебра. Разработанный метод исключает использование токсичных ПАВ и может быть рекомендован для получения биоцидных препаратов, вводимых в резинотехнические и полимерные изделия пищевого назначения.

Ключевые слова: наночастицы, серебро, адсорбент, расширенный графит, боргидрид натрия, антимикробное действие, *Azotobacter vinelandii*, *Bacillus licheniformis*.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из причин, снижающих срок хранения и качество пищевых продуктов, является их инфицирование уже на стадии производства в результате контакта с бактериально обсемененными шлангами, уплотняющими элементами и другими деталями пищевого оборудования. На резинотехнических изделиях и полимерных материалах со временем образуются микротрещины, в которых накапливается трудноудаляемая патогенная флора даже при надлежащем соблюдении санитарных норм. Так, в процессе машинного доения сосковая резина доильного аппарата со временем становится основным источником передачи болезнетворных бактерий [1].

Перспективным направлением решения этой проблемы является разработка технологии изготовления резинотехнических и полимерных изделий, обладающих бактериостатической активностью в отношении патогенной микрофлоры. Такой подход был успешно продемонстрирован на примере испытаний доильных аппаратов с сосками, изготовленными из пищевой резины, которая содержала наночастицы коллоидного серебра [2].

Использование доильных аппаратов с арматурой на основе пищевой резины, содержащей коллоидное серебро, показало положительные результаты по защите дойных коров от бактериальных инфекций [1-3]. Однако практическое внедрение технологии изготовления резинотехнических изделий, обладающих бактериостатической активностью, сдерживается труднодоступной и достаточно сложной технологией синтеза коллоидного серебра и введения его в производственный цикл при изготовлении соответствующих изделий. В этой связи актуальной задачей является разработка доступной технологии синтеза бактерицидных добавок пролонгированного действия на основе наноразмерных частиц серебра к резинотехническим и полимерным изделиям с целью придания им антибактериальных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разработка методов получения биоцидных добавок для резинотехнических и полимерных изделий

В данном исследовании в основу разработки биоцидных добавок для резинотехнических и полимерных изделий положен эффект высокой антимикробной активности наночастиц серебра. Предложенная технология основана на синтезе углеродных адсорбентов, импрегнированных наночастицами серебра.

Описание синтеза и испытаний антимикробной активности полученных препаратов приведены ниже.

Метод получения биоцидной добавки на основе АУ

В качестве основы для синтеза биоцидной добавки был использован березовый активный осветляющий уголь марки БАУ-А, характеризующийся развитой системой транспортных пор и значительным объемом микро- и мезопор, который выпускается Пермским заводом сорбентов «УралХимСорб» (ГОСТ 617-74).

Навеску БАУ-А выдерживали при перемешивании в деионизованной воде в течение 8 ч. Затем уголь отфильтровывали, промывали на фильтре деионизованной водой и сушили в течение ~6-8 ч при 120°C до постоянного веса. Высушенный БАУ-А размалывали на шаровой мельнице, просеивали и отбирали фракцию с размером частиц менее 0,5 мм. Просеянный БАУ-А помещали в реактор, снабженный механической мешалкой, постепенно прибавляли свежеприготовленный объем 0,1 н. раствора азотнокислого серебра

из расчета 10% масс. AgNO_3 от веса БАУ-А и перемешивали при комнатной температуре в течение 8 ч.



В полученную суспензию $[\text{БАУ-А}] \cdot \text{AgNO}_3$ при перемешивании и охлаждении до $5-8^\circ\text{C}$ по каплям вводили раствор боргидрида натрия (NaBH_4) при соотношении компонентов $\text{AgNO}_3 : \text{NaBH}_4 = 1 : 2$ в соответствии со стехиометрией реакции:



В результате восстановления азотнокислой соли на угле боргидридом натрия получали углеродный сорбент, содержащий наноразмерные частицы серебра.



Водную суспензию $[\text{БАУ-А}] \cdot \text{Ag}_{\text{nano}}$ фильтровали, полученный препарат промывали на фильтре деионизованной водой и высушивали при 120°C до постоянного веса. Примечательно, что равновесие реакции восстановления азотнокислого серебра боргидридом натрия смещено нацело вправо, о чем свидетельствует отрицательный тест на содержание ионов Ag^+ в фильтрате.

Содержание массовой доли (%) серебра в полученном препарате определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой по стандартной методике [4]. Сущность анализа состоит в предварительном переводе определяемого серебра из твердой пробы в раствор определенного объема путем термического окисления точной навески образца в токе кислорода, растворения остатка (после сжигания) в растворе HNO_3 и измерении в последнем концентрации ионов серебра на масс-спектрометре HP-4500 фирмы Hewlett Packard. Значение концентрации серебра в растворе рассчитывали по величине аналитического сигнала относительно предварительной калибровки прибора по градуировочным растворам с учетом аналитического сигнала опыта. Среднюю массовую долю серебра в пробе (М), рассчитывали по формуле:

$$M = \frac{[\text{Ag}] \cdot V}{m} \times 100\%,$$

где $[\text{Ag}]$ – концентрация серебра в растворе (мг/мл), V – объем раствора (мл), m – навеска пробы (мг). В пробе препарата $[\text{БАУ-А}] \cdot \text{Ag}_{\text{nano}}$, исследованному далее на биоцидную активность, содержание наносеребра составило $6,4 \pm 0,2\%$.

Метод получения биоцидной добавки на основе $\text{P}\Gamma_\phi$

Получение биоцидной добавки на основе $\text{P}\Gamma_\phi$ осуществляли в несколько этапов. Исходным сырьем для синтеза служил чешуйчатый графит марки ТГ-1 (ГОСТ17022-81, содержание углерода не менее 92%, размер частиц – $200 \div 300$ мкм, толщина – $20 \div 30$ мкм, зольность – менее 0,1 масс. %, насыпная плотность

– 0,45 г/см³). В качестве фторокислителя графита использовали BrF₃. На первом этапе был получен фториддиуглерода трифторбромида.

Синтез фториддиуглерода трифторбромида

Выбор приемлемого метода синтеза фториддиуглерода является ключевым звеном в разработанной схеме синтеза биоцидной добавки на основе PГ_ф. Среди фторокислителей наиболее доступными являются трифториды хлора и брома, и гептафторид иода. В данном исследовании, исходя из параметров технологичности, безопасности и доступности использована реакция графита с BrF₃. Стехиометрический расчет компонентов реакции производили по условной схеме [5, 6]:



где x_i – число молей трифторида брома, соответствующее одному молю фторида диуглерода.

Реакционную смесь состава C : BrF₃ = 3 : 2 при охлаждении мокрым льдом перемешивали в течение 2-х дней, затем продолжили перемешивание при комнатной температуре в течение 5 дней. Избыток и летучие продукты реакции вакуумировали. Полученный фториддиуглерод трифторидбромида представляет собой порошок черного цвета с коричневым оттенком. Элементный состав продукта, (%): C 44,60; H 0,08; N 0,20; Br 9,60; Cl 0,04; F 36,00 при общей формуле [C₂F]·0,13BrF₃.

Синтез фториддиуглерода, интеркалированного ацетоном

Методом обратимой реакции замещения трифторида брома в межслоевом пространстве слоистой структуры фторграфита был получен прекурсор PГ_ф, интеркалированный ацетоном:



где АЦ - (CH₃)₂C=O; ПП - побочные продукты распада.

К навеске массой 20 г образца фториддиуглерода, интеркалированного трифторидом брома состава [C₂F]·0,13BrF₃, прибавляли 146 г безводного ацетона. Полученную реакцию массу перемешивали в течение 2-х дней, затем отфильтровали твердые компоненты. Эту операцию повторяли еще два раза до бесцветного состояния раствора. В заключение твердые компоненты смеси выделяли фильтрованием, промывали на фильтре безводным ацетоном (2 x 50 мл) и высушивали в термостате при 120°С до постоянного веса. Получали интеркалированный ацетоном фторграфит (ИФГ) в виде черных гранул с насыпной плотностью 0,3 г/см³. Элементный состав полученного продукта (%): C 56,92; H 0,11; N 0,10; F 34,22; Cl 0,01; Br 0,02. Ситовой состав и соотношение удельных объемов частиц по размеру для полученного фториддиуглерода ацетона представлены в таб. 1.

Таблица 1. Ситовой состав и соотношение удельных объемов по размеру частиц фторграфита, интеркалированного ацетоном

№ п/п	Размеры сит, d, мм	Объем, см ³	Процентное содержание частиц в объеме, %
1	0,08 – 0,2	0,65	18
2	0,2 – 0,315	2,1	58
3	0,315 – 0,4	0,4	11
4	0,4 – 1	0,45	13

Как следует из результатов, представленных в таб. 4, размер частиц полученного ИФГ колеблется в узком интервале относительно основной доли диаметра частиц $d = 0,2-0,3$ мм.

Синтез расширенного фторсодержащего графита методом термодеструкции ИФГ

В закрытом боксе собирали установку из двугорлого кварцевого реактора, снабженного термопарой и, для улавливания продуктов термораспада, эластичной резиновой камерой. Образец ИФГ помещали в реактор и нагревали острым пламенем горелки. В результате термораспада ИФГ, сопровождающегося выбросом летучих продуктов, получали $РГ_{\phi}$ в виде мелкодисперсных «пушистых» частиц размером 10-100 мкм состава (%): С 72,8; F 11,00 общей формулы $C_{10}F_1$.

Метод получения биоцидных добавок на основе $РГ_{\phi}$

В условиях, описанных в примере 1, на основе расширенного графита $РГ_{\phi}$, был получен препарат $РГ_{\phi} \cdot Ag_{nano}$ с содержанием наночастиц серебра $6,6 \pm 0,2\%$.

Определение бактериостатической активности углеродных адсорбентов, импрегнированных наночастицами серебра

Определение бактериостатической активности препаратов производили в соответствии с методикой ОФС.1.2.4.0010.15 «Определение антимикробной активности антибиотиков методом диффузии в агар».

Активность препаратов оценивали на тест-культурах грамотрицательных бактерий *Azotobacter vinelandii* ВКМ-1273 и грамположительных бактерий *Bacillus licheniformis* G ВКМ-1711Д, полученных из Всероссийской коллекции микроорганизмов. Испытания препаратов в отношении *Azotobacter vinelandii* проводили на стандартной питательной среде № 40 следующего состава: сахароза 20 г/л, KH_2PO_4 0,2г/л, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,2-г/л, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 0,1 г/л, $FeCl_3$ 0,01 г/л, Na_2MoO_4 0,01 г/л, агар 15 г/л. Испытания на *Bacillus licheniformis* проводили на соево-казеиновом агаре, содержащем панкреатический гидролизат казеина-15 г/л, папаиновый гидролизат бобов сои 5 г/л, NaCl 5 г/л, агар 15 г/л.

Для определения антимикробной активности образцов БАУ-А, $[BAU-A] \cdot Ag_{nano}$, $РГ_{\phi}$ и $РГ_{\phi} \cdot Ag_{nano}$ были приготовлены суспензии указанных образцов в стерильном физиологическом растворе (0,9% раствор NaCl). Исследование

проводилось методом диффузии в агар анализируемых образцов в физиологическом растворе в диапазоне концентраций от 0,01 до 60 мг/мл. Выращивание посевов *Azotobacter vinelandii* проводили при 30°C в течение 48 часов, а *Bacillus licheniformis* – при 37°C в течение 24 часов.

На поверхность питательной среды производили газонный посев соответствующей тест-культуры, в среде вырезали лунки диаметром 10 мм, в лунки добавляли суспензии исследуемых образцов различной концентрации в количестве 0,3 мл. По окончании срока инкубации с помощью счетчика колоний Scan 1200 (Interscience) проводили измерение радиуса зоны подавления роста (лизиса) тест-культуры вокруг лунок с суспензиями исследуемых препаратов и в контроле. Испытания проводили в двукратной повторности, данные представлены с учетом стандартных отклонений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изготовление бактериостатической добавки для резинотехнических и полимерных изделий представляет собой многостадийный процесс, включающий выбор и подготовку определенного типа сорбента; приготовление раствора действующего вещества и его нанесение на сорбент [7, 8].

В процессах производства бактерицидных фильтров и катализаторов в качестве носителей серебра применяются различные пористые материалы: активные угли (АУ), силикагели, пемза и др. При этом адсорбция вещества адсорбентом, как правило, осуществляется из его раствора. Следует отметить, что на эффективность полученных таким образом препаратов определенным образом влияют способ введения вещества, а также природа адсорбента. В этой связи для достижения цели создания эффективного препарата принципиальное значение имел выбор оптимального носителя и условия импрегнирования его действующим веществом.

Использующиеся для этих целей силикагели имеют развитую микропористую структуру ($S_{уд} = 5-800 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор} = 0,2-2,5 \text{ см}^3/\text{г}$, $r_{пор} = 1-100 \text{ нм}$), гидрофильную природу и являются лучшими адсорбентами для воды и гидрофильных веществ. С другой стороны, высокое сродство силикагелей к воде негативно сказывается на скорости и величине адсорбции гидрофобных веществ из водных растворов.

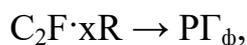
В отличие от силикагелей, для углеродных адсорбентов характерным является высокое сродство к гидрофобным соединениям. Их структура, изменяется в широких пределах [9, 10] как в отношении величины удельной поверхности от 600 до 2000 $\text{м}^2/\text{г}$, так и объема пор – от 0,2 до 1,2 $\text{см}^3/\text{г}$, а также линейных размеров пор. В соответствии с принятой классификацией [9], микропористая структура активных углей (АУ) характеризуется удельным распределением пор по их линейным размерам в зависимости от ширины щели пор (x , нм):

- микропоры $x < 0,6 \div 0,7$;
- супермикропоры $(0,6 \div 0,7 < x < 1,5 \div 1,6)$;
- мезопоры $(1,5 \div 1,6 < x < 100 \div 200)$;
- макропоры $(x > 100 \div 200)$.

Объем микропор и супермикропор АУ может достигать 1,3-1,5 см³/г, что играет определяющую роль при адсорбции газов и жидкостей с размером молекул до 16 нм. Мезопоры характеризуются объемом до 0,04-0,20 см³/г, удельной поверхностью скелета до 100 см²/г и обеспечивают основную долю адсорбции крупных молекул веществ. Макропоры углеродных адсорбентов ввиду малой удельной поверхности (< 2 см²/г) важны как транспортные артерии в процессах пропитки растворами активных веществ [11]. Кроме того, как и в случае синтеза наночастиц металлов при помощи обратных мицелл, где стабилизация размера частиц [12] определяется размером мицелл, для АУ такую же стабилизацию обеспечивает размер (0,6-200 нм) супер- и мезопор.

В настоящее время в качестве перспективного адсорбента широко используется расширенный графит (РГ) – мелкодисперсный углеродный материал, который получают при быстром термическом разложении (термоударе) графита, интеркалированного различными окислителями. РГ применяется в качестве наиболее эффективного сорбента для поглощения аварийных разливов нефтепродуктов. Следует заметить, что РГ характеризуется большой удельной поверхностью, но не содержит развитой микропористой структуры.

В последнее время активно разрабатываются методы синтеза его фторсодержащего аналога - наноразмерного РГ_ф с помощью термического разложения полифториддиуглерода [6, 7, 13]:



где R – органическое или неорганическое вещество.

По своим адсорбционным свойствам фторсодержащий нанографит существенно превосходит традиционный РГ (таб. 2).

Таблица 2. Основные свойства традиционного РГ и фторсодержащего нанографита РГ_ф

Сырье для синтеза РГ и РГ _ф	Температура разложения, °С	Насыпная Плотность d, г/л	Удельная Поверхность S, м ² /г	Сорбционная емкость a, мл/г
Cx·R	800-1000	3-6	100-150	~70
C ₂ F·xR	150-590	0,5-0,9	300-600	~240

По мнению российских (А. Гейм и К. Новоселов) и зарубежных исследователей, расширенные графиты, содержащие не более ~10 графеновых слоев, сохраняют свойства 2d структур (свойства единичной графеновой плоскости) и относятся к мультислойным нанографенам [14]. Соответственно, их энергетическая поверхность обладает свойствами, не характерными для структуры традиционных расширенных графитов и активированных углей.

В таблице 3 приведены некоторые физико-химические параметры расширенных графитов, в межслоевое пространство кристаллической

структуры которых в процессе их получения методом термодеструкции внедрены (интеркалированы) молекулы различных окислителей, в этой же таблице приведены данные для фторсодержащего расширенного графита.

Таблица 3. Сравнение физико-химических параметров РГ и РГ_ф, полученных в результате термодеструкции соответствующих интеркалированных графитов

Исходный интеркалиров. графит	Расширен. графит	Удельная поверхность S, м ² /г	Насыпная плотность d, г/л	Сорбционная емкость а, мл/г	Степень расщепления графита, число слоев, n
C ₂₄ ⁺ NO ₃ ⁻ ·3HNO ₃	РГ	до 150	4 – 6	до 80	80 – 100
C _x OH _y	РГ	до 200	3 – 4	до 100	50 – 70
C ₂ F _x R	РГ _ф	до 600	0,4 – 1,0	до 240	8 - 11

Судя по приведенным данным, от веществ с такой структурой (РГ_ф) в физико-химических процессах адсорбции можно ожидать проявления свойств единичной графеновой плоскости, что не характерно для активных углей и традиционных расширенных графитов. Можно предположить, что этот эффект, несомненно, должен влиять на межфазный перенос биоцидных адсорбтивов (наночастиц серебра) в системе адсорбент - патогенная микрофлора, т.е. определить биоцидную эффективность препарата.

Окончательный выбор в качестве объекта исследования носителя для наносеребра был осуществлен на основании совокупности физико-химических параметров из ряда осветляющих адсорбентов и фторсодержащего расширенного графита. Сравнительная оценка этих параметров представлена в таблице 4.

Таблица 4. Физико-химические параметры углеродных адсорбентов

Физико-химические параметры адсорбентов	ОУ-А	БАУ-А	ДАУ-А	РГ _ф
Насыпная плотность d, г/дм ³	780	240	520	3-6
Прочность k, %	75	42	70	28
Содержание золы, %	4,5	5,9	13,1	≤ 1
Суммарный объем пор, ΣV, см ³ /г,	0,24	1,6	0,62	-
Объем микропор, V _{мик} , см ³ /г	0,12	0,22	0,28	-
Адсорбционная активность а, мг/г	58	180	86	100-200

Примечание: ОУ-А – активированный древесный уголь, БАУ-А – березовый активированный уголь, ДАУ-А - дробленый активированный уголь (марки сорбентов, производимые заводом «УралХимСорб», г. Пермь)

Из данных, представленных в таблице 4, видно, что физико-химические параметры $R_{ГФ}$ кардинально отличаются от свойств сорбентов на основе активированного угля (ОУ-А, БАУ-А и ДАУ-А). Среди рассматриваемого ряда адсорбентов, это различие особенно заметно по параметру суммарного объема пор в отношении БАУ-А и $R_{ГФ}$. Эта пара и была выбрана в качестве модельных адсорбентов при синтезе биоцидных препаратов на основе наносеребра. Оценка влияния этих ключевых параметров, имеет принципиальное значение для установления связи суммарная пористая структура–биоцидная активность углеродных адсорбентов, импрегнированных наночастицами серебра.

Следует отметить, что известные методы импрегнирования пористых материалов [15-17] коллоидным серебром основаны на многоступенчатых и затратных технологиях. Они включают этапы подготовки и смешения растворов поверхностно-активного вещества (ПАВ) и солей металлов, приготовление солюбилизированной обратно-мицеллярной дисперсии соли металла; пропитки материалов обратно-мицеллярной дисперсией; облучение пропитанных материалов с использованием источника ионизирующего излучения; промывку полученных материалов, регенерацию промывочных растворов. В частности, импрегнирование углеродного сорбента осуществляют из водного мицеллярного раствора наночастиц серебра и поверхностно-активного вещества (ПАВ) [17, 18]. При этом при условии содержания ПАВ на уровне 1,5% получали относительно низкую концентрацию наночастиц серебра в водной дисперсии ($2 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л.). Рассмотренные способы модифицирования пористых материалов многостадийны, требуют использования специального оборудования (реакторы с источником γ -излучения) [8], кроме того в пищевой резине недопустимо присутствие токсичных ПАВ.

В патенте [19] АУ, полученный из антрацита марки АН-К с параметрами ($\rho = 0,342$ г/см³, $S_{уд} = 972$ м²/г), обрабатывают раствором нитрата серебра с концентрацией 0,08-0,1 масс. %. В данном случае в качестве действующего бактерицидного компонента в активном угле (АУ) был использован хорошо растворимый в водной среде нитрат серебра. Естественно, в условиях гидрофильной среды бактерицидная активность этого препарата симбатно снижается по мере вымывания нитрата серебра. Кроме того, как следует из [19], отклонение от заявленных технологических параметров получения АУ ведет к утрате адсорбционной способности и бактерицидных свойств АУ.

Нам представлялось перспективным оценить подход к получению биоцидной композиции с наноразмерными частицами серебра, используя метод восстановления азотнокислого серебра на углеродном адсорбенте по аналогии с тетрагидроборатным способом восстановления солей серебра в гомогенных средах [20]. При этом имелось в виду, что, поскольку адсорбция углеродными адсорбентами $AgNO_3$ из его раствора происходит преимущественно супермикropорами и мезопорами с шириной щелей 0,6-200 нм, то естественно полагать, что и биоцидные продукты восстановления (Ag) имеют такую же наноразмерность.

Важное преимущество использования боргидрида натрия является его низкая токсичность по сравнению гидразином и гидроксиламином и высокая реакционная способность по сравнению с углеводами и цитратами. Кроме того, он гораздо более удобен в технологическом отношении по сравнению с методом восстановления водородом. Синтез препаратов и процедура импрегнирования подробно описаны в экспериментальной части. Для придания адсорбентам биоцидных свойств из водного раствора адсорбировали азотокислое серебро, которое затем восстанавливали боргидридом натрия. Следует отметить, что поверхность углеродных адсорбентов, по аналогии с мезопористым алюмосиликатом [21], является стабилизатором наноразмерных частиц серебра, препятствуя их агрегации на стадиях адсорбции нитрата серебра и при последующем восстановлении. Поэтому в данном процессе не требуется дополнительного введения стабилизатора типа ПАВ против агрегации наночастиц серебра. Восстановленное на сорбенте серебро, в отличие от его прекурсора AgNO_3 , который часто используется в качестве биоцидной добавки, имеет низкую растворимость в воде и органических растворителях, что обеспечивает пролонгированность биоцидных свойств пищевых резинотехнических и полимерных изделий.

Таким образом, разработанная технология синтеза биоцидных добавок на основании адсорбции нитрата серебра из раствора углеродными сорбентами и его последующего восстановления боргидридом натрия, имеет ряд бесспорных преимуществ перед аналогичными методами. В разработанной технологии реакция восстановления нитрата серебра протекает в мягких условиях и с количественным выходом; исключается необходимость применения токсичных ПАВ, которые обычно используют в альтернативных технологиях для стабилизации наноразмерных частиц серебра; исключается возможность интоксикации пищевых продуктов благодаря отсутствию в разработанных добавках к резинотехническим и полимерным изделиям ионов серебра, высокая концентрация которых может вызывать токсичность [22]. Важным преимуществом является также возможность пролонгированного действия антимикробных свойств резинотехнических и полимерных изделий, импрегнированных разработанными биоцидными добавками.

Бактериостатическая активность

В результате проведенных исследований антимикробной активности образцов было установлено, что выбранные для испытаний исходные углеродные адсорбенты PГ_ϕ и БАУ-А не обладают бактерицидной активностью в отношении использованных тест-культур в диапазоне концентраций от 0,01 до 60 мг/мл.

Напротив, те же углеродные сорбенты, импрегнированные наночастицами серебра по разработанной в данном исследовании технологии, проявляли заметную антимикробную активность (рис. 1).

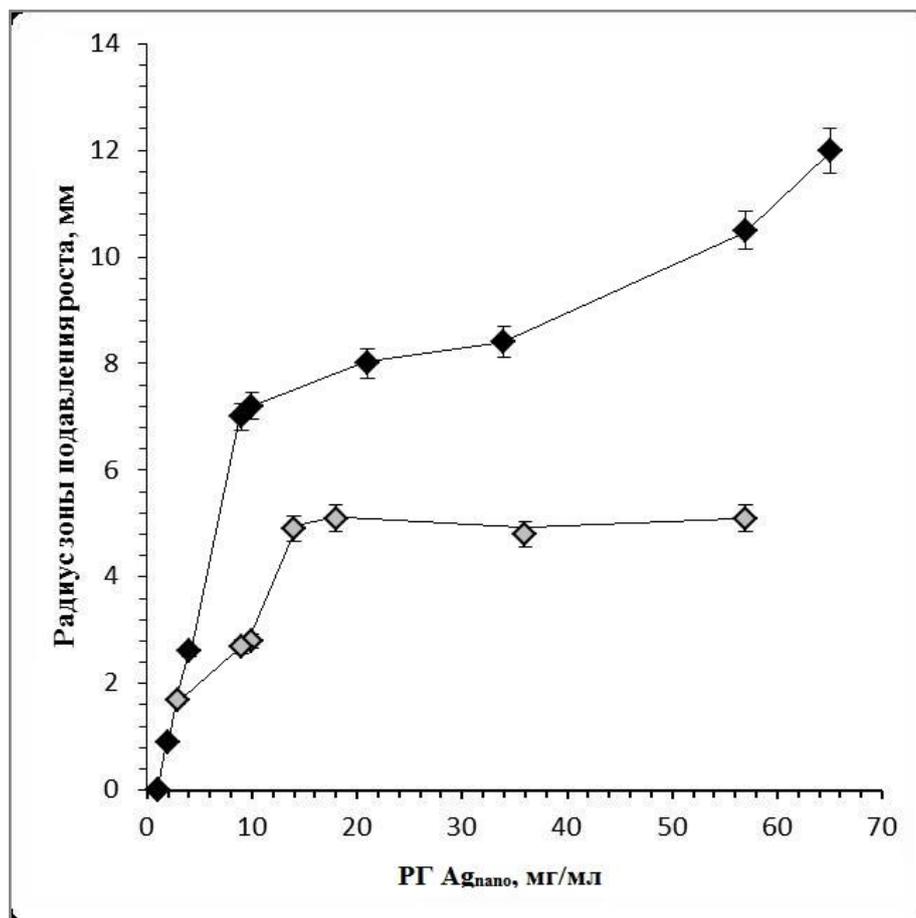


Рис. 1. Бактериостатическая активность препарата РГ_ф·Ag_{nano} в отношении грамположительной культуры *Bacillus licheniformis* (светлые символы) и грамотрицательной культуры *Azotobacter vinelandii* (темные символы).

Как следует из результатов, представленных на рис. 1, препарат РГ_ф·Ag_{nano} обладает явно выраженной бактерицидной активностью как в отношении грамположительной культуры *Bacillus licheniformis* (светлые символы), так и в отношении грамотрицательной культуры *Azotobacter vinelandii* (темные символы).

В идентичных условиях и при одинаковом содержании наносеребра, препарат [БАУ-А]·Ag_{nano} оказался менее активным. Из представленных на рис. 2 данных следует, что препарат [БАУ-А]·Ag_{nano} активен в отношении грамотрицательной культуры *Azotobacter vinelandii* (рис. 2), но не подавляет рост грамположительной культуры *Bacillus licheniformis*.

Проведенные исследования показали, что, предложенная технология оказалась простым и эффективным приемом синтеза биоцидных препаратов на основе углеродных адсорбентов и наносеребра. Полученные по разработанной технологии препараты обладают биоцидной активностью в отношении грамположительной (*Bacillus licheniformis*) и грамотрицательной (*Azotobacter vinelandii*) культур бактерий. При этом в одинаковых условиях и при одинаковой концентрации наносеребра на исследуемых носителях, наблюдалось значительное различие в активности препаратов. Вероятно, в данном случае эффективность препаратов в значительной степени связана со

структурой адсорбентов, определяющей интенсивность межфазового переноса частиц наносеребра в системе адсорбент-питательная среда патогенной микрофлоры.

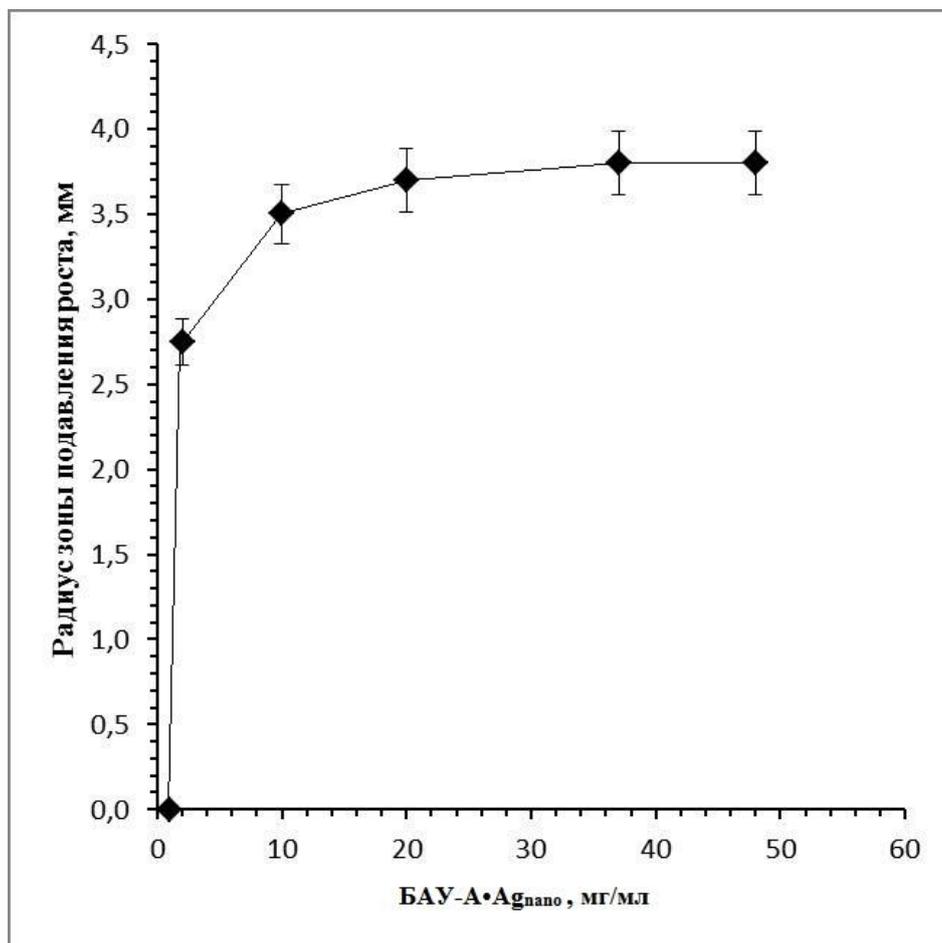


Рис. 2. Бактериостатическая активность препарата [БАУ-А]·Ag_{nano} в отношении грамотрицательной культуры *Azotobacter vinelandii*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработана доступная технология синтеза биоцидных препаратов на основе углеродных адсорбентов, импрегнированных наночастицами серебра. Показано, что импрегнированные одинаковым количеством наносеребра углеродные адсорбенты с различной энергетической поверхностью обладают различной биоцидной активностью. Различие в эффективности углеродных адсорбентов в качестве носителей биоцидной добавки, по-видимому, связано с различной степенью интенсивности межфазового переноса наночастиц серебра с поверхности адсорбента в объем питательной среды патогенной микрофлоры. За счет дисперсионных взаимодействий адсорбированных частиц наносеребра в супер- и мезопорах БАУ-А, их межфазовый перенос в объем питательной среды патогенной микрофлоры затруднен.

Разработанный препарат на основе фторсодержащего расширенного графита, характеризуемый значительной удельной поверхностью и слабо

развитой пористой структурой, по сравнению с известными препаратами на основе активных углей, обладает большей активностью в отношении грамположительной (*Bacillus licheniformis*) и грамотрицательной (*Azotobacter vinelandi*) культур бактерий. Таким образом, можно сделать вывод, что он является перспективной биоцидной добавкой к резинотехническим и полимерным материалам.

Список литературы

1. Цой Ю.А., Фильков М.Н., Кононенко А.Б. // Вестник ВНИИМЖ. 2016. № 1(21). С. 82.
2. Цой Ю.А., Кирсанов В.С., Фильков М.Н. // Сельский механизатор. 2016. № 2. С. 22.
3. Цой Ю.А., Фильков М.Н. и др. // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. 2015. № 4. С. 14.
4. Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98. М., 1998 (издание 2005 г.).
5. Никаноров Ю.И., Горностаев Л.Л. // Изв. Сиб. отделения АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. № 9. Вып. 4. С. 55.
6. Юданов Н.Ф. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук, 1995.
7. А.с. 1350111 СССР, 1987.
8. Пат. 2212268 РФ, 2003.
9. Дубинин М.М. // Успехи химии. 1982. Т. LI. Вып. 7. С. 1065.
10. Олонцев В.Ф., Фарберова Е.А., Минькова А.А., Генералова К.Н., Белоусов К.С. // Вестник ПНИПУ. Хим. технология и биотехнология. 2015. № 4. С. 9.
11. Михайлов М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012.
12. Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 332.
13. Пат. 2580737 РФ, 2016.
14. Geim A.K., Novoselov K.S. // Nature Mater. 2007. V. 6. P. 183.
15. Плаксин Г.В. // Химия в интересах развития. 2001. № 9. С. 609.
16. Беляев Е.Ю. // Химия растительного сырья. 2000. № 2. С. 5.
17. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых. СПб.: Недра, 2009.
18. <http://sorbent.su/production/abscarbons/tree/product10.php> (дата обращения 30.03.2018).
19. Пат. 2202400 РФ, 2003.
20. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242.
21. Khaydarov R.A., Khaydarov R.R., Estrin Y. et. al. // Nanomaterials: Risk and Benefits (Series: NATO Science for Peace and Security. Series C. Environmental Security). Netherlands: Springer Verlag, 2009. P. 287.
22. Ковалева Н.Ю., Раевская Е.Г., Роцин А.В. // Химическая безопасность. 2017. Том 1. № 2. С. 68.

BIOCIDAL PRODUCTS BASED ON CARBON ADSORBENTS IMPREGNATED BY SILVER NANOPARTICLES

S. S. Khokhlov^{1*}, *L. G. D'yachkova*,¹ *N. A. Chermashentseva*¹,
*V. S. Grigor'ev*², *S. A. Solov'ev*², *A. V. Roshchin*³

¹Federal State Unitary Enterprise "State Research Institute of Organic Chemistry and Technology",
Moscow, Russia, *e-mail: kho-kh@yandex.ru

²Federal State Budgetary Scientific Institution "Federal Scientific Agroengineering Center VIM",
Moscow, Russia

³Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received April 1, 2018

Abstract – A technologically feasible and effective procedure for preparing biocidal products is developed based on adsorption of silver nitrate on carbon adsorbents of various types and followed by its reduction with sodium borohydride. The products obtained from carbon sorbents impregnated with silver nanoparticles were found to possess antimicrobial properties. A correlation of bacteriostatic activity of the obtained products with the structure of carbon adsorbents is revealed. The priority of expanded fluorine-containing graphite for the synthesis of biocidal additives containing nanosized silver particles is established. The developed method excludes the use of toxic surfactants and can be recommended for obtaining biocidal additives which can be introduced into rubber and polymeric goods applying in touch with food items.

Keywords: nanoparticles, silver, adsorbent, expanded graphite, sodium borohydride, antimicrobial activity, *Azotobacter vinelandii*, *Bacillus licheniformis*.

БЕЗОПАСНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЭНЕРГОЕМКИХ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОДИСПЕРСНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Г. Я. Павловец, С. В. Чуйко, В. Ю. Мелешко,
В. Л. Златкина, Т. Л. Куликова, Л. А. Михайловская*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, *e-mail: g.pavlovets@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.03.2018 г.

Разработана безопасная технология получения пиррофорных ультра- и нанодисперсных металлических порошков, применяемых в качестве модификаторов энергоемких композитов для систем специального назначения. Способ основан на электродуговой плазменной перекомденсации металлических порошков по непрерывной технологической схеме. Безопасность обеспечивается замкнутостью технологического цикла, что исключает контакт пиррофорных и высокотоксичных нанопорошков с внешней средой. Проведены исследования кинетических параметров самовозгорания металлических горючих связующих, что позволило выдать рекомендации по безопасному обращению с реакционноактивными нанокompонентами.

Ключевые слова: энергоемкие композиты, наноматериалы, нанотехнология, пиррофорность, металлические порошки, безопасное производство.

ВВЕДЕНИЕ

Индустрия наносистем и наноматериалов является одним из приоритетных направлений развития отечественной науки и техники [1]. Результаты научных исследований и разработанных технологий с участием наночастиц подтверждают, что использование наноматериалов в различных сферах человеческой деятельности обладает революционным потенциалом для решения важных научно-технических задач XXI столетия.

Известно, что при переходе в наносостояние частицы приобретают уникальные свойства, не наблюдаемые в обычных условиях, что расширяет границы применения традиционных материалов.

Область применения наноматериалов чрезвычайно широка, и одним из важных направлений является их использование в энергоемких композитах (ЭК), способных к взрывчатому превращению в форме горения или детонации. Использование ультра- и нанодисперсных частиц в качестве компонентов ЭК позволяет повысить эффективность применения энергоемких композитов, расширить пределы регулирования их основных характеристик до уровней, удовлетворяющих требованиям к перспективным образцам систем различного назначения [2, 3]. Проведенные ранее отечественные и зарубежные исследования показывают, что применение нанодисперсных компонентов в ЭК в

ряде случаев позволяет повысить уровень энергомассовых и расширить диапазон регулирования баллистических характеристик [3-5].

Ультра- и нанодисперсные металлические горючие в качестве компонентов ЭК обладают целым рядом принципиально новых свойств: повышенной поверхностной энергией, пирофорностью (способностью к самовозгоранию при контакте с воздухом), повышенной реакционной активностью. С одной стороны, данные свойства, в конечном итоге, существенно влияют на эффективность ЭК и обеспечивают формирование принципиально новых рецептур [3]. С другой стороны, особые свойства ультра- и наночастиц, в том числе их склонность к коагуляции и пирофорность, а также влияние способа получения на их фазовый, химический состав и структуру, требуют обеспечения экологически безопасной технологии их производства и применения в энергоемких композитах при наличии достоверных данных об основных характеристиках и свойствах нанопорошков [2, 6].

Таким образом, кроме несомненных преимуществ их использования, при производстве и применении нанодисперсных материалов возникают потенциальные опасности, как для человека, так и для окружающей среды [7]. Международные организации по стандартизации ISO и ASTM International разработали ряд стандартов, касающихся нанотехнологий и наноматериалов [8, 9]. В России в 2016 г. вступил в действие ГОСТ Р 56748.1-2015 «Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 1. Общие положения» [10]. ГОСТ распространяется на технические наноматериалы, состоящие из нанообъектов (наночастиц, нановолокон, нанотрубок и нанопроволок) и агрегатов и агломератов этих нанообъектов и включает в себя также вопросы оценки их опасности и меры безопасности при работе с ними.

В этой связи, важным фактором, предопределяющим использование ультра- и нанодисперсных металлических горючих как компонентов ЭК, является возможность обеспечения безопасности их производства и качества конечного продукта при сохранении высокой производительности и экономичности производства. Определенные стадии производства и применения наноматериалов предполагают прямой контакт наночастиц с персоналом, процесс получения ЭК может сопровождаться выбросом частиц в область рабочей зоны. Поэтому целью настоящего исследования стала разработка безопасного способа получения ЭК, содержащих наноматериалы, а также исследование свойств полученных композитов с точки зрения обеспечения их безопасности.

РАЗРАБОТКА БЕЗОПАСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГОЕМКИХ КОМПОЗИТОВ

Обобщение данных о преимуществах и недостатках известных и используемых на практике технологических схем позволило сделать вывод, что достижение поставленной цели наиболее эффективно может быть обеспечено при создании технологической установки с организацией непрерывного процесса электродуговой плазменной перекомденсации металлических порошков по замкнутому циклу [2, 4-6]. Такое техническое решение позволит

повысить качество порошка на основе ультра- и нанодисперсных металлических горючих (УНДМГ), исключив его контакт с атмосферой, обеспечив экологическую чистоту производства, приведет к снижению себестоимости конечного продукта и повышению производительности установки за счет непрерывности процесса.

Технологическая схема разработанной установки представлена на рис. 1. В соответствии со схемой, технологический газ через блок распределения и регулирования их расхода поступает по каналам в испаритель через узел газовыхревой стабилизации плазмы и в конденсатор. Из испарителя-конденсатора газы через узел выведения аэрозольного потока и холодильник, а также через узел выведения и сборник испарившегося сырья проходят в рабочий фильтр улавливателя. Затем газовый поток после системы санитарных фильтров через компрессор нагнетается в накопитель блока распределения и регулирования расхода технологических газов. Таким образом, газы циркулируют по замкнутой схеме.

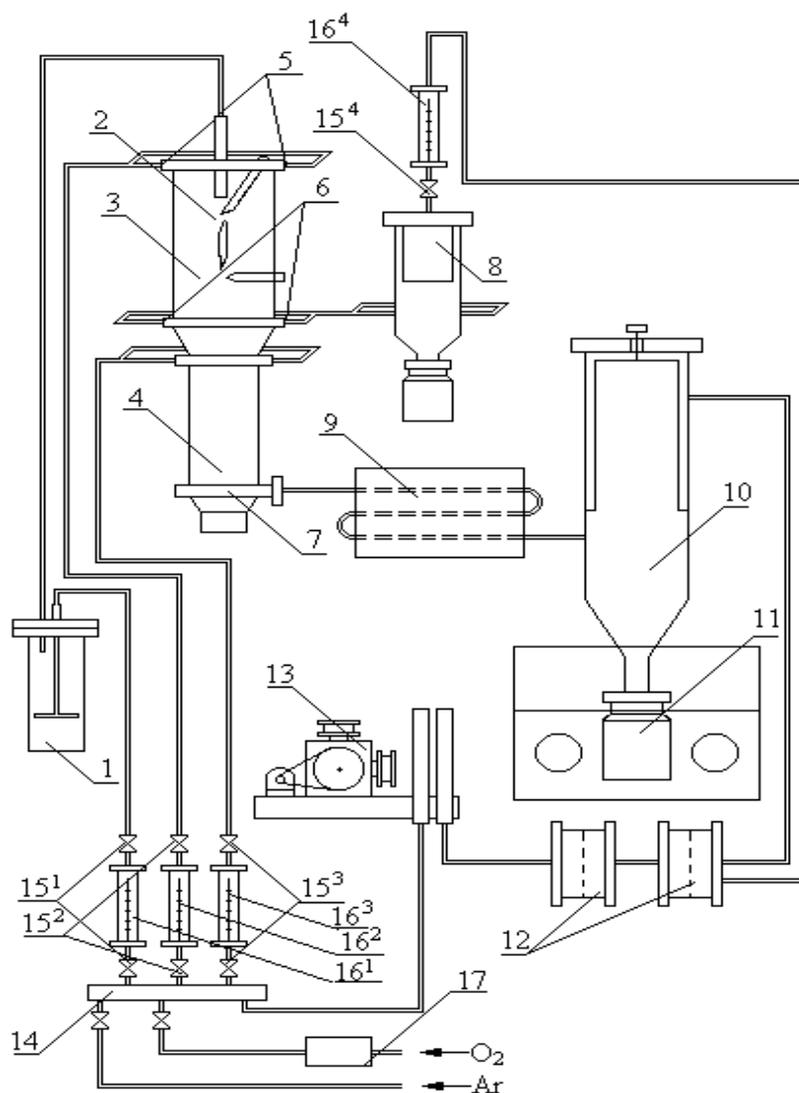


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема электродуговой плазменной установки для получения ультра- и нанодисперсных металлических горючих, используемых в ЭК.

Практическое осуществление предложенного решения обеспечивается за счет включения в замкнутую технологическую схему (рис. 1) следующих основных элементов [2, 6]:

- испарителя-конденсатора, состоящего из узлов газовихревой стабилизации плазменного потока (2, 3, 5), выведения неиспарившегося сырья из испарителя (6) и выведения аэрозольного потока из конденсатора (4, 7);
- холодильника аэрозольного потока (9);
- улавливателя, состоящего из последовательно соединенных циклона и фильтров, в том числе рабочего фильтра (10) со сборником УНДМГ (11) и санитарных фильтров (12);
- компрессора мембранного типа (13);
- блока распределения и регулирования расхода технологических газов, включающего накопитель газов (14), вентили (15) и ротаметры (16);
- сборника неиспарившегося сырья (8);
- дозатора сырья (1).

Замкнутый технологический цикл данной установки, исключаящий контакт окружающей атмосферы с технологическим газом (аргоном) и другими плазмообразующими газами, инертными по отношению к металлам, сырью (металлические порошки с размером частиц до 50...60 мкм) и получаемому продукту (УНДМГ), обеспечивается тем, что все входящие в установку узлы и элементы герметичны, а технологический газ перемещается по определенному замкнутому пути с последовательно-параллельным соединением элементов установки.

В итоге, разработанная технология электродуговой плазменной переконденсации с газовихревой стабилизацией плазмы, как показали проведенные нами исследования, обладает широкими возможностями по получению УНДМГ, являясь при этом экологически безопасной за счет замкнутости технологического цикла, исключаящего контакт пирофорных и высокотоксичных нанопорошков металлов с внешней средой в процессе производства.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ САМОВОЗГОРАНИЯ

Отличительной особенностью получаемых ультра- и нанодисперсных порошков металлов, как показали исследования, является их повышенная реакционная активность. При этом порошкообразные металлы с увеличением дисперсности более активно взаимодействуют с кислородом воздуха [6]. Начиная с некоторого критического значения диаметра, создаются условия, при которых скорость выделения тепла от окисления металла (находящегося в слое порошка) начинает превышать скорость теплоотвода. Срыв теплового равновесия неизбежно приведет к самовозгоранию порошка, под которым понимается резкое увеличение скорости экзотермических процессов при самонагревании вещества за счет химического взаимодействия дисперсного

материала с воздухом, приводящее к возникновению очага горения в отсутствие источника зажигания [11-13].

На процесс самовозгорания оказывают воздействие как внешние условия (температура, состав окислительной среды и др.), так и реакционная активность металлических частиц. При нормальных условиях в воздушной среде критические параметры самовозгорания, в первую очередь, будут определяться размером частиц.

Теоретическая оценка критического размера частицы алюминия, при котором порошок приобретает качественно новое свойство - пирофорность, показала, что радиус частицы $R_{кр}$, при котором происходит ее самовозгорание, составляет 0,7...0,85 мкм. Склонность веществ к самовозгоранию обычно определяется лишь качественно. Для количественной оценки пирофорности, как свойства вещества, можно использовать время задержки самовозгорания τ , под которым следует понимать интервал времени от момента контакта порошка с воздухом до его воспламенения [14, 15].

С целью изучения кинетических параметров самовозгорания пирофорных металлических горючих была создана установка (рис. 2) и разработана методика определения периода задержки самовозгорания. Навеска порошка 1 в инертной среде помещается в контейнер 2 (рис. 3), закрытый тонкой резиновой пленкой 3. Нижняя часть контейнера плотно закрывается резиновой пробкой 4 для предотвращения доступа воздуха к исследуемому порошку. В резиновую пробку вмонтирована термопара 5.

Контейнер помещают в реакционную камеру 2 (рис. 2), которая обеспечивает равномерный состав газовой смеси над поверхностью порошка. Газовая смесь 8 через влагоотделитель 7 и иглу 5, имеющую внутренний канал, подается в реакционную камеру. Оптический луч от лазера 6 типа ЛГ-62 проходит по поверхности контейнера и попадает на фотоприемник 3, фиксирующий момент разгерметизации контейнера. Игла 6, прорывая мембрану, пересекает оптический луч и запускает частотомер. Нарастание температуры фиксируется термопарой, а момент вспышки - фотоэлементом 9.

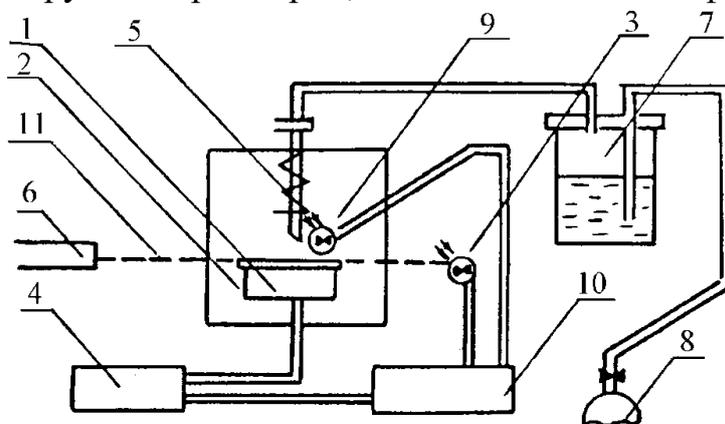


Рис. 2. Установка для определения времени задержки самовозгорания пирофорных УНДМГ: 1 – контейнер; 2 – реакционная камера; 3 – фотоприемник; 4 – частотомер; 5 – игла-пробойник; 6 – источник излучения ЛГ-62; 7 – влагоотделитель; 8 – емкость с газовой смесью; 9 – фотоэлемент; 10 – осциллограф К-117; 11 – оптический луч.

На рис. 4 представлена осциллограмма эксперимента. Период задержки самовозгорания τ определяется по временному интервалу от момента разгерметизации контейнера (точка А) до воспламенения навески (точка В), которое регистрируется по резкому увеличению температуры и световому излучению. Результаты экспериментальных исследований параметров самовозгорания некоторых металлических горючих (таблица) подтверждают возможность количественной оценки пирофорных свойств веществ.

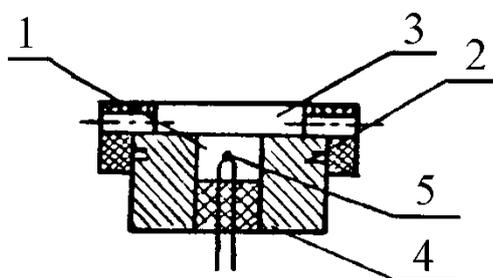


Рис. 3. Схема контейнера:
1 – навеска порошка;
2 – корпус контейнера;
3 – резиновая мембрана;
4 – пробка; 5 – термопара.

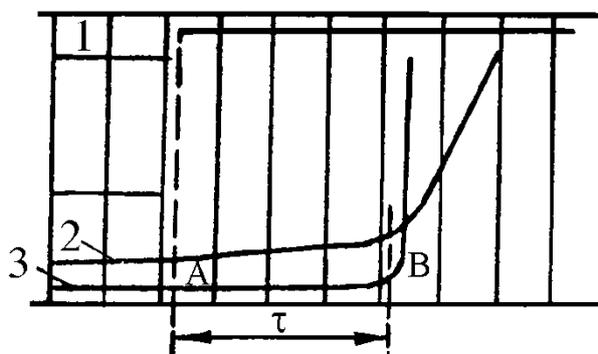


Рис. 4. Осциллограмма эксперимента:
1 – кривая запуска частотомера;
2 – линия регистрации температуры;
3 – линия регистрации излучения.

Параметры самовозгорания металлических горючих

Условное наименование порошка	$S_{уд}$, м ² /г	Содержание активного металла, % масс.		Время задержки самовозгорания, мс
		Al	Mg	
АСД-6	0,6	99,8	-	не возгорается
УДА-7	7,2	97,1	-	640
УДА-20	20	96,2	-	450
УДАMg	21,6	48,2	47,0	325
УДMg	19,6	-	96,3	386

Из представленных данных следует, что все исследованные ультрадисперсные порошки способны самовозгораться при контакте с воздухом. При этом время задержки самовозгорания зависит не только от дисперсности порошка, но и от наличия в его структуре металла-модификатора.

Ультра- и нанодисперсные частицы (размером менее 1 мкм) практически не подвержены седиментации, вследствие чего в воздухе УНДМГ могут накапливаться до концентраций, способствующих воспламенению или детонации взвеси. В связи с особыми свойствами УНДМГ, все работы,

связанные с их получением, хранением и подготовкой к применению, должны проводиться в инертной газовой среде [2, 3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность имеющихся на сегодняшний день научных данных о наноматериалах указывает на то, что они относятся к особому классу продукции, и характеристика их потенциальной опасности для здоровья человека и состояния среды обитания во всех случаях является обязательной.

Особенностью свойств нанопорошков, используемых в энергонасыщенных материалах, являются высокая реакционная активность, пирофорность и склонность к агломерации, что существенно затрудняет их безопасное получение и практическое применение.

На этапах получения и применения наноматериалов в энергоемких композитах возможно скопление наночастиц в воздухе выше концентрационных пределов по воспламенению и детонации этих взвесей.

Разработана технология получения порошка УНДМГ и его модификаций путем электродуговой плазменной перекомденсации металлических порошков и их смесей, отличающаяся экологической безопасностью за счет замкнутости технологического цикла и периодической выгрузки получаемых порошков без остановки устройства в целом, исключая прямой контакт с персоналом и выбросы конечного продукта в область рабочей зоны.

Исследование кинетики самовозгорания пирофорных металлических горючих ультра- и нанодисперсных размеров показывают, что для обеспечения экологической, пожаро- и взрывобезопасности все работы, связанные с получением, хранением и подготовкой к применению УНДМГ в энергоемких композитах, необходимо проводить в инертной газовой среде.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 49.20. Номер темы ФАНО 0082-2018-0002. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А18-118031490034-6.

Список литературы

1. Указ Президента РФ от 07.07.2011 № 899 «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации» (в редакции Указа Президента РФ от 16.12.2015 № 623).
2. Павловец Г.Я., Милехин Ю.М., Мелешко В.Ю. и др. // В кн. Нанокompозиты: исследование, производство, применение. Под ред. Берлина А.А. и Ассовского И.Г. М.: Торус Пресс, 2004. С. 93.
3. Домалега М.Г., Мелешко В.Ю., Павловец Г.Я. // Материалы 12-й Всероссийской научно-технической конференции «Артвооружение России». СПб.: БГТУ «ВОЕНМЕХ», 2013.
4. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1-2. С. 27.
5. Генералов М.Б., Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю. // Материалы конференции VII Международного форума «Высокие технологии XXI века – 2006». Москва. 2006. С. 166.

6. Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Константинова М.А., Златкина В.Л. // Сборник статей 29-ой Всероссийской НПК «Передача, обработка, отображение информации». Краснодар. 2016. С. 114.
 7. Ковалева Н.Ю., Раевская Е.Г., Роцин А.В. // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 2. С. 44.
 8. ASTM International: E 2456-06 Terminology for Nanotechnology. West Conshohocken: ASTM International, 2008.
 9. International Organization of Standardization: Nanotechnologies – Vocabulary. ISO/TS 80004: 2010-2016.
 10. ГОСТ Р 56748.1-2015 «Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 1. Общие положения». М.: Стандартинформ, 2016.
 11. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность промышленной пыли. М.: Химия, 1986.
 12. Клевлев В.М., Минаев Д.С., Алиференкова М.А. // Хим. и нефтегазовое машиностроение. 2009. № 12. С. 11.
 13. Минаев Д.С., Клевлев В.М. // Хим. и нефтегазовое машиностроение. 2010. № 4. С. 28.
 14. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М.: Стандартинформ, 2006. (Система стандартов безопасности труда).
 15. ГОСТ 12.1.041-83. Пожаровзрывоопасность горючих пылей. Общие требования. М.: Стандартинформ, 1983. (Система стандартов безопасности труда).
-

SAFE MANUFACTURING OF ENERGETIC COMPOSITES BASED ON NANODISPERSE COMPONENTS

G. Ya. Pavlovets, S. V. Chuiko, V. Yu. Meleshko, V. L. Zlatkina, T. L. Kulikova, and L. A. Mikhailovskaya*

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: g.pavlovets@yandex.ru

Received March 30, 2018

Abstract – A safe technology has been developed for manufacturing pyrophoric ultra- and nanodispersed metal powders, which are applied as modifiers for energetic composites in special-purpose systems. The method is based on electric-arc plasma recondensation of metal powders according to a continuous process scheme. Safety is ensured by a closed circuit technological cycle, which eliminates contacting pyrophoric and highly toxic nanopowders with the external environment. The kinetic parameters of spontaneous combustion of metallic combustible binders have been studied, which made it possible to give recommendations on safe handling of reactive nanocomponents.

Keywords: energetic composites, nanomaterials, nanotechnology, pyrophoricity, metal powders, safe manufacturing.

ГЕОКОНТЕЙНЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОЗЕРНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ

В. П. Мурыгина^{1}, С. Н. Гайдамака¹, М. А. Гладченко¹,
А. А. Зубайдуллин², Е. Г. Раевская³*

¹Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, *e-mail: vp_murygina@mail.ru

²ЗАО Сибирский научно-исследовательский и проектный институт рационального природопользования («СибНИПИРП»), г. Нижневартовск

³Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

Поступила в редакцию 30.03.2018 г.

В России геоконтейнерная технология обезвоживания впервые была применена для очистки озерных донных отложений от нефтяного загрязнения в 2013 г. в Западной Сибири, ХМАО-ЮГРА. Физико-химические и биологические исследования очищенных проб грунта из геоконтейнеров показали, что содержание нефтепродуктов в них снизилось на 80,6%-97,5%, ароматических углеводородов на 64,6%-92,5%, а содержание смолисто-асфальтеновой фракции на 45,2%-77,1% по сравнению с исходным загрязнением. Грунты из геоконтейнеров обогатились разнообразными видами микроорганизмов, в том числе способными фиксировать азот из воздуха. Концентрации аммонийного азота и растворимых фосфатов повысились в 2 и 1,5 раза, соответственно. В грунтах из геоконтейнеров отсутствовала фитотоксичность и наблюдалась в 3-6 раз более высокая биологическая активность по сравнению с исходными озерными донными отложениями, загрязненными нефтью. Примененная технология вполне пригодна для использования ее в качестве технологии очистки грунтов от нефтяного загрязнения, а также для снижения их фитотоксичности.

Ключевые слова: донные отложения, нефтяные загрязнения, геоконтейнеры, очистка.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время за рубежом для очистки донных отложений от разнообразных загрязнителей применяются энергоемкие и затратные технологии, во многих из которых используются наноматериалы [1-5]. В России для очистки донных осадков от нефти применяют аэраторы или компрессоры, собирают всплывшую нефть подручными средствами или нефтесборщиками, сооружают активные боны для доочистки нефтяной пленки, всплывающей на поверхность [6-9]. Распыляют компрессором над поверхностью микроорганизмы-нефтедеструкторы вместе с аэрируемой водой [10, 11] или применяют придонных обитателей, например, червей-трубочников

[12, 13]. Не так давно в России стали применять геоконтейнеры для очистки донных отложений различных водоемов от нефтяных загрязнений [5, 14, 15].

Геотекстильные контейнеры, или геоконтейнеры, различных размеров изготавливают из специальной ткани, способной пропускать воду и растворенные в ней вещества, но хорошо задерживающей твердые частицы различных размеров. Геоконтейнеры можно применять в промышленных и в полевых условиях без ограничений, при температурах окружающей среды от +60°C до -40°C, без укрытия от солнечной инсоляции, в сухую и в дождливую погоду [16]. Для быстрого и полного выхода влаги из тонкодисперсных суспензий таких, как илы, осадки и шламы, их обрабатывают кондиционирующим реагентом - флокулянт. Со временем происходит усадка субстанции, заполняющей геоконтейнеры, а после замораживания, оттаивания и подсушивания под солнцем в геоконтейнерах формируется обезвоженный грунт – товарный продукт - в полном соответствии с химическим составом основного исходного материала [16, 17].

В 2013 г. была разработана и применена компанией ООО «ЭкоВек» (ХМАО-Югра, Западная Сибирь) геоконтейнерная технология для очистки донных отложений из трех безымянных озер, загрязненных нефтью. Для геоконтейнеров была подготовлена специальная технологическая площадка, изолирующая их от земли слоем водонепроницаемой ткани или пленки и слоем гравия. Вытекающую воду собирали в специально подготовленные прудки, где происходила естественная очистка воды от остаточных нефтяных углеводородов, которая затем самотеком стекала в безымянные озера. Требовалось оценить эффективность применения геоконтейнерной технологии обезвоживания этих осадков для дальнейшего ее применения.

Целью исследований являлась оценка изменений физико-химических свойств, биологической активности и фитотоксичности донных отложений из трех безымянных озер, загрязненных ранее нефтью, после применения геоконтейнерной технологии обезвоживания в сравнении с исходными загрязненными нефтью донными отложениями.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Геоконтейнеры располагались на технологической площадке рядами в два-три слоя (друг над другом) для улучшения и ускорения выхода несвязанной воды из них, а также для минимизации воздействия на земельные ресурсы. Всего на площадке было размещено и заполнено 44 геоконтейнера, длина которых варьировала от 17,5 м до 55 м. В качестве флокулянта, для уплотнения торфянистых донных отложений с высоким содержанием нефтепродуктов, к пульпе добавляли Праестол 852 и Праестол 655 - в оптимальной действующей дозе 1,6-2,0 кг/тонн [16].

В геоконтейнер № 1 был добавлен в количестве 22,5 кг биопрепарат МД-сухой с общей численностью микроорганизмов 10^{11} КОЕ/кг для ускорения деградации нефти и нефтепродуктов. Геоконтейнеры, заполненные пульпой с озерными донными отложениями, загрязненными нефтью, пролежали в течение

двух лет, подвергаясь замораживанию и оттаиванию в соответствии со сменой времен года в Нижневартовском районе ХМАО-Югра.

Через 2 года случайным образом были выбраны 14 геоконтейнеров (как из верхнего, так и из нижнего яруса) для оценки качества очистки донных отложений в них, с экстраполяцией результатов на все остальные геоконтейнеры.

Отбор проб. Из 4-х точек из каждого выбранного геоконтейнера были отобраны усредненные пробы обезвоженного донного осадка (в дальнейшем называемого грунтом) (рис. 1).

Пробы грунта (две верхних и две нижних) по краям геоконтейнеров отбирали винтовым пробоотборником длиной 2 м. С каждого пробоотборника, вынутого из геоконтейнера, грунт в общем количестве около 1-1,5 кг снимали из середины с трех точек, затем его тщательно перемешивали и отбирали по 500 г каждой пробы на анализы (рис. 1).



Рис. 1. Геоконтейнеры на технологической площадке (а); отбор проб пробоотборником (б).

Пробы грунта из геоконтейнеров представляли собой уплотненный торф коричневого и темно-коричневого цвета со слабым запахом нефти.

Геоконтейнеры в дальнейшем в таблицах и рисунках для краткости обозначали словом Туба 1, Туба 2 и т.д.

Методы физико-химического анализа. Количественный анализ углеводородов (УВ): содержание в образце нефтепродуктов (НП), ароматических УВ и смолисто-асфальтеновых соединений, а также окисленных веществ в почвах после обезвоживания и в исходных донных отложениях, загрязненных нефтью, проводился гравиметрическим методом по [18]. Анализы гексановых фракций, полученных с помощью колоночной хроматографии, проводили на газовом хроматографе КристалЛюкс 4000М (компании МетаХром) с использованием свидетелей ундекана, додекана, тетрадекана и гексадекана в концентрации 5 мкг/мл в соответствии с [19, 20].

Анализы полиароматических углеводородов (ПАУ) проводили в ацетонитриле методом ВЭЖХ на хроматографе Knauer с УФ детектором по

[21]. В качестве внешних стандартов использовали фенантрен, пирен и бензо[е]пирен в концентрациях 10 мкг/мл для каждого вещества.

Влажность и рН образцов грунтов определяли стандартными методами, описанными в [22]. Количественное определение растворимого азота и фосфора, а также ферментативную активность грунтов проводили колориметрическим методом с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1202 по [22].

Общую численность аэробных микроорганизмов (ОЧМ) определяли на экспресс-пластинках Petrifilmtm (3М, США) и на селективных твердых питательных средах в чашках Петри [23]. Количество углеводород окисляющих (УВО) бактерий определяли в модифицированной жидкой среде с сырой нефтью в качестве единственного источника углерода по [24].

Фитотоксичность грунтов после применения геоконтейнерной технологии оценивали по прорастанию семян редиса сорта Рубин в пластиковых посадочных горшках (10 x 12 см²) с грунтом из геоконтейнеров в сравнении с исходными загрязненными нефтью осадками. Через 2 недели проводили подсчет проросших и проклюнувшихся семян. В качестве контроля всхожести семян использовали чистую газонную почву.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты гравиметрических анализов по остаточному содержанию УВ в грунтах из геоконтейнеров, ранее сильно загрязненных нефтью и прошедших обезвоживание в течение двух лет, показали, что масса материала, экстрагируемого хлороформом из проб грунта (МЭХ), в 4-9 раз уменьшилась в геоконтейнерах по сравнению с исходным загрязнением (рис. 2).

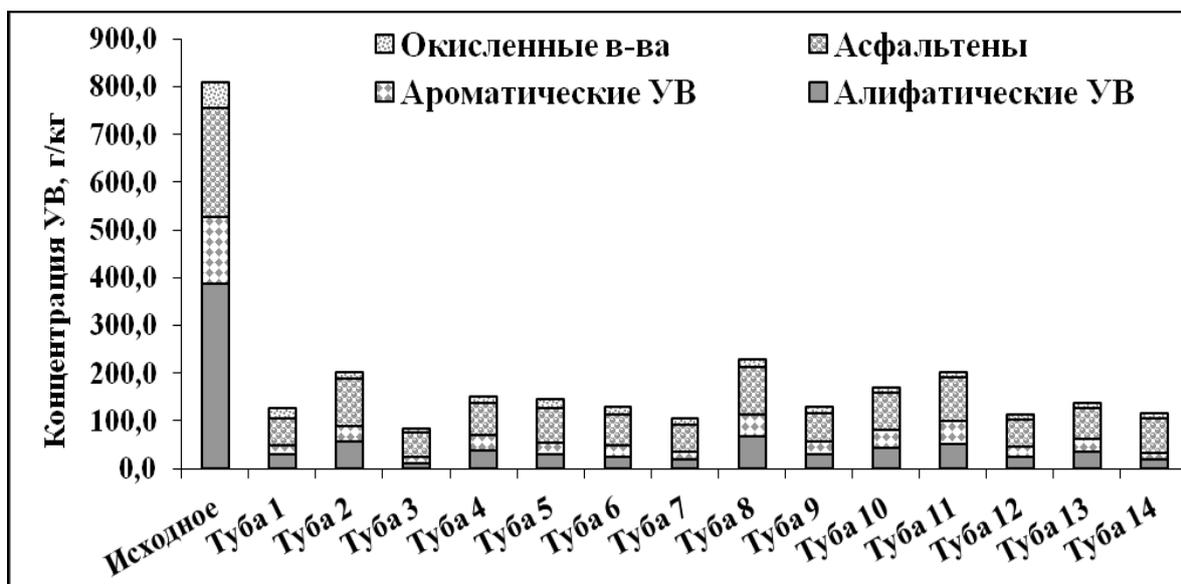


Рис. 2. Изменение фракционного состава нефтяного загрязнения после двухлетнего обезвоживания донных отложений в геотубах.

Гексановая фракция, соответствующая нефтепродуктам (НП), полученная при фракционировании МЭХ, составляет величины от 9,5% до 29,0%. И только

в четырех пробах грунта из геоконтейнеров содержание НП составляет 30,0-37,0%. Для сравнения: в исходных загрязненных нефтью донных отложениях содержание НП составляет 45,5% - 50,5%, тогда как в сырой нефти содержание НП обычно варьирует от 50 до 65%. Это свидетельствует о том, что в донных отложениях на дне озер до их извлечения происходили процессы деструкции нефтяного загрязнения.

Содержание ароматических УВ (бензольная фракция) в исходных загрязнениях варьирует от 16 до 19%, тогда как в пробах из геоконтейнеров можно наблюдать как деградацию (уменьшение до 10-12%), так и трансформацию ароматических УВ (увеличение до 25-29%) за счет деятельности аборигенной микрофлоры.

Содержание смолисто-асфальтеновых веществ (спирто-бензольная фракция) в грунтах из геоконтейнеров выросло в 2-3 раза, а содержание окисленных веществ стало выше в 1,4-2,4 раза, чем в исходных загрязненных нефтью донных отложениях.

Таким образом, содержание НП, ароматических УВ и смолисто-асфальтеновых веществ в обезвоженных озерных донных отложениях уменьшилось на 80,6%-97,5%, 64,6%-92,5% и 45,2%-77,1%, соответственно. Результаты гравиметрического анализа показывают, что процесс деградации активно прошел во всех геоконтейнерах, но особенно глубоко в геотубах №№ 3, 7, 12 и 14.

Газохроматографический (ГХ) анализ гексановых фракций углеводородов из грунтов геоконтейнеров, содержащих n- и iso-алифатические, насыщенные и ненасыщенные УВ и ПАУ, подтвердил факт деградации и трансформации нефтяного загрязнения в геотубах под действием аборигенной микрофлоры (рис. 3).

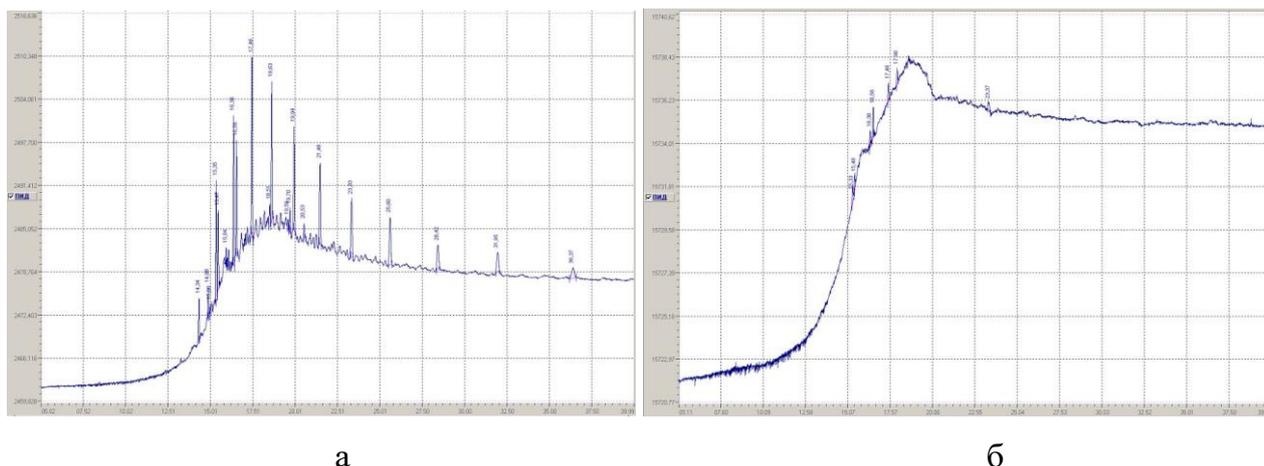


Рис. 3. Газохроматографический анализ нефтепродуктов в исходном донном осадке, загрязненном нефтью (а), и в грунте из геоконтейнера №1 (б).

И именно этим обусловлено появление новых пиков при ГХ анализе грунтов, которые отличаются по временам выхода от пиков исходного донного отложения, загрязненного нефтью. Количество УВ пиков в исходном донном отложении, загрязненном нефтью показано в табл. 1. В грунтах из геоконтейнеров

количество пиков ниже или выше, чем в исходном загрязнении, а процент деградации НП, вычисленный по суммам высот пиков (4 пробы из каждой геотубы), близок к результатам, полученным гравиметрическим методом.

Таблица 1. Результаты газохроматографического анализа нефтепродуктов из геоконтейнеров в сравнении с донным осадком, загрязненным нефтью

Наименование	Σ пиков, шт.	Σ высот пиков, мВ	Деградация, %
Исходное загрязнение	21	187,8 ± 9,3	0
Туба 1	15/14	18,6 ± 6,9	90,1
Туба 2	14/17	35,4 ± 14,3	81,2
Туба 3	13/18	15,8 ± 3,2	91,5
Туба 4	16/23	36,3 ± 17,1	81,6
Туба 5	12/18	31,0 ± 17,7	83,5
Туба 6	17/16	37,7 ± 4,9	79,9
Туба 7	13/20	22,3 ± 12,9	88,1
Туба 8	25/17	76,3 ± 4,2	59,4
Туба 9	20/24	78,3 ± 29,5	58,3
Туба 10	21/17	62,8 ± 12,3	66,5
Туба 11	13/16	81,4 ± 29,3	56,7
Туба 12	13/17	40,9 ± 21,2	78,2
Туба 13	17/12	39,3 ± 21,1	79,1
Туба 14	12/5	22,6 ± 18,4	88,0

Примечание: в графе Σ пиков указано максимальное и минимальное количество пиков НП, обнаруженных в пробах из верхних/нижних точек геоконтейнеров

Анализ методом ВЭЖХ содержания полиароматических углеводородов, выделенных из гексановой фракции ацетонитрилом и обладающих канцерогенной активностью, в грунтах из геоконтейнеров показал их практически полное отсутствие, за исключением проб из геоконтейнера № 1. В геоконтейнере № 1, где был применен бактериальный препарат МД, обнаружен пик, по времени выхода близкий к бензопирену, причем во всех пробах из этого геоконтейнера. Однако концентрация его - невелика и появление этого пика не является чем-то особенным. Бензопирен иногда обнаруживается при применении биопрепаратов в процессе рекультивации почв, загрязненных нефтью, но и он позже тоже утилизируется микроорганизмами [25].

Агрохимический анализ донных отложений с нефтяным загрязнением и грунтов из геоконтейнеров показал, что практически все пробы имели кислые значения рН с влажностью в среднем около 80%; грунты были обогащены аммонийным азотом и фосфором в полтора-два раза по сравнению с

ГЕОКОНТЕЙНЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ

загрязненными донными отложениями, что свидетельствует о прохождении в геотубах активных биологических процессов (табл. 2).

Таблица 2. Агрохимический анализ исходных донных отложений и грунтов из геоконтейнеров

Наименование	Место отбора	pH	Влажность, %	NH ₄ , мг/кг почвы	PO ₄ , мг/кг почвы
Исходное загрязнение	1	4,74	47,3 ± 1,1	17,0 ± 0,4	217,7 ± 3,6
	2	5,19	47,3 ± 1,6	17,0 ± 0,9	173,4 ± 2,5
	3	5,19	47,3 ± 2,2	17,6 ± 0,6	150,9 ± 4,6
	4	5,90	47,3 ± 2,0	23,4 ± 0,5	219,7 ± 5,1
Туба 1	верх	5,78	82,3 ± 6,5	42,6 ± 1,4	121,2 ± 1,2
	низ	5,18	84,6 ± 1,1	47,9 ± 0,9	149,6 ± 3,3
Туба 2	верх	4,69	83,6 ± 4,8	53,8 ± 1,5	176,6 ± 4,1
	низ	5,44	84,0 ± 0,2	45,2 ± 2,5	166,2 ± 4,0
Туба 3	верх	5,61	82,3 ± 3,0	52,5 ± 1,0	160,0 ± 3,6
	низ	5,72	84,8 ± 0,9	49,3 ± 2,4	217,2 ± 3,1
Туба 4	верх	5,69	80,8 ± 5,2	40,1 ± 0,9	294,2 ± 6,6
	низ	5,62	80,8 ± 5,2	36,8 ± 3,0	202,9 ± 1,2
Туба 5	верх	5,61	81,6 ± 5,3	60,5 ± 4,5	188,1 ± 2,1
	низ	5,44	83,2 ± 0,9	56,9 ± 5,0	203,7 ± 4,1
Туба 6	верх	5,54	80,5 ± 7,9	39,5 ± 3,2	135,8 ± 1,0
	низ	5,60	84,6 ± 1,0	36,1 ± 2,3	163,8 ± 2,5
Туба 7	верх	4,81	80,1 ± 7,5	29,3 ± 1,0	231,6 ± 3,2
	низ	4,98	81,1 ± 5,8	37,8 ± 0,7	186,9 ± 2,3
Туба 8	верх	4,33	83,0 ± 3,5	32,3 ± 0,5	199,9 ± 2,1
	низ	4,27	81,5 ± 6,5	25,1 ± 0,6	128,7 ± 1,0
Туба 9	верх	5,33	82,6 ± 3,0	36,2 ± 1,1	122,2 ± 2,6
	низ	5,47	82,9 ± 4,6	27,7 ± 0,4	110,6 ± 3,0
Туба 10	верх	4,23	84,0 ± 1,0	40,7 ± 0,7	164,6 ± 1,6
	низ	4,76	83,7 ± 5,7	32,3 ± 2,0	148,7 ± 2,2
Туба 11	верх	4,16	84,8 ± 2,1	40,3 ± 2,5	181,5 ± 2,1
	низ	4,42	87,9 ± 0,3	31,7 ± 1,0	144,4 ± 2,1
Туба 12	верх	5,17	83,8 ± 3,5	39,9 ± 1,2	144,5 ± 3,0
	низ	5,21	86,7 ± 2,0	45,3 ± 1,3	162,2 ± 3,5
Туба 13	верх	5,00	83,5 ± 3,0	47,7 ± 0,5	303,1 ± 5,1
	низ	5,12	85,8 ± 0,6	53,4 ± 3,0	191,4 ± 2,1
Туба 14	верх	4,67	81,1 ± 6,5	65,3 ± 2,2	274,3 ± 1,0
	низ	4,94	85,4 ± 1,1	68,6 ± 3,3	308,1 ± 2,5

Микробиологический анализ донных отложений и грунтов из геоконтейнеров показал, что практически во всех пробах (за очень малым исключением) присутствовали и микроскопические мицелиальные грибы нескольких видов (пенициллы, аспергиллы и мукоровые), и актиномицеты и другие виды бактерий. Кроме типичных гетеротрофов, способных утилизировать практически любую органику, в том числе УВ; обнаружены олигонитрофилы, способные фиксировать азот из воздуха. В пробах исходных донных отложений,

загрязненных нефтью, всех видов микроорганизмов было на 3-5 порядков меньше (табл. 3, рис. 4).

Таблица 3. Численность различных групп микроорганизмов в исходных донных отложениях, загрязненных нефтью, и в грунтах из геоконтейнеров

Пробы	Место отбора	Микроорганизмы, КОЕ/г				УВО, кл/г
		ГТ, КОЕ/мл	Микромицеты, Актиномицеты	Аммонификаторы	Олиготрофы	
		Петри фильм	чашки Петри	чашки Петри	чашки Петри	пробирки
Исходный осадок	1-5	$3.4 \cdot 10^6$ - $1.3 \cdot 10^8$	$2.1 \cdot 10^4$ - $4.5 \cdot 10^6$	$4.5 \cdot 10^4$ - $4.4 \cdot 10^6$	$1.1 \cdot 10^4$ - $8.4 \cdot 10^5$	$6.2 \cdot 10^1$ - $4.2 \cdot 10^3$
Туба 1	верх/ низ	$1.2 \cdot 10^8$ - $5.7 \cdot 10^8$	$3.9 \cdot 10^5$ - $1.6 \cdot 10^4$	$8.6 \cdot 10^7$ - $8.3 \cdot 10^5$	$2.0 \cdot 10^5$ - $1.3 \cdot 10^5$	$7.8 \cdot 10^6$ - $3.3 \cdot 10^5$
Туба 2	верх/ низ	$4.1 \cdot 10^8$ - $3.1 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^5$ - $5.9 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^8$ - $9.2 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^6$ - $1.1 \cdot 10^4$	$5.9 \cdot 10^5$ - $5.9 \cdot 10^2$
Туба 3	верх/ низ	$1.1 \cdot 10^8$ - $2.8 \cdot 10^8$	$1.1 \cdot 10^6$ - $1.5 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^7$ - $6.9 \cdot 10^6$	$2.8 \cdot 10^5$ - $2.6 \cdot 10^5$	$6.4 \cdot 10^5$ - $7.9 \cdot 10^3$
Туба 4	верх/ низ	$9.4 \cdot 10^7$ - $1.6 \cdot 10^8$	$2.3 \cdot 10^5$ - $6.1 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^7$ - $4.1 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^5$ - $2.2 \cdot 10^5$	$4.5 \cdot 10^5$ - $4.4 \cdot 10^5$
Туба 5	верх/ низ	$8.7 \cdot 10^8$ - $1.5 \cdot 10^8$	$6.8 \cdot 10^5$ - $9.3 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^7$ - $6.0 \cdot 10^6$	$2.4 \cdot 10^6$ - $1.4 \cdot 10^5$	$7.0 \cdot 10^5$ - $6.5 \cdot 10^2$
Туба 6	верх/ низ	$2.1 \cdot 10^8$ - $1.5 \cdot 10^8$	$6.8 \cdot 10^5$ - $3.9 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^7$ - $1.0 \cdot 10^7$	$3.1 \cdot 10^5$ - $1.2 \cdot 10^6$	$4.0 \cdot 10^4$ - $5.8 \cdot 10^3$
Туба 7	верх/ низ	$3.7 \cdot 10^7$ - $1.2 \cdot 10^7$	$6.8 \cdot 10^5$ - $7.2 \cdot 10^4$	$3.2 \cdot 10^7$ - $1.4 \cdot 10^7$	$8.4 \cdot 10^6$ - $3.4 \cdot 10^6$	$6.0 \cdot 10^6$ - $8.0 \cdot 10^3$
Туба 8	верх/ низ	$4.1 \cdot 10^7$ - $1.6 \cdot 10^7$	$9.6 \cdot 10^6$ - $1.9 \cdot 10^6$	$3.7 \cdot 10^7$ - $1.4 \cdot 10^7$	$2.9 \cdot 10^7$ - $2.5 \cdot 10^6$	$6.4 \cdot 10^5$ - $8.5 \cdot 10^3$
Туба 9	верх/ низ	$3.1 \cdot 10^7$ - $1.7 \cdot 10^7$	$1.7 \cdot 10^5$ - $5.9 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^7$ - $1.4 \cdot 10^7$	$2.7 \cdot 10^6$ - $3.2 \cdot 10^6$	$8.7 \cdot 10^5$ - $5.9 \cdot 10^3$
Туба 10	верх/ низ	$2.2 \cdot 10^7$ - $1.9 \cdot 10^7$	$2.8 \cdot 10^5$ - $2.9 \cdot 10^5$	$2.1 \cdot 10^7$ - $1.4 \cdot 10^7$	$2.2 \cdot 10^6$ - $3.6 \cdot 10^6$	$7.9 \cdot 10^5$ - $7.0 \cdot 10^5$

ГЕОКОНТЕЙНЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ

Туба 11	верх/ низ	$9.4 \cdot 10^7$ - $4.6 \cdot 10^7$	$9.4 \cdot 10^6$ - $2.8 \cdot 10^6$	$1.0 \cdot 10^8$ - $2.7 \cdot 10^7$	$8.1 \cdot 10^7$ - $1.5 \cdot 10^7$	$8.0 \cdot 10^5$ - $6.2 \cdot 10^3$
Туба 12	верх/ низ	$3.9 \cdot 10^7$ - $4.4 \cdot 10^7$	$8.5 \cdot 10^5$ - $2.1 \cdot 10^5$	$2.1 \cdot 10^7$ - $1.6 \cdot 10^7$	$8.1 \cdot 10^6$ - $9.3 \cdot 10^6$	$7.4 \cdot 10^6$ - $5.4 \cdot 10^4$
Туба 13	верх/ низ	$6.1 \cdot 10^7$ - $1.7 \cdot 10^7$	$3.5 \cdot 10^6$ - $4.6 \cdot 10^5$	$8.3 \cdot 10^7$ - $1.5 \cdot 10^7$	$2.8 \cdot 10^7$ - $8.5 \cdot 10^6$	$8.2 \cdot 10^6$ - $5.8 \cdot 10^5$
Туба 14	верх/ низ	$2.1 \cdot 10^7$ - $2.3 \cdot 10^7$	$3.7 \cdot 10^6$ - $4.5 \cdot 10^5$	$3.7 \cdot 10^7$ - $1.1 \cdot 10^7$	$3.0 \cdot 10^6$ - $2.9 \cdot 10^6$	$8.4 \cdot 10^6$ - $6.7 \cdot 10^4$

Примечание: ГТ - гетеротрофные микроорганизмы; УВО - углеводородокисляющие микроорганизмы

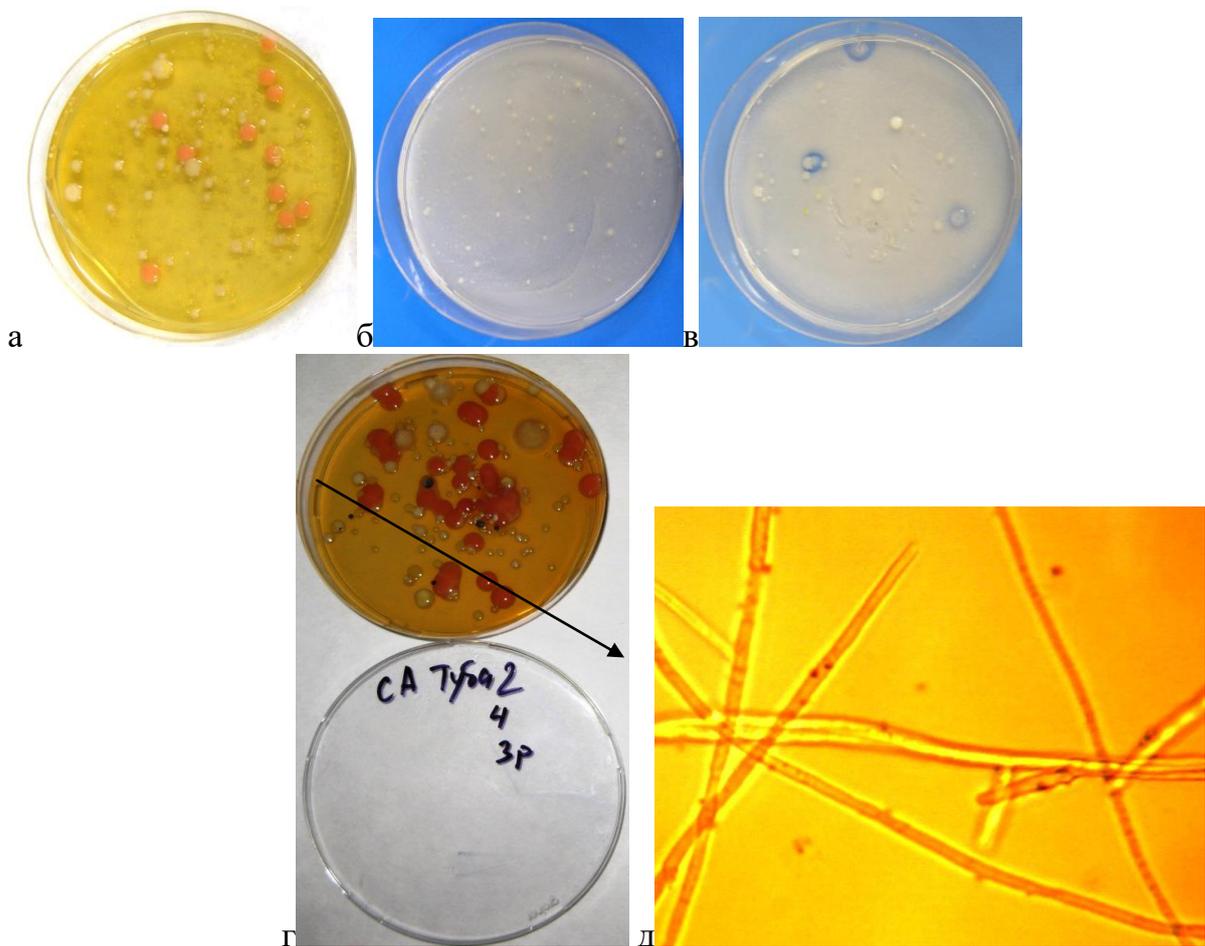


Рис. 4. Колонии микроорганизмов, высеянные из грунтов из геоконтейнеров на сусло-агаре (а), на среде Эшби (б) не образующие кислот и (в) кислотообразующие, (г) микромицеты, (д) микромицет под микроскопом (x100).

Какой-либо закономерности в распределении разных видов микроорганизмов в пробах, отобранных из верхних и нижних частей геоконтейнеров, не наблюдалось.

Анализ биологической активности грунтов из геоконтейнеров и исходных донных отложений показал, что низко активными являются только исходные донные отложения, загрязненные углеводородами нефти (рис. 5, а-г). Дегидрогеназная активность в грунтах из геоконтейнеров в 1,6 - 6 раз выше, а пероксидазная активность в 3,4 раза выше, чем в исходных донных отложениях. Наивысшей дегидрогеназной активностью обладал грунт из геоконтейнера № 1, в который одновременно с закачиванием донных отложений ввели бактериальный препарат-нефтедеструктор МД, но такая же высокая активность была обнаружена в грунтах из геоконтейнеров №№ 7, 9 и 10, куда биопрепарат не добавляли.

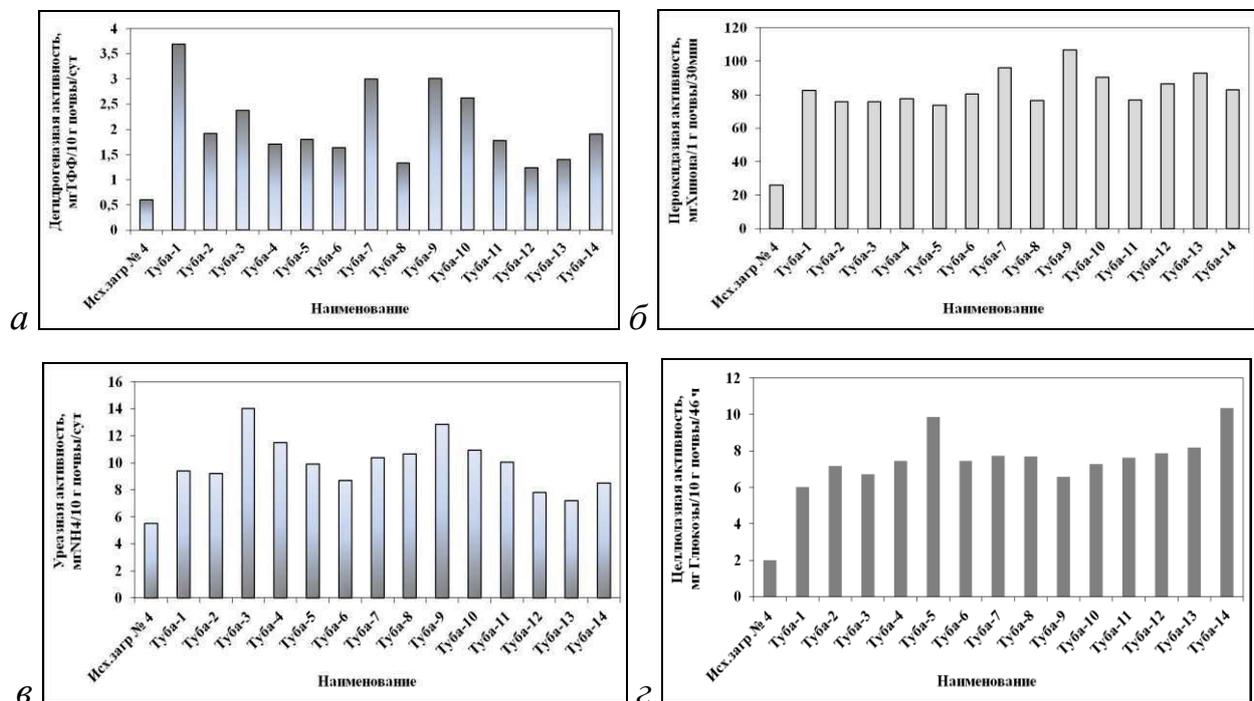


Рис. 5. Биологическая активность грунтов из геоконтейнеров: а) дегидрогеназная б) пероксидазная, в) уреазная, г) целлюлазная.

Уреазная и целлюлазная активности были в 2-4 раза выше в грунтах из геоконтейнеров по сравнению с такими же активностями исходных донных отложений, загрязненных нефтью. Эти результаты подтверждают тот факт, что в грунтах в геоконтейнерах активно проходят биохимические процессы, обусловленные развитием в них микроорганизмов.

Фитотоксичность оценивали в пробах грунтов из 14 геоконтейнеров и в исходных осадках, загрязненных нефтью. Фитотоксичными были только загрязненные донные осадки. Было обнаружено, что все исследованные грунты из геоконтейнеров фитотоксичностью не обладали, и на них проросло от 53% до 100% высеянных семян. Пробы, отобранные из верхних слоев

геоконтейнеров, как правило, показывали более высокий процент прорастания семян редиса, чем пробы, отобранные из нижних слоев геоконтейнеров.

Таким образом, проведенные исследования показали, что технология обезвоживания озерных донных отложений, загрязненных нефтью, с помощью геотекстильных контейнеров, вполне пригодна для использования ее в качестве технологии очистки от нефтяного загрязнения, а также для снижения их фитотоксичности. Получившийся грунт может использоваться для укрепления берегов и создания возвышенностей, в качестве разбавителя для рекультивации загрязненных земель, в качестве рекультивационного слоя для механически нарушенных земель, для озеленения газонов в поселениях городского типа, для укрепления откосов при строительстве дорог.

Полученные результаты продемонстрировали также, что применение биопрепаратов-нефтедеструкторов, вводимых одновременно с закачиванием в геоконтейнеры донных отложений, в сочетании с добавкой флокулянта Праестол не дало никаких преимуществ ни в отношении деградации углеводов, ни в повышении биологической активности грунта из геоконтейнера № 1 (за исключением дегидрогеназной активности), ни в численности микроорганизмов различных видов, ни в содержании биогенных элементов. Аборигенные микроорганизмы, попавшие в геоконтейнеры из донных отложений и из воздуха, в процессе заполнения их пульпой, успешно справляются с очисткой донных отложений от нефтяного загрязнения.

ВЫВОДЫ

Полученные в результате исследования данные показывают, что содержание нефтепродуктов, ароматических углеводов, смолисто-асфальтовых веществ в грунтах из геотекстильных контейнеров после 2-х летнего обезвоживания снизилась на 80,6%-97,5%, 64,6%-92,5% и 45,2%-77,1%, соответственно. Донные отложения, ранее загрязненные нефтью и прошедшие обезвоживание в геоконтейнерах, существенно изменили свои физико-химические свойства. Они обогатились разнообразными видами микроорганизмов, в том числе способными фиксировать азот из воздуха, что особенно ценно для последующего использования грунтов в природе. Увеличилось содержание аммонийного азота в грунтах в среднем в 2 раза, а содержание свободных форм фосфора в среднем в полтора раза по сравнению с исходными загрязненными нефтью донными отложениями. Грунты после применения геоконтейнерной технологии стали обладать более высокой биологической активностью: так, дегидрогеназная активность в них стала в 1,6 - 6 раз выше, пероксидазная - в 3,4 раза выше, уреазная и целлюлазная активности в 2-4 раза выше, чем в исходных донных отложениях, что позволяет использовать очищенные грунты в природе в качестве рекультиванта.

Таким образом, примененная технология может быть успешно использована для очистки загрязненных нефтью озерных донных отложений, а также для снижения их фитотоксичности.

Список литературы

1. Presenter's Manual for: Remediation of Contaminated Sediments. Office of Solid Waste and Emergency Response. USEPA, 2004. P. 58. <http://www.cluin.org/download/contaminantfocus/sediments/Presenters-Manual-Dredging.pdf> (дата обращения 30.03.2018).
2. *Blazauskas N., Larsson L., Rostmark S.* Technologies and Solutions for Handling of Contaminated Sediments. State-of-the-art review. Title of project: Sustainable Management of Contaminated Sediments. Report. 2012, P. 132.
3. *Harrington J., Smith G.* Guidance on the Beneficial Use of Dredge Material in Ireland. Report commissioned by Environmental Protection Agency, October 2013, P. 96.
4. *Wilson M.-C., Ciubotariu R., Hague W.J.* 2013. A Successful Multi-Layer Sediment Capping Structure in Shallow Water. // In: Seventh International Conference on Remediation of Contaminated Sediments (Dallas, TX; February 4-7, 2013). Battelle Memorial Institute, Columbus, OH. www.battelle.org/sedimentscon
5. *Мурыгина В.П., Гайдамака С.Н., Гладченко М.А., Лопатин К.И., Смирнов А.Д.* Донные отложения водных объектов и технологии для очистки их от различных загрязнений. М.: Изд-во ООО ИГ Изопроект, 2016.
6. Патент 2246451 РФ, 2003.
7. Патент 2260652 РФ, 2004.
8. Патент 009507 Евразийского патентного ведомства, 2004.
9. *Лушников С.В., Воробьев Д.С.* // ЭКиП: Экология и промышленность России. 2006. № 10. С. 11.
10. Патент 2322400 РФ, 2006.
11. Патент 2533800 РФ, 2014.
12. *Воробьев Д.С., Франк Ю.А., Лушников С.В., Залозный Н.А., Носков Ю.А.* // Сибирский экологический журнал. 2010. № 1. С. 21.
13. *Воробьев Д.С.* Дис. ... докт. биол. наук. Томск: ТГУ, 2013.
14. *Ермолаев С.В., Ярыгина А.А.* // Уголь. 2016. № 4 С. 29.
15. Скорая помощь для Комсомольского озера // газета «Местное время» от 16 марта 2011 г.
16. Проект очистки озера от нефтезагрязнения в районе куста 14 Южно-Аганского лицензионного участка и рекультивация прежней территории. Отчет. Нижневартовск: СибНИПИРП, 2012. Т. 5. Раздел 5. Подраздел 7.
17. *Рублевская О.Н., Краснопев А.Л.* // Водоснабжение и санитарная техника. 2011. № 4. С. 65.
18. *Карпов А.В., Селезнев С.Г., Аринбасаров М.У., Грищенко В.Г., Боронин А.М.* // Прикладная биохимия и микробиология. 1998. Т. 34. № 6. С. 609.
19. *Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А.* Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред. М.: Бином, 2005.
20. *Зенкевич И.Г., Другов Ю.С.* // Журнал аналитич. химии. 2013. Т. 68. № 10. С. 940.
21. *Алексеенок Д.А., Герасимова С.А., Михайлик Ю.В.* // Сборник материалов II международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв» (28 мая-1 июня 2007). М.: МГУ, 2007. С. 181-184.
22. Практикум по агрохимии под ред. Минеева. М.: Изд. МГУ, 2001.
23. Практикум по микробиологии под ред. Нетрусова А.И. М.: Академия, 2005.
24. *Назина Т.Н., Розанова Е.П., Беляев С.С., Иванов М.В.* Химические и микробиологические методы исследования пластовых жидкостей и кернов нефтяных месторождений. Препринт. Пущино: Биологический Пресс Центр 1988.
25. *Singh A., Parmar N., Kuhad R.C.* Bioaugmentation, Biostimulation and Biocontrol. Book Soil Biology. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011. V. 108. P. 5.

GEOTUBE DEHYDRATING TECHNOLOGY FOR PURIFICATION OF OIL-POLLUTED LIMNETIC BOTTOM SEDIMENTS

V. P. Murygina^{1}, S. N. Gaydamaka¹, M. A. Gladchenko¹, A. A. Zubaidullin², and E. G. Raevskaya³*

¹Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia,
*e-mail: vp_murygina@mail.ru

²ZAO Siberian Scientific Research and Design Institute of Environmental Management,
Nizhnevartovsk, Russia,

³Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow, Russia

Abstract – A geotube dehydrating technology was used to purify limnetic bottom sediments from oil pollution for the first time in the Russian Federation in Western Siberia (Yugra, Khanty-Mansiysk Autonomous District) in 2013. Physicochemical and biological studies of purified soil samples from geotubes revealed decrease in the content of oil products by 80.6%-97.5%, aromatic hydrocarbons by 64.6%-2.5%, and tar-asphaltene fraction by 45.2%-77.1% as compared to the initial polluted samples. Soils from geotubes were found to be enriched in various kinds of microorganisms, including those capable of fixing nitrogen from the air. A 2-fold and 1.5-fold increase was found in concentrations of ammonium nitrogen and soluble phosphates, respectively. Phytotoxicity was not observed in the soils from geotubes, furthermore, a 3-6 fold increase of biological activity was also discovered as compared to the initial oil-polluted limnetic bottom sediments. Consequently, the geotube technology can be successfully applied for cleaning soils from oil pollution, as well as for reducing their phytotoxicity.

Keywords: bottom sediments, oil pollution, geotube technology, purification.

ФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ИЗ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАГЕНТЫ

Е. А. Стрельцова¹, А. А. Мазурик^{1}, Е. А. Хромышева²*

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра физической и коллоидной химии, г. Одесса, Украина, *e-mail: mazuryk_alina@ukr.net

²Мелитопольский государственный педагогический университет имени Богдана Хмельницкого, г. Мелитополь, Украина

Поступила в редакцию 01.04.2018 г.

Установлена принципиальная возможность, целесообразность и высокая эффективность флотационного извлечения поверхностно-активных веществ (ПАВ) анионной (додецилсульфат натрия) и неионогенной (Твины) природы из их смешанных водных растворов в присутствии высокомолекулярных реагентов (поливиниловый спирт и полиакриламид). Показано, что в присутствии поливинилового спирта Твины целесообразно извлекать из водных растворов во всем интервале значений pH среды, а додецилсульфат натрия – в сильноокислой и сильнощелочной средах. Определены оптимальные значения соотношения компонентов растворов, а также необходимого количества полиакриламида с точки зрения максимального флотофлокуляционного извлечения исследованных ПАВ. Показана возможность избирательного увеличения скорости процесса флотационного извлечения додецилсульфата натрия и Твинов в зависимости от природы добавленных реагентов и природы ПАВ.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, флотация, Твины, додецилсульфат натрия, высокомолекулярные реагенты.

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных загрязнителей воды, используемой в промышленности и в быту, особое место занимают поверхностно-активные вещества (ПАВ). Повышенное содержание ПАВ приводит к значительному ухудшению органолептических свойств и санитарно-химических показателей качества воды. Неблагоприятно влияют ПАВ и на процессы самоочищения водоемов, образуя на их поверхности устойчивую пену, а также усиливают токсикологическую активность других, одновременно присутствующих в воде, загрязняющих веществ. Аккумулируясь в объектах окружающей среды, ПАВ оказывают пагубное действие на животных и обитателей водоемов, вызывая необратимые патологические процессы в их организме [1-3].

Вследствие возрастающей тенденции использования смешанных систем ПАВ/ПАВ и ПАВ/высокомолекулярное соединение во многих

производственных процессах (для обеспечения стабильности, реологических и других специфических эксплуатационных свойств композиционных продуктов) возникают трудности в процессе очистки воды от ПАВ [4-6]. Каждый из компонентов смеси при взаимодействии с водой и донными отложениями проявляет индивидуальные свойства, а при концентрациях, близких к пороговым, происходит суммирование токсического действия веществ, что значительно ухудшает состояние водных объектов [7].

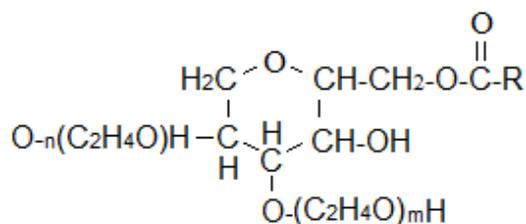
Исходя из вышесказанного, неудивительно, что содержание ПАВ регламентируется как в водных источниках питьевого и хозяйственного водопользования, так и в сточных водах, поступающих на биологическую очистку. Предельно допустимая концентрация (ПДК) многих широко используемых ПАВ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения находится в пределах 0,05-0,5 мг/дм³ [8]. Учитывая недостаточное, а иногда и практически полностью отсутствующее биологическое разложение ПАВ, для достижения концентрации последних, близкой к ПДК, применяются различные методы очистки промышленных сточных вод. Обеспечение необходимой глубины очистки воды от ПАВ – сложная задача, которая решается соответствующим способом в каждом конкретном случае. Одним из наиболее эффективных и экономически целесообразных способов очистки воды на практике оказывается метод флотации [9, 10].

Ранее нами было показано, что, используя различные виды флотации, например, пенное фракционирование, флотоэкстракцию, осадительную, сорбционную и флокуляционную флотацию, можно достичь глубокой очистки промышленных сточных вод машиностроительных, маслоэкстракционных и других предприятий от ПАВ, увеличив при этом скорость процесса и значительно снизив количество флоташлама [11-13]. В продолжение наших предыдущих работ, в связи с широким практическим применением смешанных систем ПАВ/высокомолекулярное соединение, важным представляется исследование процесса флотационного извлечения подобных смесей из водных растворов и сточных вод.

Цель данной работы – изучение закономерностей извлечения ПАВ анионного (додецилсульфат натрия) и неионогенного типа (Твины) из их смешанных водных растворов в присутствии реагентов (поливинилового спирта и полиакриламида) флотационным методом, и разработка на основе полученных данных эффективных способов очистки техногенных растворов и сточных вод, содержащих ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ПАВ использовали анионное поверхностно-активное вещество (АПАВ) – додецилсульфат натрия (ДДСН) $[C_{12}H_{25}OSO_3]Na$, в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) – Твины (Tween): Твин-40, Твин-80, имеющие следующее строение:



и содержащие в своем составе суммарно по 20 оксиэтильных группировок (m + n) с длиной углеводородного радикала R = C₁₅H₃₁ и C₁₇H₃₃, соответственно.

Бинарные растворы ДДСН и Твина получали смешиванием индивидуальных растворов ПАВ, которые готовили из препаратов фирмы «Acros Organic» марки «ч. д. а.» без дополнительной очистки на дистиллированной воде с последующим их разбавлением. Величину pH растворов ПАВ контролировали с помощью универсального иономера АНИОН 4101 со стеклянным электродом и изменяли прибавлением растворов HCl и NaOH с концентрацией 0,1 М. Мольная доля (n) Твинов в бинарных растворах составляла 0,2; 0,5 и 0,8.

В качестве высокомолекулярных реагентов (ВМР) использовали неионогенное соединение – поливиниловый спирт (ПВС) и флокулянт катионного типа – полиакриламид (ПАА), которые добавляли в виде 0,15 - 1% водного раствора в количестве 0,5-2,0 см³ на 25-50 см³ смешанного раствора ПАВ.

Флотационную обработку смешанных растворов анионного ПАВ (ДДСН) с неионогенными (Твины) ПАВ (C₀ = 50 мг/дм³) в присутствии реагентов (ПВС и ПАА), осуществляли на лабораторной пневматической установке, основным элементом которой была стеклянная колонка [14]. Дном колонки и одновременно диспергатором воздуха служила пористая стеклянная пластинка. В качестве газовой фазы использовали воздух, который подавали в колонку снизу через пористую перегородку под определенным давлением, измеряемым манометром, со скоростью (3,3 - 8,3)·10⁻⁷ м³/с, контролируемой с помощью ротаметра.

Объем раствора ПАВ, заливаемого в колонку, равнялся 50 см³. При коэффициенте надежности 0,95 погрешность результатов измерения степени флотационного извлечения ПАВ не превышала 3-5%.

Для определения остаточной концентрации ДДСН и Твинов в отработанном смешанном растворе пробу, содержащую два разных вида ПАВ, разделяли при помощи экстракции с добавлением гексана, далее анализ каждого ПАВ проводили фотоколориметрическим методом по соответствующим стандартным методикам [15, 16].

Эффективность проведения процесса флотации оценивали по степени извлечения ПАВ из водных растворов (α, %) и степени перехода раствора ПАВ (β, %) в пенную фракцию

$$\alpha = [(C_0 - C) / C_0] \cdot 100, \quad (1)$$

$$\beta = [(V_0 - V) / V_0] \cdot 100, \quad (2)$$

где C_0 , C и V_0 , V – концентрация ПАВ в растворе и объем раствора, соответственно, до (C_0 , V_0) и после (C , V) флотационной обработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Среди факторов, влияющих на флотационное извлечение ПАВ, особое значение имеет концентрация ионов водорода (рН), поскольку технологические водные растворы и сточные воды разных предприятий, содержащие ПАВ, имеют различные значения рН. Выяснить характер этого влияния является достаточно сложной задачей. Распространено мнение, что флотация ПАВ, находящихся в растворе, в молекулярном или электронейтральном состоянии, протекает лучше, чем флотация ПАВ, находящихся в растворе в ионной форме [17, 18], хотя это и не всегда так.

Экспериментальные зависимости влияния кислотности среды (значения рН растворов изменяли в диапазоне от 2 до 12) на процесс флотационного извлечения Твина-40, Твина-80 и ДДСН из смешанных эквимольных растворов в присутствии ПВС, показали, что НПАВ, в данном случае Твин-40, Твин-80, не являются чувствительными к изменению кислотности среды (рис. 1, кривые 1). Их поверхностная активность с изменением значения рН раствора меняется незначительно. Степень флотационного извлечения Твинов из смешанных растворов с ДДСН в присутствии ПВС достигает 98-99% (это на ~5-7% выше, чем в отсутствии ПВС) и высока во всем интервале значений рН среды.

Характер изменения степени флотационного извлечения ДДСН в присутствии ПВС аналогичен характеру изменения его степени извлечения из индивидуальных и смешанных водных растворов с Твинами в зависимости от значений рН среды. Максимум флотационного извлечения ДДСН (как соль сильного основания и сильной кислоты он практически не гидролизует) из смешанных водных растворов с Твинами в присутствии ПВС наблюдается в сильноокислой ($C_{12}H_{25}OSO_3H$) и сильнощелочной ($C_{12}H_{25}OSO_3^-$) средах, совпадая с областью наибольшей поверхностной активности АПАВ. Последнее обусловлено тем, что адсорбция коллоидных частиц на поверхности пузырьков воздуха носит обычно необратимый характер (вследствие поверхностной или ламинарной коагуляции коллоидных частиц), а адсорбция частиц молекулярной степени дисперсности протекает, как правило, обратимо. Минимум флотационного извлечения для ДДСН наблюдается в интервале значений рН среды 6 – 8 (рис. 1, кривые 2).

В этих условиях уменьшается и время, необходимое для их извлечения, а образующаяся пена содержит небольшое количество жидкости.

В случае смеси Твин-80/ДДСН, добавление ПВС приводит к некоторому уменьшению (на 2–5%) степени перехода раствора в пенную фракцию при смещении значений рН среды в щелочную область (рис. 1б, кривые 3), а для смеси Твин-40 – ДДСН подобного явления не наблюдается.

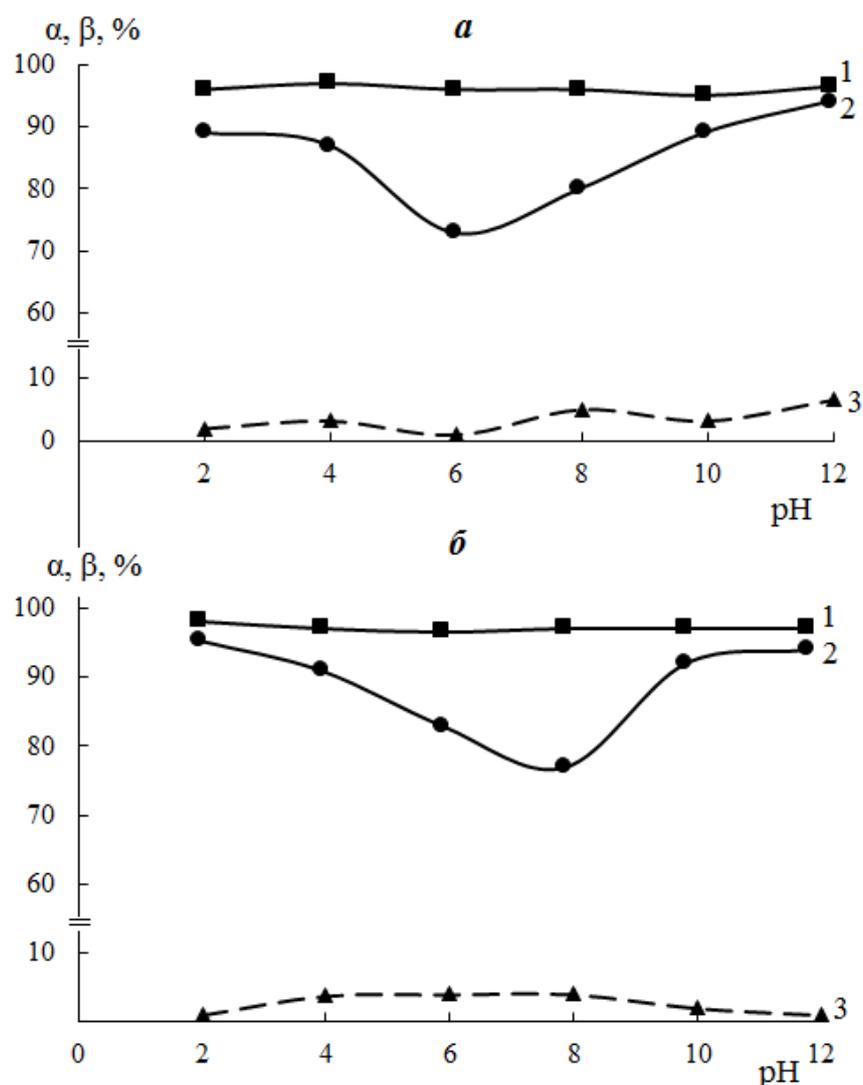


Рис. 1. Влияние pH среды на степень (α) флотационного извлечения: Твина (1), ДДСН (2) из их смешанных эквимольных растворов, содержащих ПВС, и степень перехода раствора (β) в пену (3) (а – смесь Твин-40 – ДДСН, б – смесь Твин-80 – ДДСН).

Наиболее вероятный механизм взаимодействия между ДДСН и Твинами состоит в ассоциации НПАВ противоионов АПАВ – ионов натрия. Оксиэтиленовые цепочки НПАВ являются аналогами макроциклических полиэфиров, но в отличие от них имеют незамкнутую линейную структуру, и способны связывать в растворе различные катионы. «Оборачивая» катионы натрия, Твины превращаются в «ассоциированные катионные ПАВ», которые способны к электростатическому взаимодействию с АПАВ, в данном случае с додецилсульфат-анионом. Известно [19], что минимальная длина оксиэтиленовой цепочки, необходимая для оборачивания, например, иона Na^+ , равняется 5-6 звеньям. И поэтому каждая молекула Твина может взаимодействовать не с одной, а с двумя молекулами (ионами) ДДСН, так как суммарная длина двух оксиэтиленовых цепочек Твина равна 20 звеньям.

Данное взаимодействие сводится к образованию водородной связи между полярными группами, гидрофобному взаимодействию за счет неполярных

фрагментов ПАВ и образованию поверхностно-активных в сравнении с индивидуальными ПАВ «комплексов» $[\text{Me}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]^+$ и $[\text{Me}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m]^+$ (при условии, что $n + m = 20$). Константы устойчивости «комплексов» [ион металла – полиоксиэтиленовая цепочка] обычно невелики, но возрастают при образовании смешанных мицелл и смешанных адсорбционных слоев за счет кооперативной ассоциации гидрофобного и электростатического взаимодействия между полярными группами ПАВ.

Этот факт подтвержден рассчитанными данными энергетических характеристик – параметров межмолекулярного взаимодействия Твинов с ДДСН в смешанных мицеллах и адсорбционных слоях на границе раздела фаз раствор – воздух [20].

Введение в растворы небольшого количества ПВС, когда он является реагентом – добавкой, а не флокулянт, приводит к незначительным структурным изменениям образующихся ассоциатов, которые, в свою очередь, приводят к незначительным изменениям их коллоидно-химических свойств. Следовательно, это существенным образом не влияет и на степень извлечения Твинов и ДДСН из их смешанных растворов (хотя степень извлечения несколько увеличивается, достигая 98 – 99%).

При добавлении ПВС в смешанные растворы НПАВ с небольшим содержанием АПАВ, эффективность извлечения Твина-40 возрастает (α увеличивается на 8%), а для Твина-80 – остается прежней (рис. 2, кривые 1). Дальнейшее изменение состава смешанного раствора в сторону увеличения содержания ДДСН приводит к незначительному ухудшению эффективности процесса флотационной обработки раствора: степень извлечения Твинов снижается на ~3-5%. Степень перехода раствора в пену остается практически неизменной при всех мольных соотношениях компонентов раствора. В отсутствие же ПВС картина несколько иная.

НПАВ (Твин-40, Твин-80) в большей степени способствуют извлечению ДДСН из их смешанных растворов, содержащих ПВС. Степень флотационного извлечения ДДСН даже при соотношениях ПАВ – n (Твин) : n (ДДСН) = 0,2 : 0,8 увеличивается на 10-20%, а при n (Твин) : n (ДДСН) = 0,5 : 0,5 достигает максимума (~96%). Однако в пенную фракцию полнее переходят Твины, обладающие большей поверхностной активностью.

О полной совместимости компонентов при всех мольных соотношениях ПАВ в растворе свидетельствует характер зависимости степени флотационного извлечения ПАВ от состава смешанных растворов Твин-40 – ДДСН, Твин-80 – ДДСН в присутствии ПВС (рис. 2, кривые 1, 2). Учитывая тот факт, что в диапазоне мольных соотношений исследуемых ПАВ – n (Твин) : n (ДДСН) – 0,2 : 0,8; и 0,5 : 0,5 степень их флотационного извлечения из смешанных растворов, содержащих ПВС, мало изменяется (α увеличивается на ~4-7%), можно утверждать, что в таких растворах образуются смешанные агрегаты (мицеллы) постоянного состава, возможно отличающиеся от состава раствора [21]. Исключение составляют смеси с большим содержанием НПАВ в растворе (n Твина = 0,8).

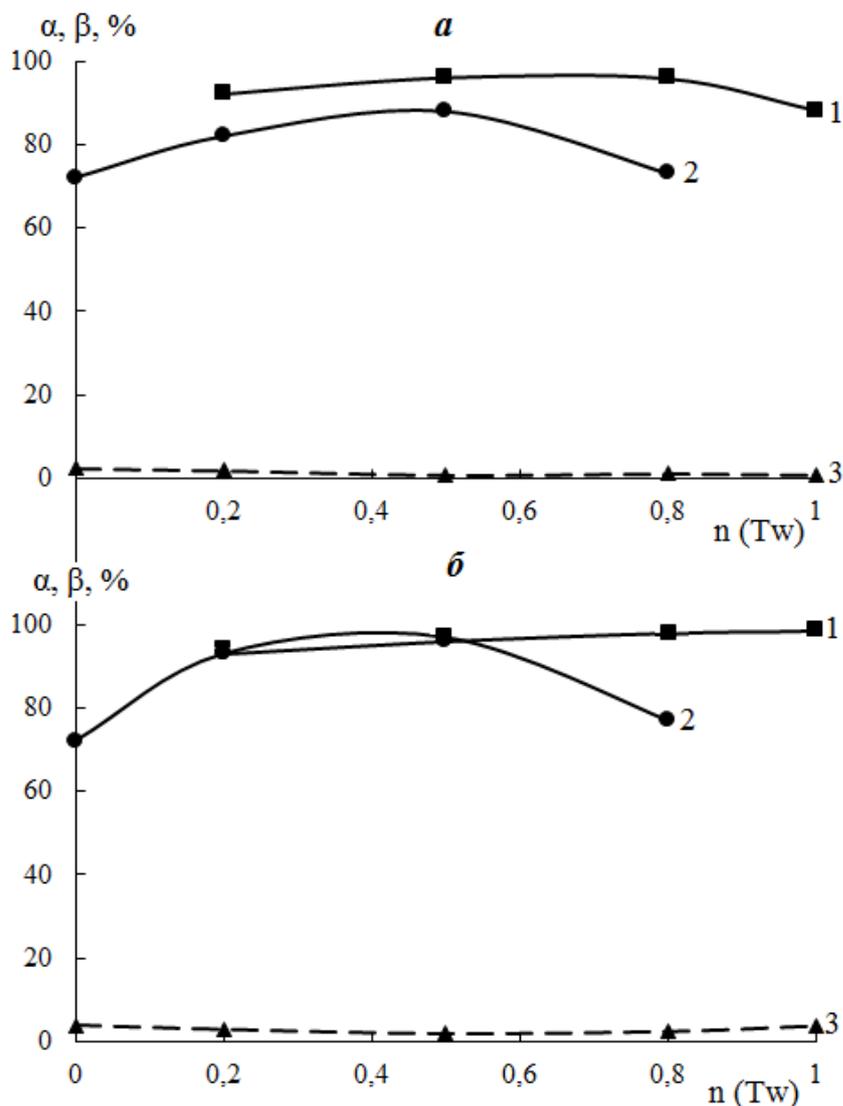


Рис. 2. Влияние состава смешанного раствора Твин – ДДСН, содержащего ПВС на: степень (α) флотационного извлечения Твина (1), ДДСН (2); степень перехода раствора (β) в пену (3) (а – смесь Твин-40 – ДДСН, б – смесь Твин-80 – ДДСН).

Возможность повышения эффективности флотационного извлечения Твинов и ДДСН из смешанных эквимольных растворов была показана при изучении влияния добавок флокулянта (катионная форма ПАА) и проведение процесса в режиме флотофлокуляции, который сводится к предварительному связыванию ПАВ частицами флокулянта путем адсорбции и последующей флотации образованных флокул.

При введении ПАА в эквимольные смешанные растворы Твин – ДДСН степень извлечения НПАВ незначительно меняется, а ДДСН – возрастает на 5% (рис. 3, кривые 1, 2, соответственно). Однако на объем раствора, переходящего в пенную фракцию, присутствие ПАА оказывает существенное влияние (рис. 3, кривая 3). Так, при добавлении ПАА в количестве 4 - 16 мг на 1 мг ПАВ степень перехода раствора в пену увеличивается. Оптимальное количество ПАА, необходимое для максимального флотационного извлечения Твина-40, Твина-80 и ДДСН, составляет 8 мг на 1 мг ПАВ.

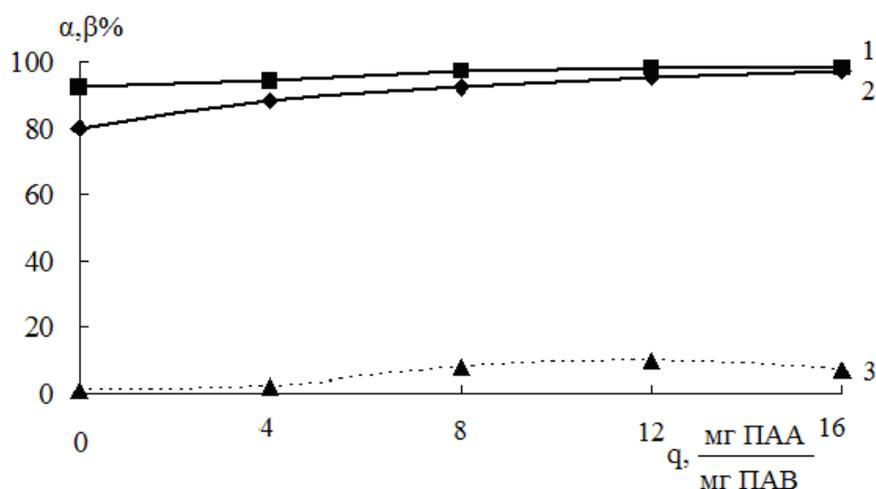


Рис. 3. Влияние расхода (q) ПАА на степень (α) флотационного извлечения Твина-80 (1) и ДДСН (2) из их эквимольных смешанных растворов и степень перехода раствора (β) в пену (3).

Кинетика процесса флотации исследуемых ПАВ, как в присутствии, так и в отсутствии ВМР [22] описывается уравнением, аналогичным уравнению химической реакции I порядка:

$$\lg(a - \alpha) = \lg a - \frac{K}{2,3} t, \quad (3)$$

где α – количество ПАВ (%), флотируемое за время t; a – максимальное (в условиях опытов) количество ПАВ (%), которое переходит в пену; K – константа скорости процесса.

Время флотационной обработки смешанных водных растворов Твинов (Твин-40, Твин-80) и ДДСН, необходимое для максимально возможного их извлечения, в присутствии ВМР (ПВС и ПАА) составляет ~5-7 мин. Длительность процесса флотации растворов Твин – ДДСН разного состава не превышает 15 мин.

Значения констант скорости процесса извлечения Твина-40, Твина-80 и ДДСН из смешанных водных растворов, содержащих ПВС и ПАА, зависят от природы ПАВ и типа ВМР (табл. 1). Так, при добавлении неионогенного соединения – ПВС в растворы ПАВ, константы скорости (K) извлечения ДДСН и Твина-40 возрастают в 2,5 и 1,5 раза, соответственно, а в случае Твина-80 – K практически не изменяется. Присутствие флокулянта катионного типа – ПАА в смешанных растворах исследуемых ПАВ наоборот приводит к существенному увеличению скорости процесса флотации Твинов – константа скорости их извлечения возрастает в 1,9 раз, а для ДДСН – увеличение константы незначительно.

Таблица 1. Значения констант скорости процесса флотационного извлечения ДДСН и Твинов из их смешанных эквимольных водных растворов, содержащих ПВС и ПАА

Тип смеси	ПАВ	$K \cdot 10^1, \text{мин}^{-1}$
Смесь ДДСН – Твин-40	ДДСН	5
	Твин-40	7,5
Смесь ДДСН – Твин-40 + ПВС	ДДСН	12,1
	Твин-40	11,5
Смесь ДДСН – Твин-40 + ПАА	ДДСН	6,6
	Твин-40	14
Смесь ДДСН – Твин-80	ДДСН	5
	Твин-80	7,1
Смесь ДДСН – Твин-80 + ПВС	ДДСН	12,4
	Твин-80	7,4
Смесь ДДСН – Твин-80 + ПАА	ДДСН	5,4
	Твин-80	13,1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлены физико-химические закономерности извлечения АПАВ – ДДСН и НПАВ – Твинов (Твин-40, Твин-80) из их смешанных водных растворов, содержащих высокомолекулярные реагенты (ПВС и ПАА), методом флотации. Установлено, что в присутствии ПВС Твины не чувствительны к изменению рН среды: степень их флотационного извлечения остается постоянной во всем диапазоне рН раствора. ДДСН лучше извлекается из кислой (85%) и щелочной (95%) сред. Показано, что для оптимального извлечения Твинов из смешанных водных растворов с ДДСН, содержащих ПВС, подходят все исследованные соотношения компонентов, а для ДДСН рекомендуются следующие: Твин : ДДСН : ПВС = 0,5 : 0,5 : 1; 0,2 : 0,8 : 1. Оптимальное количество ПАА, необходимое для максимального флотационного извлечения Твинов и ДДСН из смешанных растворов, составляет 8 мг на 1 мг ПАВ. Показана возможность избирательного увеличения скорости процесса флотационного извлечения ДДСН и Твинов в зависимости от природы добавленных ВМР и природы ПАВ. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что ПВС и ПАА создают необходимые условия для эффективного флотационного извлечения анионного (ДДСН) и неионогенных (Твины) поверхностно-активных веществ из их смешанных водных растворов и сточных вод промышленных предприятий.

Список литературы

1. *Остроумов С.А.* Биологические эффекты при воздействии поверхностно-активных веществ на организмы. М.: МАКС-Пресс, 2001.
2. *Купман Н.Б.* // Гигиена и санитария. 1974. № 4. С. 79.
3. *Tanaka Y.* // Chemosphere. 2003. V. 53, No. 4. P. 423.
4. *Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
5. *Jardak K., Drogui P., Daghrir R.* // J. Environ. Sci. and Pollution Res. 2016. V. 23. No. 4. P. 3197.
6. *Алексеев Е.В.* // Безопасность жизнедеятельности. 2006. № 11. С. 18.
7. *Волков В.А., Смирнова В.А., Миташова Н.И., Агеев А.А.* // Евразийский союз ученых. 2014. № 8-5. С. 39.
8. *Питьевая вода.* Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074-01 от 26.09.2001 г. (ред. от 28.06.2010 г.).
9. *Ксенофонтов Б.С., Москалев С.В.* // Инженерная защита окружающей среды. 2001. № 1. С. 118.
10. *Колесников В.А., Капустин Ю.И., Малючева О.И., Гречина М.С.* // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 12. С. 53.
11. *Стрельцова Е.А., Хромышева Е.А., Тымчук А.Ф.* // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 1. С. 34.
12. *Хромышева Е.А., Хромышев В.А.* // Труды Одесского политех. ун-та. 2008. № 2. С. 248.
13. *Стрельцова Е.А., Хромышева Е.А.* // Вестник ОНУ. Химия. 2004. Т. 9. № 2-3. С. 85.
14. *Стрельцова Е.А., Хромышева Е.А.* // Вопросы химии и химической технологии. 2000. № 1. С. 234.
15. *Лурье Ю.Ю.* Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1973.
16. *Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Лемешкина Н.В.* // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 11. № 5. С. 909.
17. *Пушкарев В.В., Трофимов Д.И.* Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. М.: Химия, 1975.
18. *Свиридов В.В.* Дис. ... канд.хим.наук. Одесса: Одес. гос. ун-т им. И.И. Мечникова, 1974.
19. *Плетнев М.Ю.* // Коллоидн. журн. 1987. Т. 49. № 2. С. 185.
20. *Стрельцова Е.А., Волювач О.В., Пузырева И.В., Герасимчук Е.В.* // Тез. докл. IV междунар. конф. «Современные проблемы физической химии – 2009». Донецк, 2009. С. 160.
21. *Стрельцова Е.А., Мунтян О.Г., Волювач О.В.* // Укр. хим. журн. 2002. Т. 68. № 4. С. 92.
22. *Мазурик А.А., Стрельцова Е.А., Менчук В.В.* // Вестник ОНУ. Химия. 2017. Т. 22. Вып. 3(63). С. 37.

FLOTATION EXTRACTION OF SURFACTANTS OF DIFFERENT NATURE FROM MIXED SOLUTIONS CONTAINING HIGH-MOLECULAR REAGENTS

E. A. Strel'tsova¹, A. A. Mazuryk^{1}, and E. A. Khromysheva²*

¹Odessa Mechnikov National University, Department of Physical and Colloid Chemistry, Odessa, Ukraine, *e-mail: mazuryk_alina@ukr.net

²Bogdan Khmel'nitsky Melitopol State Pedagogical University, Melitopol', Ukraine

Received April 1, 2018

Abstract – Flotation extraction studies of anionic (sodium dodecyl sulphate) and non-ionic (Tweens) surfactants from their mixed aqueous solutions in the presence of high-molecular reagents (polyvinyl alcohol and polyacrylamide) revealed possibility, feasibility, and high efficiency of the procedure applied. It was found that in the presence of polyvinyl alcohol, Tweens could be extracted from aqueous solutions throughout the whole range of pH values, while sodium dodecyl sulphate could be extracted only in highly acidic and highly alkaline media. Optimal extraction of Tweens could be carried out for all the investigated ratios of the components of the mixture, whereas for sodium dodecyl sulphate the following ratios could be recommended - Tween: sodium dodecyl sulphate: polyvinyl alcohol = 0.5: 0.5: 1; 0.2: 0.8: 1. The optimum amount of polyacrylamide required for maximum flotoflocculation of Tweens and sodium dodecyl sulphate from mixed solutions accounted for 8 mg per 1 mg of surfactant. A possibility for selective increase in the rate of flotation extraction of sodium dodecyl sulphate and Tweens was demonstrated, which depended on both the nature of the added reagents and surfactant nature.

Keywords: surfactants, flotation, Tweens, sodium dodecyl sulphate, high-molecular reagents.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДИСТАНЦИОННОГО УПРАВЛЕНИЯ ОБНАРУЖЕНИЕМ И ОЧИСТКОЙ АВАРИЙНЫХ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ И ЗОН

В. В. Усин¹, А. К. Юшкевич², А. М. Скрыльников¹, Е. Г. Раевская¹, А. В. Роцин¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, *e-mail: usin.v.v@gmail.com

²Академия проблем качества России, Москва

Поступила в редакцию 05.03.2018 г.

Проведен анализ разработок робототехнических средств, предназначенных для обнаружения и ликвидации аварий на химически опасных объектах и прилегающих к ним зонах, исходя из отечественного опыта создания и использования роботизированной техники специального назначения. Дана оценка возможности создания облика подвижного робототехнического комплекса для работ в зонах аварий с участием опасных химически веществ. Приведено обоснование требований к мобильному робототехническому комплексу для обнаружения и оценки опасных химических веществ, а также очистки загрязненных ими территорий. Разработаны предложения по созданию дистанционно управляемого технического комплекса обнаружения и очистки аварийных объектов и зон.

Ключевые слова: робот, робототехника, мобильный робототехнический комплекс, очистка химически опасных объектов и зон, ликвидация аварий.

ВВЕДЕНИЕ

Робототехника является ключевой наукоемкой инженерной отраслью, обеспечивающей инновационное развитие и рост экономики промышленно развитых стран. По данным Международной федерации робототехники [1], за последние 10 лет в мире наблюдается постоянное увеличение темпов роста продаж промышленных роботов (в среднем ежегодный рост объема продаж составляет ~15%). Прогнозируется, что к 2020 г. общее количество уже действующих в мире промышленных роботов превысит 3 млн единиц. Количество проданных сервисных роботов в 2016 г. выросло за год на 24% и составило 59706 единиц.

Диапазон областей применения роботов чрезвычайно широк – роботизация затронула почти все сферы человеческой деятельности – от различных отраслей производства, освоения космоса, земных недр и океана, до военной техники, медицины, сельского хозяйства, образования, науки и многих других. В данной статье рассмотрено актуальное направление развития и применения робототехники в сфере обеспечении химической безопасности [2-6]. Статья посвящена проблеме разработки робототехнических комплексов,

предназначенных для обнаружения и очистки химически опасных объектов и территорий, а также ликвидации аварий с участием опасных химических веществ.

АНАЛИЗ РАЗРАБОТОК РОБОТОТЕХНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Научно-технические основы разработки роботизированных технических систем специального назначения

Развитию робототехники во многом способствуют достижения зарубежного и отечественного научно-технического прогресса, в частности, развитие системного анализа и теории управления, методология которых неразрывно связана с теорией движения подвижных систем и средств [7-13]. Развитие системы дистанционного управления техникой обязано прикладной науке - мехатронике. Если элементы комплекса, имеющие разную физическую природу, алгоритмически связаны друг с другом и машиной (объектом регулирования) электрическими и электронными приборами, то такая система является мехатронной системой. Силовое приводное устройство подобной системы в теории принято называть мехатронным модулем движения.

Робот - программируемая с определенной степенью универсальности машина для манипулирования предметами и выполнения комплекса различных движений. Большинство отечественных и зарубежных роботов имеет двигающееся основание, которое является носителем самого робота и может быть и само роботизировано, образуя робототехнический многоцелевой комплекс. В приводных устройствах робота, его технологического оборудования и роботизированного носителя применяются гидравлические и гидромеханические механизмы с электрическими и электромеханическими исполнительными устройствами. Под робототехническим комплексом в широком смысле будем понимать подвижное радиотелеуправляемое (дистанционно управляемое) средство, включающее оборудование специального назначения (робот), которое при выполнении технических и технологических задач действует без экипажа и водителя [14-17].

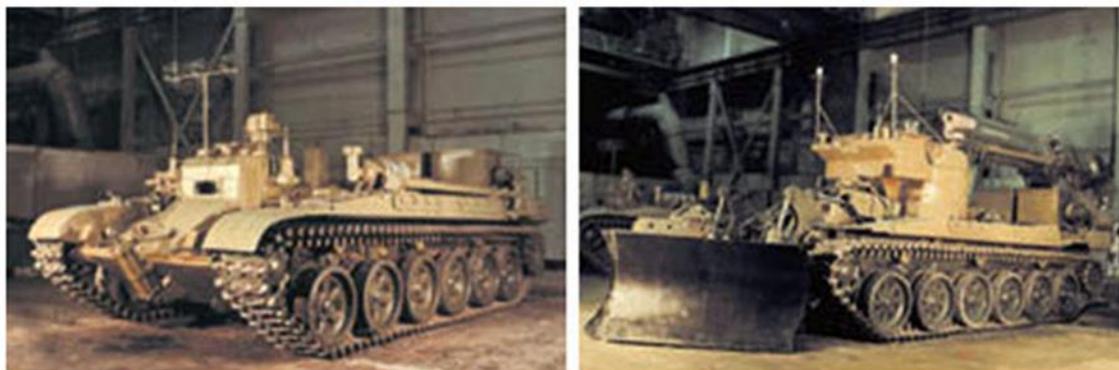
Основная цель создания роботов и робототехнических комплексов - замена человека при выполнении работ в неприемлемых для сохранения здоровья (жизни) условиях. Применение робота (робототехнического комплекса) расширяет возможности (по сравнению с человеческими возможностями) по условиям, точности и скорости смещений объектов управления, продолжительности, стабильности и надежности рабочих циклов в течение непрерывной работы в зонах аварий на промышленных объектах, и прежде всего, на химически опасных объектах (ХОО). Установлено, что из системы факторов, определяющих эффективность работы специальной техники, свыше 70% обусловлено деятельностью человека. На испытаниях и при эксплуатации в звене «человек-машина» до 40% общего количества отказов происходит по причине человеческого фактора.

Специальные машины, используемые в условиях аварий и катастроф на территориях ХОО, целесообразно роботизировать. Скорость и направление движения машины изменяются двигателем, приводными устройствами,

изменяющими скорость прямолинейного движения, механизмом поворота (для гусеничных машин), рулевым механизмом (для колесных машин), системой торможения. Изменения скорости и направления движения происходят при воздействии водителя на системы управления соответствующими механизмами, посредством изменения их характеристик. Такие устройства в совокупности образуют комплекс управления движением. Для использования в качестве носителей робототехнических комплексов среднего класса, в том числе комплекса разведки и очистки территорий, могут быть приспособлены отечественные транспортные колесные и гусеничные машины.

В зависимости от уровня автоматизации, управляющие бортовые системы могут быть ручными, автоматизированными и автоматическими. При этом границы этих классификационных групп достаточно условны. В современных подвижных средствах при ручном управлении современными управляющими элементами используются сервирующие и программные устройства. В автоматизированных системах осуществляется регулирование частоты вращения двигателя, согласованное вращение ведущих колес (в однозвенных гусеничных машинах) или управляемых звеньев машины (для двухзвенных гусеничных машин), применяются противоблокировочные устройства. К автоматизированным системам управления относятся «проселекторные» системы. Автоматическими системами принято называть системы, в которых автоматизированы все или основные операции управления. Ручное управление является начальным уровнем полуавтоматического управления, а полуавтоматическое управление - промежуточной стадией автоматических систем. Следует отметить, что уровень автоматизации бортовой системы управления характеризуется не только числом операций управления, но и степенью участия водителя в процессе управления.

Анализ разработок робототехнических средств (РТС) показывает, что их использование предполагает обязательное наличие не только самого РТС, но и подвижного пункта дистанционного управления им. При этом такой пункт может быть выполнен на самостоятельном самоходном шасси или на «перекатной» тележке. Так, например, при ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС, использовался роботизированный комплекс «Клин-1» (рис. 1), разработанный в 1986 г. и предназначенный для дозиметрической разведки и выполнения аварийно-восстановительных работ в зонах с высоким уровнем радиации. Он включал в себя «безэкипажную» дистанционно-управляемую машину и машину управления. Дистанционно управляемая машина была оснащена системой дистанционного управления по радиоканалу, приборами контроля радиационной обстановки, а также оборудованием и приспособлениями, расширяющими возможности дозиметрической разведки и проведения аварийно-восстановительных работ. Машина управления с высоким уровнем противорадиационной защиты была оборудована средствами управления машиной-роботом и приборами дозиметрической разведки.



а)

б)

Рис. 1. Роботизированный комплекс «Клин-1»: а) машина управления, б) дистанционно-управляемая машина разведки и проведения аварийно-спасательных работ.

Одной из отечественных разработок РТС является аварийно-спасательный комплекс, предназначенный для выполнения инженерных работ в зонах с высоким уровнем радиационного и химического заражения [18]. Базовое звено РТС выполнено в виде двух бронированных машин на гусеничном базовом шасси: машины разведки и управления - М-1 и управляемой машины разграждения - М-2. Комплекс может также проводить аварийно-спасательные работы, связанные с авариями на химических производствах, разрушениями, вызванными землетрясениями и другими стихийными бедствиями с возможностью выполнения работы в условиях радиационного заражения территорий. Машина М-2 снабжена исполнительными органами дистанционного управления ее движением и инженерным оборудованием с возможностью работы в «безэкипажном» режиме в зонах неограниченного уровня радиационного заражения. Машина М-1 оборудована средствами управления движением машины М-2 и средствами управления, размещенными на М-2, исполнительными органами инженерного и технологического оборудования. Обе машины снабжены навигационной аппаратурой и средствами радиационной и химической разведки с возможностью передачи данных по радиационной и химической обстановке с одной машины на другую по телеметрическим каналам в автоматическом режиме.

В качестве зарубежного примера приведем опыт применения пунктов дистанционного управления, которые использовались при ликвидации аварии на АЭС «Фукусима» в 2011 г. в Японии (рис. 2.).

При формировании технического облика РТС для ХОО целесообразно учитывать различный характер технологических операций, выполняемых при проведении разведки и выполнении работ по ликвидации последствий заражения химически опасными веществами объектов и территорий. Так, для разведки в помещениях или на территориях с ограниченными проходами и для

преодоления лестниц и завалов в помещениях могут применяться малые роботизированные средства.



Рис. 2. Пункт дистанционного управления робототехническими средствами при ликвидации аварии на АЭС «Фукусима» в Японии в 2011 г.

Для разведки и ликвидации последствий химического заражения территорий могут использоваться роботизированные средства на базе высокопроходимых машин, приспособленных для преодоления водных преград на плаву. Такие комплексы, кроме средств разведки, должны оснащаться инженерным оборудованием (бульдозерный отвал-толкатель, захват, гидронажницы, гидромолот, ковш экскаваторный, ковш грейферный). Исходя из объемов и сложности работ, РТС можно разделить на три следующих группы - сверхлегкие, легкие, средние и тяжелые (табл. 1). Известно значительное количество отечественных и зарубежных разработок по созданию различных групп высококомобильных РТС. Описание и анализ образцов РТС представлены ниже.

Таблица 1. Группы специализированных робототехнических комплексов (СРТК) и их основные характеристики

Группа	Назначение	Мобильность	Особенности конструкции	Оснащение
Сверх-легкие СРТК	Визуальная и акустическая разведка в помещениях и в объектах транспорта; осмотр труднодоступных мест (днища автомобилей)	Перевозка любым видом транспорта в контейнере-чемодане; выгрузка и переноска оператором или доставка с помощью более тяжелых мобильных средств к исследуемому объекту	Шасси гусеничное; колесное или специальное комбинированное с электродвигателем работающим от аккумуляторов; управление по радио, волоконно-оптической линии связи (ВОЛС) или кабелю	Телекамеры; манипулятор со сменным инструментом; комплекты разведывательного оборудования
Легкие СРТК	Разведка на открытой местности; проведение технологических работ	Перевозка грузовым автомобилем; выгрузка своим ходом по аппаратам	Шасси гусеничное, колесное или специальное комбинированное; управление по радио, ВОЛС или кабелю; движение и привод	Телекамеры; комплекты разведывательного оборудования манипулятор со сменным

			рабочего органа от ДВС	инструментом
Средние СРТК	Разведка; проведение технологических работ	Перевозка на большие расстояния специальным автотранспортом или своим ходом (колесный вариант)	Шасси гусеничное или колесное; управление по радио или кабелю; сохраняется место механика-водителя	Телекамеры; комплект разведывательного оборудования
Тяжелые СРТК	Разведка; проведение технологических работ	Перевозка на большие расстояния специальным автотранспортом или в стандартных транспортных контейнерах; выгрузка своим ходом	Шасси гусеничное или колесное, возможно использование серийно выпускаемых транспортных средств; управление по радио или кабелю; сохраняется место механика-водителя	Телекамеры; комплекты разведывательного оборудования

Анализ отечественного опыта создания и использования роботизированных технических средств

В России в ряде научно-производственных организаций накоплен определенный опыт создания робототехнических систем различного назначения [19].

В Специальном конструкторском бюро прикладной робототехники (СКТБ) МГТУ им. Н.Э. Баумана разработан ряд мобильных робототехнических комплексов (МРК) специального назначения (МРК-01, -02 ВТ, -02 МА, -02 БТ, -15, -25, -26, -27, -27 ВТ, -27 МА, -27 ГП, -27 БТ, -35, -60, -61). Наиболее перспективными по назначению, виду выполняемых операций и основным техническим характеристикам являются следующие комплексы МРК-26, -27, -27, -35, -60, -61. Назначение МРК: проведение инспекционных проверок; погрузочно-разгрузочных; аварийно-спасательных и взрывотехнических работ; работа в помещениях ограниченного объема. Выполняемые операции: визуальная разведка; газовая, химическая, радиационная разведка местности; проведение аварийно-спасательных работ в условиях химического заражения и зонах повышенной радиоактивности; поиск, эвакуация и уничтожение взрывных устройств; транспортирование предметов. Кроме того МРК-61 в составе МРК-60 (рис. 3.) осуществляет проведение дозиметрического контроля местности; обозначение зараженных зон; ликвидацию источников повышенной радиации.

Наиболее перспективным является МРК-60, он предназначен для ведения радиационной и химической разведки; дозиметрического контроля местности; обозначения радиационных зон; ликвидации источников повышенной радиации; проведения аварийно-спасательных работ в условиях химического заражения местности. Состав МРК-60: МРК-61 - 2 шт.; пост управления на шасси автомобиля «КамАЗ»; транспортный прицеп с дизелем и краном для перевозки и обслуживания двух МРК-61; комплект технологического и специального оборудования; комплект дополнительного оборудования (по согласованию с заказчиком).

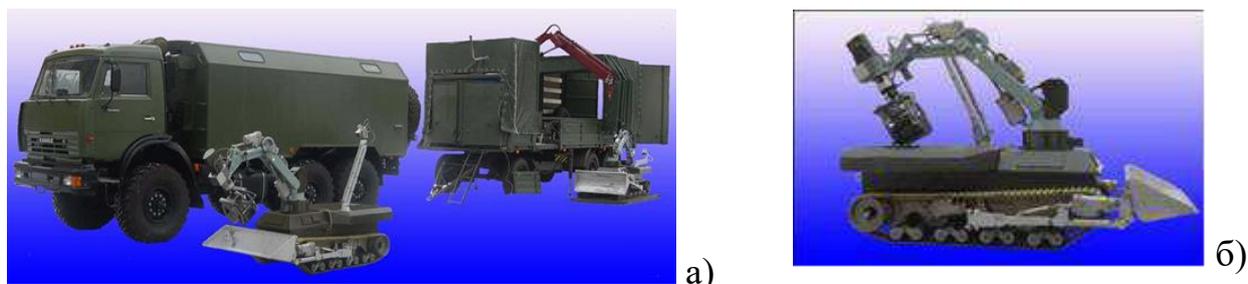


Рис. 3. Мобильный робототехнический комплекс МРК-60 (а). В его состав входит МРК-61 (б).

Основные технические характеристики наиболее функционально продвинутых мобильных робототехнических комплексов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Основные технические характеристики мобильных робототехнических комплексов, разработанных в СКТБ прикладной робототехники МГТУ им. Н.Э. Баумана

Модель	МРК-61	МРК-27	МРК-27 ГП	МРК-27 МА	МРК-35
Масса, кг	800	165	150	165	320
Габаритные размеры, м	1,01×1,15×2,55	1,15×0,71×0,65	1,15×0,71×0,65	1,15×0,71×0,65	2,0×0,65×0,8
Скорость передвижения, м/с	0 - 1,25	0 - 0,52	0 - 0,52	0 - 0,52	0 - 0,65
Грузоподъемность манипулятора, кг	100	40	40	40	40
Радиус действия манипулятора: от оси вращения, м	-	1,5	1,5	1,5	-
от крайней передней точки шасси, м	-	0,9	0,9	0,9	-
Радиус действия: по кабелю, м	300	200	200	200	200
по радио, м	600	500	500	500	500
Время работы: по кабелю, ч	-не ограничено	-	-	-	-
по радио, ч	4	4	4	4	4
Количество камер, шт.	4, цвет.	4, цвет.	4, цвет.	4, цвет.	4, цвет.
Микрофон/система освещения	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +
Система управления/ пост оператора	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +	+ / +
Тип манипулятора	5-ти степенной манипулятор	5-ти степенной манипулятор со схватом			

В Государственном научном центре ЦНИИ робототехники и технической кибернетики (ГНЦ ЦНИИ РТК, г. С.-Петербург) разработан ряд

робототехнических комплексов легкого и среднего класса для ведения радиационной разведки, проведения технологических операций в условиях радиационного воздействия и мониторинга [20].

Одним из них является робототехнический комплекс легкого класса для ведения радиационной разведки и проведения технологических операций в условиях радиационного воздействия (рис. 4). Комплекс предназначен для ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций техногенного характера, производства работ в зонах с повышенными уровнями радиации, локализации источников гамма-излучения на труднодоступных участках местности, в промышленных и жилых помещениях, объектах транспорта и т.п.

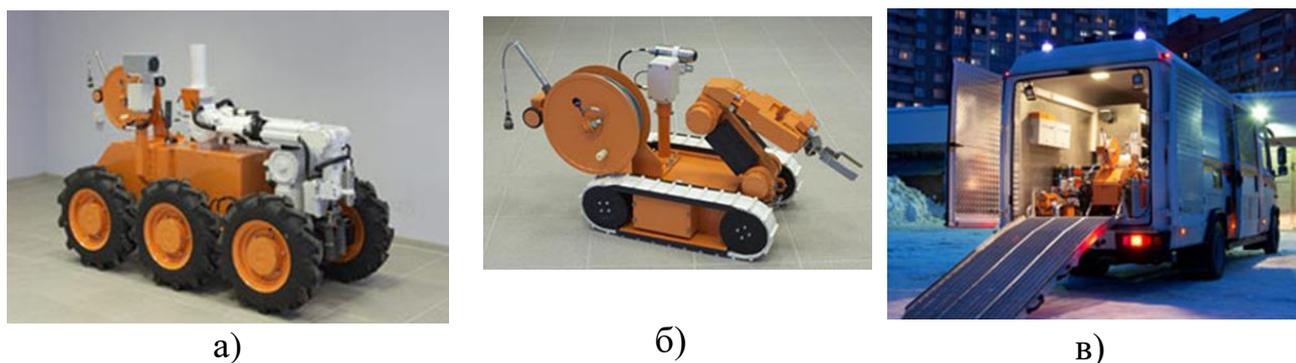


Рис. 4. Робототехнический комплекс легкого класса для ведения радиационной разведки и проведения технологических операций в условиях радиационного воздействия: а) РТС – РР; б) РТС – ТО; в) средство доставки и управления на базе автомобиля

Комплекс состоит из: робототехнического средства радиационной разведки (РТС-РР); робототехнического средства проведения технологических операций (РТС-ТО); средства доставки и управления на базе автомобиля. Основные характеристики комплекса представлены в табл. 3.

Таблица 3. Основные характеристики робототехнического комплекса легкого класса для ведения радиационной разведки и проведения технологических операций в условиях радиационного воздействия

Основные технические характеристики	Робототехнические средства комплекса	
	РТС - РР	РТС - ТО
Габаритные размеры, мм	1410 × 650 × 1200	650 × 430 × 400
Масса, кг	270	30
Максимальная скорость перемещения, м/с	0,5	0,5
Грузоподъемность манипулятора, кг:		
в комплектации радиационной разведки	10	5
в базовом варианте	25	-
Дальность управления, м: по радиоканалу	500	500

по кабельной линии	100	100
Предназначение и выполняемые задачи	Для замены людей при работе в зонах повышенной опасности. Выполняемые задачи: визуальная разведка местности, промышленных и жилых помещений, объектов транспорта при любой освещенности; поиск и визуализация источников ионизирующего излучения; дистанционное исследование радиологической обстановки; выполнение технологических операций; перемещение и укладка в контейнер предметов; снижение дозовой нагрузки оператора. Оснащено манипулятором и приборами радиационной разведки.	Для замены людей при работе в зонах повышенной опасности. Выполняемые задачи: визуальная разведка местности, промышленных и жилых помещений, объектов транспорта при любой освещенности; проведение специальных высокоточных технологических операций; перемещение и укладка в контейнер опасных предметов.

Другая разработка ГНЦ ЦНИИ РТК - это Универсальная робототехническая платформа (рис. 5), которая относится к робототехническим изделиям среднего класса. Области применения: ликвидация последствий крупных аварий и катастроф, разминирование, поисково-спасательные операции, обеспечение охраны и внутренней безопасности, радиационная, химическая, биологическая разведка и мониторинг. Состав изделия: унифицированная мобильная платформа, комплект датчиков для автономной навигации, интеллектуальный манипулятор, сменное навесное оборудование, программное обеспечение. Возможно реконфигурирование изделия под конкретную задачу и наращивание бортового оборудования. Преимущества платформы: унифицированные интерфейсы, модульное исполнение, легкость и удобство в управлении. Возможна работа в условиях сложной радиационной обстановки, навигация в радиационных полях и автономный поиск и эвакуация источников излучения.



Рис. 5. Универсальная робототехническая платформа.

Обобщение свойств отечественных специализированных самоходных высокопроходимых защищенных систем «человек-машина» среднего и тяжелого класса

Для обоснования и формирования облика перспективного технического роботизированного комплекса для оценки степени и масштабов загрязнения, организации работ по очистке ХОО и прилегающих к ним территорий от опасных химических веществ (ОХВ) используется отечественный опыт создания средних и тяжелых самоходных транспортных и специализированных систем управляемых человеком (экипажем). В настоящее время в специализированных подразделениях различных ведомств России эксплуатируется человеко-машинные системы среднего и тяжелого класса: инженерные разведывательные машины; машины разграждения; бульдозеры; экскаваторы; транспортеры; противопожарные машины; машины разминирования; тягачи и др. [21-28].

В целом, в России накоплен определенный опыт разработки, создания и использования самоходных комплексов «человек-машина» для инженерной разведки, разграждения объектов и территорий, разминирования участков местности, аварийно-транспортных систем, телескопических подъемных систем тягачей-транспортеров, самоходных лафетных противопожарных средств, пожарных самоходных средств высокой проходимости и т.п. Образцы различных групп техники имеют различные специфические технические возможности и характеристики, позволяющие системам «человек-машина» успешно осуществлять требуемые действия в труднодоступных и опасных зонах. Примеры отечественных разработок специализированных самоходных комплексов «человек-машина» приведены на рис. 6-11.



Рис. 6. Инженерная машина разграждения ИМР-3.



Рис. 7. Универсальная аварийно-транспортная машина «Неман».



Рис. 8. Гусеничный универсальный тягач ГТУ-1.



Рис. 9. Высокозащищенное транспортное средство «Ладога».



Рис. 10. Мобильная пожарная машина МПМ.



Рис. 11. Гусеничная пожарная машина «Импульс-2М».

Накопленный опыт целесообразно использовать при выборе, обосновании и разработке предложений по компоновке роботизированного комплекса для работы в зонах заражения ОХВ, в частности, по подбору транспортных средств, шасси для роботизированных систем и набора навесного оборудования для обеспечения различных операций в зонах аварий на ХОО.

ОБОСНОВАНИЕ ТРЕБОВАНИЙ К МОБИЛЬНОМУ РОБОТОТЕХНИЧЕСКОМУ КОМПЛЕКСУ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ И ОЧИСТКИ АВАРИЙНЫХ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ И ЗОН

Обоснование системы требований к мобильному робототехническому комплексу для обнаружения и оценки опасных химических веществ и очистки объектов и зон следует рассмотреть по основным элементам компоновки мобильного робототехнического комплекса: к малому и среднему роботу, элементам управления комплексом и специальному оборудованию химической лаборатории мобильного робототехнического комплекса.

Основное требование к мобильному робототехническому комплексу для работ в зонах аварий ХОО следующее: комплекс должен выполнять объем работ, связанный с оценкой масштабов заражения и опасности ОХВ для работников и населения территорий, а также ликвидации последствий аварий на ХОО и прилегающих к ним территорий. На наш взгляд, это требование выполнимо при условии, что МРТК должен иметь в составе двух роботов (легкого и среднего класса) для работ в зоне аварии и средство их транспортировки к месту; подвижный пункт управления роботами, лабораторию оценки и контроля ОХВ, технику и материалы для реабилитации объектов и территорий. При создании облика МРТК требования должны быть сформулированы отдельно к каждой основной единице комплекса: к роботизированным транспортным средствам, к системе и организации управления МРТК, а также к специальному оборудованию химической лаборатории МРТК, технике и материалам для реабилитации объектов и территорий.

Требования к легкому роботизированному транспортному средству

Легкий РТС (ЛРТС) должен представлять собой набор механизмов, устройств и приспособлений, предназначенных для выполнения оперативно-тактических задач в зоне аварии. Базой должно быть самоходное, управляемое дистанционно, гусеничное транспортное средство. Внутри базы должны

размещаться: отсек управления с блоками системы управления, бортовая часть канала связи и система энергообеспечения - аккумуляторный отсек, а на корпусе транспортного средства должен монтироваться манипулятор и сменное технологическое оборудование, которое должно подключаться на панелях управления. ЛРТС должен быть оснащен телевизионной системой, системой освещения и каналом акустической связи. Исполнительные механизмы должны быть электромеханического типа с двигателями постоянного тока. ЛРТС должен управляться в командном режиме с поста дистанционного управления. В состав базы легкого роботизированного технического средства должны входить: корпус; ведущие мотор-звездочки; полиуретановые гусеницы с изменяемой геометрией; балансирные тележки; механизмы натяжения; поступательные электромеханизмы. Бортовая система дистанционного управления ЛРТС должна выполнять следующие задачи: прием управляющих команд; передачу по каналу телеметрии информации о состоянии боевой цепи срабатывания спецсредств, величине зарядки аккумуляторов, углах крена и дифферента; управление скоростью движения и поворота ЛРТС, приводами манипулятора; включение-выключение телевизионных камер, осветителей, светового маяка и звукового сигнала; выдачу команд на включение дополнительного оборудования и инструмента.

Манипулятор ЛРТС должен состоять из опорно-поворотного устройства, плеча, предплечья и кисти. ОПУ должен состоять из неподвижного основания и поворотной части. Манипулятор должен иметь несколько степеней свободы. Комплект дополнительного оборудования должен включать: средства радиационной разведки и гамма-поиска, приборы химической разведки (газосигнализаторы и газоанализаторы); комплект пробоотборников; средства деkontаминации, дегазации, пожаротушения, тепловой защиты и охлаждения; специализированные захваты и аварийно-спасательный инструмент; специальные контейнеры и транспортная тележка со сцепным устройством; тепловизор, штангу-удлинитель, выносной механизм наведения, держатели разрушителя, штангу обзорной телекамеры.

Кроме того, должны быть обоснованы требования к:

- системе дистанционного управления ЛРТС; телевизионным системам ЛРТС и МРК; автономному источнику питания; к дополнительному оборудованию и инструменту; панели управления выносного пульта управления; видам расчетов и системе расчетных показателей;
- организации работ с применением ЛРТС; мерам безопасности эксплуатации ЛРТС; типовым режимам работы ЛРТС; частным требованиям МРК-61 по назначению, операциям, техническим характеристикам и базе для установления оборудования.

Требования к среднему роботизированному транспортному средству

Для специальных подвижных средств среднего и тяжелого класса предъявляются концептуальные требования к их конкретному виду. Это относится как к технологическому оборудованию, так и к подвижному носителю. Общими концептуальными требованиями к образцу подвижного средства

являются требования по подвижности, эксплуатационным свойствам и техническим характеристикам, в том числе по надежности. Именно эти требования определяют состав и характеристики элементов шасси. Под шасси понимается совокупность систем и механизмов, обеспечивающих движение машины, и части корпуса для их установки. Ориентируясь на создание семейств гусеничных или колесных средних роботизированных транспортных средств (СРТС), которые для каждой модификации могут иметь разные корпуса (в зависимости от технологического оборудования), должен быть создан базовый образец СРТС на шасси высокого уровня унификации. Для него должны быть определены технические и эксплуатационные характеристики при полной нагрузке и при управлении машиной водителем.

Для разработки СРТС выдвигаются требования к:

- построению роботизированного транспортного средства и составу комплекса управления его движением; корпусу и шасси СРТС; комплекту бортового оборудования; характеристикам силовых приводных устройств роботизированного транспортного средства;
- расчетным характеристикам, моделям и допущениям; синхронизированному объемногидромеханическому механизму передачи и поворота (МПП); унифицированным передачам трансмиссий колесных и гусеничных машин, рассматриваемых в качестве базы СРТС;
- бортовой системе управления роботизированным транспортным средством; органам управления, датчикам и исполнительным элементам управления комплекса управления движением; алгоритмическим связям мехатронного модуля движения роботизированного транспортного средства; алгоритмам автоматического управления; алгоритмам ограничения процессов функционирования энергоемких объемных гидropередач.

Таким образом, выработаны обобщения по требованиям к СРТС:

1. В общем виде структура СРТС должна включать: носитель (штатное легкобронированное шасси), технологическое оборудование, а также комплекс управления движением и технологическим оборудованием, состоящим из модулей. Модули должны иметь энергетическую, кинематическую или электронно-процессорную физическую природу.
2. Для обеспечения свойства дистанционного управления СРТС (по радиоканалу) и выполнения требований по подвижности целесообразно использовать электрообъемногидромеханический мехатронный модуль движения.
3. В силовой части мехатронного модуля движения гусеничных машин может быть использован несинхронизированный механизм передач и поворота с механической коробкой передач - модернизированный механизм передач и поворота МТ-ЛБ М1. Однако наиболее перспективно применение в СРТС мехатронного модуля движения с синхронизированным объемногидромеханическим механизмом передач и поворота, который, благодаря присущим ему свойствам (бесступенчатому изменению передаточного числа во всем скоростном диапазоне прямолинейного движения и при повороте), позволит

обеспечить наивысшую производительность СРТС и упростить процесс дистанционного управления.

Требования по построению, принципам взаимодействия, организации и техническому облику элементов управления мобильным робототехническим комплексом

Требования по построению, системе и организации и техническому облику управления мобильным робототехническим комплексом выработаны и систематизированы в четырех направлениях: к построению подвижного пункта управления; к принципам взаимодействия элементов управления; к организации управления роботизированным транспортным средством; к техническому облику элементов управления роботизированным транспортным средством.

Требования к построению подвижного пункта управления.

Подвижный пункт управления должен быть создан на базе отечественного многоцелевого полноприводного автомобиля, оснащенного оборудованием и рабочими местами для дистанционного управления мобильными РТС на расстоянии не менее 1 км, средствами связи и химической лабораторией с лабораторным и аналитическим оборудованием оценки и контроля ОХВ и биологических веществ в районе аварии.

Требования к принципам взаимодействия элементов управления

Должен быть организован учет основополагающих принципов взаимодействия подвижного пункта дистанционного управления (ППДУ) и РТС. Основным принципом управления РТС является принцип передачи сигнала по радиоканалам с рабочей станции автоматизированного рабочего места, установленной на ППДУ. Необходимо предусмотреть техническую возможность организации резервных каналов управления. Целесообразна реализация принципа дистанционного управления элементами. В проекте следует предусмотреть возможность управления РТС с переносного (выносного) пульта дистанционного управления.

Требования к организации управления роботизированным транспортным средством

Требования к организации управления роботизированным транспортным средством выработаны и систематизированы в направлениях формирования групп требований:

- к задачам системы управления РТС последовательности и особенностям функционирования РТС; к системе управления МРТК;
- к структуре системы управления движением робота и ее основным компонентам;
- к составу и структуре системы управления движением робота; к технологическим операциям, осуществляемым роботом; к структуре подсистемы программных траекторий движения робота; к структуре отслеживания программных траекторий движения робота.

Требования к техническому облику элементов управления роботизированным транспортным средством

Требования к техническому облику элементов управления роботизированным транспортным средством выработаны и систематизированы в направлениях формирования групп требований: к техническому облику системы управления комплексом; к микроконтроллерной системе управления дистанционно-управляемой эвакуационной машины; к пульта управления и контроля (пульт оператора) и автоматизированному рабочему месту; к системам телевидения и радиосвязи.

Требования по специальному оборудованию химической лаборатории мобильного робототехнического комплекса

Система технических требований по специальному оборудованию химической лаборатории мобильного робототехнического комплекса должна включать требования к: функциям лабораторий, работающих в зонах аварий; методам и средствам анализа ОХВ; задачам лабораторий, работающих в зонах аварий; возможностям лабораторий, работающих в зонах аварий; комплектации лабораторий работающих в зонах аварий [29-39].

Требования к мобильной химической лаборатории

Лаборатория должна быть способна проводить изучение состава атмосферного воздуха; изучение и определение гидрохимических и гидробиологических показателей качества воды; оценку показателей техногенных химических факторов загрязнения водоемов и почв; ведение химической и неспецифической биологической разведки в зонах заражения (загрязнения), а также контроль заражения (загрязнения) окружающей среды в зонах чрезвычайных ситуаций.

Контроль и оценка ОХВ в зоне аварии должны быть дискретными и осуществляться с использованием средств, позволяющих эффективно оценивать обстановку на территории ХОО. Необходимо определять уровни загрязнений и их распространенность (границы), контролировать динамику, оценивать возможность трансформации веществ, учитывать их миграцию. При этом необходимо соблюдать основное требование - быстрое и точное получение информации. Специалисты должны быть оснащены необходимыми и достаточными для оценки ситуации техническими средствами обнаружения и определения ОХВ: иметь автономную лабораторию, имеющую возможности оперативного получения информации и определенную скорость ее обновления, исходя из фактической физической близости к месту аварии. Выбор пробоотборной и химико-аналитической аппаратуры и комплектация лаборатории должны определяться предполагаемым перечнем ОХВ для региона, территории или объекта.

Требования к методам и средствам анализа ОХВ

Экспрессность методов: анализ в режиме реального времени или в течение нескольких минут; портативность методов; охват максимального диапазона измеряемых концентраций ОХВ, начиная от 0,5 ПДК; аппаратное обеспечение высокой селективности анализа ОХВ. Система технических требований к

средствам химического контроля веществ и территорий должна включать требования к средствам для отбора проб, аппаратуре для анализа, каналам передачи данных и центрам их обработки, составу и квалификации обслуживающего персонала, условиям его работы, необходимому запасу реактивов и запасных частей систем жизнеобеспечения. Контроль веществ и территорий должен осуществляться портативными анализаторами. Наиболее распространенные портативные анализаторы токсичных веществ должны быть основаны на спектральных, фотоколориметрических, электрохимических, фотоионизационных, хроматографических и хромато-масс-спектрометрических методах измерения концентраций веществ. В состав лаборатории должны входить анализаторы периодического и непрерывного действия, различные ленточные детекторы, линейно-колористические трубки и средства дистанционного контроля окружающей среды. Лаборатория должна быть метрологически аттестована и оснащена системой связи для координации работ и передачи получаемых аналитических данных руководству.

Требованиям по задачам лабораторий, работающих в зонах аварий ХОО

К ним относятся: ведение радиационной, химической и неспецифической биологической разведки в зонах заражения; отбор проб; проведение радиационного и химического контроля в зонах аварий; определение полноты дегазации и дезактивации; проведение демеркуризационных работ.

Требования к возможностям лабораторий, работающих в зонах аварий ХОО

- Проведение радиационной, химической и биологической разведки местности; проведение гамма-съемки при движении автомобиля с определением геодезических координат местности и отображения данных на носителях информации; отбор радиоактивных, химических и биологических проб из различных сред;
- проведение на месте качественного химического анализа проб; определение аварийно химически опасных веществ и отравляющих веществ в различных средах; проведение дегазации зараженной местности;
- проведение демеркуризации зараженных участков местности; определение метеорологических характеристик окружающей среды; обозначение границ заражения местности; оперативная обработка данных с выводом результатов в электронном и печатном виде; бесперебойное питание 220 в до 6 ч; жизнеобеспечение до 2-х суток.

Требования к комплектации лабораторий, работающих в зонах аварий на ХОО

К ним относятся: приборы химической разведки; приборы радиационной разведки; средства специальной обработки; метеорологические приборы; поверочные установки; приборы лабораторного испытания средств индивидуальной защиты; знаки ограждения; средства для отбора проб; средства индивидуальной защиты; средства транспортировки радиоактивных веществ; средства связи; оборудование химической лаборатории; специальная техника.

ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО СОЗДАНИЮ ОБЛИКА ДИСТАНЦИОННО УПРАВЛЯЕМЫХ РОБОТИЗИРОВАННЫХ СРЕДСТВ ОБНАРУЖЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОБЪЕКТОВ И ЗОН

Система обоснованных требований позволила выдвинуть технические предложения по созданию облика мобильного робототехнического комплекса для обнаружения и ликвидации аварий на ХОО и прилегающих территориях. МРТК должен включать в себя системы: управления; транспортировки; материального, энергетического и информационного обеспечения. МРТК состоит из: легкого дистанционно управляемого транспортного модуля; среднего дистанционно управляемого транспортного модуля; подвижного пункта управления; низкорамного прицепа с техникой и материалами; автомобиля-дегазатора. Учитывая специфику работ, связанных с организацией разведки и ликвидацией последствий загрязнения, обоснованы две группы технических предложений: по техническим средствам разведки обстановки в зоне аварии; по технологическому оборудованию для ликвидации последствий аварий в зонах с ОХВ.

Предложения по структуре мобильного робототехнического комплекса для проведения разведки и ликвидации последствий в зонах аварий с химически опасными веществами

На основе анализа отечественного и зарубежного опыта по созданию и использованию специальных мобильных комплексов в зонах, опасных для жизни людей, а также учитывая имеющиеся в России научные и конструкторско-технологические возможности, предложен следующий состав МРТК (рис. 12.):

- легкое робототехническое средство на базе малых роботов с гусеничным движителем (ЛРТС) и необходимым оборудованием для проведения разведки и определения типа ОХВ, обозначения границ заражения и проделывания проходов (доступа) к источнику заражения;
- среднее робототехническое средство (СРТС) на базе многоцелевой плавающей гусеничной машины легкой категории с технологическим оборудованием для определения типа и концентрации ОХВ, границ заражения и передачи данных на пункт управления. СРТС оснащается необходимым инженерным оборудованием для ликвидации последствий аварий в зонах с ОХВ;
- подвижный пункт управления для: доставки (в качестве тягача) ЛРТС, СРТС и экипажа в район работ; размещения двух рабочих мест операторов по дистанционному управлению ЛРТС и СРТС; размещения химико-аналитической лаборатории; размещения и обеспечения работы в автономном режиме экипажа (не менее 4 чел.)
- низкорамный прицеп, закрытый тентом, грузоподъемностью не менее 15 т для транспортировки, размещения и доставки в район работы: ЛРТС и СРТС и дополнительного сменного оборудования к ним; малой дизель-генераторной установки; необходимых запасов топлива и расходных материалов к химико-аналитической лаборатории; контейнеров

с образцами ОХВ из района аварии; оборудования для проведения дегазации местности, объектов и РТС.



Рис. 12. Мобильный робототехнический комплекс: 1 - ЛРТС; 2 - СРТС; 3 - ППУ; 4 - блочно-модульная установка для очистки воды; 5 - автомобиль-дегазатор ОВ; 6 - низкорамный прицеп.

Предложение по техническим средствам разведки обстановки в зоне аварии

Анализ технической информации о штатных отечественных и зарубежных машинах химической разведки позволил определить типовой состав технических средств химической разведки. Для определения типа и концентрации химических опасных веществ ЛРТС и СРТС оборудуются манипуляторами с устройствами, позволяющими проводить отбор проб во всех средах. При необходимости пробы транспортируются в специальных контейнерах к ППУ для проведения анализа. РТС оснащаются техническими средствами, позволяющими производить отбор и экспресс-анализ проб ОХВ и грунта по определению типа и концентрации ОХВ в автоматическом режиме в зоне заражения. Комплектация приборов: газоанализатор автоматический; прибор химической разведки; полуавтоматический газоопределятель; комплект приспособлений для отбора проб; универсальный прибор газового контроля.

Для обеспечения оперативного управления РТС и принятия решений ЛРТС и СРТС оборудуются устройствами для обозначения на местности границ заражения; навигационной аппаратурой с GPS-навигатором, средствами связи и персональным компьютером с программным обеспечением, позволяющим в режиме реального времени производить передачу данных на ППУ с нанесением обстановки на электронную карту и передачей данных через радиомодем. При

установке автоматического комплекта прогнозируется динамика развития обстановки средствами оповещения населения об аварии, передачи световых и звуковых сигналов выдачи команд и сообщений в радиусе до 500 м, в т.ч. установкой для запуска сигналов химической тревоги.

На СРТС монтируется комплекс с лазерным локатором для дистанционного обнаружения зараженности приземного слоя атмосферы аэрозолями отравляющих веществ. Комплекс обеспечивает обнаружение и определение координат и линейных размеров облаков аэрозолей на расстоянии 500-1500 м с точностью определения координат до 30 м с выдачей сигналов тревоги и передает их в систему оповещения.

На ЛРТС применяется малогабаритный автоматический газоанализатор, выдающий световой и звуковой сигналы оповещения. Быстродействие прибора - 5 сек, масса - 0,4 кг.

Техническое предложение по легкому робототехническому средству (ЛРТС)

В качестве транспортной базы для ЛРТС для комплекта оборудования предлагается использовать мобильный робот МРК-61 с прицепом для выполнения необходимых малых технологических и транспортных работ в зоне заражения. Технические характеристики, внешний вид и описание возможностей МРК-61 приведены выше. ЛРТС оборудован краноманипулятором, захватопогрузчиком, бульдозерным оборудованием, механическим кормовым люком, выдвижной платформой. База МРК-61 позволяет устанавливать на ней:

- 5-степенной манипулятор грузоподъемностью до 10 0 кг, что дает возможность использовать с ним комплект сменных рабочих органов для выполнения различных операций; малый бульдозерный отвал для разграждения завалов и прокладки прохода к источнику ОХВ;

- универсальный прибор газового контроля, позволяющего проводить оперативный контроль ОХВ в воздухе, а также зараженной почвы, поверхности, спецодежды и воды непосредственно в зоне работ; аппаратно-программное оборудование для обеспечения дистанционного управления ЛРТС из ППУ; источник энергии (аккумуляторы) для обеспечения автономной работы ЛРТС не менее 4 часов; пробоотборник жидкости; пробоотборник грунта.

Использование МРК-61 с малогабаритным транспортным прицепом позволяет разместить на нем, при необходимости, специальный контейнер для забора образцов зараженного грунта, воды и пр.; обеспечить вывоз из зоны заражения небольших необходимых элементов с ОХВ для дальнейшей оценки опасности и нейтрализации. Для уменьшения габаритов прицепа и, как результат, компактной и удобной транспортировки используется его разборная модификация.

Техническое предложение по среднему робототехническому средству (СРТС)

В качестве транспортной базы для СРТС предлагается использовать многоцелевой гусеничный плавающий транспортер-тягач легкой категории (к примеру, разработки СКБМ (г. Курган, Россия) по многоцелевым транспортерам рис. 13.). Опыт использования машин данного класса свидетельствует об их наибольшей приспособленности по техническим характеристикам к монтажу и

обеспечению функционирования необходимого разведывательного и специального технологического оборудования для проведения первоочередных мер по ликвидации последствий в зоне аварий с ОХВ. СРТС целесообразно укомплектовывать специальным технологическим оборудованием: внешняя краноманипуляторная установка (КМУ); захватнопогрузочное устройство (ЗПУ); установка внешнего манипулятора с ЗПУ на шасси СРТС; выдвигная платформа и механизированные двери кормового люка; электрогидравлическая система управления КМУ с ЗПУ, выдвигной платформой и механизмом открытия кормовых дверей; бульдозерное оборудование СРТС. Обоснованы и отработаны предложения по специальному технологическому оборудованию.

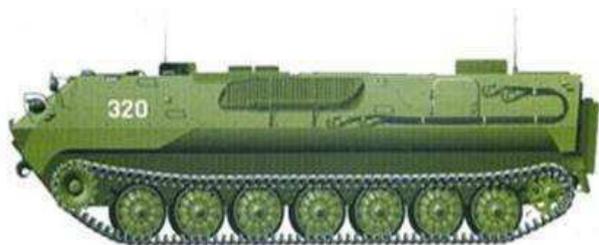


Рис. 13. Многоцелевой гусеничный плавающий транспортер-тягач легкой категории.



Рис. 14. ППУ на базе автомобиля БАЗ-69501. Шасси Брянского автомобильного завода.

Техническое предложение по подвижному пункту управления

В качестве транспортной базы ППУ предлагается использовать автомобиль БАЗ-69501 (рис. 14).

Транспортная база имеет кабину управления для 4-х человек экипажа МРК и кузов-фургон, в котором можно разместить:

- пункт управления сверхлегким робототехническим средством; пункт управления средним робототехническим средством; комплекты специальной защитной одежды для выхода, при необходимости, на зараженную территорию;
- средства приема-передачи телерадиосигналов управления ЛРТС и СРТС; химико-аналитическую лабораторию; средства связи с центром управления работой и местной администрацией; необходимые средства для обеспечения автономной жизнедеятельности экипажа (спальные места, ФВУ, кондиционер, отопитель, холодильник, запас продовольствия и питьевой воды, биотуалет). Автомобиль БАЗ-69051 способен также буксировать прицеп общей массой 15 т, что позволяет обеспечить транспортировку к месту работы ЛРТС, СРТС и другое необходимое оборудование.

Предложения по составу экипажа МРК. Экипаж МРК предлагается иметь следующего состава:

- механик-водитель БАЗ-69051 (ППУ) с обязанностями управления тягачом, обеспечением электроэнергией РТК в качестве электромеханика малой

дизель-генераторной установки и поддержания в технически исправном состоянии тягача и прицепа;

- оператор ЛРТС с обязанностями управления им в дистанционном режиме и поддержания в технически исправном состоянии; оператор СРТС с обязанностями управления им в экипажном и безэкипажном режиме и поддержания в технически исправном состоянии;
- начальник (химик-аналитик) и химик-лаборант химико-аналитической лаборатории с обязанностями проведения анализов ОХВ, подготовки и доведения до операторов ЛРТС и СРТС рекомендаций по технологии их использования в зависимости от реальной ситуации в районе заражения. Начальник лаборатории может назначаться в качестве руководителя экипажа РТК или, при необходимости, может назначаться пятый член экипажа - руководитель работ или специалист по специальной обработке (дегазации).

Технические предложения по постам управления ЛРТС и СРТС в составе ППУ.

Посты управления ЛРТС и СРТС (рис. 15) оборудуются самостоятельными рабочими местами. Принципиально по аппаратной части они идентичны и состоят из пульта управления; видеомонитора; блока электроснабжения; блока радиоканала передачи данных.

Конструкции рабочего места в СРТС и постов управления ЛРТС и СРТС идентичны. Это необходимо для сохранения навыков механика-водителя при управлении машиной в экипажном варианте и дистанционного управления СРТС. Бригада специалистов обеспечивается мобильной связью. Для работы без спутниковой связи ППУ и командный пункт должны быть оснащены радиостанциями. При этом роль оператора-радииста может быть возложена на начальника химико-аналитической лаборатории.



Рис. 15. Вариант оборудования постов управления ЛРТС и СРТС.

Техническое предложение по химико-аналитической лаборатории

Создаваемая химико-аналитическая лаборатория предназначена для определения химических и биологических веществ в различных пробах, отбираемых робототехническими устройствами. Ее обслуживают 2 человека:

химик-лаборант и химик-аналитик. Она размещается в кузове-фургоне подвижного пункта управления. В состав специального оборудования лаборатории целесообразно включить:

- бокс (вытяжной шкаф) для проведения работ по подготовке и анализу проб, оснащенный вытяжной вентиляцией; приточную фильтро-вентиляцию, обеспечивающую очистку воздуха, поступающего внутрь бокса при работе на загрязненной территории;
- отопитель для работы в условиях пониженных температур; емкость для чистой воды и систему канализации для слива воды после мытья химической посуды; химическую посуду для отбора, хранения и подготовки проб для анализа.

Кроме того, в состав лаборатории предлагается включить следующее аналитическое и специальное оборудование:

- газожидкостной хроматограф с тремя модулями (пламенно-ионизационный/электронно-захватный/пламенно-фотометрический детектор). Предпочтительнее включение в состав лаборатории вместо хроматографа отечественного хромато-масс-спектрометра; пробоотборник; дозатор равновесного пара; универсальный экстрактор; ванна ультразвуковая стандартная; мини-центрифуга лабораторная; весы калибровочные;
- рН-метр с набором калибровочных реактивов; милливольтметр с функцией термометра; переносный компьютер с программным обеспечением, сопряженный с хроматографом или хромато-масс-спектрометром; холодильник автомобильный для хранения проб; мобильная ПЦР-лаборатория (ПЦР - полимеразная цепная реакция) для качественного биологического анализа проб; универсальный прибор газового контроля для обнаружения и определения вредных химических веществ в воздухе.

Техническое предложение по автоприцепу

В качестве транспортной базы предлагается прицеп 83402Т-S15 (рис. 16) производства ОАО «Тверьстроймаш» (г. Тверь, Россия) с тентовым покрытием на каркасной основе.

Предлагается оборудовать груз на низкорамном прицепе:

- СРТС (ЛРТС целесообразно разместить внутри СРТС); откидные аппарели для погрузки и выгрузки своим ходом СРТС; малая дизель-генераторная установка; комплект сменного рабочего оборудования для манипуляторов ЛРТС и СРТС;
- изолированные емкости с запасом топлива; комплект средств специальной обработки для дегазации средств защиты, наружных поверхностей и внутренних объемов техники, зданий и сооружений; емкости с дегазирующими растворами и средствами для их приготовления; фары-прожекторы для освещения в темное время суток района расположения ППУ и прицепа. Для облегчения погрузки и выгрузки СРТС и ЛРТС прицеп оснащается гидравлическими тралами двойного сложения с шириной 850 мм или 1050 мм и углом въезда 6° и 8° (вместо 15° в стандартной комплектации).



Рис. 16. Прицеп 83402Т-S15 с тентом на каркасной основе. Разработчик ОАО «Тверьстроймаш».

В состав лаборатории мобильного робототехнического комплекса входят: автомобиль-дегазатор ОВ; разработанные в ИХФ РАН [40-44] блочно-модульная установка для очистки воды и капельно-сканерный колориметр для определения ОХВ в воде; дегазирующие реагенты - биокаталитические нейтрализаторы на иммобилизованных клетках бактерий *Escherichia coli* SG или на ферментах His6-ОРН, размещаемые и транспортируемые на автоприцепе (рис. 17-22).

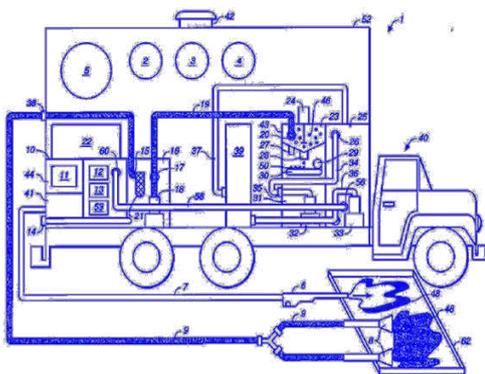


Рис. 17. Технический облик системы дегазации, установленной на автомобиле-дегазаторе ОВ.



Рис. 18. Автомобиль-дегазатор ОВ в походном положении.



Рис. 19. Дегазирующие реагенты - биокаталитические нейтрализаторы.



Рис. 20. Многоканальный капельно-сканерный колориметр.

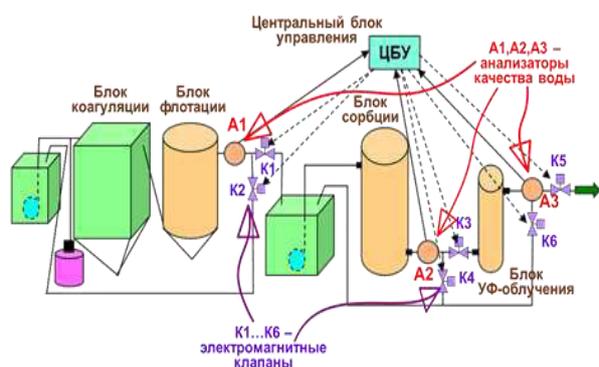


Рис. 21. Технологический облик блочно-модульной очистки воды.



Рис. 22. Блочно-модульная установка очистки воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведен анализ разработок роботизированных технических систем специального назначения и дана оценка необходимости и возможности создания роботизированного технического средства для работы в зонах аварий химически опасных объектов. Показано, что для использования в районах, опасных для жизни человека, требуется создание роботизированного комплекса специальных машин для выполнения всего объема работ по оценке масштабов заражения и степени опасности ОХВ и реабилитации ХОО и территорий.

Проанализирован и обобщен отечественный опыт создания роботизированных технических средств особого назначения на базе разработок специального конструкторского бюро прикладной робототехники МГТУ им. Н.Э. Баумана (г. Москва) и ГНЦ ЦНИИ РТК (г. Санкт-Петербург), имеющих многолетний научный и конструкторский опыт создания роботов.

Дано обоснование требований к мобильному робототехническому комплексу для обнаружения и оценки содержания опасных химических веществ, а также для очистки объектов и зон. Требования систематизированы по основным элементам компоновки, элементам управления комплексом и специальному оборудованию химической лаборатории мобильного робототехнического комплекса. Сформулированы требования к роботизированным специальным средствам для работы в зонах аварий на ХОО, в частности к легкому и среднему РТС и подвижному пункту управления.

Разработаны технические предложения по созданию мобильного робототехнического комплекса для обнаружения и ликвидации последствий загрязнения опасными химическими веществами. Предложения сделаны по структуре мобильного робототехнического комплекса для проведения разведки и ликвидации последствий в зонах аварий с ОХВ; созданию и использованию дистанционно управляемого транспортного модуля для размещения средств обнаружения ОХВ и средств очистки объектов и зон от ОХВ, а также определен состав МРТК.

Предложен состав химико-аналитической лаборатории с возможностями определения опасных химических и биологических веществ в различных пробах, отбираемых робототехническими устройствами. В состав лаборатории включено

современное аналитическое и специальное оборудование, в том числе разработанное в ИХФ РАН.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15. Номер темы ФАНО 0082-2014-0005. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4.

Список литературы:

1. International Federation of Robotics. <https://ifr.org/> (дата обращения 5.03.2018).
2. Ермолов И.Л. Робототехника: автономность роботов. Информационно-аналитический обзор. Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ РАН, 2017. С. 5.
3. Trevelyan J., Hamel W.R., Kang S.C. Robotics in Hazardous Applications. In: Siciliano B., Khatib O. (eds) Springer Handbook of Robotics. Springer, Cham, 2016. P. 1521.
4. Ishida H., Tanaka H., Taniguchi H. et al. // Auton. Robot. 2006. V. 20. No. 3. P. 231. DOI: 10.1007/s10514-006-7100-5.
5. Qian K., Song A., Bao J., Zhang H. // Int. J. Advanced Robotic Systems. 2012. V. 9. P. 1. DOI: 10.5772/50720.
6. Kawatsuma S., Fukushima M. // Industrial Robot: An Int. J. 2012. V. 39. No. 5. P. 428. DOI: 10.1108/01439911211249715.
7. Иванов В.А., Медведев В.С. Математические основы теории оптимального и логического управления. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011.
8. Крейг Д. Введение в робототехнику. Механика и управление. Изд-во Институт Компьютерных исследований, 2013.
9. Ковальчук А.К., Кулаков Д.Б., Кулаков Б.Б. Основы теории исполнительных механизмов шагающих роботов. М.: Изд-во Рудомино, 2010.
10. Каргинов Л.А., Ковальчук А.К., Кулаков Д.Б. Проектирование систем приводов шагающих роботов с древовидной кинематической системой. Уч. пособие для вузов. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.
11. Мачульский И.И. Робототехнические системы и комплексы. М.: Транспорт, 1999.
12. Зенкевич С.Л., Ющенко А.С. Основы управления манипуляционными роботами: учебник для вузов. 2-е изд. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004.
13. Ноф Ш. Справочник по промышленной робототехнике. Т. 1. М.: Машиностроение, 1989.
14. Бурдаков С.Ф., Дьяченко В.А., Тимофеев А.Н. Проектирование манипуляторов промышленных роботов и роботизированных комплексов. М.: Высшая школа, 1986.
15. Шахинпур М. Курс робототехники: учебник для вузов. Под ред. С.Л. Зенкевича. М.: Мир, 1990.
16. Воронников С.А. Информационные устройства робототехнических систем. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005.
17. Пупков К.А., Коньков В.Г. Интеллектуальные системы. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003.
18. Патент 2087364 РФ, 1997.
19. Зубов В.Н. // Научный альманах. 2015. № 10-3(12). С. 104. DOI: 10.17117/na.2015.10.03.104.
20. Лопота А.В., Николаев А.Б. Наземные робототехнические комплексы военного и специального назначения. <http://www.rtc.ru/images/docs/book/nazemnie.pdf> (дата обращения 5.03.2018).
21. Казмирченко В.Ф. Электрогидравлические мехатронные модули движения: Основы теории и системное проектирование. М.: Радио и связь, 2001.
22. Кондаков Л.А., Никитин Г.А., Прокофьев В.Н. Машиностроительный гидропривод. М.: Машиностроение, 1978.

23. Антонов А.С., Запругаев М.М. Гидрообъемные передачи транспортных и тяговых машин. М.: 1968.
24. Красеньков В.И., Вашец А.Д. Проектирование планетарных механизмов транспортных машин. М.: Машиностроение, 1986.
25. Никонов А.И., Кожевников В.С., Сухоруков А.К. // Тракторы и сельскохоз. машины. 1996. № 8. С. 20.
26. Печенкин В.А., Кожевников В.С. // Тракторы и сельскохоз. машины. 2001. № 1. С. 17.
27. Кожевников В.С., Матанский В.В., Печенкин В.А. и др. // Тракторы и сельскохоз. 2004. № 9. С. 22.
28. Смоляницкий Э.А., Вагнер Е. // Строительные машины. 2009. № 12. С. 12.
29. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. СПб.: Анатолия, 2002.
30. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. М.: Гидрометеоздат, 1984.
31. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 2006.
32. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М., Кимстач В.А. и др. // Журн. Рос. химич. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1993. № 4. С. 8.
33. Кузьмин Н.М., Нейман Е.Я., Попов А.А.. Системы эколого-аналитического контроля в действии. М.: Фолиум, 1994. С. 6.
34. Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. Пер. с англ. под ред. Ю.А. Клячко. 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1979. С. 13.
35. Гильманишина С.И. Основы аналитической химии. Курс лекций. 2-е изд.. СПб.: Питер, 2006.
36. Основы аналитической химии. Учеб. для вузов. В 2 кн. Под общ. ред. Ю.А. Золотова. 2-е изд. М.: Высш. школа, 2002.
37. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. М.: Высш. школа, 2001.
38. Коренман И.М. Методы количественного химического анализа. М.: Химия, 1989.
39. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Под ред. Исаева Л.К. СПб.: Эколого-аналитический центр «Союз», 1998.
40. Патент 2446394 РФ, 2012.
41. Патент 2472717 РФ, 2013.
42. Усин В.В., Кумпаненко И.В., Павлов А.В. и др. // Рос. хим. журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. № 1. Том LVII. С. 42.
43. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Марченко Д.Ю. и др. // Хим. физика. 2012. № 10. С. 52.
44. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Усин В.В. и др. // Хим. физика. 2012. № 10. С. 74.

MODERN TECHNOLOGIES FOR REMOTE CONTROL OF DETECTION AND DETOXIFICATION OF EMERGENCY CHEMICALLY HAZARDOUS OBJECTS AND ZONES

*V. V. Usin¹, A. K. Yushkevich², A. M. Skryl'nikov¹,
E. G. Raevskaya¹, and A. V. Roshchin¹*

¹Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: usin.v.v@gmail.com

²Academy of Quality Problems, Moscow, Russia

Received March 5, 2018

Abstract – The technical research studies on robotic facilities designed for detection and elimination of accidents at chemically hazardous objects and adjacent areas are analyzed, basing on domestic experience in creating and using special-purpose robotic equipment. A possibility of creating a mobile robotic complex operating in accident zones involving hazardous chemicals is evaluated. The requirements for a mobile robotic complex aimed at detection and evaluation of hazardous chemicals are justified, including those for cleaning up contaminated areas. A series of proposals are suggested for creating a remotely controlled technical system for detecting and cleaning up chemically hazardous facilities and zones.

Keywords: robot, robotics, mobile robotic system, cleaning up chemically hazardous objects and zones, emergency response.

ЗАМЕНА ФОРМАЛЬДЕГИДСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫМИ ПОЛИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. Е. Третьякова, В. В. Сафонов*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», Москва, *e-mail: bullhund@rambler.ru

Поступила в редакцию 31.01.2018 г.

Работа посвящена проблеме замены формальдегидсодержащих реагентов на основе N-алкилоильных производных меламина/мочевины, применяемых в производстве текстильных материалов, менее опасными поликарбонowymi кислотами. Показано, что совмещенная технология крашения и заключительной малосминаемой отделки хлопчатобумажной ткани в присутствии поликарбонowych кислот (щавелевая, лимонная, этилендиаминтетрауксусная кислоты) обеспечивает ряд преимуществ при получении готовых изделий, а также является безопасной как для окружающей среды, так и для потребителей. Технология может быть рекомендована в том числе и для производства текстильных изделий, находящихся в прямом контакте с кожей.

Ключевые слова: текстильные материалы, крашение, малосминаемая отделка, хлопчатобумажные и льняные ткани, поликарбонowe кислоты, замена формальдегидсодержащих реагентов.

ВВЕДЕНИЕ

Одно из главных требований к любому производству и готовым изделиям – это обеспечение экологичности технологического процесса и санитарной безопасности изделий для потребителей. В производстве текстильных материалов на стадии их отделки существует ряд требований к качеству сточных вод/выбросов в виде установленных значений соответствующих контролируемых параметров (ПДК, ХПК и др.) с позиции применяемых химических реагентов и остаточных текстильных загрязнений (пыль, волокна, нити и т.п.). С точки зрения готовых текстильных изделий ситуация достаточно сложная, поскольку выпускаемый ассортимент довольно разнообразен, начиная с текстильных изделий, контактирующих с кожей, и заканчивая техническим текстилем специального назначения. Следует отметить, что имеются частные варианты требований к допустимому содержанию того или иного вещества на текстильном материале. Для того, чтобы определить гигиеничность и возможность использования готового изделия в той или иной области, как правило, проводится экспертная оценка, результатом которой является сертификат о качестве.

В настоящее время широкое распространение получил так называемый стандарт Экотекс-100 – международная система тестирования и сертификации изделий из текстильных материалов, устанавливающий предельные допустимые концентрации и методы определения ряда вредных химических веществ в текстильной продукции на всех этапах производственного процесса [1-4].

Важно отметить, что Экотекс-100 – добровольно выполняемый производителями текстильных материалов стандарт безопасности. Он является не законом, но профессиональным перечнем требований, устанавливающим ограничения на использование некоторых вредных химических веществ. Товары, для которых доказано соответствие требованиям данного стандарта, имеют право на официальную этикетку «Текстиль, которому можно доверять: проверено на содержание вредных веществ в соответствии со стандартом Экотекс-100».

Стандартом Экотекс-100 установлены следующие классы текстильной продукции в соответствии с их предназначением:

- Класс I. Изделия для детей: текстиль, основные продукты и аксессуары, которые используются в производстве изделий для младенцев и маленьких детей до 2 лет, за исключением кожаной одежды.
- Класс II. Материалы, имеющие прямой контакт с кожей, большая часть поверхности которых при использовании находится в непосредственном контакте с кожей человека (например, блузки, рубашки, белье и др.).
- Класс III. Материалы, не имеющие прямого контакта с кожей, только малая часть поверхности, которых контактирует с кожей человека (например, подкладка, утеплитель и др.).
- Класс IV: Декоративные материалы: основные материалы и аксессуары, используемые для декорирования: скатерти, шторы, занавеси, обивочные материалы, текстильные обои, чехлы матрасов и др.

Для каждого из этих классов определены требования к допустимым значениям следующих десяти параметров: значение pH, содержание свободного формальдегида, тяжелых металлов, пестицидов, пентахлорфенола, потенциально канцерогенных азокрасителей, хлорорганических носителей, устойчивость окраски, запах, аллергенные красящие вещества.

Наиболее проблемным и часто проверяемым показателем является содержание формальдегида на ткани или трикотаже. Предельно допустимые нормы содержания формальдегида на текстильном материале регламентируются как национальными, так и международными стандартами. Но наибольшее применение получил международный стандарт Экотекс-100. В действовавших до 1995 года в России ГОСТах предусматривалось нулевое содержание формальдегида (для детского ассортимента) на текстильных материалах. Сейчас в России действует стандарт ГОСТ Р 50729-95 РФ «Материалы текстильные. Предельно допустимые концентрации свободного формальдегида, дата введения 1996-01-01» [5]. В этом документе предельно допустимые концентрации свободного формальдегида для текстильных

материалов устанавливаются в зависимости от слоя одежды и изделий в соответствии с их функциональным назначением и возрастом пользователей.

В крашении хлопчатобумажных и льняных тканей прямыми красителями основной проблемой является неустойчивость окраски к внешним воздействиям, например, к стирке. Кроме того, помимо дополнительного упрочнения окраски хлопчатобумажный ассортимент указанных тканей, как правило, требует малосминаемой отделки. В основном малосминаемую отделку проводят предконденсатами термореактивных смол, являющимися источниками формальдегида. Имеется ряд разработок по замене этой технологии [6], однако отделка кремнийорганическими препаратами является дорогостоящей; а использование же смесовых тканей вместо хлопчатобумажных может не всегда отвечать назначению готовых изделий.

В разрабатываемой технологии [7] совмещенного крашения водорастворимыми красителями и малосминаемой отделки хлопчатобумажных и льняных текстильных материалов в присутствии поликарбоновых кислот полностью исключается образование и выделение формальдегида, снижаются затраты на энергию и воду, что делает технологию экологически безопасной и экономически более выгодной. Использование поликарбоновых кислот для малосминаемой отделки обусловлено тем, что содержащиеся в них карбоксильные группы могут взаимодействовать с ОН-группами целлюлозы с образованием сложноэфирных связей, что приводит к созданию трехмерной пространственной надмолекулярной структуры, обеспечивающей упругость и стойкость текстильных материалов к смятию.

Однако встает вопрос о допустимости применения поликарбоновых кислот в производстве с точки зрения кислотности текстильного материала при контакте с кожей. Поэтому в данной ситуации важно контролировать показатель кислотности (рН) текстильного материала, который должен находиться в интервале $\text{pH} = 5 \div 7$. Требование по этому показателю при наличии антимикробной отделки легко выполняется даже для I группы текстильных материалов с наиболее жесткими требованиями [8-10].

В целом, следует отметить, что в настоящее время в известных стандартах для текстильных материалов, кроме определения рН среды, отсутствует требование, устанавливающее допустимое количественное содержание кислот на тканях (табл. 1).

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы было определение уровня кислотности, а также уровня безопасности текстильных материалов, для которых на заключительной стадии производства (в процессе крашения и отделки) с целью повышения безопасности производства были использованы поликарбоновые кислоты вместо реагентов, содержащих формальдегид.

Таблица 1. Некоторые показатели, подлежащие контролю в международном стандарте Экотекс-100

Класс продукции	I Детский ассортимент	II Прямой контакт с кожей	III Без прямого контакта с кожей	IV Отделочные материалы
Величина pH¹				
	4,0 – 7,5	4,0 – 7,5	4,0 – 9,0	4,0 – 9,0
Формальдегид [ppm]²				
Метод тестирования Law 112	n.d. ³	75	300	300
Устойчивость окраски				
К воде	3	3	3	3
К кислому поту	3 – 4	3 – 4	3 – 4	3 – 4
К щелочному поту	3 – 4	3 – 4	3 – 4	3 – 4
К сухому трению ^{4,5}	4	4	4	4
К слюне и поту	Устойчиво			
Выделение летучих веществ [мг/м³]⁶				
Формальдегид	0,1	0,1	0,1	0,1

Примечания:

¹Материалы, подлежащие мокрой обработке могут иметь pH = 4,0–10,5; кожаные материалы с нанесенным покрытием или ламинированием могут иметь pH = 3,5–9,0.

²ppm – миллионные доли.

³n.d. получено при условии < 0,05 единиц поглощения, что соответствует < 16 мг/кг по методу тестирования Law 112 [1].

⁴Не ограничено для товаров с эффектом «вымывания».

⁵Для пигментов, кубовых и сернистых красителей допускается устойчивость окраски к трению, равная 3 баллам.

⁶Для ковров, матрасов и материалов с покрытием, не используемых для одежды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в соответствии с технологией, описанной ранее [7]. Для проведения анализа содержания кислоты на ткани использовалась хлопчатобумажная бязь артикула 262, которую окрашивали красителем прямой ярко-оранжевый. В качестве поликарбоновых кислот представлялось интересным использовать следующие дешевые, доступные пищевые кислоты: двухосновная щавелевая кислота, трехосновная лимонная кислота и четырехосновная этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА). По сравнению с формальдегидом, который является канцерогенным веществом, эти кислоты более безопасны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ интенсивности полученной окраски (по коэффициенту ГКМ – Гуревича-Кубелки-Мунка – k/s [11]) показал, что в процессе крашения прямыми красителями независимо от природы используемой кислоты можно достичь достаточно высокого эффекта окрашиваемости - до 70-160%.

Оценка малосминаемого эффекта по относительному суммарному углу раскрытия складки [12] показала значительное увеличение малосминаемости:

до 50% в случае щавелевой кислоты, до 20% в случае лимонной кислоты и ЭДТА, при этом оптимальная концентрация добавок соответствовала 10 г/л.

Также было установлено, что введение в красильную ванну поликарбонновых кислот позволило повысить устойчивость окраски до 4-5 баллов, что является немаловажным фактором для прямых красителей, склонных к десорбции в процессах мокрой обработки.

Далее было проведено титриметрическое исследование для количественного определения содержания кислоты в остаточной красильной ванне, в промывных ваннах и на ткани, окрашенной прямым ярко-оранжевым. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 1 и 2.

Таблица 2. Определение содержания кислоты в процессах крашения прямым ярко-оранжевым

Поликарбонная кислота	Содержание кислоты	Содержание поликарбонной кислоты в исходной красильной ванне, г/л				
		1	3	5	10	20
ЭДТА	На ткани, г/г	0,000352	0,000360	0,000380	0,000398	0,000412
	В остаточной ванне, %	8,63	8,78	8,91	9,15	9,40
	В промывочной ванне, %	8,41				
Лимонная	На ткани, г/г	0,000267	0,000275	0,000287	0,000298	0,000313
	В остаточной ванне, %	8,16	8,26	8,33	8,45	8,54
	В промывочной ванне, %	8,10				
Щавелевая	На ткани, г/г	0,000294	0,000294	0,000298	0,000311	0,000574
	В остаточной ванне, %	8,42	8,42	9,40	9,80	10,15
	В промывочной ванне, %	8,25				

Проведенные эксперименты позволили установить следующие закономерности:

- при возрастании содержания поликарбонной кислоты в красильной ванне соответственно увеличивалось и ее содержание на ткани (рис. 1);
- аналогичная ситуация наблюдалась и при количественном определении поликарбонновых кислот в остаточной красильной ванне (рис. 2);
- исходя из соотношения кислот, остающихся в остаточной красильной ванне и в промывной воде, можно предположить, что в реакции «сшивки» целлюлозы участвует примерно 30% поликарбонной кислоты независимо от ее содержания в исходной красильной ванне.

Согласно «Гигиеническим нормативам содержания вредных веществ в питьевой воде» [13, 14], органические кислоты нормируются по типу аниона, независимо от того, в какой форме представлена данная кислота в перечне (в виде полного наименования кислоты, ее аниона, или ее соли). В таблице 3

показаны выборочные примеры содержания в питьевой воде различных органических кислот.

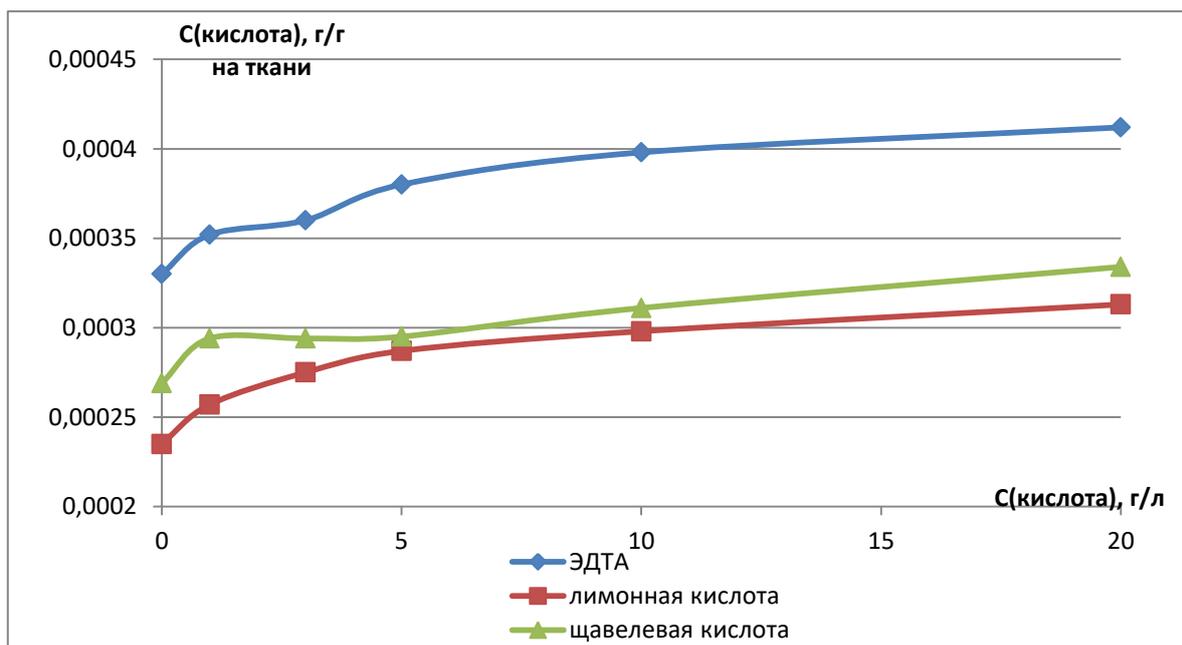


Рис. 1. Содержание поликарбоновых кислот на ткани в зависимости от концентрации кислоты, примененной при крашении (краситель прямой ярко-оранжевый).

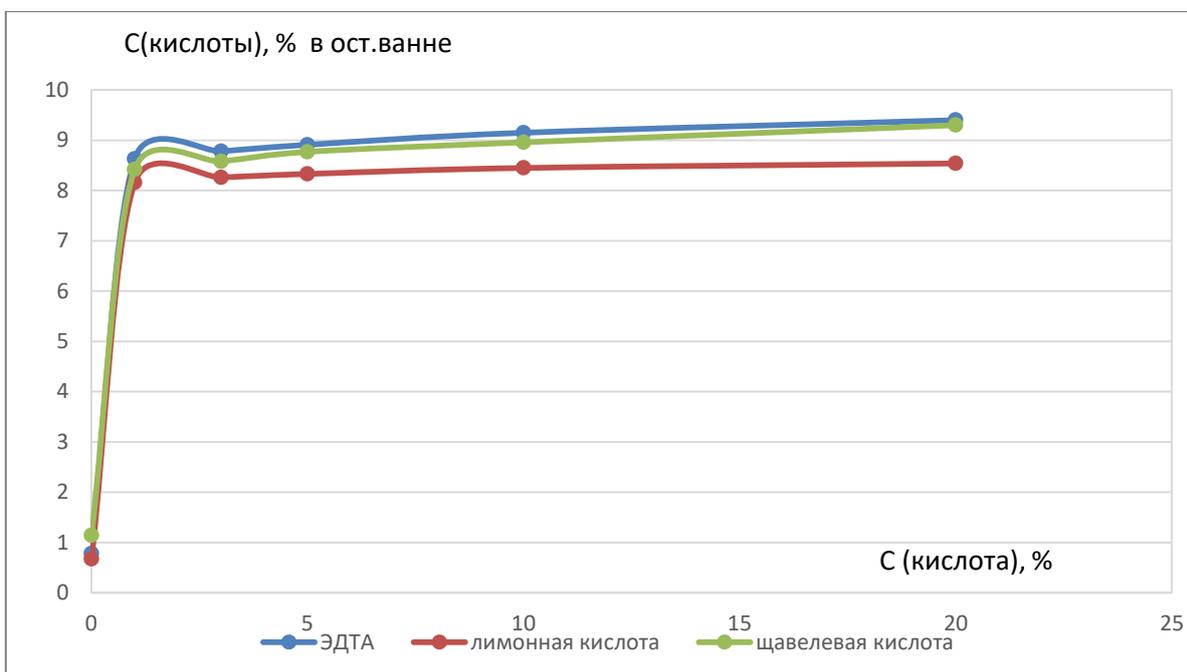


Рис. 2. Содержание поликарбоновых кислот в остаточной красильной ванне в зависимости от концентрации кислоты, примененной при крашении (краситель прямой ярко-оранжевый).

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что попадание примененных в данном исследовании поликарбоновых кислот в стоки производства не должно превышать санитарных норм их содержания, и, таким

образом, предлагаемая технология является экологически безопасной, поскольку не содержит формальдегидсодержащие реагенты, а уровень содержания поликарбоновых кислот не превышает допустимых значений.

Таблица 3. Гигиенические нормативы содержания органических кислот или их солей в питьевой воде

Наименование вещества	Синоним названия или название соли	ПДК, мг/л	Лимитирующий показатель вредности	Класс опасности
Уксусная кислота	Этановая кислота	1,0	общ.	4
Адипиновая кислота	Бутан-1,4-дикарбоновая кислота	2	с.-г.	3
Щавелевая кислота	Этандиовая кислота	0,5	общ.	3
Этилендиаминтетрауксусная кислота, динатриевая соль	Этилендиаминтетраацетат динатрия соль	4,0	с.-г.	2

Примечания:

общ. – общесанитарный; с.-г. - санитарно-токсикологический

Таким образом, с учетом гигиенических требований к содержанию кислоты на готовом текстильном изделии и в воде, можно рекомендовать разработанную технологию совмещенного крашения целлюлозосодержащих текстильных материалов водорастворимыми красителями с заключительной малосминаемой отделкой с участием поликарбоновых кислот как экологически безопасную. Следует отметить, что согласно стандарту Экотекс-100 с учетом значений рН для готового изделия, применение поликарбоновых кислот может позволить обеспечивать в том числе и выпуск ассортимента текстильных материалов для продукции I класса – «Изделия для детей: текстиль, основные продукты и аксессуары, которые используются в производстве изделий для младенцев и маленьких детей до 2 лет, за исключением кожаной одежды».

ВЫВОДЫ

1. Совмещенная технология крашения прямыми красителями хлопчатобумажной ткани и малосминаемой отделки в присутствии поликарбоновых кислот позволяет повысить окрашиваемость на 70-160%, кроме того, позволяет в ряде случаев повысить устойчивость к смятию на 10-20% и повысить устойчивость материалов к стиркам (до 4-4,5 баллов).
2. При возрастании содержания поликарбоновой кислоты в красильной ванне соответственно увеличивается и ее содержание на ткани, а также в остаточной красильной ванне.
3. Исходя из соотношения кислот, остающихся в остаточной красильной ванне и в промывной воде, можно предположить, что в реакции «сшивки» целлюлозы участвует примерно 30% кислоты, независимо от ее содержания в исходной красильной ванне.
4. Предполагается, что попадание кислот в стоки производства не превышает санитарные нормы их содержания в воде, и поэтому предлагаемая технология является экологически безопасной как для окружающей среды,

так и непосредственно для потребителей текстильных изделий, контактирующих с кожей.

Список литературы:

1. Standard 100 by Oeko-Tex. <http://www.oeko-tex.com> (дата обращения 30.01.18).
2. Разуваев А.В., Новорадовский А.Г. // Текстильная химия. 1997. № 3(12). С. 71.
3. Tuzen M., Onal A., Soylak M. // Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2008. V. 22(3). P. 379.
4. The European Biocidal Products Directive (98/8/EC), 1998.
5. ГОСТ Р 50729-95. Материалы текстильные. Предельно допустимые концентрации свободного формальдегида. М.: Издательство стандартов, 1995.
6. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. Т. 3. Заключительная отделка текстильных материалов. М.: РосЗИТЛП, 2001.
7. Третьякова А.Е., Сафонов В.В., Ситникова У.В. // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2016. № 2(362). С. 132.
8. Разуваев А.В. // Рынок легкой промышленности. 2008. № 59. С. 32.
9. Разуваев А.В. Бицидные препараты фирмы Санитайзед // Материалы Симпозиума фирмы «КорХимКолор». Ялта. 15-18.10.2008.
10. Разуваев А.В. // Рынок легкой промышленности. 2009. № 64. С. 22.
11. Методы исследования в текстильной химии. Справ. под ред. Кричевского Г.Е. М.: Легпромбытиздат, 1993.
12. Кобляков А.И., Кукин Г.Н., Соловьев А.Н. и др. Лабораторный практикум по текстильному материаловедению. М.: Легкая промышленность и бытовое обслуживание, 1986.
13. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03. М., 2003.
14. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.689-98. М., 1998.

SUBSTITUTION OF FORMALDEHYDE CONTAINING REAGENTS WITH ENVIRONMENTALLY SAFE POLYCARBOXYLIC ACIDS IN TEXTILE MANUFACTURING

A. E. Tretyakova and V. V. Safonov

Kosygin Russian State University (Technologies. Design. Art), Moscow, Russia,
*e-mail: bullhund@rambler.ru

Received January 31, 2018

Abstract – The paper addresses the challenge of substituting formaldehyde-containing reagents based on N-alkyloyl melamine/urea derivatives used in manufacturing textile materials, with less toxic polycarboxylic acids. A combined technology of dyeing and final crease-resistant finishing of cotton fabric in the presence of polycarboxylic acids (oxalic acid, citric acid, and ethylenediaminetetraacetic acid) is found to ensure a number of benefits in manufacturing finished products, furthermore, it is safe both for the environment and for consumers. The technology can be also recommended for obtaining textiles directly contacting with the skin.

Keywords: textile materials, dyeing, crease-resistant finish, cotton and linen fabrics, polycarboxylic acids, replacement of formaldehyde-containing reagents.

УТИЛИЗАЦИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

*О. Г. Волокитин**, *В. В. Шеховцов*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск,

*e-mail: volokitin_oleg@mail.ru

Поступила в редакцию 05.02.2018 г.

Рассмотрена возможность переработки техногенных силикатосодержащих отходов с использованием энергии термической плазмы с целью их дальнейшей утилизации в промышленности в качестве строительных материалов. Разработана технология, позволяющая получать из этих отходов минеральное волокно с высокими эксплуатационными характеристиками и повышенной устойчивостью к воздействию высоких температур. Предложена и апробирована конструкция плазменного реактора, позволяющего получать расплав из отходов энергетических производств и других тугоплавких неметаллических материалов, имеющих температуру плавления более 1600°C.

Ключевые слова: золошлаковые отходы, утилизация, низкотемпературная плазма, силикатный расплав, плазмохимический реактор, минеральные волокна.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальным является создание таких производств, которые были бы способны решать проблемы повышения эффективности технологических процессов путем использования энергосберегающего оборудования и одновременно решали бы экологические проблемы за счет создания установок, способных утилизировать отходы энергетических производств и далее использовать переработанное сырье в промышленности, например, в строительной отрасли. Известно, что в отвалах энергетических производств скапливается огромное количество золошлаковых отходов, что тем самым нарушает экологическую обстановку в местах их размещения. Эти отходы могли бы быть переработаны с получением силикатных расплавов, применение которых вызывает большой интерес. Сдерживающим фактором утилизации этих отходов, имеющих в своем составе до 45–55% SiO₂, является высокая температура их плавления. Таким образом, важным направлением исследований и разработок является использование в качестве сырья для производства высокотемпературных силикатных расплавов, отходов энергетических производств, таких как золошлаковые отходы, отходы горючих сланцев, отходы обогащения молибденовых руд и т. п. [1, 2].

Силикатные расплавы – это расплавы, которые получают из кремнезема SiO_2 и соединений на его основе – силикатов. Из силикатных расплавов в зависимости от типа исходного сырья, определяющего химический состав расплава, и режима охлаждения можно получить различные по структуре и свойствам материалы и изделия: стекло и стеклянные изделия, стеклокристаллические материалы и частично закристаллизованные материалы и изделия из горных пород и шлаков (каменное литье). Наиболее часто в строительстве используются стекло и стеклянные изделия. Характерная особенность силикатных расплавов состоит в том, что они обладают способностью при достаточно быстром охлаждении переходить в стеклообразное состояние [3-5].

Существующие теории стеклообразного состояния исходят из того, что жидкости и стекла нельзя рассматривать как хаотическое скопление молекул или ионов, так как в них существуют микроучастки с упорядоченной структурой. В жидкости в силу большой свободы составляющих ее элементов идет непрерывное образование и разрушение этих участков, а в стекле они остаются зафиксированными, в результате чего в стекле наблюдается упорядоченность лишь малой протяженности (ближний порядок) и отсутствует упорядоченность на больших расстояниях (дальний порядок), свойственная кристаллическому состоянию. Отсутствие дальнего порядка подтверждается, в частности, изотропностью стекла. Вещество в стеклообразном состоянии обладает повышенной внутренней энергией – скрытой энергией кристаллизации, т. е. оно термодинамически неустойчиво. В то же время при введении в расплав специальных добавок и катализаторов и выборе соответствующего режима термической обработки можно получить стеклокристаллические материалы, обладающие положительными свойствами стекла и лишенные большинства его недостатков (хрупкости, низкой термостойкости и др.).

Анализ существующих способов получения силикатных расплавов и материалов на их основе позволил сформировать обобщенные данные по номенклатуре материалов, получаемых из силикатных расплавов, температуре их выработки и содержанию в сырье оксида кремния (табл. 1).

Таблица 1. Материалы, получаемые через силикатный расплав

Материал	Содержание SiO_2 , %	Температура выработки, °С
Стекловолокно	65–75	1450–1500
Минеральное волокно	43–65	1500–1700
Стеклокристаллический материал	43–65	1500–1700
Литые каменные изделия	43–65	1450–1500
Кварцевое стекло	98–99	1700–1750

Одним из путей утилизации золошлаковых отходов является переработка их в минеральные волокна [6]. Как видно из таблицы, температура выработки таких материалов достигает 1500-1700°С, в связи с этим получить расплав для производства минеральных волокон с использованием традиционных

технологий не представляется возможным ввиду низких температур, реализуемых существующими плавильными агрегатами. Поэтому возникает необходимость в использовании энергии низкотемпературной плазмы, которая обладает высокой концентрацией энергии и температурой 3000–5000°С. При этом резко снижается время получения расплава [7-14]. Необходимо отметить, что высокоэнергетические технологии позволяют сократить время получения высокотемпературных расплавов, однородных по химическому составу и обладающих требуемой температурой и вязкостью, эти технологии легко управляемы и их можно автоматизировать. Таким образом, использование высокоэнергетических технологий при получении силикатных расплавов позволит сделать эти производства более экономичными и решить проблемы экологии.

В рамках заключенного договора о сотрудничестве в области инновационных технологий в сфере образования и науки между Карагандинским государственным техническим университетом (КарГТУ, Республика Казахстан) и Томским государственным архитектурно-строительным университетом поставлена задача: разработать технологию получения высокотемпературных силикатных расплавов из золошлаковых отходов республики Казахстан и установить возможность формирования минеральных волокон с использованием устройств низкотемпературной плазмы. Результаты исследований по разработке данной технологии представлены в настоящей статье.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходных материалов для получения минеральных волокон использовались золы Карагандинской ГРЭС-2 г. Темиртау и золы районной котельной (РК) г. Кокшетау. Проведенный химический анализ золошлаковых отходов, используемых при проведении экспериментов (табл. 2), показал, что исследуемые материалы характеризуются высоким содержанием SiO_2 , который является основным стеклообразователем, это говорит о том, что золошлаковые отходы пригодны для получения силикатных расплавов и могут быть использованы в производстве минеральных волокон.

В лаборатории «Плазменные технологии» Томского государственного архитектурно-строительного университета накоплен опыт по изготовлению электроплазменных установок для различных отраслей производства [15-17]. С учетом проведенного обзора научно-технической литературы была разработана рациональная конструкция плазменного реактора для плавления тугоплавких неметаллических материалов с целью получения силикатного расплава и минеральных волокон на его основе.

Таблица 2. Средний химический состав и кислотность исследуемых материалов

Наименование оксида	Содержание оксида, масс. %	
	Зола Карагандинская ГРЭС-2 г. Темиртау	Зола РК г. Кокшетау
SiO ₂	46,76	52,30
Al ₂ O ₃	26,23	25,70
Fe ₂ O ₃	7,30	5,30
CaO	7,70	1,50
MgO	3,10	0,4
Прочие	16,61	14,8
Модуль кислотности		
M_k	4,87	11,47

На рисунке 1 представлена схема электроплазменной установки для получения минеральных волокон. В качестве плазмообразующего газа в экспериментах использовался воздух.

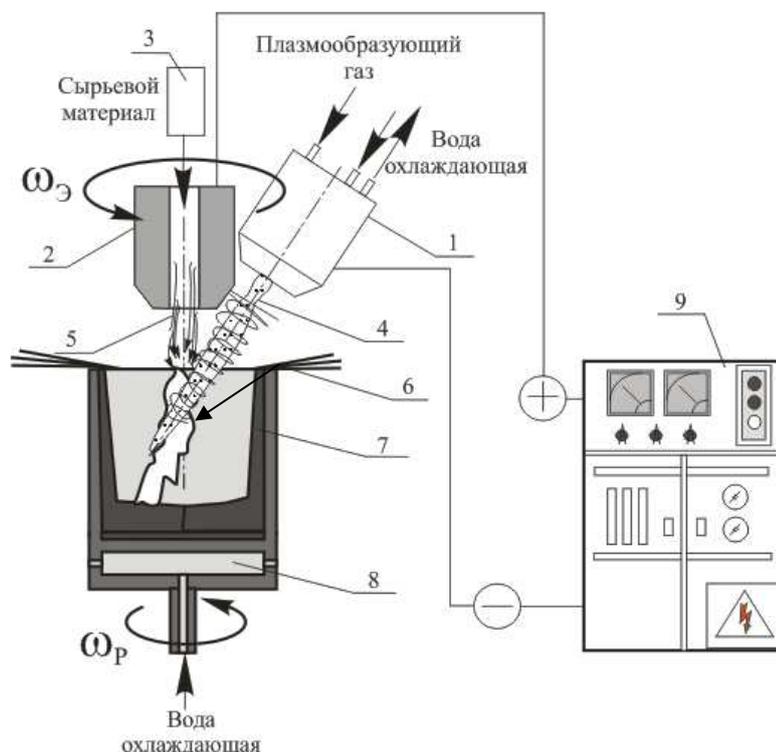


Рис. 1. Схема электроплазменной установки для получения минеральных волокон: 1 – плазмотрон; 2 – графитовый анод; 3 – дозирующее устройство; 4 – плазменная дуга; 5 – сырьевой материал; 6 – минеральные волокна; 7 – гарнисажный слой; 8 – вращающийся реактор; 9 – источник постоянного тока.

В состав электроплазменной установки входит: плазмохимический реактор объемом 25 литров, генератор низкотемпературной плазмы марки ВПР-410, источник питания АПР-402, шнековый дозатор со скоростью подачи 0,5 кг/мин. Принцип работы установки основан на взаимодействии высококонцентрированных потоков плазмы 4 с порошкообразным тугоплавким силикатсодержащим материалом 5 (золы ГРЭС и РК), в результате которого осуществляется расплав дисперсных частиц с последующим образованием минеральных волокон 6. Образующийся расплав поступает во вращающийся реактор 8, где под действием центробежных сил, поднимаясь по стенкам реактора, срываясь с его кромок, вытягивается в волокна, которые поступают в камеру осаждения. В процессе работы плазмотрона, расплавленные частицы осаждаются на стенке вращающегося реактора 8 образуя гарнисажный слой 7, который, обладая низкой теплопроводностью, защищает стенки реактора от разрушения. Время выработки расплава в экспериментальной работе составляло от 7 до 10 минут.

Температура расплава в струе измерялась при помощи оптического пирометра с исчезающей нитью ОППИР-017Э и составляла от 1300 до 1720°C, при этом рабочие электрические характеристики лежали в интервалах: $I = 30 \dots 70$ А; $U = 130 \dots 160$ В. В таблице 3 приведены результаты изменения температуры в зависимости от электрической мощности, вкладываемой в струю силикатсодержащего расплава.

Таблица 3. Зависимость температуры в струе реактора от вкладываемой электрической мощности

№	I, А	U, В	Температура расплава в струе, °С
0	-	-	1320*
1	30	160	1430
2	40	145	1550
3	50	140	1610
4	70	127	1720

*Температура расплава при выходе из летки плавильной печи

В результате проведенного эксперимента была определена производительность электроплазменной установки по волокну, она составила 10,8 кг/ч. Таким образом, можно сделать вывод о том, что мощности генератора низкотемпературной плазмы достаточно для получения 100% расплава исходного сырья за небольшой промежуток времени и выработки из него минеральных волокон (рис. 2).

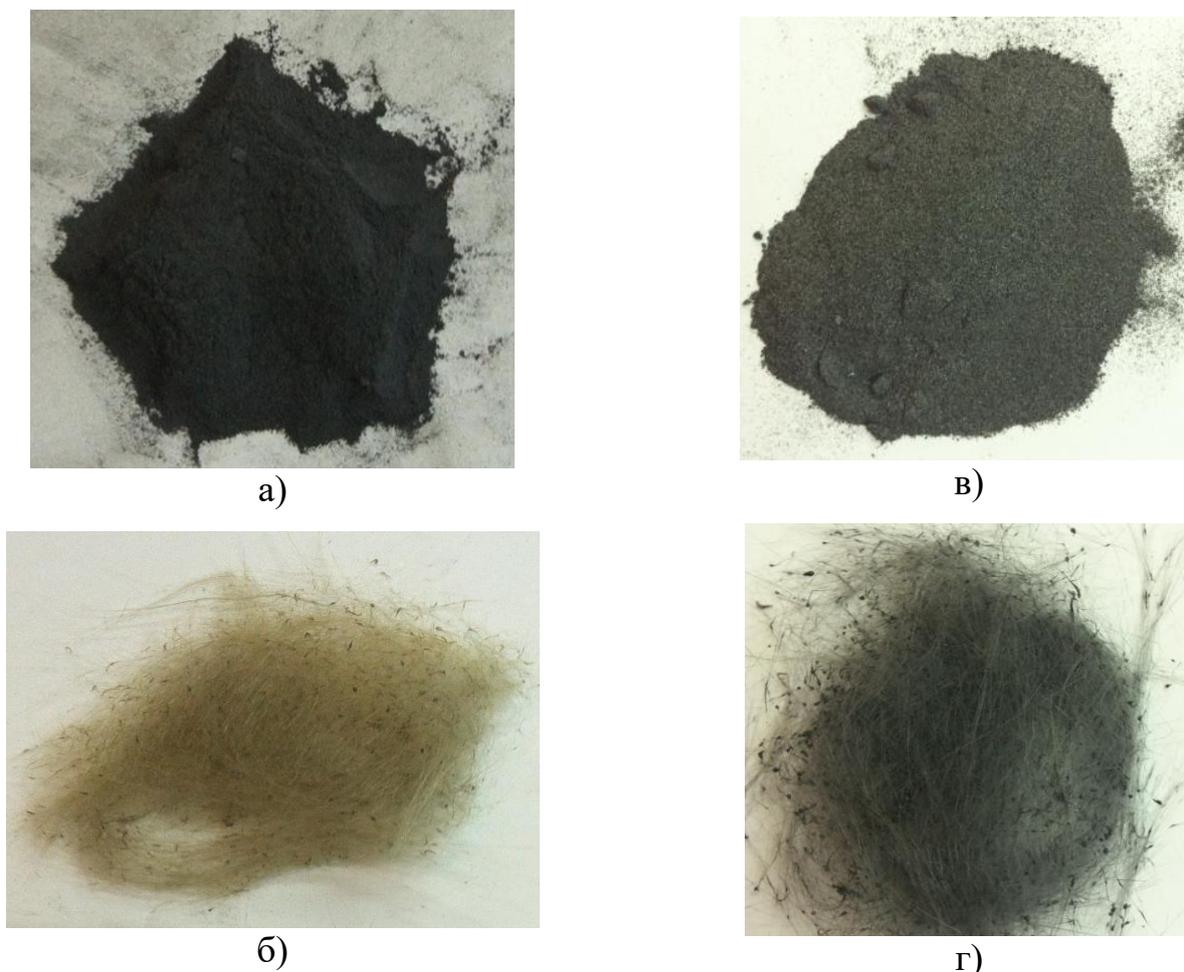


Рис. 2. Микрофотографии: а) зола Карагандинской ГРЭС-2; б) минеральное волокно на основе золы ГРЭС-2; в) зола РК г. Кокшетау; г) минеральное волокно на основе золы РК г. Кокшетау. (Кратность увеличения X 300).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований было установлено, что золы ГРЭС-2 и РК-2 республики Казахстан могут быть использованы для получения минерального волокна с использованием низкотемпературной плазмы. При этом полученное минеральное волокно характеризуется высокими эксплуатационными характеристиками, а также повышенной устойчивостью к воздействию высоких температур и может быть использовано далее как строительный материал. Предложена и апробирована конструкция плазменного реактора. Применение энергии плазмы позволяет получать расплав из отходов энергетических производств и других силикатных материалов, имеющих температуру плавления более 1600°C.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства образования и науки РФ (номер проекта 11.8207.2017/8.9), гранта Президента РФ (МД-553.2018.8) и стипендии Президента РФ (СП-313.2018.1). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 17-38-50002 мол_нр и №17-38-50017 мол_нр.

Список литературы:

1. *Шихова В.А., Яценко Е.А.* // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2013. № 4 (173). С. 63.
2. *Сультимова В.Д.* К вопросу о возможности получения минеральных волокон из золошлаковых отходов с помощью низкотемпературной плазмы // Технические науки: теоретические и прикладные аспекты: материалы международной заочной научно-практической конференции. Новосибирск: Априори, 2012. С. 79.
3. *Hofmeister A.M., Whittington A.G., Pertermann M.* // Contrib. Mineral. Petrol. 2009. V. 158. P. 381.
4. *Malashenko M.S., Maslov E.A., Borisov B.V.* Modeling of continuous melting of quartzfeldspar raw materials of subsequent flow from the plasma heating // MATEC Web of Conferences. 2015. V. 23. P. 01048.
5. *Gao Y., Qiu J., Zhou D.* // J. Amer. Ceramic Soc. 2017. V. 100(7). P. 2901.
6. Строительные материалы. Библиотека научно-технического портала «Технарь». <http://tehlib.com/stroitel-ny-e-materialy/stroitel-ny-e-materialy> (дата обращения 05.02.2018).
7. *Nell J.T., Havenga J.L., Swanepoel J., Bosman H.* // The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2010. V. 10. P. 231.
8. *Khmyrov R.S., Protasov C.E., Grigoriev S.N., Gusarov A.V.* // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2016. V. 85. P. 1461.
9. *Shigeta M., Murphy A.B.* Thermal plasmas for nanofabrication // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. P. 174025.
10. *Gomez et al.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 161 (2-3). P. 614.
11. *Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Абзаев Ю.А., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В.* // Вестник Томского гос. архитектурно-строительного университета. 2013. № 4 (41). С. 197.
12. *Maddrell E., Thornber S., Hyatt N.C.* // J. Nuclear Mater. 2015. V. 456. P. 461.
13. *Sirotyuk V.V., Pogrebinskii G.M.* // Refractories and Industrial Ceramics. 2000. V. 41(1-2). P. 24.
14. *Valinciute V., Kerzelis R., Valincius V., Valatkevicius P., Mecius V.* // Heat Transfer Research. 2008. V. 39(7). P. 609.
15. *Волокитин О.Г., Верецагин В.И., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Шеховцов В.В.* // Техника и технология силикатов. 2016. Т. 23. № 3. С. 2.
16. *Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В., Хайсундинов А.И.* // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 57. № 3-3. С. 109.
17. *Волокитин О.Г., Шеремет М.А., Шеховцов В.В., Бондарева Н.С., Кузьмин В.И.* // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23. № 5. С. 789.

UTILIZATION OF INDUSTRIAL WASTE USING THERMAL PLASMA ENERGY

O. G. Volokitin and V. V. Shekhovtsov*

Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia,
*e-mail: volokitin_oleg@mail.ru

Received February 5, 2018

Abstract – A possibility is considered for thermal plasma energy-assisted processing industrial silicate-containing waste for the purpose of its further utilization in industry, i.e. in the form of construction materials. A technology has been developed that makes it possible to obtain a mineral fiber with high performance characteristics and improved resistance to high temperatures basing the above waste. Plasma chemical reactor has been designed and validated for obtaining a melt starting from various kinds of waste produced by power generating plants as well as from other refractory nonmetallic materials having melting point values exceeding 1600°C.

Keywords: ash wastes, utilization, low-temperature plasma, silicate melt, plasma chemical reactor, mineral fibres.

УТИЛИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СЖИГАНИИ ЗАРЯДОВ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Г. Я. Павловец^{1}, С. В. Чуйко¹, В. Ю. Мелешко¹,
В. С. Кочелавская², А. А. Сизова²*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, *e-mail: g.pavlovets@yandex.ru

²Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования Военная академия Ракетных войск стратегического назначения имени Петра Великого Министерства обороны РФ, г. Балашиха, Московская обл.

Поступила в редакцию 30.03.2018 г.

В статье рассмотрены вопросы утилизации продуктов сгорания, образующихся в результате сжигания зарядов твердых ракетных топлив при реализации способа закрытого сжигания с обработкой продуктов сгорания с использованием воды и негазифицирующихся сред. Целями обработки продуктов сгорания являются: дожигание недоокисленных продуктов, охлаждение высокотемпературного гетерогенного потока и нейтрализация токсичных веществ, к числу которых относится, прежде всего, хлористый водород. Проведен сравнительный анализ двух способов обработки продуктов сгорания твердого ракетного топлива с использованием в качестве охлаждающе-нейтрализующей среды воды или твердого сыпучего теплоносителя. Показаны достоинства и недостатки каждого из способов.

Ключевые слова: утилизация, газожидкостной эжектор, псевдооживленный (кипящий) слой, продукты сгорания, сжигание, твердое ракетное топливо.

ВВЕДЕНИЕ

Заключительной стадией жизненного цикла зарядов твердых ракетных топлив (ТРТ) является их утилизация. Существующая практика утилизации зарядов ТРТ основана на способе сжигания зарядов с улавливанием и очисткой продуктов их сгорания [1-6]. Полная номенклатура продуктов сгорания ТРТ насчитывает более 200 наименований газообразных и конденсированных веществ, ионов и радикалов. К основным продуктам сгорания (ПС) обычно относят вещества, содержание которых в продуктах сгорания превышает 10^{-6} моль/кг топлива, а их общее содержание в ПС составляет более 90%. К их числу относятся хлористый водород (HCl), оксид алюминия (Al_2O_3), оксид и диоксид углерода (CO , CO_2), оксиды азота и вода.

Целью настоящей статьи является сравнительный анализ достоинств и недостатков способов обработки продуктов сгорания ТРТ с использованием в качестве охлаждающе-нейтрализующей среды воды или твердого сыпучего теплоносителя.

ОБРАБОТКА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ВОДОЙ И ВОДНЫМИ НЕЙТРАЛИЗУЮЩИМИ РАСТВОРАМИ

Практическая реализация существующих технических решений обусловлена тем, что при обязательном условии нейтрализации токсичных продуктов сгорания ТРТ они в достаточной степени отвечают комплексу современных требований к технологиям утилизации зарядов. В России технологии сжигания зарядов ТРТ в установках непрерывного действия реализованы в нескольких вариантах. Наиболее совершенной из них является технология сжигания зарядов ТРТ в корпусе с очисткой продуктов сгорания в газожидкостном эжекторе (ГЖЭ) [3, 5]. Общая схема такого процесса сжигания представлена на рис. 1. Как видно из схемы, после обработки ПС, образующихся в результате данного способа сжигания, утилизации подлежат три вида опасных продуктов: газообразные выбросы в атмосферу, промышленные стоки и твердые конденсированные отходы.

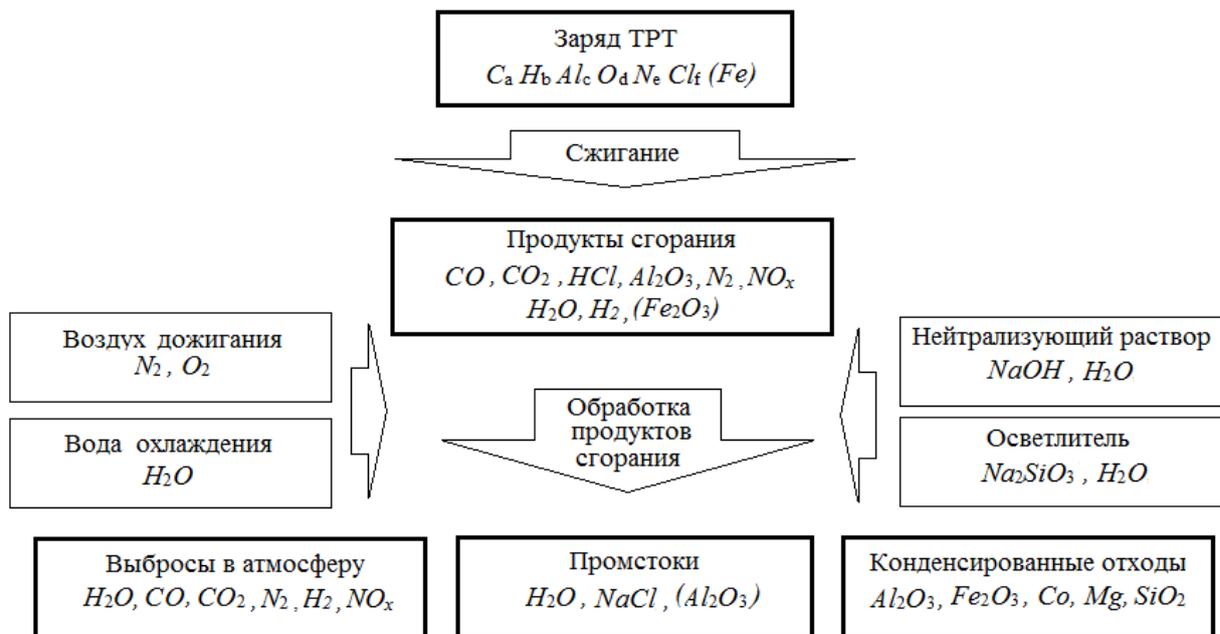


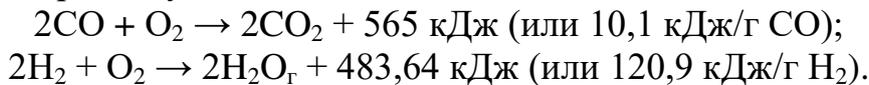
Рис. 1. Схематическое представление процесса сжигания заряда ТРТ с обработкой продуктов сгорания водой и щелочным раствором.

Система газоочистки продуктов сгорания с использованием ГЖЭ и нейтрализующих растворов обеспечивает дожигание, охлаждение газового потока и нейтрализацию продуктов сгорания содовым или щелочным раствором. Данная система обеспечивает достаточно высокую степень очистки продуктов сгорания от основного ПС - хлорида водорода - до 98,5% [5].

Необходимым этапом процесса сжигания при утилизации является дожигание продуктов сгорания ТРТ, поскольку оставшиеся в них водород и оксид углерода в смеси с воздухом являются взрывоопасными. Дожигание этой горючей газовой смеси с воздухом дает тепловой эффект порядка 6,4 МДж на 1 кг исходного твердого топлива. Воздух для дожигания берется с избытком.

Содержание горючих газов в продуктах сгорания зависит от состава твердого топлива и условий горения в камере двигателя.

Необходимое количество воздуха рассчитывают на основе реакций дожигания, которые идут с тепловыделением:



При коэффициенте избытка воздуха 1,1 для полного дожигания CO необходимо 0,57 кг O₂ на 1 кг CO или 2,86 кг воздуха, а для дожигания H₂ необходимо 8 кг O₂ на 1 кг H₂ или 40 кг воздуха.

Таким образом, за счет введения дополнительного воздуха масса горячих продуктов сгорания, поступающих в ГЖЭ, практически возрастает в несколько раз.

Для охлаждения потока продуктов сгорания и торможения потока используется техническая вода в соотношении 1 : 12, что необходимо для снижения температуры до значения, при котором может протекать реакция нейтрализации.

Соотношение количества продуктов сгорания к количеству раствора нейтрализатора составляет 1 : 3, что обеспечивает полноту нейтрализации хлористого водорода.

При этом концентрация образующегося NaCl в оборотной воде составляет около 12 г/л, что примерно в 40 раз превышает предельно допустимую концентрацию по хлоридам в воде водоемов (ПДК_в) и допустимые нормы, разрешенные для сброса промышленных сточных вод в канализационную сеть.

После нейтрализации хлористого водорода в ГЖЭ проводится отстаивание осадка Al₂O₃ с примесями в сепараторе. Исследования образовавшегося осадка, состоящего преимущественно из Al₂O₃ [7], показывают, что значительное количество частиц Al₂O₃ находится в диапазоне размеров 0,2 ÷ 1 мкм. Частицы такого малого размера осаждаются очень медленно. Это обуславливает возможность присутствия в осветленном растворе некоторого количества Al₂O₃, не успевшего выпасть в осадок и находящегося в виде взвеси.

Концентрация взвешенных веществ в воде, позволяющая с учетом степени загрязненности использовать ее для промышленных технических нужд, составляет 20-50 мг/л. Концентрация взвешенных веществ в сточных водах при этом составляет 32235 мг/л. Таким образом, степень очистки воды должна составлять не менее 99,85%.

Для ускорения осаждения применяется 1%-ный раствор силиката натрия (натрия метасиликат 9-водный, Na₂SiO₃·9H₂O). Процесс обработки основан на высаживании растворимых гидроокисей и частично растворимых карбонатов металлов с помощью 1%-го раствора силиката натрия. Норма расхода силиката натрия – 10 кг на 1 м³ воды. Эта операция делает возможным присутствие в сточной воде растворимых соединений кремния, а также производных кремния в составе осадка Al₂O₃ после операции отстаивания.

Более эффективная очистка возможна только при использовании дорогостоящего оборудования, обеспечивающего низкий объем очистки промышленных сточных вод, например, ультрацентрифуг.

Дополнительно к затратам на мероприятия охраны водных объектов при реализации данного способа нейтрализации ПС следует отнести расходы на ликвидацию твердых опасных отходов, образующихся после отделения водного раствора от твердофазных ПС.

При прохождении высокоскоростного потока продуктов сгорания по тракту ГЖЭ происходит также его взаимодействие с материалом стенки корпуса двигателя и стенки ГЖЭ. Абразивные частицы Al_2O_3 способны сдирать со стенок частицы теплозащитного покрытия (ТЗП) и окалину (преимущественно оксиды железа), которые попадают в оборотную воду, а затем в осадок Al_2O_3 . Характерный вид таких примесей, фиксируемый методом сканирующей электронной микроскопии, представлен на рис. 2. Соли и оксид железа в незначительном количестве образуются также вследствие возможного наличия в составе ТРТ катализаторов горения, например, ферроценового типа.

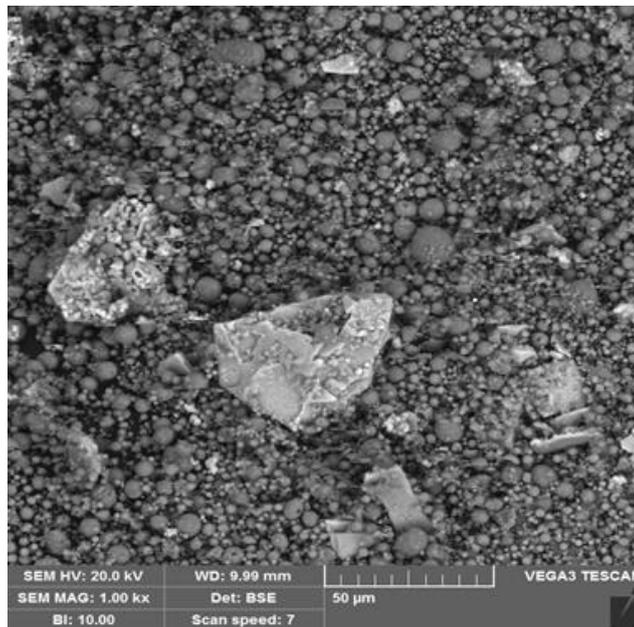


Рис. 2. Характерный вид примесей в твердофазных продуктах сгорания ТРТ по данным сканирующей электронной микроскопии.

Таким образом, химический состав стоков, образующихся при сжигании зарядов на экологически безопасном стенде, является достаточно сложным и характеризуется присутствием в них, наряду с нерастворимыми примесями (Al_2O_3 , оксиды железа, частицы ТЗП), целого ряда химических элементов и соединений, к числу которых относятся хлорид натрия, растворимые соли (преимущественно хлориды и основные соли) алюминия, кремния и железа.

Из этого следует, что сжигание зарядов ТРТ при испытаниях или утилизации оказывает значительное воздействие на окружающую среду, связанное с выбросом токсичных продуктов сгорания, а также образование сточных вод в результате процессов обезвреживания хлористого водорода в

продуктах сгорания. Созданные к настоящему времени стенды для испытаний и утилизации зарядов РДТТ предназначены в первую очередь для локализации и первичной нейтрализации продуктов сгорания и не решают полностью вопрос обеспечения экологической безопасности.

Это является следствием того, что общим недостатком всех известных направлений совершенствования технологии сжигания, от которого не удалось уйти ни одному из разработчиков, является большой объем воды, затрачиваемый в технологическом цикле сжигания (до 16 тонн воды на 1 тонну топлива) на обработку продуктов сгорания твердотопливных зарядов [3].

СУХАЯ ОБРАБОТКА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Актуальным направлением обеспечения безопасности является разработка способа обработки продуктов сгорания ТРТ на закрытом стенде с упрощенной инфраструктурой подачи окислителя дожигания, ограничением прироста объемов газов, регулированием температуры ПС и возможным съемом тепла продуктов полного сгорания для его дальнейшего полезного применения.

При этом основное внимание может быть уделено сухим способам обработки ПС, исключающим воду из технологического цикла сжигания с целью обеспечения экологической безопасности технологии сжигания с одновременным или последующим охлаждением и нейтрализацией образующихся агрессивных веществ. Анализ известных технологий сухой обработки высокотемпературных скоростных газовых потоков, содержащих конденсированную фазу, показывает, что перспективным можно считать способ сжигания с обработкой ПС в кипящем (псевдооживленном) слое (КС).

Технологии с использованием КС получили достаточно широкое распространение в теплоэнергетике, химической технологии и утилизации различных отходов [8-10] вследствие управляемого обращения с твердой фазой. Хорошее смешение твердых фаз и большая тепловая инерция твердой фазы создают почти изотермические условия; теплообмен и скорости реакций между газом и твердой фазой являются высокими вследствие больших площадей поверхности контакта газ - твердая фаза; теплопередача от газодисперсного потока к теплообменным поверхностям увеличивается за счет наличия твердой фазы; постоянное перемещение частиц и большие силы взаимодействия частиц позволяют работу вблизи температуры плавления твердой фазы.

Технологии сжигания в КС характеризуются хорошими характеристиками энергонапряженности, возможностью удаления примесей и низкой эмиссией оксидов азота вследствие низких температур горения без использования дополнительного специального оборудования для удаления, например, SO_x и NO_x .

Кипящий слой как среда с повышенной плотностью по сравнению воздухом и ПС может быть применен для экранирования и сокращения длины газовой струи при утилизации заряда ТРТ сжиганием в вариантах с соплом или без сопла. Длина неразмытого факела струи с увеличением плотности окружающей среды быстро уменьшается. Известно, что относительное

снижение осевой скорости струи (u_0) на длине от выхода $20r_0$ (r_0 – диаметр критического сечения) составляет $u_m/u_0 = 0,4$ при отношении плотностей струи и окружающей среды $\rho_0/\rho_a = 0,2$ и более $200r_0$ при $\rho_0 = \rho_a$ [11].

Особенностью состава зернистого материала для сухой обработки продуктов сгорания ТРТ является присутствие в нем реагента для поглощения HCl. Сухое удаление HCl известно в химической промышленности. Реагенты, которые пригодны для этого, включают в основном соединения кальция, например, природный известняк, карбонат кальция и доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, а также оксид кальция CaO, гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и аналогичные соединения щелочноземельных металлов (например, MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и т.п.). Продуктом реакции с HCl является CaCl_2 (или MgCl_2) [12, 13].

В качестве основы зернистого материала при реализации способа КС может быть использован обычный песок - неорганический сыпучий материал с крупностью зерен до 5 мм.

Дожигание продуктов неполного сгорания может быть осуществлено восстанавливаемыми оксидами металлов и веществами, выделяющими при нагревании кислород.

Процессы окисления газообразных горючих веществ восстанавливаемыми твердыми оксидами металлов известны [12]. Смещение обратимых реакций в сторону образования продуктов окисления обеспечивается подбором условий реакций по температуре и давлению. Термодинамическая осуществимость процессов с участием газовых фаз при нормальном давлении оценивается по знаку изменения энергии Гиббса при рабочих температурах соответствующих реакций.

Реализация такого способа обработки ПС может быть достигнута, например, вертикальным закреплением заряда задней (сопловой) частью внутрь конца смесительной камеры большого удлинения с последующим его воспламенением и подачей текучего зернистого окислительного материала в смесительную камеру во время горения ТРТ равномерно по периметру смесительной камеры в зоне расположения входа струи ПС в смесительную камеру.

Текущий зернистый окислительный материал выносится струей ПС в газовый поток в смесительной камере, происходит турбулизация и взаимодействие двух фаз в восходящем псевдооживленном потоке. Происходит смешение и нагрев зерен текучего твердого окислительного материала до рабочей температуры химических реакций с продуктами неполного сгорания.

Деактивированные зерна окислительного материала отводятся в утилизатор тепловой энергии. Текущий твердый зернистый окислительный материал многоразового действия может быть изготовлен на основе песка с добавками оксидов металлов NiO, CuO, Fe_2O_3 , Co_2O_3 или их смесей [12]. Регенерацию деактивированного текучего твердого зернистого окислительного материала многоразового действия выполняют путем контролируемого окисления воздухом при температуре до 1000°C . Принципиальная схема такой установки сжигания представлена на рис. 3.

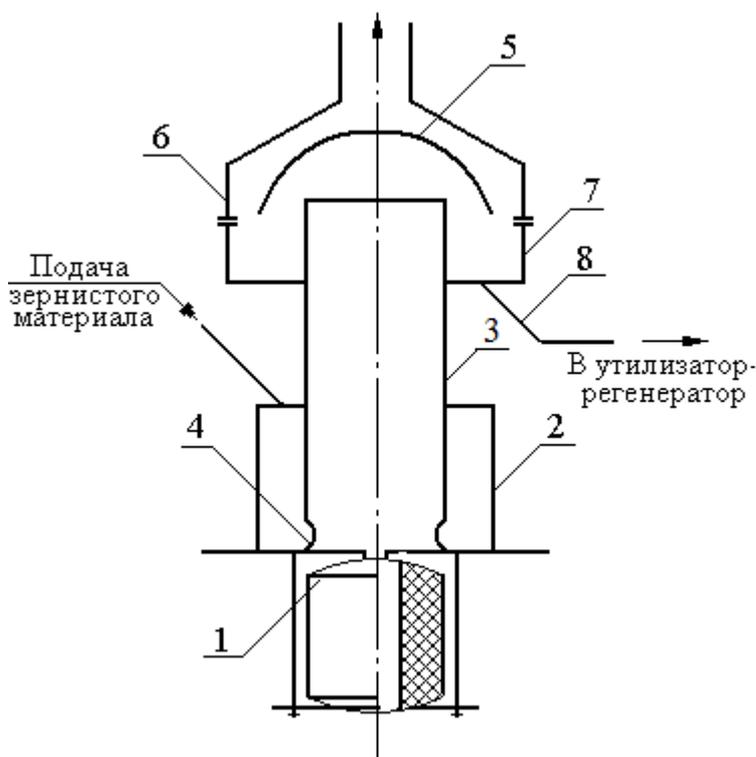


Рис. 3. Принципиальная схема установки утилизации зарядов сжиганием с использованием кипящего слоя: 1 – заряд ТРТ; 2 – коллектор питателей; 3 – смешительная камера; 4 – каналы питателей; 5 – отбойник; 6 – кожух; 7 – приемник дезактивированного материала; 8 – отводящий массопровод.

В основу механизма действия смешительной камеры положен процесс, имеющий место в реакторе с циркулирующим псевдооживленным слоем. В этих реакторах вертикально установленный газоподъемник является частью, в которой нормально протекают химические реакции. Реакторы такого типа широко используются во многих промышленных процессах, например, в процессах крекинга, сжигания и газогенерации.

Время, температура и турбулентность потока являются основными факторами обеспечения высокой полноты протекания химических реакций. Сущность работы реактора с циркулирующим псевдооживленным слоем заключается в том, что несущий газ, поступающий из сопла в его донную часть, захватывает частицы из расположенных несколько выше сопла питателей и уносит их вверх в виде газодисперсного потока с плотностью тока твердой фазы $5-100 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$. Интенсивные процессы столкновения твердых частиц с газовым потоком обеспечивают обмен энергией в стояке и подвод адекватной энергии к частицам. Высокую степень перемешивания газовой и твердой фаз в стояке реактора с циркулирующим псевдооживленным слоем обеспечивает турбулентность, которая необходима для высокой полноты превращения. Выбор геометрии стояка применительно к конкретным условиям позволяет повысить полноту прохождения химических реакций.

Текущий твердый окислительный материал обеспечивает снижение температуры струи до рабочей температуры окислительного материала, рассеивание струи по сечению камеры, снижение скорости газа и повышение

температуры текучего твердого окислительного материала до его рабочей температуры. Степень снижения температуры конечных продуктов сгорания и деактивированного текучего твердого окислительного материала на выходе из смесительной камеры определяет величину аккумулированной тепловой энергии в утилизаторе тепловой энергии. Чем выше температура газообразных продуктов сгорания, тем меньше аккумулированной тепловой энергии может быть получено для ее полезного использования в качестве вторичного ресурса. Однако снижение температуры двухфазной смеси на выходе из смесительной камеры ограничивают уровнем, обеспечивающим надежную работу теплоприемных устройств типа парогенераторов и водонагревателей. Снижение температуры достигают путем увеличения расхода текучего твердого окислительного материала при уменьшении в нем концентрации активных компонентов или использованием смеси текучего твердого окислительного материала с инертным теплостойким зернистым материалом.

Очистка сыпучего твердого теплоносителя от конденсированных продуктов сгорания – оксида алюминия, видимо, не представляет большой сложности вследствие большой разницы не только в плотности ($3,7 \text{ г/см}^3$ - оксид алюминия, $1,65 \text{ г/см}^3$ – песок), но и в размерах частиц (рис. 4) и благодаря отсутствию прочной связи между частицами песка и оксида алюминия, что подтверждается экспериментальными исследованиями.

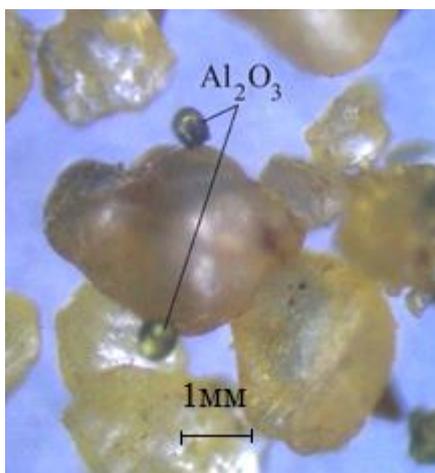


Рис. 4. Фотографии частиц песка с оксидом алюминия после сжигания ТРТ, полученные методом оптической микроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный сравнительный анализ двух способов ликвидации сжиганием отработанных зарядов ТРТ, позволяет сделать следующие выводы.

Применяемая в настоящее время технологическая схема стенда сжигания, основанная на использовании водяного охлаждения и мокрой нейтрализации в установках по ликвидации ТРТ сжиганием, не является оптимальным решением, прежде всего, из-за высоких подготовительных и заключительных расходов воды и средств нейтрализации. Обработка большого количества

образующихся при этом стоков с высоким содержанием (выше предельно допустимых концентраций) продуктов нейтрализации перед сбросом их в канализацию приводит к дополнительным затратам и значительному росту стоимости сжигания. Кроме того, водяное охлаждение и мокрая нейтрализация повышают стоимость самой установки и сложность ее эксплуатации.

Исключение воды из технологического цикла с целью обеспечения экологической безопасности технологии сжигания может быть осуществлено путем использования обработки ПС в реакторах с кипящим слоем. Применение такого способа обработки ПС при сжигании зарядов ТРТ в наибольшей степени удовлетворяет экологическим требованиям и требованиям к сохранению ресурсов. Кроме того, при таком способе минимизируется инфраструктура установок сжигания и уменьшаются их габариты, что снижает капитальные затраты на их создание и эксплуатацию. При использовании данного способа возможно создание мобильных установок с полностью экологически безопасным циклом утилизации продуктов сгорания.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 49.20. Номер темы ФАНО 0082-2018-0002. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А18-118031490034-6.

Список литературы

1. *Бурдюгов С.И., Корепанов М.А., Кузнецов Н.П. и др.* Утилизация твердотопливных ракетных двигателей (РДТТ) / Под общей редакцией Н.П. Кузнецова. Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2008.
2. Патент 2309280 РФ, 2007.
3. *Мелешко В.Ю., Краснобаев Ю.Л.* Утилизация энергонасыщенных материалов: Учебник. М.: ВА РВСН им. Петра Великого, 2015.
4. Patent 6964699 US, 2005.
5. *Забелин Л.В., Гафиятуллин Р.В., Мелешко В.Ю., Поник А.Н.* Основы промышленной технологии утилизации крупногабаритных твердотопливных зарядов. М., «Недра-Бизнесцентр», 2004.
6. Patent 6101957 US, 2000.
7. *Мелешко В.Ю., Закариев Г.З., Краснобаев Ю.А. и др.* // Сборник материалов 4 Всероссийской НТК «Фундаментальные основы баллистического проектирования – 2014». Санкт-Петербург, БГТУ: «Военмех», 2014. С. 268.
8. *Sanderson J., Wang S., Rhodes M., Lim S.* // Fluidization XII. The 12-th International Conference on Fluidization - New Horizons in Fluidization Engineering. May 13-17, 2007. Vancouver, Canada. Paper 82.
9. *Gu Y., Satoh I., Saito T., Kawagushi T.* // Journal of Thermal Science and Technology. 2007. V. 2. No. 1. P.43.
10. *Дворецкий С.И., Королев В.Н., Нагорнов С.А., Таров В.П.* Техника и технологии псевдооживления: гидродинамика и теплообмен с погруженными телами. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005.
11. *Абрамович Г.Н.* Прикладная газовая динамика. Четвертое издание. М: Наука, 1991.
12. *Мелешко В.Ю., Карелин В.А., Закариев Г.З. и др.* // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14. № 2. С. 188.

13. Закариев Г.З., Мелешко В.Ю., Карелин В.А. и др. // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14. № 1. С.12.

UTILIZATION OF COMBUSTION PRODUCTS ARISING FROM INCINERATION OF CHARGES OF SOLID ROCKET FUELS

G. Ya. Pavlovets^{1}, S. V. Chuiko¹, V. Yu. Meleshko¹, V. S. Kochelaevskaya²,
and A. A. Sizova²*

¹Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: g.pavlovets@yandex.ru

²Peter the Great Military Academy of Strategic Missile Forces, Ministry of Defence of the Russian Federation, Balashikha, Moscow region

Received March 30, 2018

Abstract – The article focuses on the issues of utilization of combustion products arising from incineration of charges of solid rocket fuel in the course of implementation of the closed combustion method using water and non-gasifying media. The goals of processing combustion products are the following: afterburning of non-oxidized products, cooling of the high-temperature heterogeneous stream and neutralization of toxic compounds, primarily, hydrogen chloride. A comparative analysis has been performed which considers two methods for processing combustion products of solid rocket fuel, i.e. applying water or solid bulk heat carrier as cooling-neutralizing medium. The advantages and limitations of both procedures are discussed.

Keywords: utilization, gas-liquid ejector, fluidized (boiling) layer, combustion products, incineration, solid rocket fuel.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД В ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Г. Е. Мерзлая, Р. А. Афанасьев*

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии имени Д.Н. Прянишникова, Москва,
*e-mail: lab.organic@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2018 г.

Представлены результаты исследований по трансформации осадков промышленно-бытовых сточных вод г. Москвы в новые экологически безопасные удобрения. Проведено сравнительное изучение эффективности длительного применения компостов, изготовленных из указанных осадков и древесных отходов, и традиционного органического удобрения – навоза в полевом опыте в период с 2000 по 2017 гг. при различных дозах. Применение компостов обеспечивало прибавки урожая многолетних трав по отношению к контролю (без удобрений), составившие в среднем за годы исследований от 13 до 60% в зависимости от дозы. Установлено, что экологически безопасная доза новых удобрений на основе осадков сточных вод под многолетние злаковые травы без риска загрязнения почвы и растительной продукции тяжелыми металлами составляет 10 т/га сухой массы.

Ключевые слова: утилизация, компосты на основе осадков промышленно-бытовых сточных вод, многолетние травы, урожайность, почва, тяжелые металлы, допустимый уровень, удобрения.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время с развитием городов и промышленности возрастают объемы сточных вод и, соответственно, их осадков. По ориентировочным расчетам, в Российской Федерации на очистных сооружениях городов и промышленных центров ежегодно образуется до 3,5 млн т сухого вещества осадков сточных вод. Известно, что из этого объема осадков на удобрения используется не более 6% в связи с наличием в них различных загрязнителей, прежде всего, тяжелых металлов. Однако существующий многолетний отечественный и зарубежный опыт свидетельствует о целесообразности применения этих муниципальных отходов в агропроизводстве для целей удобрения сельскохозяйственных культур [1-3].

В этой связи актуальны исследования по установлению экологической безопасности утилизации осадков сточных вод и продуктов на их основе в современных агротехнологиях. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований по изучению эффективного применения новых удобрений, полученных из осадков сточных вод, в сравнении с традиционным органическим удобрением - подстилочным навозом. Многолетние испытания новых удобрений - компостов на основе осадков сточных вод - проведены в лаборатории агрохимии органических удобрений

ФГБНУ ВНИИ агрохимии имени Д.Н. Прянишникова, результаты этих испытаний изложены в настоящей статье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Испытания были выполнены в полевом опыте в системе почва-растение за 18-летний период (с 2000 по 2017 гг.) Для компостирования использовали осадки сточных вод крупнейшей в Европе Курьяновской станции аэрации г. Москвы производительностью свыше 3 млн м³ сточных вод в сутки. В настоящее время на станции аэрации для стабилизации осадка используется метановое сбраживание, снижающее токсичность осадков сточных вод [4]. Применяемые в опыте компосты производились путем смешивания осадков с древесными отходами, составляющими 10% к массе смеси по сухому веществу, с последующей ферментацией в естественных условиях в течение двух летних месяцев. Приготовленные компосты вносили в почву в 2000 г. и в этом же году определяли их влияние на урожайность. В последующие 17 лет удобрения не вносили, но ежегодно определяли влияние внесенных ранее компостов (точнее их последствие) на урожайность трав.

В опытах использовали два вида компоста на основе осадков сточных вод с различным сроком хранения, из-за чего он в разной степени был загрязнен тяжелыми металлами. Химический состав исследуемых видов компоста приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав подстилочного навоза и компостов из осадков сточных вод

Показатель	Подстилочный навоз	Компост 1 из осадка сточных вод с фильтр-прессов	Компост 2 из осадка сточных вод с иловых площадок
Влажность, %	79,8	71,0	53,7
Сухое вещество, %	20,2	29,0	46,3
pH _{kcl}	7,0	7,4	7,2
Содержание в сухом веществе:			
Органическое вещество, %	70,0	52,0	48,0
Зола, %	29,8	48,0	52,0
Нобщ., %	2,7	2,0	2,1
N аммонийный, %	0,064	0,015	0,014
N нитратный, %	0,020	0,017	0,039
P ₂ O ₅ , %	2,40	5,27	5,15
K ₂ O, %	2,11	0,24	0,22
C, %	35,1	26,0	24,0
C : N	13	13	11
Cu	36	425	1452
Pb	6	50	167
Cd	2	8	42
Ni	16	104	353
Zn	160	1743	4589
As	5	11	31

Компост 1 был получен в 2000 г. из осадка, поступающего непосредственно с фильтр-прессов станции аэрации. Компост 2 был произведен из осадков, образовавшихся в период интенсивного развития промышленности, и поступил после длительного (10-летнего) размещения на иловых площадках. Следует отметить, что компост 2 был более загрязненным, о чем свидетельствуют данные таблицы 1. Контролем в опыте служил вариант без внесения удобрений. Для сравнения действия компостов с традиционным органическим удобрением были использованы варианты с подстилочным навозом крупного рогатого скота.

Органические удобрения - компосты из осадков сточных вод и подстилочный навоз - применяли в двух дозах: 10 и 35 т/га сухого вещества.

Как видно из табл. 1, оба вида компостов на основе осадков различных сроков хранения, используемые в опыте, отличались высокой удобрительной ценностью и содержали 48-52% органического вещества, 2-2,1% общего азота, 5,15-5,17% фосфора (P_2O_5), имели нейтральную реакцию среды. Однако по сравнению с навозом компосты характеризовались более низким содержанием органического вещества и важнейших элементов питания для растений - азота, калия, но значительно превосходили его по фосфору. (В то же время компост на основе осадка длительного хранения на иловых площадках (компост 2) был загрязнен цинком и кадмием, содержание которых соответственно составляло 4589 и 42 мг/кг, что на 31 и 40% превышало допустимые концентрации для осадков II группы (3500 и 30 мг/кг сухого вещества) по ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 [5]. Общее количество тяжелых металлов в компосте 2 было в два раза выше, чем в компосте из осадка с фильтр-прессов и в 10 раз выше, чем в подстилочном навозе.

Эффективность удобрений на основе осадков и навоза изучали в микрополе в опыте, который был заложен в 2000 г. на Центральной опытной станции института в Московской области (п. Барыбино) в сосудах без дна. Площадь сосуда $0,25 \text{ м}^2$ ($0,5 \times 0,5$). Повторность вариантов в опыте 3-кратная. Исследуемая культура – ежа сборная ВИК 61, высеянная под покров ячменя сорта Зазерский.

Почва дерново-подзолистая тяжелосуглинистая, в слое 0-20 см при $pH_{\text{ккл}} = 4,6$ содержала 0,8% органического углерода, 118 мг/кг подвижного фосфора (P_2O_5) по Кирсанову, 119 мг/кг калия (K_2O), 1,2 мг/кг Cd, 31 мг/кг Ni, 154 мг/кг Cr, 67 мг/кг Zn, 16 мг/кг Cu, 6 мг/кг As. Таким образом, содержание тяжелых металлов в исходной почве было на уровне ОДК или ниже [6].

Все исследования в опыте проводились общепринятыми в агрохимии методами [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований показали, что применение компостов из осадков сточных вод по сравнению с контролем без внесения удобрений повышало урожайность сена многолетних злаковых трав (рис. 1). При этом наблюдалось влияние дозы компостов: прибавки урожая трав по отношению к контролю в вариантах пониженной дозы (10 т/га сухой массы) колебались в

разные годы исследований от 13 до 25%, а при высокой дозе (35 т/га сухой массы) - от 50 до 60%. Наибольшие прибавки урожая трав достигались в вариантах с навозом, который в дозе 10 т/га в расчете на сухое вещество обеспечивал среднегодовой прирост на уровне 37%, в высокой дозе (35 т/га) - 68%. Иными словами, при возделывании многолетних трав повышенные дозы как компостов из осадков, так и традиционного навоза отличались высоким последствием. При сравнении последствия компостов выяснилось, что наиболее высокий эффект был получен от компоста из осадка, поступающего непосредственно с фильтр-прессов Курьяновской станции аэрации (компост 1) в повышенной дозе - 35 т/га сухого вещества.

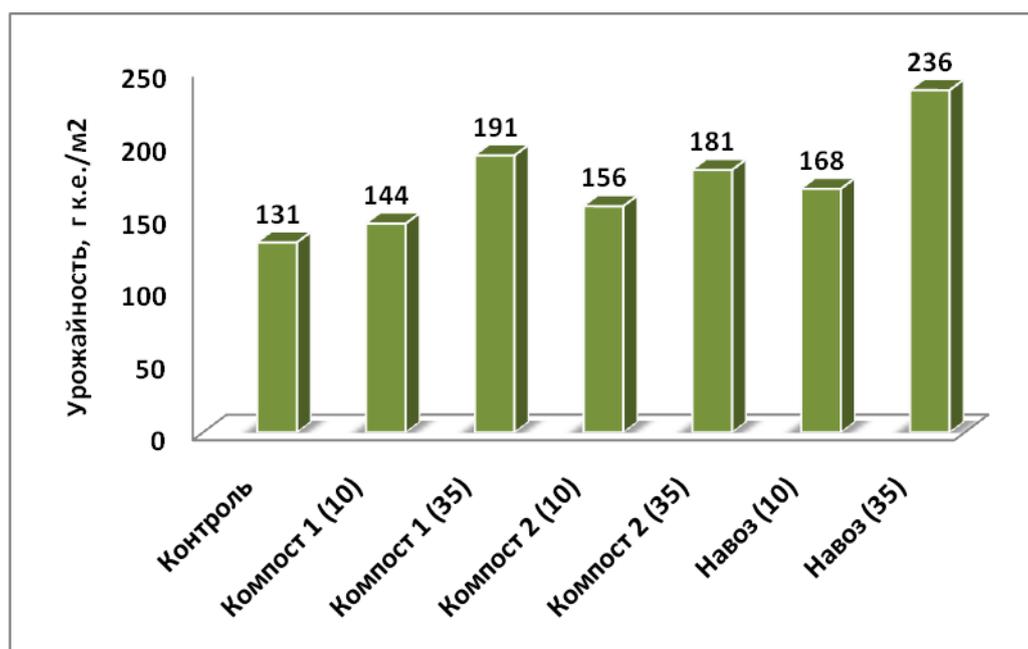


Рис. 1. Влияние внесения удобрений на урожайность многолетних трав (измерена в грамм кормовых единиц на 1 м²), в среднем за 18 лет (2000-2017 гг.). В скобках приведена доза – 10 или 35 т/га сухого вещества.

Согласно исследованиям, которые проводились в 2017 г., т.е. в последний год опыта, от последствия навоза и компостов из обоих видов осадков сточных вод по сравнению с контролем не было получено достоверного роста урожайности многолетних трав (рис. 2). В то же время была установлена тенденция к повышению урожайности многолетних трав с возрастанием дозы компоста 1 и навоза. Следует отметить аналогичную тенденцию при обобщении урожайных данных за все годы проведения опыта. При этом рост продуктивности трав с увеличением доз наблюдался при внесении всех изучаемых видов органических удобрений.

Анализ ботанического состава агроценоза показал, что сформированный в начале опыта одновидовой посев ежи сборной к окончанию эксперимента на 18-й год резко изменился и был представлен дикорастущими злаками и разнотравьем. При этом более интенсивно развивалась злаковая группа на контроле без внесения удобрений и в вариантах с компостом из осадка длительного срока хранения. Бобовые травы (клевер луговой), содержащиеся в

травостое на уровне 8-16%, лучше развивались при использовании компоста 1 из свежего осадка в вариантах обеих доз.

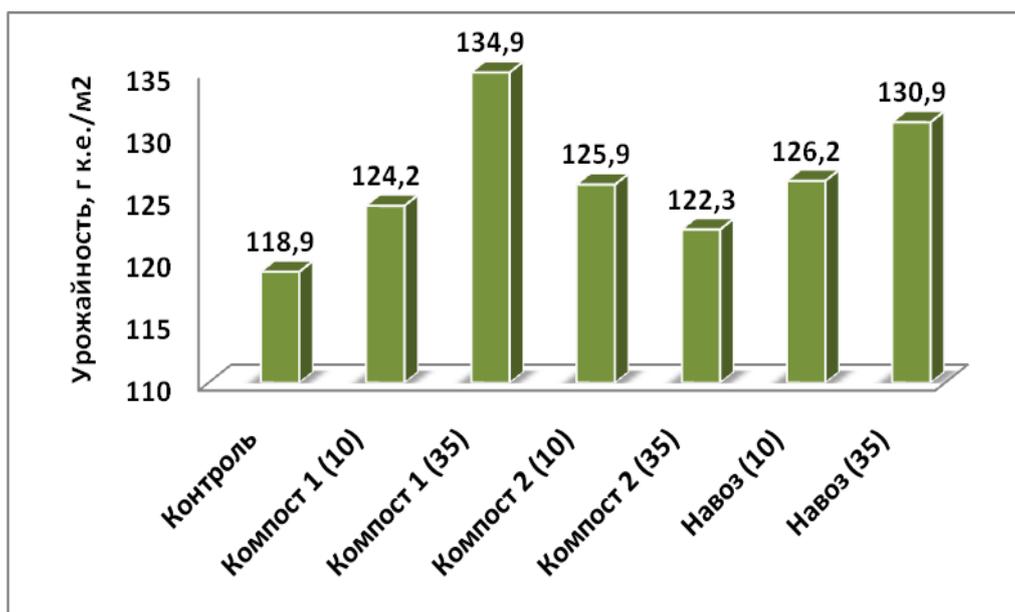


Рис. 2. Влияние удобрений на урожайность многолетних трав (измерена в грамм кормовых единиц на 1 м²) в 2017 г. В скобках приведена доза – 10 или 35 т/га сухого вещества.

Значительная доля агроценоза в вариантах удобрений (43-67%) была представлена разнотравьем. В контрольном варианте на разнотравье приходилась около половины биомассы трав (рис. 3).

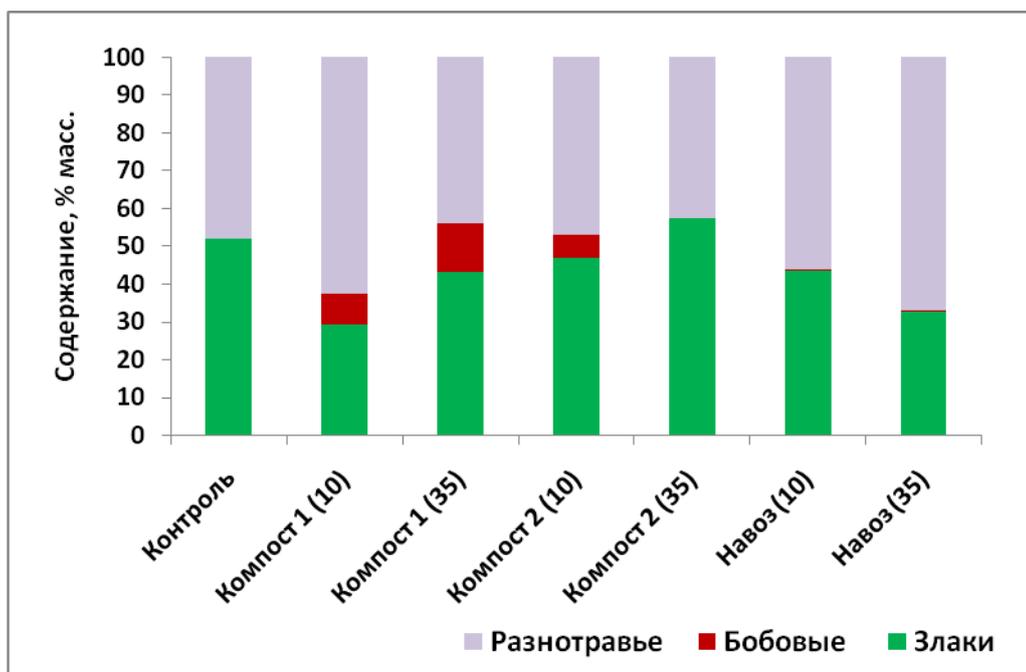


Рис. 3. Ботанический состав травостоя в зависимости от вида органических удобрений и их доз. В скобках приведена доза – 10 или 35 т/га сухого вещества.

Содержание тяжелых металлов в растениях зависело от вида удобрения, дозы его внесения, а также от величины отчуждаемой растительной массы (рис. 4-7). По данным, полученным в опыте в среднем за 2001-2008 гг., в многолетних травах с внесением компостов, как правило, повышалось содержание кадмия. Причем транслокация кадмия в травы в вариантах с компостом 1 (из осадка с фильтр-прессов) соответствовала вариантам с применением навоза. Характерно, что содержание кадмия в сухой массе трав во всех вариантах опыта было значительно ниже максимально допустимого уровня (МДУ) для кормов, равного 0,3 мг/кг [8].

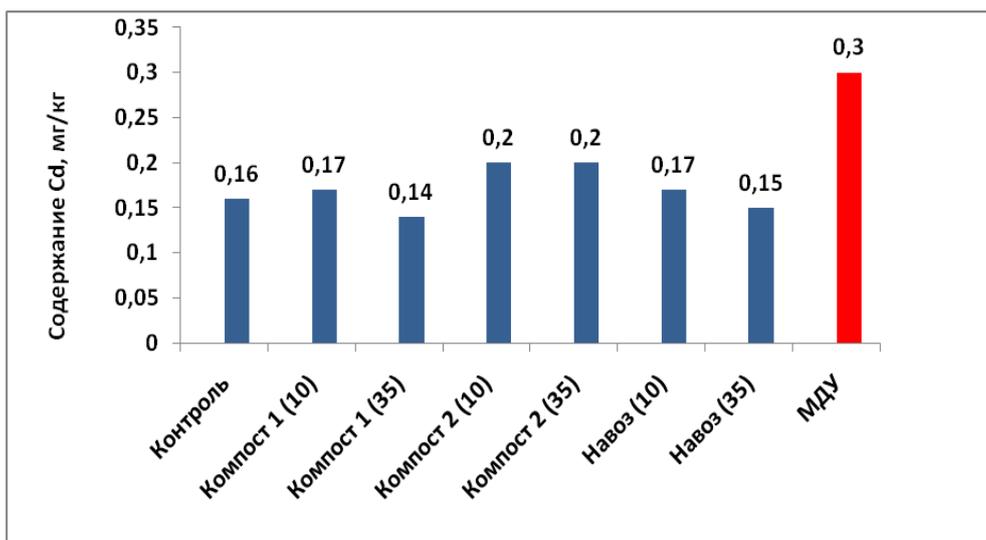


Рис. 4. Содержание кадмия в многолетних травах в зависимости от органических удобрений и их доз. В скобках приведена доза – 10 или 35 т/га сухого вещества.

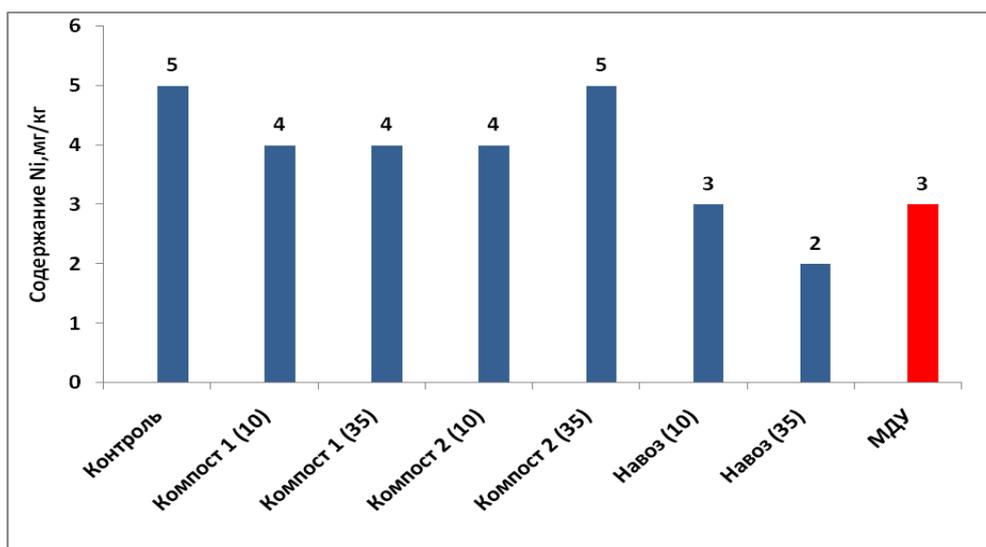


Рис. 5. Содержание никеля в многолетних травах в зависимости от органических удобрений и их доз. В скобках приведена доза – 10 или 35 т/га сухого вещества.

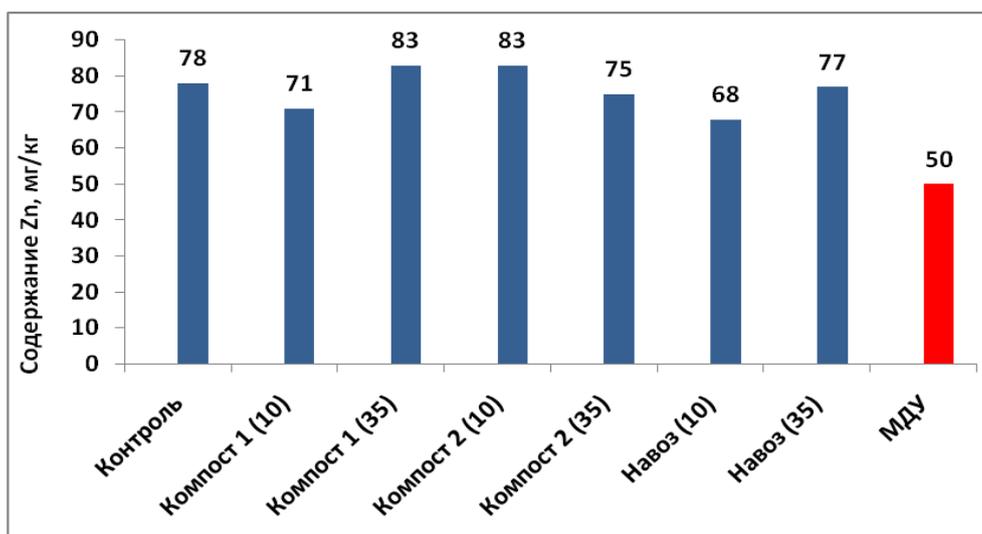


Рис. 6. Содержание цинка в многолетних травах в зависимости от органических удобрений и их доз. В скобках приведена доза – 10 или 35 т/га сухого вещества.

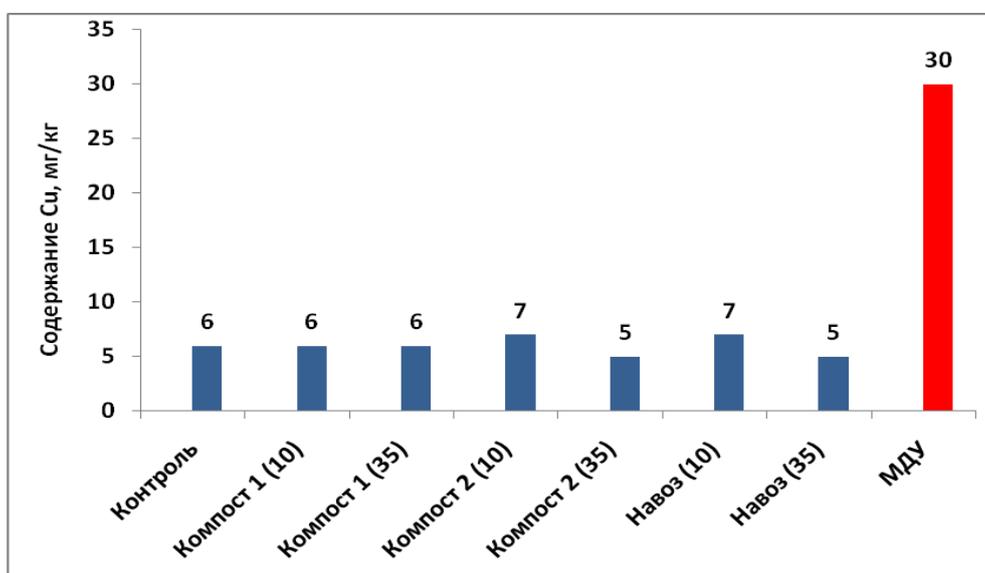


Рис. 7. Содержание меди в многолетних травах в зависимости от органических удобрений и их доз. В скобках приведена доза – 10 или 35 т/га сухого вещества.

Не отмечено существенного накопления цинка и меди в травах в вариантах органических удобрений по отношению к контролю, а содержание никеля (вариант с компостом 2) при этом было ниже или равнялось контрольному. При этом обращают на себя внимание более высокие значения Ni в растительной массе в вариантах компостов и на контроле по отношению к максимально допустимому уровню (3 мг/кг), что, очевидно, было связано со спецификой почвы опытной станции.

Превышения в содержании элемента в растениях по отношению к МДУ наблюдались и по цинку. При этом из литературных данных следует, что концентрации цинка в растениях находятся в интервале от 15 до 150 мг/кг сухого вещества [9]. Содержание меди в травах практически не зависело от применяемых в опыте органических удобрений и было в 4-6 раз ниже МДУ.

На основании изложенного можно сделать заключение, что применение удобрений в виде компостов из осадков сточных вод разных сроков хранения в последствии позволило получать травяные корма, отвечающие МДУ по содержанию тяжелых металлов. Исключение составляли никель и цинк, содержание которых в растениях было близким к контролю, что связано, очевидно, с особенностью почвы опытной станции, где проводился полевой эксперимент.

Содержание металлов в почве также изучалось в данной работе. По результатам исследований, применение компостов из осадков в начале опыта, в первый год последствия, несколько повышало содержание кадмия в почве, особенно при внесении высоких доз (от 1,5 мг/кг на контроле до 1,6-1,7 мг/кг в случае компостов), в то время как навоз оказывал противоположное влияние, т.е. снижал этот показатель. В последующие годы содержание кадмия в почве во всех вариантах удобрений находилось на уровне контроля (без удобрений). Содержание меди и цинка в почве от применения всех видов органических удобрений, включая навоз, как правило, увеличивалось, особенно при внесении компостов, причем тем интенсивнее, чем выше была доза компоста.

Важно указать, что содержание тяжелых металлов в почве во всех вариантах опыта было ниже ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) [6]. Исключение составлял только никель, превышение ОДК по которому наблюдалось в варианте высокой дозы компоста из осадка длительного срока хранения в первый и восьмой годы последствия.

Изменение показателя суммарного элементного загрязнения почвы (Z_c), рассчитанного по таким элементам, как Cd, Ni, Pb, Cu, Zn, приведено на рис. 8.

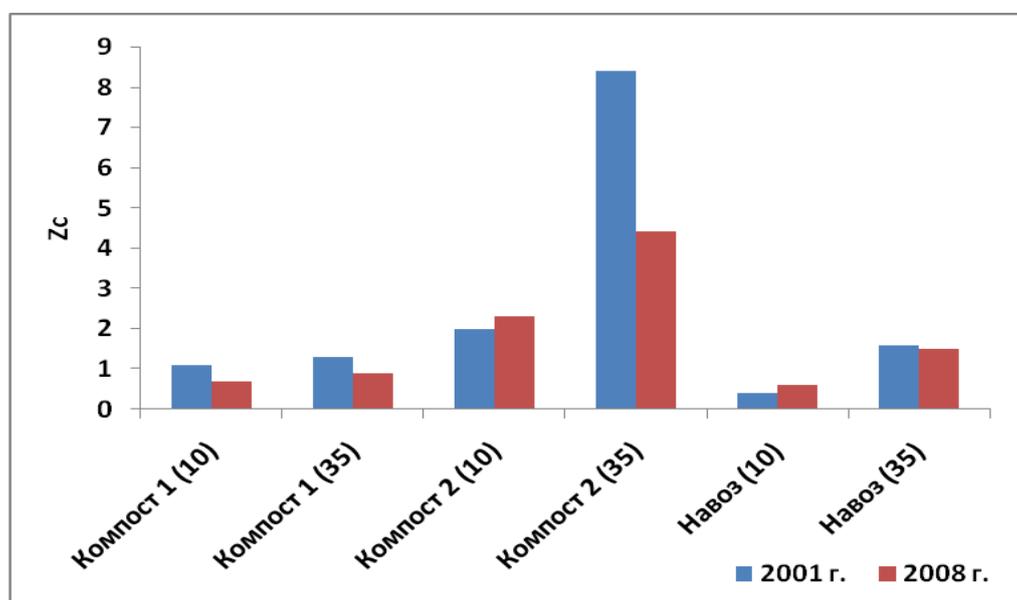


Рис. 8. Суммарное элементное загрязнение дерново-подзолистой почвы при использовании различных вариантов удобрений. В скобках приведена доза – 10 или 35 т/га сухого вещества.

Данные рис. 8 свидетельствуют о том, что почва во всех вариантах удобрений может быть отнесена к категории почв слабого загрязнения:

колебания Zс составили в 2001 г. от 0,4 до 8,4, а в 2008 г. от 0,5 до 4,4) при существующем нормативе, равном 16 [7]. Наименьшее загрязнение почвы наблюдалось при внесении навоза в дозе 10 т/га (Zс 0,4-0,6), наибольшее – в варианте компоста 2 (из осадка с иловых площадок) (Zс 4,4-8,4) (рис. 8). При внесении компостов из осадков к восьмому году их последействия показатель суммарного элементного загрязнения почвы, как правило, снижался.

Кроме того, изучали изменение содержания гумуса в почве и эмиссию диоксида углерода в зависимости от вида удобрений.

Согласно полученным данным (табл. 2), содержание органического углерода в почве по сравнению с контролем повышалось в результате внесения высоких доз всех применяемых органических удобрений в год действия и в годы последействия. На десятом году последействия удобрений по сравнению с годом их внесения во всех вариантах достигался бездефицитный баланс гумуса в почве. Эта же закономерность отмечалась и в контрольном варианте. Исключение составляли данные по содержанию гумуса в почве, полученные в конце опыта, когда варианты с высокими дозами компостов не имели преимущества перед вариантами с низкими их дозами.

Таблица 2. Влияние компостов из осадков сточных вод на динамику содержания гумуса в почве, % С

Вариант опыта (доза, т/га сухого вещества)	2000 г., действие	Год последействия		
		2005	2010	2016
Контроль	0,7	0,7	1,0	0,7
Компост 1 (10)	0,7	0,6	0,9	0,8
Компост 1 (35)	0,8	1,0	0,9	0,7
Компост 2 (10)	0,7	0,7	0,9	0,8
Компост 2 (35)	0,8	0,8	0,9	0,7
Навоз (10)	0,8	0,9	0,9	0,8
Навоз (35)	0,9	1,0	1,0	0,8

Эмиссия диоксида углерода из почвы в атмосферу, определенная в 2017 г., в период с характерной для данного года прохладной погодой в вариантах испытываемых удобрений мало отличалась от контроля (рис. 9).

Более высокие значения эмиссии диоксида углерода были отмечены при последействии компоста из осадка сточных вод с иловых площадок Курьяновской станции аэрации (компост 2) в высокой дозе - 35 т/га, а также навоза в той же дозе, что свидетельствует об отсутствии негативного воздействия высоких доз компостов на экологическое состояние дерново-подзолистой почвы.

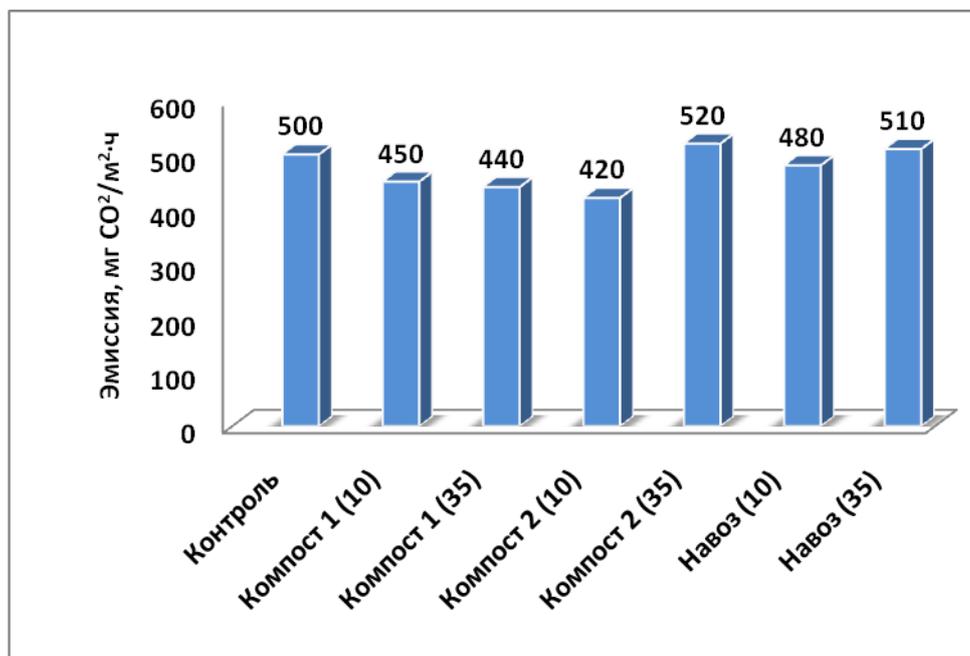


Рис. 9. Эмиссия диоксида углерода из почвы по вариантам опыта. В скобках приведена доза – 10 или 35 т/га сухого вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с целью решения проблемы утилизации муниципальных отходов проведены исследования по сравнительному изучению в полевом опыте длительного последствия компостов на основе осадков промышленно-бытовых сточных вод г. Москвы и традиционного органического удобрения – навоза. Изучено влияние этих удобрений на экологическое состояние дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы и санитарно-гигиенические показатели выращиваемых на ней многолетних трав. Результаты исследований показывают, что применение новых нетрадиционных видов органических удобрений при соблюдении мониторинга состояния почвы и растений является эффективным агроприемом, позволяющим повысить урожайность и качество многолетних трав и значительно сократить дефицит питательных веществ в земледелии. Экологически безопасная доза компостов из осадков сточных вод и древесных отходов под многолетние злаковые травы (в частности, под ежу сборную сорта ВИК 61), без риска загрязнения почвы и растительной продукции тяжелыми металлами составляет 10 т/га, что согласуется с отечественными нормативами [10].

Список литературы:

1. Стратегия использования осадков сточных вод и компостов на их основе в агрикультуре. Под ред. З.Н. Милащенко. М.: Агроконсалт, 2002.
2. Ресурсы органических удобрений в сельском хозяйстве России (информационно-аналитический справочник). Под ред. А.И. Еськова. Владимир: ВНИПТИОУ, 2006.
3. Еськов А.И., Новиков М.Н., Лукин С.М. и др. Справочная книга по производству и применению органических удобрений. Владимир: ВНИПТИОУ, 2001.
4. Храменков С.В., Загорский В.А., Данилович Д.А. // Водоснабжение и санитарная техника. 2002. Часть 1. № 12. С. 7.

5. Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. ГОСТ Р 17.4.3.07-2001.
 6. Предельно допустимые концентрации и ориентировочно допустимые концентрации химических веществ в почве. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006.
 7. Методические и организационные основы проведения агроэкологического мониторинга в интенсивном земледелии (на базе Географической сети опытов). М.: ВИУА, 1991.
 8. Временный максимально допустимый уровень (МДУ) некоторых химических элементов в кормах для сельскохозяйственных животных. Утвержден Главным управлением ветеринарии Госагропрома СССР 07.08.87 г.
 9. *Минеев В.Г.* Агрохимия и биосфера. М.: Колос, 1984.
 10. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения. Санитарные правила и нормы СанПиН 2.1.7.573-96.
-

TRANSFORMATION OF TOXIC WASTEWATER SEDIMENTS INTO ENVIRONMENTALLY FRIENDLY FERTILIZERS

G. E. Merzlaya and R. A. Afanas'ev

Federal State Budget Scientific Institution “Pryanishnikov All-Russian Scientific Research Institute of Agrochemistry”, Moscow, Russia, *e-mail: lab.organic@mail.ru

Received February 1, 2018

Abstract – The results of research on transforming Moscow city industrial-municipal wastewater sediments into novel environmentally friendly fertilizers are presented. A comparative study examining efficiency of long-term use of the composts prepared by mixing sewage sludge with wood shavings was performed in field experiment between 2000 and 2017 at two levels of doses in comparison to the results for the traditional organic fertilizer – barnyard manure. The use of composts resulted in an increase of crop yield for perennial grasses with an average increment in the range of 13 to 60% relative to blank experiment over the years of research, in dose-dependent manner. An environmentally safe dose of applying new fertilizer based on sewage sludge was found to be 10 t/ha of dry weight for perennial grasses, the dose provided avoiding risk of soil and plants' contamination with heavy metals.

Keywords: utilization, composts based on industrial-municipal wastewater sediments, perennial grasses, crop yield, soil, heavy metals, permissible level, fertilizers.

ВЛИЯНИЕ СЕЛЕКЦИИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ К БЕЛОМУ ФОСФОРУ

А. З. Миндубаев^{1*}, А. Д. Волошина¹, Н. В. Кулик¹, Ш. З. Валидов²,
К. А. Сапармырадов², С. Т. Минзанова¹, Л. Г. Миронова¹, Д. Г. Яхваров¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского Научного Центра РАН, г. Казань,
*e-mail: mindubaev@iopc.ru

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань

Поступила в редакцию 26.12.2017 г.

С целью детоксикации опасного техногенного загрязняющего вещества – белого фосфора – изучено влияние направленной селекции различных микроорганизмов (*Aspergillus niger* AM1, *Streptomyces* sp. A8, *Trichoderma asperellum* F-1087) на их устойчивость к белому фосфору в синтетических культуральных средах, содержащих Р₄ в качестве единственного источника фосфора при его концентрации до 1%. Показан рост устойчивости изученных организмов в результате направленной селекции. Наилучшую приспособляемость к белому фосфору продемонстрировал стрептомицет штамма *Streptomyces* sp. A8, для которого проведены биохимический анализ и метаболическое профилирование. Разработана методика стерилизации Р₄ ацетоном в мягких условиях. Предложены практические рекомендации по обезвреживанию почвы, загрязненной белым фосфором, на примере ее обработки порошкообразным препаратом гриба *T. asperellum* F-1087.

Ключевые слова: детоксикация, белый фосфор, культуральные среды, *Aspergillus niger* AM1, *Streptomyces* sp. A8, *Trichoderma asperellum* F-1087.

ВВЕДЕНИЕ

Экологический кризис является одной из самых серьезных проблем современности. Неудивительно, что защита окружающей среды стала злободневной проблемой [1, 2]. В немалой степени кризис обусловлен накоплением токсичных отходов, устойчивость к которым у биосферы еще не выработалась, как не выработалась способность возвращать в природный круговорот ксенобиотики – чужеродные для живых организмов химические вещества, созданные человеком в последние годы.

Большинство химических продуктов, пусть и в очень малых количествах, постоянно выделяется живыми организмами и циркулирует в биосфере [3]. Недавно стало известно, что диатомовые водоросли *Nitzschia pellucida* выделяют крайне токсичный метаболит – бромциан [4]. А в присутствии избытка йодида они синтезируют еще более токсичный лакриматор йодциан.

Методами генной инженерии получены микроорганизмы, продуцирующие дивинил (1,3-бутадиен) – крупнотоннажное сырье в производстве каучуков и вещество, не найденное в живой природе [5]. Таким образом, существуют микроорганизмы-деструкторы, которые с подобными веществами постоянно сталкиваются и способны их разлагать. В работе коллектива из Индии сообщается, что плесневый гриб *Aspergillus tubingensis* TFR-5 накапливает в межклеточном пространстве наночастицы элементарного фосфора, восстанавливая фосфат [6]. Частицы покрыты белковой оболочкой, из чего авторы делают вывод о ферментативном биосинтезе этих частиц. Их работа – первое подтверждение того, что элементарный фосфор является природным веществом биологического происхождения. Результат исследований делает еще более убедительными аргументы в пользу биodeградации: если грибы способны синтезировать фосфор, значит, они должны и потреблять его со сравнительной легкостью.

Одним из опасных техногенных загрязняющих веществ является белый фосфор – востребованный и крупнотоннажный химический продукт. По материалам обзорной статьи [7], доля России в мировом потреблении белого фосфора в 2004 году составляла 5,7% (Китая 71,1%, США 8,6%, Казахстана 8,1%, Западной Европы 5,8%, Индии 0,7%). В этой связи, опасность обращения и контакта с белым фосфором придает актуальность работам по его обезвреживанию.

Данная публикация является продолжением цикла работ нашего коллектива, направленных на биodeградацию белого фосфора с помощью микроорганизмов [8-11]. В наших исследованиях также развивается концепция включения белого фосфора в природный круговорот этого элемента. Следует особо подчеркнуть, что белый фосфор является одним из наиболее опасных химических веществ. Так, среди 56 токсикантов, перечисленных в монографии [12], значение ПДК, меньше, чем у белого фосфора, имеют только бензпирен и тетраэтилсвинец (что свидетельствует о более высокой угрозе для окружающей среды), поэтому рост микроорганизмов в таких условиях представляет собой удивительное биологическое явление. Отметим, что биodeградация тетраэтилсвинца и бензпирена уже описана [13, 14].

Целью работы стало морфологическое, биохимическое и генетическое описание штаммов, обезвреживающих белый фосфор. Для этого была проведена их селекция на рост устойчивости к данному веществу и изучен их рост в среде с двумя источниками фосфора (белый фосфор и фосфат).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуя рост микроорганизмов в средах, содержащих белый фосфор, но лишенных фосфата, мы непременно сталкивались с вопросом изменения рН данных сред в процессе развития микроорганизмов и детоксикации Р₄. Окисление белого фосфора неизбежно приводит к образованию кислот и росту кислотности, особенно заметному в отсутствие фосфатного буфера. Соли фосфорной кислоты в культуральных средах выполняют не только роль источника фосфора, но и роль буфера, гасящего колебания рН. Именно поэтому

фосфорная подкормка во все применяемые в настоящее время культуральные среды вносится в виде точно рассчитанного соотношения гидрофосфата и дигидрофосфата. Поэтому посев в среду, содержащую сразу два источника фосфора – классическая смесь гидрофосфата и дигидрофосфата, и белый фосфор, вызывает большой интерес.

Посев *A. niger* AM1, *Trichoderma asperellum* F-1087 и *Streptomyces* sp. A8 производили в среду Придхем Готлиба [8-11]. В качестве источника фосфора в среде был использован белый фосфор в концентрации 0,01 и 0,05% по массе. Через 60 дней биомассу микромицетов и актиномицетов пересевали на концентрации белого фосфора 0,05, 0,1 и 0,2%. После следующих 60 дней штаммы пересевали на более высокие концентрации P_4 0,5, и 1%.

Посев *A. niger* AM1 в четыре варианта сред был произведен аналогично вышеописанным методам [9, 10]. Однако эксперимент был усложнен по сравнению с предыдущими. Культура *A. niger* AM1 выращивалась в чашках Петри с подложкой из фильтровальной бумаги над агаризованной средой, как описано в работе [10]. При этом посев производился не в трех, а в четырех вариантах: модифицированная среда Придхем-Готлиба без источников фосфора, с фосфатом в концентрации 0,0475 М или 0,15% в пересчете на чистый фосфор, с 0,2% белого фосфора и, четвертый вариант – с 0,2% P_4 и с фосфатом (в той же концентрации, что во втором варианте). Все четыре варианта посева произведены в трех повторах.

Штамм *Streptomyces* sp. A8 выделен 10.09.2012 г. на среде Гаузе 1 с минеральным азотом из осадка сточных вод Муниципального унитарного предприятия Водоканал г. Казани после добавления в него эмульсии белого фосфора [8]. Идентификация *S. sp. A8* проведена с использованием анализа нуклеотидной последовательности гена 16S рРНК и культурально-морфологических характеристик. Определение уровня сходства с типовыми штаммами ближайших видов проводилось с использованием ресурсов и алгоритмов сайта EzBioCloud [15]. Определение культурально-морфологических характеристик штамма проведены с использованием сред Гаузе [16].

В ЗАО Евrogen (РФ, Москва) была определена нуклеотидная последовательность гена 16S рРНК исследуемого стрептомицета, позволяющая определить его уникальность и степень родства с другими известными штаммами.

Проведен биохимический анализ штамма *Streptomyces* sp. A8 с помощью системы Biolog, позволяющей на основе скрининг-теста получать метаболический профиль по 94 пищевым субстратам. Метаболическое профилирование *S. sp. A8* проводили с помощью системы GEN III OmniLog® II Combo Plus (Biolog, Inc., Хейворд, США) в микропланшетах GEN III. Планшеты были инокулированы штаммами *S. sp. A8* в двух повторах согласно протоколу производителя и инкубировались при 28°C [17]. Определяли оптическую плотность при 590 нм по снижению содержания тетразолия фиолетового, который реагирует на окисление субстратов, через каждые 24 часа.

Для определения эффективности стерилизации белого фосфора ацетоном *A. niger* AM1 посеяли в модифицированную среду Придхем-Готлиба, состав которой представлен в статье [9]. Среда была приготовлена в двух вариантах, различающихся источником фосфора. Опытный вариант содержал белый фосфор в концентрации 0,2%, контрольный – смесь гидрофосфата и дигидрофосфата калия в концентрации, указанной в [9]. Культура *A. niger* AM1, взятая для посева, до него росла в среде идентичного состава, с 0,2% P₄. Посев проводился в трех идентичных повторах с целью подтверждения статистической достоверности результата. В данном посеве мы впервые применили стерилизацию ацетоном. В колбу Шленка с навеской белого фосфора (0,95 г) влили 20 мл ацетона и выдержали 15 мин при перемешивании (ручное взбалтывание) без нагрева. Слив ацетон и не дожидаясь его испарения, влили в колбу Шленка 50 мл дистиллированной воды, стерилизованной автоклавированием. Затем приготовили 2% эмульсию белого фосфора в этой воде (ультразвуковая ванна Сапфир (Россия), 30 мин, 50°C, аргон). Эмульсию смешивали со средой без источников фосфора в соотношении 2:18 мл, в результате получалось по 20 мл среды с содержанием P₄ 0,2%. Посев произвели на следующий день. Приблизительно через 12 суток культура *A. niger* AM1 достигла стадии зрелости, когда уже стало возможным исследование экспрессии генов. Культура хранилась в замороженном виде.

Генетический анализ проводился следующим образом. Образцы ДНК из культуры гриба *A. niger* AM1 выделялись методом, описанным в [18]. Далее проводилась полимеразная цепная реакция (ПЦР) полученных фрагментов ДНК. Фрагмент ITS1 и ITS2 амплифицировали с помощью праймеров LR1 5'-GGTTGGTTTCTTTTCCT-3' и ITS1 5'-TCCGTAGGTGAACCTGCGG-3'. Нуклеотидную последовательность полученного фрагмента определяли по методу Сэнгера [19]. Полученную последовательность сравнивали с аналогичными последовательностями в базе данных GenBank [20] с помощью программы BLAST [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущих исследованиях мы наблюдали адаптацию микроорганизмов к возрастающим концентрациям белого фосфора в различных средах, вплоть до его содержания 1% по массе (что соответствует превышению ПДК в сточных водах в 5000 раз [8, 9]). Это открывает перспективы для практического применения метода биодеградациии для ликвидации загрязнений белым фосфором.

Сравнение адаптации и устойчивости различных организмов к P₄

Были продолжены исследования по выращиванию микроорганизмов в средах с белым фосфором в качестве единственного источника фосфора с целью выяснения изменения устойчивости микроорганизмов в результате направленной селекции - последовательного ряда пересевов микроорганизмов в культуральную среду, содержащую возрастающие концентрации белого фосфора в качестве единственного источника биогенного элемента фосфора.

Направленную селекцию вели в средах, содержащих от 0,2 до 1% Р₄, для трех типов микроорганизмов: стрептомицета *Streptomyces* sp. А8, плесневого гриба *A. niger* и гриба, задепонированного во Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов (ВКПМ) как штамм *T. asperellum* F-1087 (в коллекции Венского технического университета он значится как *Trichoderma harzianum* 2243). Результаты экспериментов подробно описаны в наших предыдущих работах [22, 23].

Обобщение полученных результатов представлено на рис. 1. Из рисунка видно, что наилучшую приспособляемость к белому фосфору проявили стрептомицеты. Через пять последовательных посевов их устойчивость возросла пятикратно. Грибы росли и адаптировались медленнее (у плесневого гриба после восьми посевов устойчивость выросла вдвое), однако их изначальная устойчивость была выше, чем у актиномицетов, особенно у триходермы.

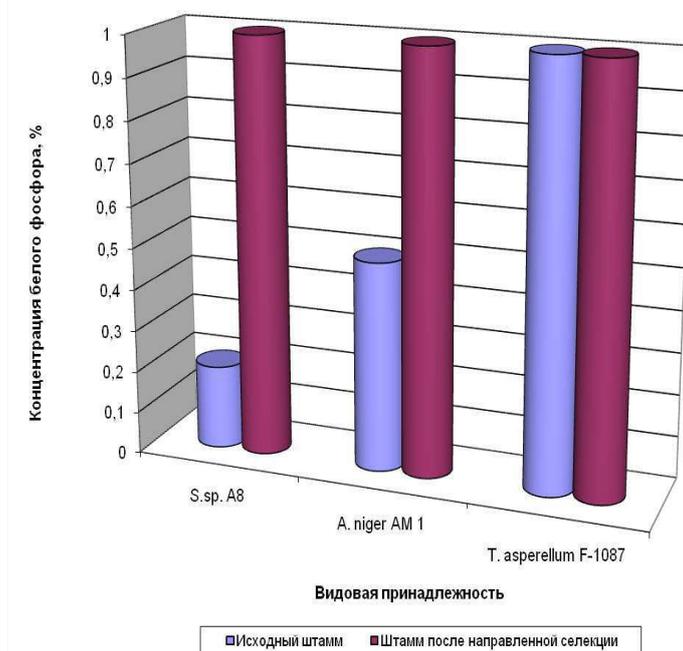


Рис. 1. Адаптация и рост устойчивости микроорганизмов к белому фосфору до и после направленной селекции.

Изучение морфологии и метаболического профилирования стрептомицета

Для штамма *S.sp. A8* (рис. 2) характерны следующие признаки: Цепочки спор прямые, споры с гладкой поверхностью. На минеральном агаре (Гаузе 1) воздушный мицелий (ВМ) светло-серого цвета, субстратный мицелий (СМ) буроватый, серовато-коричневый, не содержит растворимый пигмент (РП). На овсяном агаре ВМ имеет серый цвет, СМ – бесцветный, РП отсутствует. На глицерин-нитратном агаре ВМ - светло-серый, СМ – желто-серый, РП – отсутствует. На органическом агаре ВМ- белый или светло-серый, СМ – желтоватый до буроватого, РП – нет. Меланоидные пигменты не образует. Физиолого-биохимические признаки следующие. Штамм *Streptomyces* sp. А.8 утилизирует глюкозу, также обладает гидролитической активностью в отношении крахмала. Восстанавливает нитраты до нитритов.



Рис. 2. Внешний вид колоний актиномицета *Streptomyces* sp. A8.

Культивировать следует в течение 3-4х дней при температуре 28°C. Рекомендуемые метод/условия сохранения: Для длительного хранения культуру замораживают (-80°C) в 30% глицерине, а также хранят в ампулах в лиофилизированном состоянии (защитная среда – обезжиренное молоко).

При секвенировании амплифицированного фрагмента гена 16S рРНК получена нуклеотидная последовательность размером 1209 нуклеотидов [9]. Результаты анализа фрагмента гена 16S рРНК показали, что штамм A8 относится к роду *Streptomyces*, поскольку процент сходства с типовыми штаммами ближайших видов *Streptomyces* составляет, согласно данным с сайта EzBioCloud [15], от 98,4 до 99,67%, при этом он наиболее близок (99,67%) к типовому штамму *Streptomyces albidoflavus* DSM 40455T.

Метаболическое профилирование *Streptomyces* sp. A8 продемонстрировало пищевые предпочтения стрептомицета. Например, на метилглюкозиде культура растет отлично, а при росте на слизевой (галактаровой) кислоте к концу недели ее плотность остается прежней (табл. 1).

Таблица 1. Сравнение роста *Streptomyces* sp. A8 на 94 пищевых субстратах, на планшете GEN III MicroPlate™ (Рост оценивается по изменению оптической плотности при $\lambda = 590$ нм, прямо пропорциональной плотности культуры)

Субстраты/Сутки	1	2	3	4	6	7
Отрицательный контроль	0,171	0,16	0,182	0,186	0,204	0,184
Декстрин	0,452	1,034	1,107	1,057	1,049	1,049
D-Мальтоза	0,173	0,227	0,29	0,344	0,529	0,594
D-Трегалоза	0,193	0,369	0,607	0,833	1,333	1,406
D-Целлобиоза	0,397	1,13	1,266	1,324	1,344	1,246
Генциобиоза	0,22	0,485	0,779	1,013	1,183	1,27
Сахароза	0,166	0,145	0,154	0,157	0,17	0,179
D-Тураноза	0,212	0,195	0,211	0,218	0,265	0,318
Стахиоза	0,168	0,156	0,166	0,168	0,176	0,173
Положительный контроль	1,009	1,615	1,562	1,467	1,616	1,758
pH 6	0,934	1,745	1,633	1,606	1,619	1,682
pH 5	0,441	1,314	1,544	1,446	1,542	1,535
D-Рафиноза	0,181	0,16	0,166	0,171	0,211	0,18
α -D-Лактоза	0,173	0,162	0,174	0,179	0,189	0,194
D-Мелибиоза	0,161	0,148	0,158	0,161	0,171	0,174

ВЛИЯНИЕ СЕЛЕКЦИИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ

β-Метил-D-глюкозид	0,197	0,291	0,454	0,6	0,86	0,933
D-Салицин	0,197	0,266	0,373	0,459	0,667	0,748
N-Ацетил-D-глюкозамин	0,196	0,279	0,381	0,442	0,578	0,622
N-Ацетил-β-D-маннозамин	0,18	0,18	0,194	0,203	0,243	0,237
N-Ацетил-D-галактозамин	0,185	0,179	0,188	0,196	0,217	0,226
N-Ацетилнейраминавая кислота	0,348	0,819	1,122	1,14	1,062	1,021
1% NaCl	1,456	1,832	1,819	1,488	1,386	1,551
4% NaCl	0,947	1,771	1,679	1,597	1,5	1,452
8% NaCl	1,526	2,044	1,793	1,719	1,792	1,893
α-D-Глюкоза	0,252	0,515	0,839	1,097	1,12	1,129
D-Манноза	0,238	0,424	0,644	0,873	1,234	1,268
D-Фруктоза	0,318	0,724	1,074	1,162	1,211	1,238
D-Галактоза	0,302	0,581	0,923	1,142	1,299	1,375
3-Метилглюкоза	0,171	0,159	0,166	0,17	0,181	0,182
D-Фукоза	0,188	0,174	0,18	0,185	0,198	0,202
L-Фукоза	0,224	0,211	0,222	0,229	0,247	0,25
L-Рамноза	0,176	0,162	0,174	0,179	0,193	0,198
Инозин	0,295	0,474	0,649	0,774	0,988	1,059
1% Лактат натрия	0,89	1,695	1,732	1,565	1,48	1,486
Фузидовая кислота	0,161	0,167	0,19	0,2	0,254	0,26
D-Серин	0,124	0,14	0,168	0,23	0,395	0,458
D-Сорбит	0,206	0,188	0,192	0,195	0,199	0,203
D-Маннит	0,288	0,652	0,962	1,108	1,218	1,159
D-Арабит	0,332	0,621	1,006	1,219	1,257	1,298
Мио-инозит	0,179	0,164	0,17	0,175	0,188	0,192
Глицерин	0,256	0,444	0,618	0,809	1,239	1,315
D-Глюкозо-6-фосфат	0,209	0,234	0,299	0,361	0,508	0,517
D-Фруктозо-6-фосфат	0,307	0,333	0,376	0,412	0,523	0,552
D-Аспарагиновая кислота	0,137	0,143	0,149	0,147	0,155	0,156
D-Серин	0,101	0,132	0,148	0,16	0,183	0,169
Тролеандомицин	0,139	0,159	0,178	0,19	0,214	0,225
Рифамицин SV	0,15	1,286	1,652	1,646	1,722	1,699
Миноциклин	0,167	0,177	0,196	0,216	0,244	0,253
Желатин	0,506	0,638	0,723	0,776	0,84	0,829
Глицил-L-пролин	0,426	0,637	0,836	0,983	1,144	1,198
L-Аланин	0,246	0,342	0,447	0,539	0,727	0,807
L-Аргинин	0,186	0,178	0,191	0,202	0,222	0,225
L-Аспарагиновая кислота	0,271	0,464	0,761	0,81	0,796	0,801
L-Глутаминовая кислота	0,313	0,537	0,779	0,94	0,997	0,986
L-Гистидин	0,27	0,407	0,517	0,586	0,722	0,8
L-Пироглутаминовая кислота	0,196	0,181	0,193	0,194	0,202	0,21
L-Серин	0,215	0,288	0,369	0,438	0,636	0,688
Линкомицин	0,163	0,219	0,391	0,665	0,961	1,156
Гуанидина гидрохлорид	0,708	1,069	1,2	1,377	1,44	1,427
Ниапруф 4	0,15	0,169	0,17	0,179	0,187	0,193
Пектин	0,243	0,242	0,255	0,262	0,268	0,277

D-Галактуроновая кислота	0,226	0,212	0,221	0,228	0,236	0,242
L- Лактон галактуроновой кислоты	0,175	0,155	0,156	0,158	0,16	0,161
D-Глюконовая кислота	0,403	0,921	1,177	1,23	1,066	1,073
D-Глюкуроновая кислота	0,206	0,203	0,214	0,228	0,236	0,247
Глюкуроновая кислота	0,257	0,271	0,31	0,333	0,373	0,386
Слизевая кислота	0,199	0,177	0,18	0,184	0,199	0,2
Хинная кислота	0,165	0,156	0,167	0,169	0,185	0,187
D-Глюкоаровая кислота	0,184	0,167	0,18	0,183	0,202	0,201
Ванкомицин	0,146	0,162	0,181	0,196	0,227	0,245
Тетразолий фиолетовый	0,39	0,42	0,405	0,392	0,471	0,425
Тетразолий синий	0,298	0,324	0,33	0,336	0,283	0,265
П-Гидроксифенилуксусная кислота	0,184	0,154	0,154	0,156	0,161	0,162
Метилпируват	0,352	0,608	0,624	0,61	0,619	0,622
Метил-D-лактат	0,211	0,194	0,199	0,207	0,219	0,221
L-Молочная кислота	0,342	1,062	1,165	1,211	1,188	1,128
Лимонная кислота	0,241	0,532	0,88	0,976	0,999	0,997
α -Кетоглутаровая кислота	0,2	0,218	0,245	0,251	0,271	0,28
D-Яблочная кислота	0,24	0,255	0,281	0,285	0,304	0,306
L-Яблочная кислота	0,498	1,025	1,024	0,967	0,977	0,972
Бромантарная кислота	0,433	0,436	0,497	0,515	0,564	0,55
Налидиксовая кислота	0,975	1,712	1,66	1,534	1,52	1,591
Хлорид лития	0,927	1,798	2,087	2,118	1,918	1,792
Теллурид калия	0,172	0,188	0,219	0,241	0,267	0,266
Твин 40	0,395	0,566	0,617	0,643	0,69	0,694
γ -Аминомасляная кислота	0,25	0,266	0,297	0,314	0,328	0,334
α -Гидроксимасляная кислота	0,347	0,919	1,141	1,213	1,35	1,399
β -Гидрокси-D,L-масляная кислота	0,263	0,41	0,511	0,592	0,684	0,713
α -Кетомасляная кислота	0,396	0,627	0,791	0,936	1,143	1,216
Ацетоуксусная кислота	0,27	0,265	0,277	0,282	0,289	0,292
Пропионовая кислота	0,29	0,442	0,474	0,523	0,631	0,703
Уксусная кислота	0,25	0,432	0,657	0,835	1,099	1,078
Муравьиная кислота	0,209	0,222	0,245	0,264	0,306	0,335
Азтреонам	0,865	1,12	1,107	1,141	1,501	1,558
Бутират натрия	0,74	1,608	1,705	1,496	1,397	1,397
Бромат натрия	1,142	1,874	1,721	1,564	1,326	1,309

Примечание: таблица взята из работы [22] и дополнена цветными обозначениями. Цвета ячеек таблицы коррелируют с величиной значений – чем больше величина, тем ближе к зеленой полосе спектра.

Изучение селекции и генетическая идентификация *A. niger*

Результаты, наблюдаемые на 12 сутки после посева *A. niger* AM1 в четыре различных варианта среды, показаны на рис. 3 [23]. В средах без источников фосфора рост практически не наблюдался (одна-две крошечные колонии без спороношения на чашку) (рис. 3, вариант 1). В средах с фосфатом гриб хорошо рос и образовывал споры, однако культура была не чистая. В ней, помимо

ВЛИЯНИЕ СЕЛЕКЦИИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ

черных колоний *A. niger*, присутствовали колонии других микроорганизмов кремового и зеленого цветов (вариант 2). В средах с 0,2% белого фосфора колонии гриба имели бледно-серый цвет (пониженная фертильность) (вариант 3). Интересный результат показал четвертый вариант посева – с белым фосфором и фосфатом (вариант 4). Колонии росли очень хорошо, и были более развитые, чем в среде с фосфатом, причем в двух случаях из трех выросла чистая культура (в одном появилась кремовая колония неизвестного вида). По-видимому, медленный рост гриба в среде с белым фосфором можно объяснить не токсичностью последнего для данного штамма, а исключительно его труднодоступностью как источника фосфора. Возможно, играют роль и буферные свойства фосфата. Соли фосфорной кислоты в культуральных средах выполняют не только роль источника фосфора, но и роль буфера, гасящего колебания pH. Водные растворы дигидрофосфатов имеют кислую реакцию ($pK_{a1} = 2,1$), гидрофосфатов – близкую к нейтральной ($pK_{a2} = 7,2$), незамещенных фосфатов – сильнощелочную ($pK_{a3} = 12,7$) [24]. Именно поэтому фосфорная подкормка во все применяемые в настоящее время культуральные среды вносится в виде точно рассчитанного соотношения гидрофосфата и дигидрофосфата.

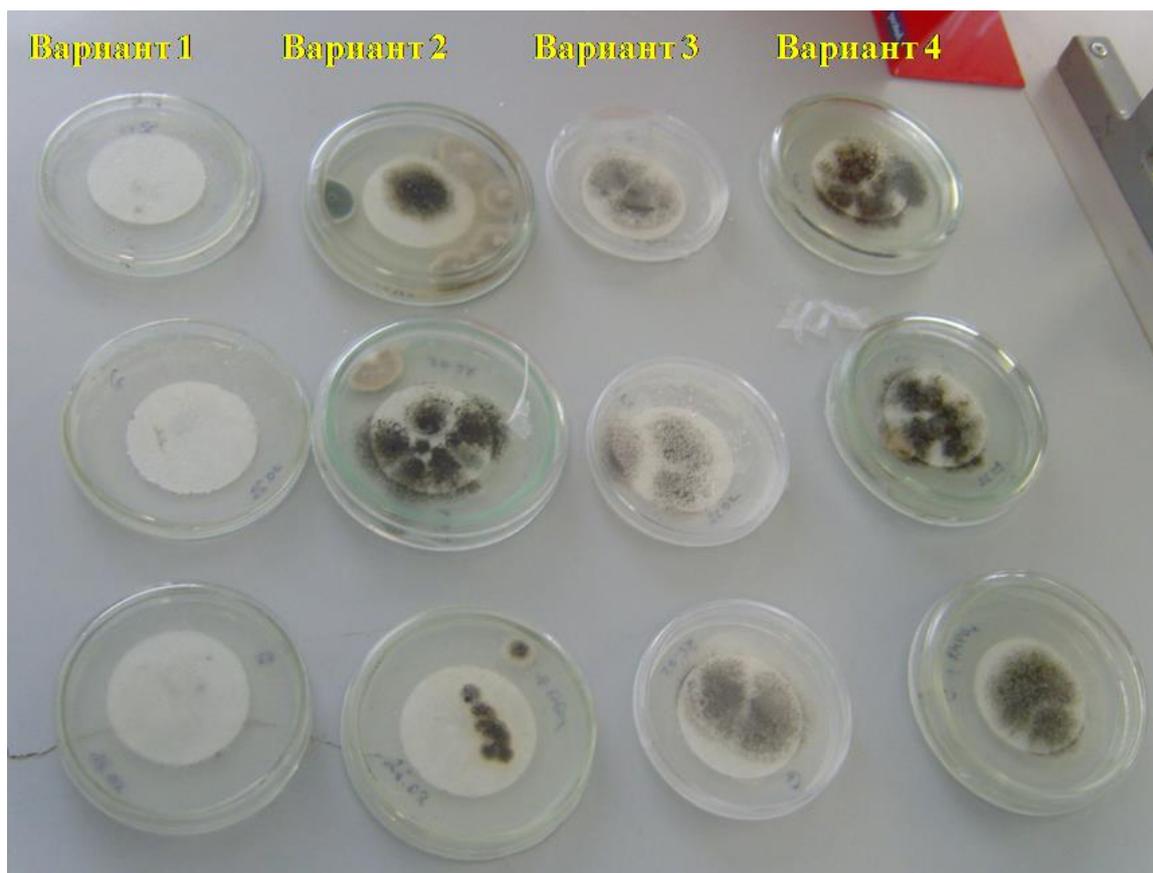


Рис. 3. Результаты первого пересева колоний *A. niger* AM1, устойчивых к белому фосфору, в четыре варианта среды. Варианты: 1 – среда без источников фосфора; 2 – с фосфатом; 3 – с белым фосфором (0,2%); 4 – с 0,2% P_4 и фосфатом. Пояснения в тексте. Снимок сделан через 11 суток после посева.

Полученные данные свидетельствуют, что P_4 нетоксичен для данного гриба. А конкуренция с другими видами сильнее тормозит рост (как видно на рис. 3), чем присутствие белого фосфора. Следует отметить, что на 14 сутки после посева стал наблюдаться рост *A. niger* и в среде без источников фосфора, за счет очень незначительного количества фосфата, присутствовавшего в фильтровальной бумаге и агаре.

Для дальнейшей, более углубленной работы с выделенным устойчивым к белому фосфору штаммом гриба, была выполнена его идентификация с привлечением методов генетического анализа. в международной базе нуклеотидных последовательностей GenBank [20]. Для генетической идентификации гриба, устойчиво метаболизирующего белый фосфор и по морфологическим признакам отнесенного к виду *A. niger*, была определена нуклеотидная последовательность его регионов ITS1 и ITS2 (Internal Transcribed Spacer), между 18S и 25S рибосомальными генами, включающий 5.8S ген): транскрибируемые спейсеры между генами 18S – 5,8S, и 5,8S – 28S генами рРНК, соответственно. Сравнение полученной последовательности с последовательностями базы данных GenBank с помощью системы BLAST [21, 22], выявила 99% гомологию с ITS1 и ITS2 регионами описанных штаммов *Aspergillus niger* NJA-1(Асс. KJ365316.1) и KAML02 (KC119204.1), что позволяет идентифицировать данный микроорганизм, как новый штамм *Aspergillus niger*. Штамму был присвоен номер *A. niger* AM1. Нуклеотидная последовательность штамма опубликована в базе данных GenBank, где ей присвоен номер KT805426 [25].

Разработка методики стерилизации белого фосфора

Одной из серьезнейших проблем, с которой мы до сих пор сталкивались, производя посевы микроорганизмов в среды с белым фосфором, было отсутствие эффективного метода стерилизации. Как выяснилось [3, 10], даже такой токсичный и агрессивный реактив, как белый фосфор, содержит жизнеспособные споры микроорганизмов (в первую очередь, плесневых грибов), подавляющих рост и вытесняющих высеянные культуры, т.е. его стерилизация необходима.

Стерилизация автоклавированием при 120°C белого фосфора и содержащих его сред слишком опасна по причине агрессивности данного вещества. Стерилизация ультрафиолетом не годится из-за превращения белого фосфора в красный фосфор под действием высокоэнергетических квантов света. Мы предположили, что для стерилизации P_4 в мягких условиях, без применения высоких температур, можно применять органические растворители. Белый фосфор растворим в ряде органических растворителей (этанол, ацетон, хлороформ и др.). С другой стороны, известно, что ацетон является бактерицидным средством и может быть использован для дезинфекции [26]. Поэтому для разработки методики стерилизации P_4 нами был выбран ацетон, учитывая также сравнительно низкую растворимость в нем белого фосфора: при 25°C в литре ацетона растворяется всего 1,4 г P_4 [27], тогда как в 1 литре значительно менее полярного хлороформа при той же

ВЛИЯНИЕ СЕЛЕКЦИИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ

температуре растворяется 25 г данного вещества [28]. К тому же, ацетон не нужно смешивать с водой до нужной концентрации, как этанол. Встряхивая навеску белого фосфора в ацетоне при комнатной температуре, визуально мы не наблюдали ее растворения (подробное описание методики дано в экспериментальной части). Поскольку в низких концентрациях ацетон легко усваивается микроорганизмами в качестве источника углерода [29], переходя далее к процедуре эмульгирования белого фосфора ультразвуком, мы не стремились удалять остатки ацетона из колбы Шленка с навеской (рис. 4).



Рис. 4. Две колбы слева - посев *A. niger* AM1, две колбы справа – контрольная среда с белым фосфором, без посева. Свидетельство эффективности стерилизации белого фосфора ацетоном – в контрольных колбах отсутствует рост микрофлоры. Снимок сделан через 39 суток после пересева культуры.

В опыте со стерильной средой стерилизация навески белого фосфора ацетоном в колбе Шленка показала, что навеска растворяется мало, т.е., агент стерилизации выбран удачно. Тем не менее, частичное растворение наблюдалось. Так при вливании ацетона после стерилизации в раствор медного купороса наблюдалось выпадение густого черного осадка (реакция на P_4). При испарении этого ацетона наблюдались вспышки белого фосфора с выделением белого дыма. Соответственно, масса навески после стерилизации несколько уменьшалась. Также, в данном посеве мы впервые готовили эмульсию белого фосфора не в дистиллированной воде, а в физиологическом растворе, изотоничном внутренней среде живых клеток и создающем более благоприятные условия для роста микроорганизма. Культура *A. niger* AM1, взятая для посева, до него росла в среде идентичного состава в присутствии 0,2% P_4 . Через 20 суток на поверхности сред наблюдался воздушный мицелий (колонии диаметром 1-3 мм, покрывающие всю поверхность сред) желтоватого цвета; наблюдалось появление первых конидиеносцев со спорами черного цвета. В контрольных средах рост отсутствовал даже спустя 117 дней, они остались прозрачными без опалесценции и взвесей (рис. 4). Это указывает на то, что стерилизация навесок P_4 ацетоном эффективна.

Следует отметить еще один важный момент, касающийся взаимодействия белого фосфора с ионами меди, наблюдаемого нами в ходе исследований. Это явление может говорить в пользу обоснованного опасения, что «метаболизм» и

«биодegradация» белого фосфора на самом деле представляют собой абиотическое диспропорционирование в присутствии ионов переходных металлов. Их соли всегда присутствуют в средах для культивирования микроорганизмов, поскольку металлы являются биогенными микроэлементами и входят в активные центры многих ферментов [30]. Тем более, что внесение эмульсии P_4 в культуральные среды всегда сопровождается образованием взвеси черного цвета, оседающей на дно, подобно реакции белого фосфора с медным купоросом. Однако проведенный нами расчет показал, что в используемых культуральных средах белый фосфор присутствует в избытке относительно переходных металлов (избыток составляет от одного до четырех порядков по отношению к металлу). Белый фосфор реагирует с ионами меди в молярном соотношении 9 : 40 (т.е., при избытке меди), а содержание пятиводного сульфата меди в среде Придхем-Готлиба настолько мало (0,1 г/л, при среднем объеме среды в чашке Петри 20 мл), что даже при минимальной использованной нами концентрации белого фосфора 0,001% по массе, его молярное содержание в 25 раз выше. Поэтому он не может целиком прореагировать с ними, по крайней мере, за короткий срок. Следовательно, большая часть его взаимодействует с клетками микроорганизмов. Этот факт, наряду с аргументами, полученными нами ранее, свидетельствует в пользу метаболизма белого фосфора.

При максимальной концентрации P_4 , используемой в наших исследованиях (1%), его содержание в молях превышает содержание медного купороса в 25000 раз, т.е. белый фосфор не может полностью прореагировать с двухвалентной медью [18]:



Содержание остальных перечисленных металлов в среде также пренебрежительно мало, т.е. белый фосфор присутствует в явном избытке. К тому же, при комнатной температуре P_4 реагирует только с ионами меди. Поэтому значительная его часть обезвреживается все-таки микроорганизмами.

Практические рекомендации по обезвреживанию загрязнений P_4

Полученные результаты исследований позволяют рассмотреть возможность практического применения метода биодegradации для детоксикации белого фосфора в реальных условиях. Масштабирование любого процесса от лабораторного до промышленного масштаба представляет собой сложное явление, иногда требующее внесения радикальных изменений в сам процесс. Для обезвреживания утечек и разливов белого и желтого фосфора в природных средах (в первую очередь, в почве) можно предложить следующую схему практического использования штаммов грибов (на примере *T. asperellum*), разработанную авторами в патенте [31]. Обработку загрязненной белым фосфором почвы можно выполнить с помощью порошкообразного препарата (представляющего собой высушенную культуру гриба на зерне) с титром не менее 10^9 колониеобразующих единиц (КОЕ) в 1 г препарата. Для

ВЛИЯНИЕ СЕЛЕКЦИИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ

обработки почвы при температуре почвы от + 10°C, следует взять препарат из расчета 80 г/л и развести в воде технической чистоты при температуре + 25°C, дать постоять 0,5-1,0 час, получить суспензию (взвесь) микробного препарата в воде.

При помощи опрыскивателя, применяемого для защитной химической обработки сельскохозяйственных культур, загрязненные белым фосфором участки почвы опрыскивать суспензией препарата гриба, исходя из расхода 300 л/га (обязательно использование соответствующей защитной одежды). По завершении опрыскивания выполнить взрыхление поверхностного слоя почвы, на глубину до 5 см. Обрабатываемый участок требуется дополнительно увлажнить. На обработанном участке через некоторое время прорастут споры, и начнется процесс биологической детоксикации белого фосфора. Опрыскивание повторять по мере необходимости, в среднем 1 раз в месяц. Оптимальная температура обрабатываемой почвы должна быть в диапазоне от + 10 до + 30°C. Ход процесса детоксикации и его итоги следует контролировать путем отбора и анализа проб почвы на наличие белого фосфора. Срок годности сухого препарата – до 5 лет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предыдущие работы нашего коллектива впервые продемонстрировали возможность ассимиляции микроорганизмами элементарного фосфора. В представленной работе продемонстрирован рост устойчивости микроорганизмов к белому фосфору в результате направленной селекции.

Показано, что наилучшую приспособляемость к белому фосфору проявили стрептомицеты. Это неудивительно, поскольку, будучи прокариотами, стрептомицеты имеют более быстрый цикл развития. Грибы росли и адаптировались медленнее, хотя их изначальная устойчивость была выше, чем у актиномицетов (особенно у *Trichoderma asperellum* F-1087, которая изначально имела очень высокую устойчивость и росла в среде с концентрацией P₄ 1%, поэтому для нее дальнейший рост устойчивости мы продемонстрировать не смогли, так как не экспериментировали с более высокими концентрациями белого фосфора).

Вполне возможно, что использованная нами концентрация P₄, равная 1%, не предельная для роста устойчивости, и после продолжительной селекции возможно получить рост и в средах с более высокими концентрациями данного ксенобиотика. Работы в этом направлении сдерживаются исключительно соображениями техники безопасности – с ростом концентрации горячие эмульсии белого фосфора становятся все более опасными в обращении. Следовательно, для приготовления культуральных сред с содержанием P₄ более 1% по массе, требуется разработка новых методов внесения данного ксенобиотика в среды. Одновременно с селекцией была продолжена работа со штаммом стрептомицетов *Streptomyces* sp. A8. При помощи системы Biolog установлены оптимальные условия культивирования для данного микроорганизма, в частности, состав культуральной среды.

Чрезвычайно интересный результат показал посев *A. niger* AM1 в среду, содержащую одновременно фосфат и белый фосфор. Данный штамм не только устойчив к высоким концентрациям белого фосфора, но, по-видимому, белый

фосфор для него вообще нетоксичен (по крайней мере, в концентрации 0,2%). Используя в качестве источника фосфора легкодоступный растворенный фосфат, гриб растет в присутствии белого фосфора с такой же скоростью, как и в его отсутствии. При этом рост колоний других видов в тех же условиях белый фосфор подавляет. Возможно, замедленное развитие устойчивого штамма в средах с белым фосфором без фосфата объясняется не токсическим действием, а сравнительно малой доступностью белого фосфора в качестве источника биогенного элемента.

Важным результатом работы является также разработка эффективного способа стерилизации навесок белого фосфора ацетоном. До сих пор невозможность стерилизации сред с P_4 была серьезным фактором, сдерживавшим дальнейшее развитие исследований.

Список литературы

1. *Белюченко И.С., Федоненко Е.В., Смагин А.В. и др.* Биологический контроль состояния окружающей среды. Учебное пособие для бакалавров и магистров. Краснодар: КубГАУ, 2014.
2. *Петросян В.С., Шувалова Е.А.* Химия, человек и окружающая среда. М.: ООО «Буки Веди», 2017.
3. *Миндубаев А.З., Яхваров Д.Г.* // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34. № 4. С. 1.
4. *Vanellander B., Paul C., Grueneberg J. et al.* // PNAS. 2012. V. 109. P. 2412.
5. Patent 0011891 US, 2013.
6. *Tarafdar J.C., Raliya R., Rathore I.* // Journal of Bionanoscience. 2012. V. 6. No. 2. P. 1.
7. *Gleason W.* // JOM. 2007. V. 59. No. 6. P. 17.
8. *Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В. и др.* // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 177.
1. *Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В. и др.* // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 2. С. 205.
1. *Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Горбачук Е.В. и др.* // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 41. № 3. С. 54.
2. *Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Бабынин Э.В. и др.* // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 1. С. 33.
3. *Алексеев В.А., Бузмаков С.А., Панин М.С.* Геохимия окружающей среды. Пермь: Издательство Пермского гос. нац. исследоват. унив-та, 2013.
4. *Teeling H., Sypionka H.* // Appl Microbiol Biotechnol. 1997. V. 48. No. 2. P. 275.
5. *Kweon O., Kim S.-J., Holland R.D. et al.* // Journal of Bacteriology. 2011. V. 193. No. 17. P. 4326.
1. www.ezbiocloud.net (дата обращения 20.12.2017).
2. *Гаузе Г.Ф., Преображенская Т.П., Свешникова М.А., Терехова Л.П., Максимова Т.С.* Определитель актиномицетов. М.: Наука, 1983.
3. *Garland J.L., Mills A.L.* // Appl. Environ. Microbiol. 1991. V. 57. No. 8. P. 2351.
4. *Sambrook J., Russell D.W.* Molecular Cloning: A Laboratory Manual. Cold Spring Harbour, New York: Cold Spring Harbour Laboratory Press, 2001. P. 2001.
5. *Sanger F., Nicklen S., Coulson A.R.* // Proceedings of the National Academy of Sciences, USA. 1977. V. 74. No. 12. P. 5463.
6. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/genbank/> (дата обращения 20.12.2017).
7. <https://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi> (дата обращения 20.12.2017).
8. *Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Горбачук Е.В. и др.* // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 44. № 12. С. 1.

23. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Валидов Ш.З. и др. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 46. № 5. С. 1.
 24. Engelking L.R. Textbook of Veterinary Physiological Chemistry (Third Edition). Burlington, USA: Academic Press, 2015. Chapter 85 – Bicarbonate, Phosphate, and Ammonia Buffer Systems. P. 549.
 25. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/nucore/КТ805426> (дата обращения 20.12.2017).
 26. Drews R.C. Acetone sterilization in ophthalmic surgery // Ann. Ophthalmol. 1977. V. 9(6). P. 781.
 27. Миндубаев А.З., Яхваров Д.Г. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39. № 7. С. 1.
 28. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Яхваров Д.Г. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33. № 2. С. 1.
 29. Hausinger R.P. // J. Bacteriol. 2007. V. 189. No. 3. P. 671.
 30. Бертини И., Грей Г., Стифель Э., Валентине Дж. Биологическая неорганическая химия: структура и реакционная способность. В 2-х томах. Пер. с английского. М.: БИНОМ, 2013.
 31. Патент 2603259 РФ, 2016.
-

EFFECT OF SELECTION UPON RESISTANCE OF MICROORGANISMS TO WHITE PHOSPHORUS

A. Z. Mindubaev^{1*}, *A. D. Voloshina*¹, *N. V. Kulik*¹, *Sh. Z. Validov*²,
*K. A. Saparmyradov*², *S. T. Minzanova*¹, *L. G. Mironova*¹,
*and D. G. Yakhvarov*¹

¹State Budgetary-Funded Institution of Science Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan', Russia, *e-mail: mindubaev@iopc.ru

²Kazan (Volga region) Federal university, Kazan', Russia

Received December 26, 2017

Abstract – Aiming at detoxification of dangerous technogenic pollutant – white phosphorus – an effect of controlled selection of a series of microorganisms (*Aspergillus niger* AM1, *Streptomyces* sp. A8, *Trichoderma asperellum* F-1087) on their resistance to white phosphorus was studied in synthetic culture media containing P₄ as the sole phosphorus source at concentration level of up to 1%. The selection resulted in increasing resistance of the studied organisms. The best adaptability to white phosphorus was demonstrated by streptomycete strain *Streptomyces* sp. A8, which was further investigated using biochemical analysis and metabolic profiling. A procedure for sterilizing P₄ with acetone treatment under mild conditions was developed. Practical recommendations for neutralizing soil contaminated with white phosphorus were proposed, as exemplified by soil treatment with a powdered formulation of the fungus *T. asperellum* F-1087.

Keywords: detoxication, white phosphorus, culture media, *Aspergillus niger* AM1, *Streptomyces* sp. A8, *Trichoderma asperellum* F-1087.

Идентификация опасных химических веществ

УДК 577.4 + 546.131 + 541.132 + 545.85

DOI: 10.25514/CHS.2018.1.12894

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ДИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

*Е. С. Васильев¹, А. Г. Сыромятников^{1,2}, Д. К. Шартава^{1,3},
Г. В. Карпов¹, И.И. Морозов^{1*}*

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

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

³Миланский технический университет, Милан, Италия

Поступила в редакцию 01.04.2018 г.

Метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии был применен к исследованию дихлоруксусной кислоты (ДХК) с использованием конкурирующих реакций. Уточнен масс-спектр кислоты, который оказался свободен от ионов молекул, образовавшихся при пиролизе ДХК на стенках ионного источника. На основе изучения кинетики реакции атомов фтора с ДХК и циклогексана, впервые рассчитана константа скорости реакции дихлоруксусной кислоты с атомарным фтором. Создан надежный источник радикалов $\text{CH}_2\text{ClCOO}^\bullet$ и $\text{CHCl}_2\text{COO}^\bullet$ с целью исследования их реакций с атмосферным кислородом. Полученные результаты дают возможность установить процессы трансформации хлоруксусных кислот в атмосфере.

Ключевые слова: дихлоруксусная кислота, циклогексан, масс-спектрометрия, токсичность, атомы фтора, свободные радикалы, константа скорости реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Многие известные галогенсодержащие химические соединения обладают токсичными свойствами, при этом они способны к биоаккумуляции и переносу на большие расстояния, что представляет серьезную опасность для здоровья человека и окружающей среды на глобальном уровне. Существует ряд международных соглашений в сфере охраны окружающей среды [1-3], которые ограничивают производство опасных химических веществ, в том числе стойких органических загрязнителей, большинство из которых представляют собой вещества, содержащие хлор.

Проведенные исследования показали, что при трансформации хлорорганических веществ в атмосфере образуются токсичные галогенсодержащие кислоты [4-7]. Например, образование хлорсодержащих кислот в атмосфере в значительной степени связывают с деградацией хлорвинила, широко используемого в производстве поливинилхлорида и образующегося при его утилизации [8].

Хлоруксусные кислоты присутствуют не только в атмосферном воздухе, но и в дождевой воде, системах поверхностных и сточных вод, в природных водоемах. Помимо природных источников галогенсодержащих соединений существуют антропогенные источники, к которым относятся предприятия органического синтеза, гидролизные, целлюлозно-бумажные, коксохимические, лакокрасочные, фармацевтические производства, хлорирование природных вод.

Благодаря своей устойчивости хлоруксусные кислоты обладают свойством накапливаться в окружающей среде и живых организмах, поэтому их негативное воздействие может приобрести немалые масштабы [5]. Эти соединения загрязняют атмосферный воздух, губительно действуют на обитателей водоемов, угнетают растительность, загрязняют почву и изменяют органолептические свойства воды [9, 10].

В этой связи актуальной задачей является установление атмосферной судьбы хлоруксусных кислот, как одних из потенциально опасных веществ, образующихся при деградации в атмосфере хлорсодержащих органических соединений.

Поэтому цель данного исследования состояла в том, чтобы на примере модельной реакции дихлоруксусной кислоты с атомарным фтором определить возможные каналы деградации хлоруксусных кислот в атмосфере. Для этого необходимо создать надежный источник радикалов $\text{CH}_2\text{ClCOO}^\bullet$ и $\text{CHCl}_2\text{COO}^\bullet$ с целью исследования их реакций с атмосферным кислородом.

Существует множество методов идентификации и исследования химических реакций органических веществ. Среди них - масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом, инфракрасная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-ионизационная спектрометрия, атомно-флуоресцентная спектрометрия, различные виды хроматографии, метод ядерного магнитного резонанса [11]. Все эти методы имеют как свои достоинства, так и недостатки. Масс-спектрометрический метод наиболее универсальный – обладает высокой чувствительностью и способностью идентифицировать вещество в газовой, жидкой и твердой фазой. По этой причине в работе использовался квадрупольный масс-спектрометр (МС-7303) с напуском смеси реагентов в виде молекулярного пучка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования кинетики реакций кислот с атомами фтора был использован масс-спектрометрический метод с проточным реактором низкого давления, схема реактора представлена на рис. 1. Метод конкурирующих реакций был применен для определения констант скорости и механизма реакций. Экспериментальная аппаратура и методика кинетических измерений были подробно описаны ранее [12].

Проточный реактор с масс-спектрометром

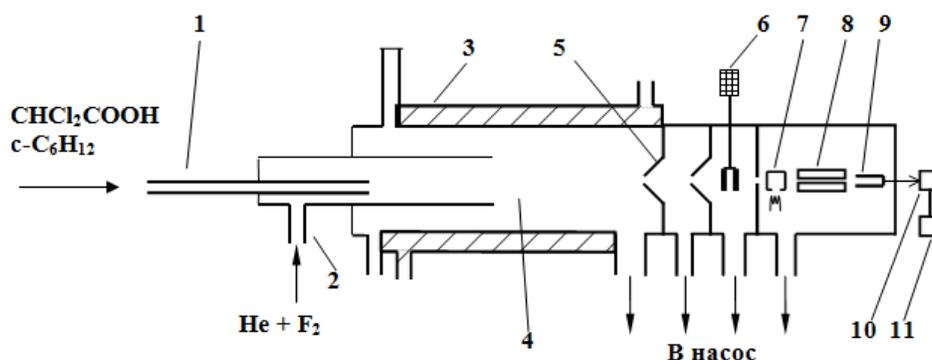


Рис. 1. Проточный реактор с масс-спектрометром: 1 – инжектор, 2 – высокочастотный разряд, 3 – охлаждающая жидкость, 4 – зона смешивания реагентов, 5 – напускной конус, 6 – модулятор, 7 – ионный источник, 8 – масс-спектрометр, 9 – электронный умножитель, 10, 11 – система регистрации ионного тока.

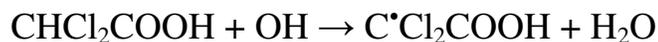
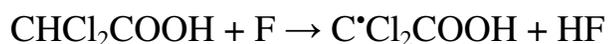
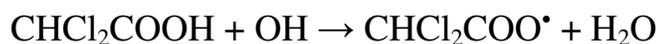
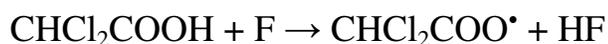
Метод конкурирующих реакций. Метод основан на том, что одна и та же активная частица (в данной работе это атомарный фтор) может одновременно участвовать в нескольких реакциях с образованием различных продуктов.

Метод позволяет вычислять абсолютные значения констант скорости быстрых реакций, оценивать реакционную способность различных атомных групп в молекуле.

Из класса реакций атомарного фтора с галогенсодержащими кислотами значительный интерес представляет реакция с дихлоруксусной кислотой.



В качестве конкурирующей реакции для реакции атомарного фтора с ДХК (реакция 1) была выбрана реакция атома фтора с циклогексаном (реакция 2), которая достаточно хорошо изучена [14]. Константа скорости реакции (1) определяется по ее отношению к константе скорости реакции (2). Реакция дихлоруксусной кислоты с атомарным фтором выбрана как модельная реакция получения радикалов $\text{CHCl}_2\text{COO}^\bullet$ и $\text{C}^\bullet\text{Cl}_2\text{COOH}$ с целью дальнейшего исследования реакций этих радикалов с атмосферным кислородом и другими окислителями атмосферы. Выбор подобной модельной реакции связан с тем, что в экспериментах трудно получить достаточно высокие и стабильные концентрации радикалов OH.



Предполагается, что дихлоруксусная кислота и циклогексан расходуются только в реакциях с атомами фтора.

Измерения концентраций дихлоруксусной кислоты и циклогексана проводились на масс-спектральных линиях, характерных для этих соединений.

Экспериментальная установка. Эксперименты были выполнены с использованием масс-спектрометра с модулированным молекулярным пучком. В работе использовался проточный реактор, соединенный с масс-спектрометром. В качестве газа-носителя используется гелий. Давление гелия в реакторе поддерживалось ~ 1 мм рт. ст. Типичная скорость газового потока в реакторе составляет 1-5 м/с. Общее давление в реакторе составляет 0,8-1,3 мм рт. ст. Атомы фтора получали, пропуская 5% смесь молекулярного фтора в гелии через ВЧ разряд. Диссоциация молекулярного фтора была $\sim 98-100\%$.

По тонкому инжектору, расположенному на оси реактора, добавляется дихлоруксусная кислота и циклогексан, сильно разбавленные гелием. Путем относительного перемещения инжектора и напускного конуса масс-спектрометра производится измерение распределения концентраций дихлоруксусной кислоты и циклогексана вдоль оси реактора в присутствии атомов фтора и в их отсутствии на масс-спектральных линиях m/z 49 и m/z 84 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В ходе работы был идентифицирован масс-спектр дихлоруксусной кислоты (рис. 2.) Из сравнения этого масс-спектра с данными базы NIST [13] можно сделать вывод, что полученные в ходе эксперимента данные более точно отражают структуру молекул ДХК.

Линии масс-спектра m/z 84 для циклогексана и m/z 49 для ДХК не перекрывают друг друга и поэтому были выбраны для проведения кинетических опытов. Интенсивности масс-спектральных пиков дихлоруксусной кислоты и циклогексана измерялись в присутствии и отсутствии атомов фтора.

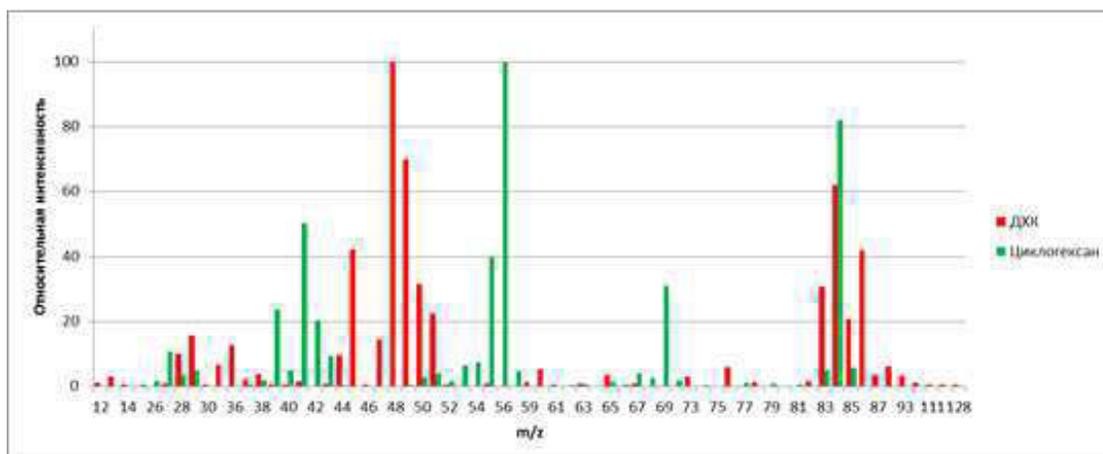


Рис. 2. Совместный масс-спектр ДХК и циклогексана. Ионы m/z 49 для ДХК и m/z 84 для циклогексана были использованы в кинетических экспериментах.

На рис. 3 показано соотношение между расходом ДХК и циклогексана в реакциях с атомарным фтором при комнатной температуре, которое получилось равным: $A = 0,6051$.

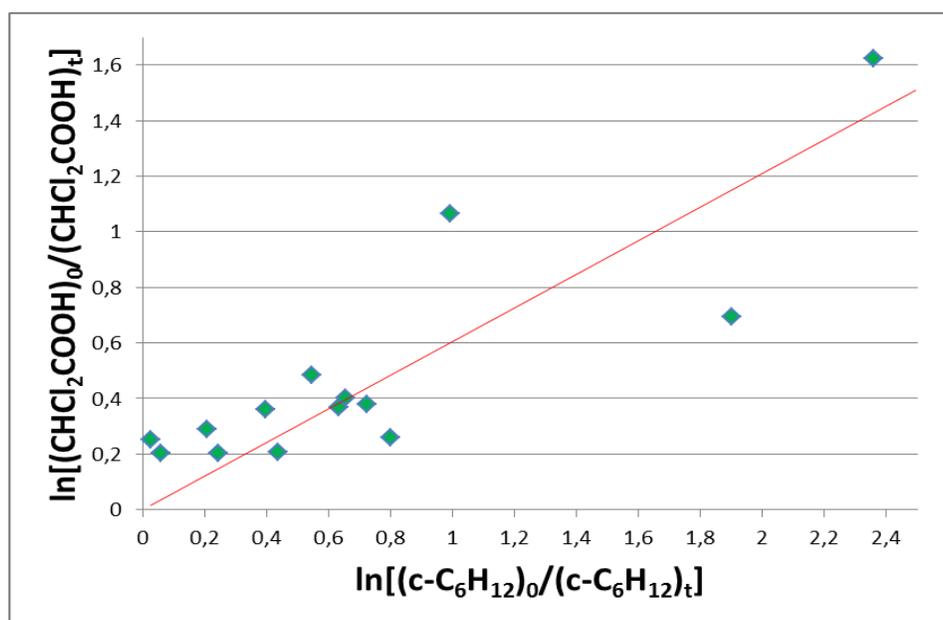


Рис. 3. Соотношение между расходом молекул дихлоруксусной кислоты и циклогексана в реакции с атомарным фтором.

Величина константы скорости реакции атомов фтора с циклогексаном известна: $k_{F+c-C_6H_{12}} = 1,31 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [14]. Используя полученное соотношение A и значение для $k_{F+c-C_6H_{12}}$, получим константу скорости реакции $F + \text{ДХК}$:

$$k_{F+\text{CHCl}_2\text{COOH}} = k_{F+c-C_6H_{12}} \times A = 7,93 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Определены радикальные продукты реакции, что позволяет создать картину трансформации этой кислоты в окружающей среде.

ВЫВОДЫ

1. Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии определен масс-спектр дихлоруксусной кислоты. Масс-спектр свободен от ионов молекул, образовавшихся при пиролизе ДХК на стенках ионного источника.
2. На основе экспериментов впервые рассчитана константа скорости реакции ДХК с атомарным фтором: $k_{F+CHCl_2COOH} = 7,93 \cdot 10^{-11} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Это дает возможность установить процесс трансформации хлоруксусных кислот в атмосфере.
3. Создан надежный источник радикалов $\text{CH}_2\text{ClCOO}^\bullet$ и $\text{CHCl}_2\text{COO}^\bullet$ с целью исследования их реакций с атмосферным кислородом.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-05-00432/18 и частично в рамках государственного задания ФАНО России (Тема V.45.12, 0082-2014-0012, № АААА-А17-117040310008-5).

Список литературы:

1. Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой. Монреаль, 16.08.1987. С. 9-13.
2. Киотский протокол к рамочной конвенции организации объединенных наций об изменении климата. Киото, декабрь 1997. С. 11-26.
3. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Ратифицирована Федеральным законом от 27.06.2011 № 164-ФЗ.
4. Флид М.Р., Трегер Ю.А. Винилхлорид: химия и технология. М.: Калвис, 2008. С. 146.
5. Sidebottom H., Franklin J. // Pure and Applied Chemistry. 1996. V. 68. No. 9. P. 1757.
6. Chang C.T., Liu T.H., Jeng F.T. // Environ Res. 2004. V. 94(1). P. 67.
7. Lifongo L.L., Bowden D.J., Brimblecombe P. // Intern. J. Phys. Sc. 2010. V. 5(6). P. 738.
8. Koenig G., Lohmar E., Rupprich N., Lison M., Gnass A. Chloroacetic acid. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2000. P. 537.
9. Hoekstra E.J. // Chemosphere. 2003. V. 52(2). P. 355.
10. Back H., Susser P. // Soil Biol. Biochem. 1992. V. 24. No. 2. P. 1745.
11. Vasiliev E.S., Knyazev V.D., Karpov G.V., Morozov I.I. // Kinetics and mechanism of the reaction of fluorine atoms with pentafluoropropionic acid. J. Phys. Chem. A. 2014, 118, 4013, dx.doi.org/10.1021/jp5029382.
12. Vasiliev E.S., Knyazev V.D., Karpov G.V., Morozov I.I. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118(23). P. 4013. dx.doi.org/10.1021/jp5029382.
13. NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата обращения 30.03.2018).
14. Pearson R.K., Cowles J.O., Hermann G.L., Gregg D.W., Creighton J R. // IEEE J. Quantum Electron. 1973. V. 9. No. 1. P. 879.

MASS-SPECTROMETRIC STUDY OF DICHLOROACETIC ACID

E. S. Vasiliev¹, A. G. Syromyatnikov^{1,2}, D. K. Shartava^{1,3}, G. V. Karpov¹, and I. I. Morozov^{1}*

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

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

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³ Politecnica di Milano, Milano, Italy

Received April 1, 2018

Abstract – Dichloroacetic acid (DCA) was studied by means of molecular beam mass spectrometry using the method of competitive reactions. The mass spectrum of the acid was defined more precisely and was found to be free of ions of the molecules formed during the pyrolysis of DCA on the walls of ion source. Kinetics studies for the reactions of fluorine atoms with DCA and cyclohexane resulted in calculating the rate constant for the reaction of interaction of DCA with atomic fluorine for the first time. A reliable source of radicals $\text{CH}_2\text{ClCOO}^\bullet$ and $\text{CHCl}_2\text{COO}^\bullet$ was created for examining their reactions with atmospheric oxygen. The results obtained make it possible to establish transformation processes of chloroacetic acids in the atmosphere.

Keywords: dichloroacetic acids, cyclohexane, mass spectrometry, toxicity, fluorine atoms, free radicals, reaction rate constant.

**ПРИМЕНЕНИЕ ДИХРОМАТА КАЛИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭТАЛОННОГО
ВЕЩЕСТВА ПРИ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ОТХОДОВ
ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДАМИ БИОТЕСТИРОВАНИЯ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ТЕСТ-ОБЪЕКТА
ДОЖДЕВЫХ ЧЕРВЕЙ**

*О. А. Борис**, *С. Ю. Петрова*, *Т. Н. Гомолко*, *С. Н. Шевцова*

Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»,
г. Минск, Республика Беларусь, *e-mail: olgaboris88@gmail.com

Поступила в редакцию 30.03.2018 г.

В статье представлены результаты тестирования дихромата калия как эталонного вещества в тест-модели *Eisenia foetida*, применяемой для оценки экотоксичности отходов производства. Установлен диапазон реагирования тест-организма в остром эксперименте LC_{50} 0,272 – 0,297 г/кг дихромата калия при внутрилабораторном тестировании.

Ключевые слова: биотестирование, *Eisenia foetida*, экотоксичность, отходы производства, эталонное вещество.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема безопасности отходов производства приобрела в настоящее время глобальное значение. Присутствие отходов производства в окружающей среде вызывает опасения в отношении возможного вредного воздействия на почву, водную среду и экосистемы в целом. Одним из ключевых функциональных элементов обеспечения экологически и экономически эффективного управления отходами является изучение и оценка потенциальных токсических свойств отходов [1]. В концепции Базельской конвенции заложено положение о необходимости постоянной методологической доработки и внедрения новых экотоксикологических тестов для изучения отходов. Комбинация тестов должна быть репрезентативной для почвы и водной среды. Конечная цель – это отнесение отходов к определенному классу опасности в результате системной оценки, включающей биотестирование на представителях различных систематических групп.

Для решения данной проблемы на базе Республиканского унитарного предприятия «Научно-практический центр гигиены» (Беларусь) разработана оригинальная модификация методики, изложенной в Руководстве [2], для оценки острой токсичности отходов производства с использованием дождевых червей вида *Eisenia foetida*. *Eisenia foetida* часто используется для оценки токсичности

химических веществ, пестицидов [2–4]. Дождевой червь вида *Eisenia foetida* является представителем одного из десяти родов семейства люмбрицид (*Lumbricidae*) и относится к типу кольчатые черви (*Annelida*) и к классу малощетинковые (*Oligochaeta*). *Eisenia foetida* является космополитом, обитает в почвах, богатых органическими веществами, имеет короткий жизненный цикл по сравнению с другими представителями семейства – ювенильные особи выводятся из коконов за 3–4 недели и достигают половой зрелости за 7–8 недель при температуре окружающей среды 20°C. Вид отличается высокой плодовитостью – взрослая особь производит от 2 до 5 коконов в неделю. На сегодняшний день изучены многие аспекты реализации механизмов токсического действия химических веществ на живые организмы. Отличительной особенностью *Eisenia foetida* является способность реагировать на воздействие липофильных соединений, механизм действия которых реализуется посредством разрушения клеточной мембраны при растворении их в липидной фазе, воздействия на нервную ткань, блокирования АТФ-азы и нарушения работы ионного насоса и других специфических механизмов [5]. Тест-отклик на воздействие химических веществ на организм *Eisenia foetida* выражается в гибели организмов, изменении поведенческих реакций, снижении веса, особенностях морфологии, снижении плодовитости.

Для тестирования отходов производства нами используется лабораторная популяция дождевого навозного червя вида *Eisenia foetida*, подвида *Eisenia foetida foetida*. Разработанная методика оценки токсичности отходов производства в тест-модели *Eisenia foetida* основана на экспозиции дождевых червей в серии модельных сред, содержащих различные концентрации отходов, в результате которой определяют токсические эффекты в виде средней летальной концентрации (далее – LC_{50}), снижения прироста коллумелярного веса в опытной группе животных на предельной концентрации 1000,0 г/кг по сравнению с отрицательным контролем, патологических поведенческих реакций и видимых морфологических изменений организмов животных, с последующей оценкой степени и класса опасности отходов по установленным критериям [6].

Использование в лабораторной практике вновь разработанных методов требует проведения их валидации [7]. Одна из важнейших метрологических характеристик в биотестировании – это чувствительность тест-организма к эталонному (референсному) токсиканту. Тест-отклик на воздействие эталонного вещества должен находиться в оговоренном диапазоне, что позволяет оценить воспроизводимость полученных результатов. В качестве эталонных токсикантов часто используют следующие вещества: дихромат калия, борная кислота, хлорацетамид, карбендазим, беномил, кадмия хлорид, меди сульфат, трихлор-2,4,5-феноксиацетат калия. Согласно [1], эталонное вещество в тесте для определения LC_{50} подбирается лабораторией по собственному усмотрению.

Цель работы – определение чувствительности тест-организма *Eisenia foetida* к эталонному веществу с установлением стандартного диапазона реагирования

LC_{50} при внутрилабораторном тестировании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве эталонного вещества был выбран дихромат калия, $K_2Cr_2O_7$ (CAS № 7778-50-9) в виде кристаллического порошка ярко-оранжевого цвета.

С целью установления диапазона реагирования LC_{50} дихромата калия на *Eisenia foetida* эксперимент выполняли 4-х-кратно, в разные сезоны, в воспроизводимых стандартных условиях. При тестировании использовали модельный субстрат, оптимальный для целей и условий исследования. Состав экспериментального модельного субстрата включает следующие компоненты, в % от общей массы сухого вещества: песок мелкий – 40%; компост из ферментированного навоза крупного рогатого скота и соломы, имеющий рН около 8,3 (срок ферментации не менее 12 месяцев) – 20%; гумифицированная почва, образованная в результате жизнедеятельности червей – 20%; торф верховой (рН 5,2–5,8) – 20%. Субстрат после смешивания компонентов увлажняли отстоянной водопроводной водой. Параметры модельного субстрата перед использованием в эксперименте должны составлять: массовая доля влаги 65–80%, рН $7,0 \pm 0,5$. Для корректировки рН, в случае значений менее 6,5, используется карбонат кальция ($CaCO_3$ пудра).

Для исследований отбирались половозрелые особи *Eisenia foetida* (имеющие поперечный поясок) массой 250–650 мг, имеющие нормальную морфологию и реагирующие на механические раздражители [2].

Все серии экспериментов выполнялись при стандартных условиях среды помещения: температура воздуха 20–22°C, влажность воздуха 39–45%, атмосферное давление 731–740 мм рт.ст. Экспериментальная посуда: одноразовые пластиковые контейнеры объемом 1000 мл с перфорированными крышками. Параметры модельного субстрата до внесения исследуемого вещества: рН 7,1–7,4; массовая доля влаги 76,00–77,05%.

Предварительный этап эксперимента проводился однократно, с целью выявления биологически эффективных концентраций токсиканта. В ходе предварительного этапа тестировали 3 концентрации дихромата калия в одной повторности. Навески дихромата калия растворяли в дистиллированной воде, при этом количество воды не должно приводить к переувлажнению модельного субстрата. Использовали 3 особи *Eisenia foetida* на 300 г модельного субстрата. В контейнеры с модельным субстратом вносили водные растворы дихромата калия, соблюдая соотношение массы дихромата калия (порошок) к массе субстрата: 0,01 г/кг, 0,10 г/кг, 0,50 г/кг. После тщательного смешивания токсиканта с субстратом в контейнеры вносили особи *Eisenia foetida*. В качестве отрицательного контроля использовали субстрат без токсиканта, в который помещали особи *Eisenia foetida* при идентичных условиях. Экспозиция составляла 3 суток. В течение эксперимента наблюдались и регистрировались изменения поведенческих реакций животных, видимые морфологические изменения и гибель животных.

Основной этап эксперимента повторяли 4 раза в разные сезоны: летом, осенью, зимой, весной. В ходе основного этапа тестировали 4 концентрации дихромата калия в трех повторностях каждую. Навески дихромата калия также растворяли в дистиллированной воде. Использовали 7 особей *Eisenia foetida* на 500 г модельного субстрата. В контейнеры с субстратом вносили водные растворы дихромата калия, соблюдая соотношение массы дихромата калия (порошок) к массе субстрата: 0,20 г/кг, 0,30 г/кг, 0,35 г/кг, 0,40 г/кг. После смешивания токсиканта с субстратом в контейнеры вносили животных. В качестве отрицательного контроля использовали субстрат без токсиканта, в который помещали особи *Eisenia foetida* при идентичных условиях. Через 7 суток эксперимента регистрировалась гибель животных. В результате основного этапа эксперимента определялся основной оценочный показатель – LC_{50} . Критерий достоверности теста: допустимая гибель в отрицательном контроле – не более 1 особи.

Расчет показателя LC_{50} выполняли пробит-анализом по методу Финни с использованием программы Excel. Количественные параметры представлены в виде значения LC_{50} и 95% доверительного интервала (далее – 95% ДИ). Расчет коэффициента вариации выполняли с использованием пакета для анализа статистических и математических данных Statistica 7.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты предварительного этапа эксперимента выявили характерные тест-отклики в серии изученных концентраций токсиканта. Воздействие дихромата калия в концентрациях 0,01 г/кг и 0,10 г/кг не приводило к изменению поведенческих реакций – скорость зарывания животных в субстрат и двигательная активность не отличались от животных контрольной группы. Воздействие дихромата калия в концентрации 0,50 г/кг приводило к снижению скорости зарывания в субстрат, наблюдалось снижение двигательной активности животных. Через 3 суток зарегистрирована гибель 3 животных, подвергшихся воздействию дихромата калия в концентрации 0,50 г/кг. Воздействие дихромата калия в концентрациях 0,01 г/кг и 0,10 г/кг не приводило к гибели животных через 3 суток.

Таким образом, в ходе предварительного эксперимента определены недействующая концентрация дихромата калия – 0,10 г/кг и концентрация, вызывающая 100% гибель животных – 0,50 г/кг.

Как показано в таблице 1, в результате выполнения основных этапов во всех 4-х сериях экспериментов выявлен дозозависимый эффект гибели подопытных животных в диапазоне изученных концентраций дихромата калия.

В результате 7-суточной экспозиции дихромата калия в серии разведений в тест-модели *Eisenia foetida* из средних значений летальности рассчитывалось значение LC_{50} . Установленные величины LC_{50} приведены в таблице 2.

Таблица 1. Летальность *Eisenia foetida* в результате 7-суточной экспозиции дихромата калия

Концентрация дихромата калия, г/кг	количество погибших животных/количество животных в группе			
	повторность 1	повторность 2	повторность 3	среднее значение летальности
эксперимент № 1 – июль				
0,20	2/7	1/7	2/7	1,66
0,30	3/7	3/7	3/7	3,00
0,35	5/7	6/7	5/7	5,33
0,40	7/7	6/7	7/7	6,66
контроль без токсиканта	0/7	0/7	0/7	0,0
эксперимент № 2 – сентябрь				
0,20	2/7	1/7	1/7	1,33
0,30	3/7	3/7	3/7	3,00
0,35	5/7	5/7	5/7	5,00
0,40	6/7	6/7	6/7	6,00
контроль без токсиканта	0/7	0/7	0/7	0,0
эксперимент № 3 – январь				
0,20	1/7	2/7	1/7	1,33
0,30	3/7	4/7	3/7	3,33
0,35	6/7	5/7	6/7	5,66
0,40	7/7	6/7	6/7	6,33
контроль без токсиканта	0/7	0/7	0/7	0,0
эксперимент № 4 – март				
0,20	2/7	2/7	2/7	2,00
0,30	3/7	3/7	4/7	3,33
0,35	5/7	5/7	5/7	5,00
0,40	6/7	7/7	6/7	6,33
контроль без токсиканта	0/7	0/7	0/7	0,0

Таблица 2. Средняя летальная концентрация дихромата калия в серии экспериментов на *Eisenia foetida*

№ серии эксперимента	Средняя летальная концентрация, г/кг (95%ДИ)
1 (июль)	0,297 (0,26 – 0,34)
2 (сентябрь)	0,292 (0,24 – 0,35)
3 (январь)	0,279 (0,23 – 0,34)
4 (март)	0,272 (0,21 – 0,35)

В четырех сериях экспериментов наблюдалась высокая воспроизводимость результатов значений LC_{50} – коэффициент вариации равен 4,04. Установлено отсутствие сезонных колебаний уровней острой токсичности дихромата калия по критерию летальности *Eisenia foetida*.

Таким образом, диапазон реагирования *Eisenia foetida* в остром эксперименте следует принять LC_{50} 0,272 – 0,297 г/кг дихромата калия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлен диапазон реагирования тест-организма *Eisenia foetida* в остром эксперименте LC_{50} 0,272 – 0,297 г/кг дихромата калия при внутрилабораторном тестировании. Использование дихромата калия в качестве «положительного контроля» в практике тестирования отходов для оценки токсичности в тест-модели *Eisenia foetida* позволит контролировать чувствительность тест-организма и стабильность тест-модели.

Возможность объективного определения токсичности отходов производства в тест-модели с использованием дождевых червей достигается благодаря применению чувствительного тест-объекта, условий моделирования экспериментальной среды, которые обеспечивают биодоступность вредных компонентов отходов, применению объективных параметров учета эффекта, соблюдению критериев достоверности теста, контролю воспроизводимости результатов исследований с использованием эталонного вещества. Такой подход позволяет в полной мере оценивать токсичность отходов в лабораторных условиях.

Список литературы:

1. ОЭСР. Рекомендации по экологически оправданному управлению отходами. 2004.
<http://www.oecd.org/env/waste/environmentallysoundmanagementofwaste.htm> (дата обращения 30.03.2018).
2. OECD (1984). Test No. 207: Earthworm, Acute Toxicity Tests, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, No. 207, OECD Publishing, Paris. <http://dx.doi.org/10.1787/9789264070042-en> (дата обращения 30.03.2018).
3. ISO 17512-1:2008. Soil quality – Avoidance test for determining the quality of soils and effects of chemicals on behaviour – Part 1: Test with earthworms (*Eisenia fetida* and *Eisenia andrei*).
4. OECD (2004), Test No. 222: Earthworm Reproduction Test (*Eisenia fetida*/*Eisenia andrei*), OECD Publishing, Paris, <http://dx.doi.org/10.1787/9789264070325-en> (дата обращения 30.03.2018).
5. Арбузова Л.Л. Ихтиотоксикология. Уч. пос. Владивосток: Дальрыбвтуз, 2015.
6. Борис О.А. и др. Метод исследования токсичности отходов в тест-модели *Eisenia foetida* // Сахаровские чтения 2017 года : экологические проблемы XXI века. Материалы 17-й междунар. науч. конф. Минск, 18-19 мая 2017 г. в 2 ч. МГЭУ им. А.Д. Сахарова БГУ. Под общ. ред. С.А. Маскевича, С.С. Позняка. Минск: ИВЦ Минфина, 2017. Ч. 1. С. 116.
7. ISO 5725-2:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.

APPLYING POTASSIUM DICHROMATE AS REFERENCE MATERIAL IN TOXICOLOGICAL ANALYSIS OF INDUSTRIAL WASTE BY BIOASSAY METHODS USING EARTHWORM AS TEST OBJECT

*O. A. Boris**, *S. Yu. Petrova*, *T .N. Gomolko*, and *S. N. Shevtsova*

Republican Unitary Enterprise “Scientific and Practical Centre of Hvgiene”, Minsk, Republic of Belarus, *e-mail: olgaboris88@gmail.com

Received March 30, 2018

Abstract – The article presents the results of bioassay analysis of potassium dichromate as a reference chemical in *Eisenia foetida* test model applied for ecotoxicity assessment of industrial wastes. Test organism response range was determined to be as follows $LC_{50} = 0.272-0.297$ g/kg potassium dichromate under acute experimental conditions within intralaboratory testing.

Keywords: bioassay, *Eisenia foetida*, ecotoxicity, industrial wastes, reference chemical.

ОБНАРУЖЕНИЕ МАЛАТИОНА И ЕГО ДЕТОКСИКАЦИЯ С ПОМОЩЬЮ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В. А. Давтян², Г.О. Торосян^{1}*

¹Национальный политехнический университет Армении, г. Ереван, Армения

*e-mail: gagiktorosyan@seua.am

²Агентство по управлению водными ресурсами Министерства охраны природы, г. Ереван, Армения

Поступила в редакцию 29.01.2018 г.

Приведены результаты исследований по обнаружению и детоксикации фосфорорганического пестицида – малатиона (МЛТ), представляющего опасность в связи с его интенсивным использованием в сельском хозяйстве и последующим быстрым распространением в окружающей среде. Для обнаружения МЛТ применен гибридный метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией. Детоксикацию МЛТ предложено проводить с помощью щелочного гидролиза. Показано, что в ходе щелочного гидролиза происходит детоксикация МЛТ по типу реакции Гофмановского расщепления ониевых соединений, что позволяет избежать образования крайне токсичного соединения малаоксона.

Ключевые слова: фосфорорганические соединения, малатион, окружающая среда, обнаружение, удаление, щелочное расщепление, ВЭЖХ-МС, ВЭЖХ-МС/МС, детоксикация.

ВВЕДЕНИЕ

Безопасность окружающей среды, подвергшейся воздействию пестицидов, является важной проблемой. Используемые в настоящее время пестициды достаточно разнообразны по своему составу и свойствам - они относятся как к неустойчивым, относительно быстро водо- и биоразлагаемым соединениям в окружающей среде, так и к устойчивым к разложению веществам.

Пестициды на основе фосфорорганических соединений (ФОС) широко используются в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями. Чрезмерное использование этих веществ создает ряд серьезных экологических проблем - загрязнение воздуха, водных и наземных экосистем. Устойчивость пестицидов в окружающей среде определяется физико-химическими свойствами соединений, количеством и способом их применения, свойствами окружающей среды.

Переходя в водную среду, пестициды из ряда ФОС – фосфорорганические пестициды (ФОП) претерпевают изменения, которые в значительной степени зависят от кислотно-щелочных свойств водной среды. Известно, что деградация ФОП в щелочных илах выше, чем в кислых. Также известно, что разложение

пестицидов замедляется, если они находятся в экосистеме рядом с поверхностно-активными веществами (ПАВ) [1].

Малатион (МЛТ) относится к наиболее интенсивно используемым пестицидам (мировое производство МЛТ составляет 50-60 тыс. тонн/год), что обусловлено как его высокой активностью, так и низкой токсичностью и меньшей устойчивостью по сравнению с другими фосфорорганическими пестицидами ($LD_{50} = 400-1400$ мг/кг для крыс) [2-4]. МЛТ зарегистрирован для использования в сельском хозяйстве с целью уничтожения комаров, долгоносиков, плодовой мушки, а также других насекомых в пищевых, кормовых и декоративных культурах при их хранении, а также в санитарно-медицинских целях при дезинфекции и др. [5]. Химическая структура МЛТ представлена на рис. 1. МЛТ является действующим веществом препаратов Карбофос, Фуфанон, препарат 4049 и др.).

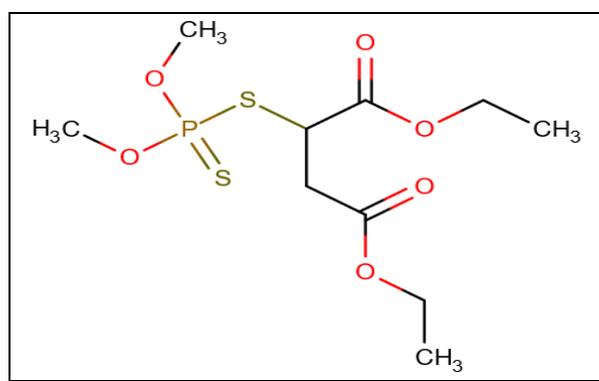


Рис. 1. Химическая структура малатиона (полное химическое название - О,О-диметил-8-(1,2-бис-этоксикарбонилэтил)дитиофосфат).

Малатион, как и другие пестициды, может попадать в воду в результате его вымывания из почвы, а также при смыве с растений. Это подвижное вещество очень быстро распространяется в окружающей среде, переходя из почвы в воду или наоборот [1].

В продолжение исследований [5] по использованию, поглощению и превращениям малатиона, проводились работы по обнаружению следов этого вещества в экосистеме, а также его детоксикации водно-щелочным разложением.

Для решения проблемы обнаружения следов МЛТ наше внимание было обращено на использование современного гибридного метода высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим (ВЭЖХ-МС) и тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС) [5]. Этот метод широко используется для научных и практических целей. В последние годы метод стал инновационной аналитической процедурой, широко применяемой в медицинской практике и в фармацевтике. По мере его развития метод начинает находить практическое применение и в других отраслях человеческой жизнедеятельности [6].

Известно, что эфиры фосфорных кислот легко подвергаются гидролитическому или окислительному расщеплению, что приводит к

детоксикации соединений [7]. В то же время производные дитиофосфорных кислот (в настоящем случае малатион) могут окисляться с образованием более токсичных соединений –P=O аналогов, в случае малатиона до малаоксона [7].

Разложение малатиона с целью детоксикации возможно рассмотреть с двух позиций:

1. Прямое расщепление соединения в водной среде.
2. Прямое расщепление после окисления в водной среде.

В настоящей работе рассматривается возможность использования вышеупомянутого быстрого и чувствительного метода ВЭЖХ-МС, ВЭЖХ-МС/МС для обнаружения пестицидов, в данном случае малатиона, а также возможность детоксикации малатиона методом прямого расщепления, исходя из того факта, что деградация ФОП проходит быстрее в щелочной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований были использованы следующие материалы и методы.

Малатион (карбофос, сумитокс, фостион, цитион, О,О-диметил-8-(1,2-бис-этоксикарбонилэтил)дитиофосфат. Молекулярная масса 330,4. Бесцветная жидкость, т. кип. 156-157°C при 93 Па (0,7 мм рт.ст.) и 120°C при 0,2 мм рт.ст., плотность при 25°C 1,23 г/см³. Растворимость в воде 145 мг/л, хорошо растворим в этаноле, ацетоне, дихлорэтане и других органических растворителях. Малатион медленно гидролизуетс^я водой, лучше гидролизуетс^я в кислой и щелочной средах.

Исследования по обнаружению МЛТ проводили с использованием хроматографа системы Shimadzu Nexera X2 Ultra, (США), что обеспечивает быстрое, чувствительное определение вещества.

Ранее [4] наличие МЛТ в водной фазе определяли с помощью газового хроматографа GC/MS Varian-3900 (США) с насыщенным детектором Varian Saturn 2100Т и капиллярной колонкой Varian Silica CP-Sil 8, а также оно было уточнено с помощью ВЭЖХ с “С-18” колонками 4,6 мм x 25 см (наполнитель Agilent J & W CP-Sil 8 CB, полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп). Метод ВЭЖХ показал себя более эффективным для обнаружения малаоксона – кислородного аналога МЛТ при использовании ультрафиолетового детектора, методом VAM 008 – 02.

В настоящей работе для определения МЛТ в количестве 1 нг/мл (рис. 2) были использованы колонки: Superiorex (150 мм x 4,6 мм, наполнитель мономерный октадецилсилан, размер частиц 5 x 10⁻⁶ м) (Shiseido) и с мобильной фазой метанол (100%), скорость протекания 1,0 мл/мин, температура – комнатная.

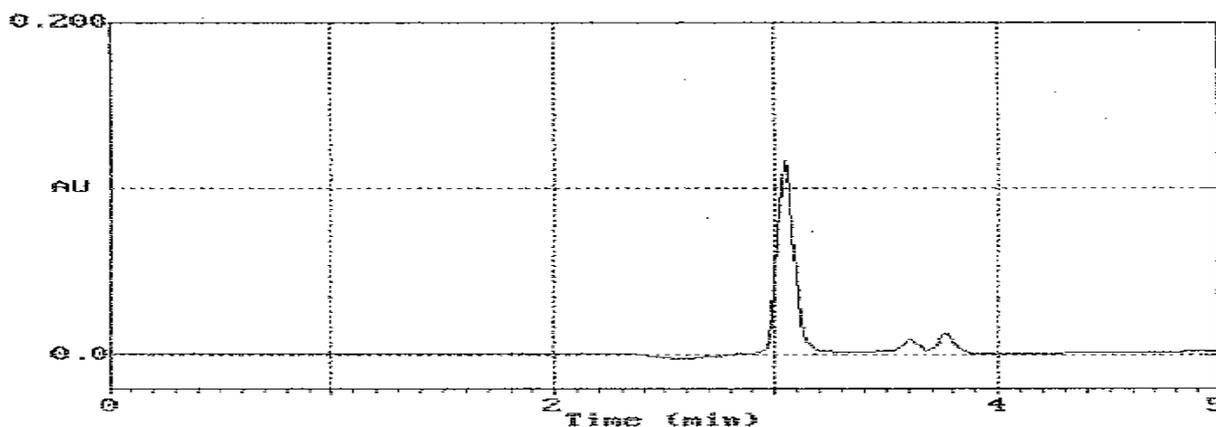


Рис. 2. Жидкостная хроматограмма малатиона.

Масс-спектрометрические исследования проводили с помощью прибора Sciex Triple Quad™ 4500 Tandem Quadrupole Mass Spectrometer. Настройку масс-спектрометрических параметров для МЛТ проводили в положительном и отрицательном режимах ионизации. Фрагментация МЛТ инициировалась электронным ударом. МЛТ растворяли в смеси 0,1% метанола и муравьиной кислоты (разбавленной до конечной концентрации 0,1 об.%), взятых в соотношении 1 : 1. В масс-спектрометр вводили раствор, в котором концентрация МЛТ составляла 1 нг/мг при скорости потока 7 мкл/мин.

Щелочной гидролиз малатиона. Смесь из 16,5 г (0,05 мол) МЛТ и 20 г Н-клиноптилолита растворяли в 60 мл дистиллированной воды, добавляли 3,36 г (0,06 мол) КОН в 10 мл воды и интенсивно перемешивали в течение 6 часов на магнитной мешалке при комнатной температуре (~25°C). Далее, образовавшиеся продукты реакции экстрагировались диэтиловым эфиром (по 20 мл эфира, 3 раза). После высушивания эфирного экстракта на сульфате магния, эфирный экстракт перегонялся. Остаток был подвергнут перегонке. В результате было получено вещество в количестве 1,6 г с т. кип. 102-104°C/20мм рт.ст., Rf 0.65 (бензол : диэтиловый эфир = 1 : 3, проявление парами иода), ИК спектр: 1130, 1390, 1640, 1720, 1780, 1830 см⁻¹. Согласно полученным данным, соединению, по-видимому, можно приписать формулу диэтилового эфира малеиновой (фумаровой) кислоты.

Хроматографические исследования проводились при использовании высокоэффективного жидкостного хроматографа Shimadzu UHPLC (США), Детектор УФ-254 нм.

УФ спектр 30%-ного водного раствора малатиона имел максимумы поглощения в области 302, 340 и 398,5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе для обнаружения МЛТ была применена комбинация методов ВЭЖХ и тандемной масс-спектрометрии (Triple Quad Tandem MS (MS/MS)), что позволило получить более селективный масс-спектр характерных ионных фрагментов по сравнению с получаемыми

ОБНАРУЖЕНИЕ МАЛАТИОНА И ЕГО ДЕТОКСИКАЦИЯ

традиционными способами детектирования. Типичный полученный масс-спектр МЛТ представлен на рис. 3. Основной движущей силой фрагментации МЛТ является ее катион-радикальный характер, который накладывается на особенности структуры МЛТ. В спектре наблюдаются ионные пики в области 98,9 и 285,0 m/z , соответствующие деструктивированному МЛТ. Фрагментация дала также преобладающую однозарядную протонированную частицу $[M + H]^+$ - ионы при m/z 331,1 (в режиме Q1 полного спектра сканирования). В этом же режиме наблюдались наиболее обильные и последовательные ионы при m/z 127,1.

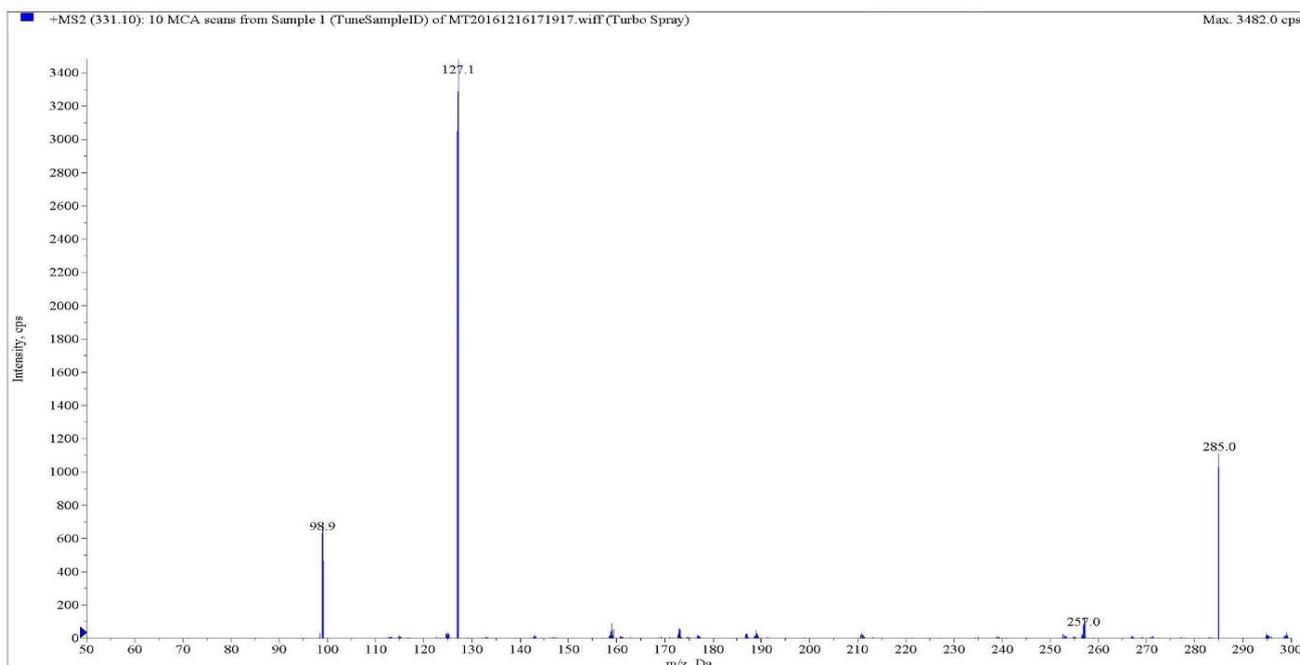


Рис. 3. Масс-спектр малатиона.

На основании полученных результатов фрагментацию малатиона можно описать следующей схемой (рис. 4):

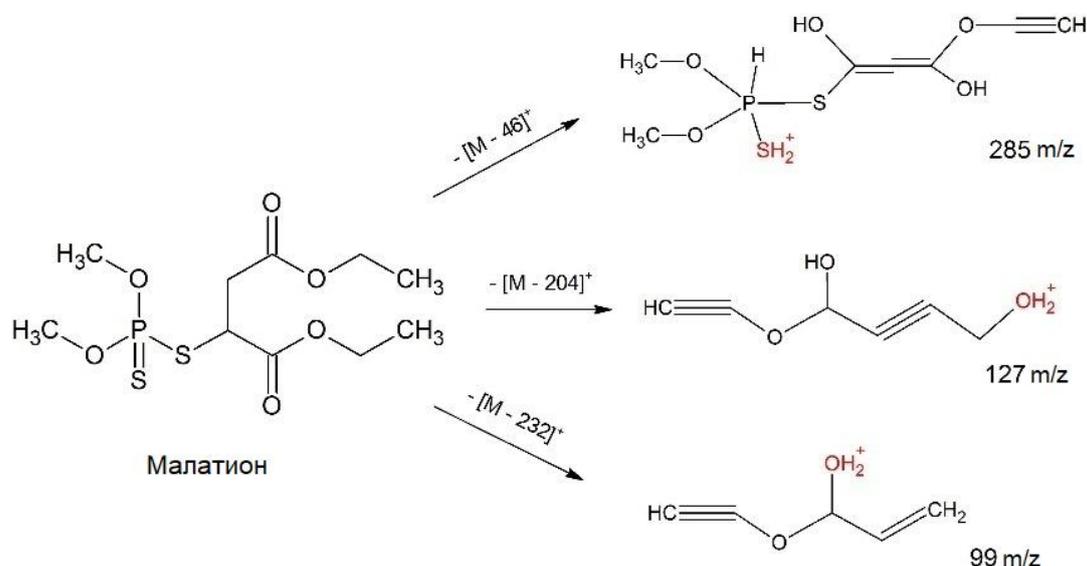


Рис. 4. Схема фрагментации малатиона.

Известно, что эфиры фосфорных кислот легко подвергаются гидролитическому или окислительному расщеплению, приводящему к детоксикации соединений [3]. В то же время производные дитиофосфорных кислот (в данном случае малатион) окисляются с образованием более токсичных соединений $-P=O$ аналогов, в случае малатиона до малаоксона [3]. Следует отметить, что детоксикация последних протекает быстрее дитиоаналогов.

В данной работе было исследовано расщепление изучаемого соединения в водно-щелочной среде. В результате расщепления МЛТ в водно-щелочной среде было получено индивидуальное вещество - диэтиловый эфир малеиновой (фумаровой) кислоты. Исходя из этого, можно предположить, что расщепление происходит как отщепление второго атома водорода от атома серы - по типу Гофмановского расщепления ониевых соединений. Важно отметить, что в результате проведения щелочного гидролиза малатион подвергается детоксикации, в ходе которой не образуется крайне токсичный малаоксон.

На основании полученных результатов деградацию малатиона можно описать следующей схемой (рис. 5):

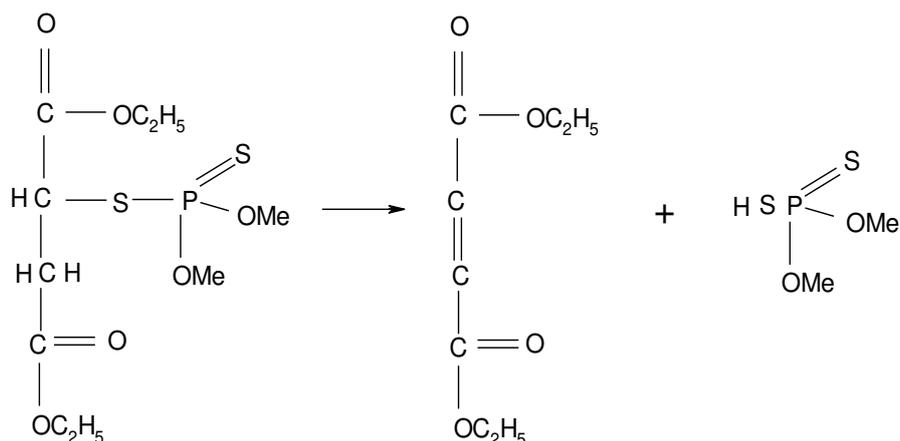


Рис. 5. Водно-щелочное расщепление малатиона.

Полученные результаты можно применять на практике для удаления следов малатиона на объектах его производства и хранения, а также в местах обработки с его помощью плодоовощной продукции, проводя их опрыскивание водно-щелочным раствором едкого кали или натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящем исследовании результаты свидетельствуют о том, что следы малатиона в окружающей среде можно с высокой точностью обнаружить методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией. Представленный метод позволяет обнаружить МЛТ в диапазоне концентраций 1 – 500 нг/мл. Удаление МЛТ

можно проводить путем опрыскивания его следов водным раствором щелочи при температуре окружающей среды ~25°C.

Список литературы:

1. Шевченко М.А., Таран П.Н., Гончарук В.В. Очистка природных и сточных вод от пестицидов. Л.: Химия, 1989.
2. О'Брайн Р. Токсичные эфиры кислот фосфора. Пер. с англ. М.: Мир, 1964. С. 641.
3. Мельников Н.Н., Волков А.И., Короткова О.А. Пестициды и окружающая среда, М.: Химия, 1977. С. 234.
4. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1967. С. 361.
5. Торосян Г.О., Алексанян Г.О., Давтян В.А. // Экологический вестник Северного Кавказа. 2016. Т. 12. № 2. С. 62.
6. Adaway J.E., Keevil B.G., Owen L.J. // Ann. Clin. Biochem. 2015. V. 52. P. 18.
7. Wolfe N.R., Gordon J., Baughman G., Cline D. Washington: Environmental Protection Agency, 1976. EPA/600/J-77/003 (NTIS PB 266310).

DETECTION AND DETOXICATION OF MALATHION IN THE ENVIRONMENT

V. A. Davtyan² and G. O. Torosyan^{1}*

¹National Polytechnic University of Armenia, Yerevan, Armenia,
*e-mail: gagiktorosyan@seua.am

²Water Resources Management Agency of the Republic of Armenia Ministry of Nature Protection,
Yerevan, Armenia

Received January 29, 2018

Abstract – The results of studying detection and removal of organophosphorus pesticide chemical - malathion are presented taking into consideration its potential hazard due to an intensive use in agriculture followed by rapid spread in the environment. Detection of malathion can be carried out by a highly effective HPLC-MS/MS hybrid method, while detoxification can be performed by means of alkaline hydrolysis. It is shown that the alkaline hydrolysis results in the malathion detoxification through the Hoffmann splitting reaction of onium compounds, thus avoiding the formation of an extremely toxic malaoxon compound.

Keywords: organophosphorus compounds, malathion, environment, detection, removal, alkaline cleavage, HPLC-MS, HPLC-MS/MS method, detoxification.

МНОГОКРИТЕРИАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФАКТОРОВ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ПРОГРАММЫ

С. В. Проничкин^{1,2}, И. П. Тихонов³, Е. Г. Раевская³, А. В. Роцин³*

¹Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, Москва; *e-mail: pronichkin@mail.ru

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

Поступила в редакцию 26.03.2018 г.

Проведено исследование проблемы практического использования результатов научно-технической программы с учетом особенностей развития национальной инновационной системы России в области науки и техники. Основной задачей исследования было выявление и анализ факторов, противодействующих внедрению результатов прикладных научных исследований и разработок. На примере анализа одной из завершенных федеральных научно-технических программ проведена экспертная оценка характеристик востребованности результатов, в частности, оценены характеристики актуальности и возможного спроса на полученные результаты. Проведен частотный анализ и ранжирование факторов, препятствующих внедрению полученных результатов программы. Определены возможные направления развития систем практической реализации результатов научно-технических программ в России с учетом общемировых тенденций и существующего научно-технического потенциала страны.

Ключевые слова: научно-техническая программа, востребованность, реализуемость, анкетирование, экспертиза, многокритериальный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Происходящие в мире изменения наглядно демонстрируют необходимость государств поддерживать должный технологический уровень за счет постоянного технического перевооружения, что невозможно без внедрения новейших научно-технических достижений.

Одним из главных направлений обеспечения перехода экономики России на инновационный путь развития в области науки, технологий и образования является повышение уровня инновационной активности бизнеса. За последние годы был реализован ряд федеральных целевых программ в рамках инновационной политики по стимулированию научных и образовательных учреждений к инновациям и развитию различных инструментов поддержки технологической модернизации, однако при наличии отдельных улучшений сохраняется фрагментарность и неустойчивость общего прогресса в этой сфере [1, 2]. Одной из важных проблем, существенно влияющих на эффективность

отечественных научно технических программ НТП, уже многие годы является недостаточный уровень практического использования полученных в ходе проведения НИОКР результатов. При проведении федеральной целевой программы (ФЦП) «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009 – 2014 гг.)» (далее-Программа) были проанализированы сложившиеся в стране организационно-экономические механизмы практической реализации результатов работ. Комплексный анализ востребованности и реализуемости результатов федеральной целевой программы [3, 4], тенденций научно-технического, технологического и инновационного развития Российской Федерации позволил выделить ряд областей для улучшений государственной научно-технической политики. Проведенный комплексный анализ показал:

- подавляющее большинство завершенных исследований заканчиваются единичным (мелкосерийным) внедрением и только у заказчика работ;
- отсутствует организационно-экономический механизм взаимного согласования интересов разработчиков результатов Программы, инвесторов, производителей и других участников при их практической реализации.

Результаты проведенного анализа не вышли за рамки известных теоретических положений и не получили развития, основанного на практическом исследовании конкретных факторов, влияющих на реализацию результатов Программы. При этом было отмечено, что эффективность внедрения результатов НИОКР зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются востребованность произведенного продукта и готовность потребителя его воспринять. Поэтому представлялось актуальным исследование этих факторов при проведении многокритериального анализа связанных с ними характеристик.

КРИТЕРИИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОГРАММ

В рамках наших предыдущих исследований [4] была проведена экспертная оценка характеристик востребованности результатов Программы. В частности, были получены экспертные оценки по таким критериям, как актуальность и возможный спрос на результаты выполнения Программы. На рисунках 1 и 2 показаны градации (X) этих критериев и соответствующее каждой градации относительное число подтверждающих оценок экспертов (N).

Как видно из рисунка 1, актуальность результатов достаточно высока – суммарно безотлагательное применение ($N^{A10} = 0,39$) вместе с использованием результатов в самое ближайшее время ($N^{A11} = 0,50$) составляет практически 90%. Это свидетельствует о высокой актуальности полученных результатов.

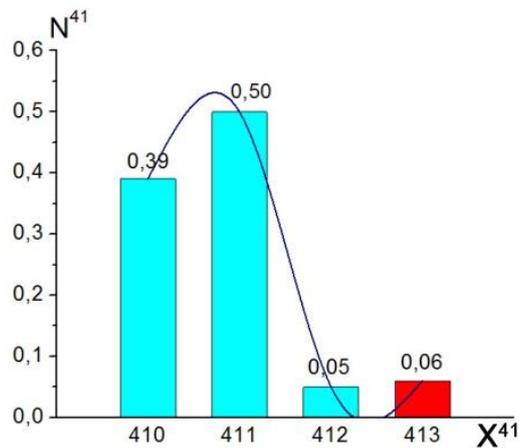


Рис. 1. Оценка актуальности результатов Программы. Шифр градаций: X^{410} – требуется безотлагательное применение результатов, X^{411} – результаты потребуются в ближайшее время, X^{412} – результаты потребуются в отдаленной перспективе, X^{413} – оценить неотложность применения результатов затруднительно.

Как видно из рисунка 2, основная доля полученных результатов может быть реализована, но лишь 14% результатов имеют подтвержденный заявками спрос. Для 21% результатов Программы оценить наличие спроса оказалось затруднительно.

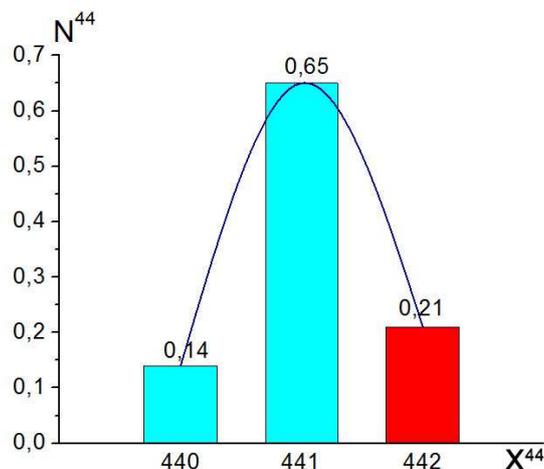


Рис. 2. Оценка возможного спроса на результаты Программы. Шифр градаций: X^{440} – имеется спрос на результат, подтвержденный заявками конкретных потребителей, X^{441} – возможен спрос на результат, X^{442} – оценить наличие спроса на результат затруднительно.

Полученные экспертные данные свидетельствуют о сравнительно невысокой востребованности результатов Программы для их практического использования. Таким образом, при довольно значительной актуальности результатов Программы подтвержденный заявками спрос на них крайне низок.

В связи с этим представлялось целесообразным провести исследование фактических причин невысокой востребованности результатов Программы,

которые могут непосредственно снижать эффективность их реализации. Такое исследование было проведено путем анкетирования руководителей ряда завершённых НИОКР Программы. С этой целью была разработана анкета, основанная на системе критериев практического использования результатов научно-технических программ. Критерии учитывают приоритетность направления проведенного исследования, конечного потребителя и форму, в которой могут быть востребованы результаты. Также учитывается стадия производства научной продукции, срок ее освоения и окупаемость расходов на разработку конечного продукта. Критерии сведены в специальную анкету, представленную ниже. Анкета содержит как закрытые вопросы, для ответа на которые необходимо выбрать вариант ответа, так и открытые вопросы, на которые предлагается ответить в свободной форме. Открытые вопросы охватывают такие аспекты практического использования результатов как: специфические факторы, противодействующие внедрению результатов проекта; требования к организации, которая может освоить результаты проекта для производства конечной продукции или оказания услуг.

Анкета для оценки возможностей и ограничений практического использования результатов научно-технических программ

1. Укажите название проекта:

2. К какому приоритетному направлению относится научный проект?

2.1 – Безопасность и противодействие терроризму

2.2 – Индустрия наносистем

2.3 – Информационно-телекоммуникационные системы

2.4 – Науки о жизни

2.5 – Рациональное природопользование

2.6 – Транспортные и космические системы

2.7 – Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика.

3. Кем может быть востребована конечная продукция, полученная на основе результатов проекта?

Вашей организацией	Исследовательской организацией	Производственной компанией	Массовым потребителем	Не востребована
1	2	3	4	5

4. В какой форме могут быть востребованы результаты проекта?

В форме завершенной теоретической концепции	В форме завершенной теоретической модели	В форме завершенного продукта и его предложения к испытанию	В форме завершенного продукта и начала его практического внедрения	В форме завершенного продукта, готового для запуска в серийное производство
1	2	3	4	5

МНОГОКРИТЕРИАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФАКТОРОВ

5. На какой стадии производства научной продукции находятся сегодня результаты проекта?

5.1 - Разработки концепции, построения гипотез

5.2 - Конструирования модели продукта

5.3 - Испытания, апробации модели продукта

5.4 - Доработки модели продукта после испытания

5.5 - Разработка модели продукта осуществлена, но практическое внедрение пока не началось

6 - Осуществлен трансфер научного продукта в инновационную продукцию, готовую к производству (распространению)

7 - Продукция готова к серийному производству, происходит поиск рынка, изучение потенциального спроса на инновационную продукцию

8 - Начато серийное производство инновационной продукции

9 - Инновационная продукция поставляется на рынок.

6. Кто внедряет, использует или по плану предполагает практическое внедрение (использование) конечной продукции проекта?

Только Ваша организация	Ваша организация, совместно с партнером	Только российский партнер	Только зарубежный партнер	Никто или не известно
1	2	3	4	5

7. Кем осуществлялась компенсация затрат на проведение работ по проекту?

1. Доля собственных средств Вашей организации	2. Доля партнера	3. Доля государственного бюджета
%	%	%

8. Если результаты проекта внедрены или их предполагается внедрить в производство, то, по Вашему мнению, какова предположительная длительность окупаемости расходов на разработку конечного продукта?

1 год	2 года	3 года	4-5 лет	6-7 лет	8-10 лет	11-15 лет	Более 15 лет	Затрудняюсь ответить
1	2	3	4	5	6	7	8	9

9. Если результаты проекта внедрены или их предполагается внедрить в производство, то, по Вашему мнению, сколько времени произведенный конечный продукт может сохранить свою актуальность на рынке товаров и услуг?

1-3 года	4-5 лет	6-8 лет	9-10 лет	11-15 лет	Более 15 лет
1	2	3	4	5	6

10. Какие из перечисленных факторов мешают внедрению результатов проекта?

1 - Дефицит высококвалифицированных специалистов производства

- 2 - Дефицит высококвалифицированных менеджеров для продвижения инновационной продукции на рынок
- 3 - Дефицит финансов
- 4 - Недостаточность производящей техники
- 5 - Наличие бюрократических помех для начала производства инновационной продукции
- 6 - Наличие бюрократических помех для выхода на рынок с инновационной продукцией
- 7 - Незнученность российского рынка инновационной продукции
- 8 - Незнученность зарубежного рынка инновационной продукции
- 9 - Низкий спрос на инновационную продукцию.

11. Укажите специфические факторы, противодействующие внедрению результатов проекта:

12. Укажите тип организации, которая может освоить результаты проекта для производства конечной продукции (оказания услуг)

Вуз	Академическая научно-исследовательская организация	Организация предпринимательского сектора (отраслевая исследовательская организация)	Российская производственная компания	Зарубежная производственная компания
1	2	3	4	5

13. Укажите конкретную организацию, которая может освоить результаты проекта для производства конечной продукции (оказания услуг):

14. Укажите специфические требования к организации, которая может освоить результаты проекта для производства конечной продукции (оказания услуг).

МНОГОКРИТЕРИАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФАКТОРОВ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

При выборе метода многокритериального анализа руководством к действиям служат данные, по которым узнают о фактах и принимают соответствующие решения. В нашем случае данные – это оценки участников Программы, которые в данном случае выступают в качестве экспертов по своим проектам. Оценки, полученные в результате анкетирования, служат основой для управленческих решений, которые позволят внести необходимые корректировки в выполнение мероприятий НТП [5, 6]. Чем больше объектов анкетирования, тем больше информации о совокупности результатов НТП получится. Но увеличение количества объектов одновременно означает и увеличение количества экспертных оценок, что затрудняет понимание особенностей всей совокупности результатов НТП. В таком случае нужен метод, благодаря которому можно было бы понимать особенности всей совокупности объектов анкетирования с первого взгляда. Этим требованиям отвечает метод частотного анализа [7], который позволяет оценить

распределение экспертных оценок, сгруппированных по их частоте. Организуя множество экспертных оценок по их частоте, можно получить объективное представление о всей совокупности результатов НТП. Таким образом, метод частотного анализа представляет собой один из статистических методов обработки данных, позволяет принимать достоверные, обоснованные и доказательные решения.

В результате обработки методом частотного анализа анкет, заполненных участниками завершенных мероприятий Программы, были получены основные характеристики результатов Программы. В таблице 1 представлены обобщенные результаты анализа закрытых вопросов анкеты.

Таблица 1. Результаты обработки методом частотного анализа закрытых вопросов анкет, заполненных участниками мероприятий Программы

Раздел анкеты	Вариант ответа респондента	Частота оценки
Приоритетное направление использования результатов	Рациональное природопользование	33%
	Безопасность	30%
	Энергоэффективность	20%
Стадии производства научной продукции	Испытания и доработки после испытаний	40%
	Разработка завершена, но внедрение не началось	40%
	Продукция готова к серийному производству (поиск рынка)	15%
	Начато серийное производство	0
Кем могут быть востребованы научные результаты	Организацией исполнителя	20%
	Массовым потребителем	20%
	Производственной компанией	45%
	Прочие	15%
Кто внедряет (или предполагает) полученные результаты	Только организация исполнителя	20%
	Организация исполнителя совместно с партнером	30%
	Только российский партнер	20%
	Кандидат отсутствует	30%
Кто компенсирует затраты	Только госбюджет	40%
	Только собственные средства	20%
	Только российский партнер	5%
	Совместное финансирование	35%
Предполагаемая длительность окупаемости расходов	До 3-х лет	60%
	Более 3-х лет	40%

Используя результаты частотного анализа, представленного в таблице 1, можно сформировать обобщенный проект Программы, которому соответствует максимальное число оценок по критериям. В таком проекте, профинансированном за счет бюджетных средств, проведены исследования в области рационального природопользования, но внедрение результатов,

которым самостоятельно занимается организация-исполнитель проекта, не началось, вместе с тем эти результаты могут быть востребованы производственными компаниями, причем окупаемость расходов составит до трех лет. С целью выявления и анализа факторов, препятствующих внедрению результатов обобщенного проекта, проведен анализ частот открытых вопросов анкеты. Факторы были проранжированы и сведены в таблицу 2.

Таблица 2. Факторы, препятствующие внедрению результатов Программы

Фактор, препятствующий внедрению	Частота фактора
Дефицит финансовых средств	30%
Наличие бюрократических помех для выхода на рынок	20%
Дефицит специалистов и менеджеров	20%
Недостаточность производственной техники	15%
Низкий спрос на инновационную продукцию	15%

Основными результатами формирования среды, благоприятной для повышения практического использования результатов современных научно-технических программ, должны стать:

- достаточное финансирование для проведения полного цикла исследований, конкурентоспособный инвестиционный климат, обусловленный высоким спросом на инновационную продукцию, создание развитых условий для получения поддержки для внедрения результатов НИОКР;
- создание эффективных инструментов выявления перспективных проектов и государственной поддержки дальнейшего продвижения результатов НТП, интенсификация усилий по улучшению гибкости и развитости механизмов распределения рисков между государством и производственными компаниями, высокая ориентированность на стимулирование связей между различными участниками инновационных процессов, а также на формирование и развитие научно-производственных партнерств;
- устранение бюрократических помех для выхода на рынок и распространения в экономике новых технологий, обусловленных отраслевым регулированием и процедурами сертификации;
- вовлечение в экономический и гражданско-правовой оборот прав на результаты интеллектуальной деятельности [8, 9], которые созданы при финансовой поддержке государства;
- стимулирование притока квалифицированных специалистов, способных к реализации инновационной проектов [10];
- развитие отечественной производственной базы и материалов (по приемлемой стоимости) для практического использования, полученных результатов НТП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложные задачи формирования и поиска рациональных путей реализации результатов НТП выдвигают на первый план необходимость выявления и анализа факторов, противодействующих внедрению результатов прикладных научных исследований и разработок. Приведенные в данной статье результаты исследований показали сравнительно невысокую востребованность результатов Программы (даже при их значительной актуальности). Проведенный частотный анализ и ранжирование факторов, препятствующих внедрению полученных результатов, выявил фактические причины невысокой востребованности результатов Программы, непосредственно снижающие эффективность реализации. Определены возможные направления развития систем практической реализации результатов научно-технических программ в России с учетом общемировых тенденций и существующего научно-технического потенциала страны. Результаты проведенного исследования представляют интерес для дальнейшего углубленного анализа с целью получения как конкретных практических рекомендаций, так и предложений системного характера для улучшения ситуации с внедрением результатов НИОКР. В частности, «площадкой» для обсуждения этих вопросов может стать предстоящая в октябре 2018 года IV Международная конференция «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности».

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-06-00335а.

Список литературы:

1. Kahn M., Melo L., Matos M. Financing Innovation. London: Routledge, 2013.
2. Блошенко А.В., Тихонов И.П., Сахарова Н.А., Холстов А.В. // Экономическая наука современной России. 2015. № 1 (68). С. 70.
3. Роцин А.В., Тихонов И.П., Проничкин С.В. // Экономический анализ: теория и практика. 2013. № 21(324). С. 10.
4. Тихонов И.П., Проничкин С.В. Экспертно-статистический анализ эффективности научно-технической программы // Аудит и финансовый анализ. 2017. № 3-4. С. 598.
5. Проничкин С.В., Раевская Е.Г., Тихонов И.П. // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 2. С. 147.
6. Проничкин С.В., Тихонов И.П., Сахарова Н.А., Роцин А.В. // Химическая безопасность. 2017. Т.1. № 1. С. 256.
7. Айвазян С.А. Методы эконометрики. М.: Инфра-М, 2010.
8. Venkataraman R.R., Pinto J.K. Cost and Value Management in Projects. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
9. Aghion P., Blundell R., Griffith R., Howitt, P., Prantl S. // Review of Economics and Statistics. 2009. V. 91. No. 1. P. 20.
10. Багриновский К.А., Бендииков М.А., Хрусталева Е.Ю. Механизмы технологического развития экономики России. М.: Наука, 2003.

MULTICRITERIA ANALYSIS OF FACTORS AFFECTING PRACTICAL APPLICATION OF RESULTS OF SCIENTIFIC AND TECHNICAL PROGRAM

S. V. Pronichkin^{1,2}, I. P. Tikhonov³, E. G. Raevskaya³, and A. V. Roshchin³*

¹Federal Research Center “Computer Science and Control”, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: pronichkin@mail.ru

²National University of Science and Technology, MISIS, Moscow, Russia

³Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received March 26, 2018

Abstract – The article addresses the problem of practical applying results obtained after execution of one of the scientific and technical programs, taking into account specific features of the development of the national innovative science and engineering system in Russia. The main goal of the research was to identify and analyze factors counteracting implementation of results of applied research and development. An expert evaluation of such characteristics as demand for results was carried out, including the characteristics of relevance and possible request for results, as exemplified by the data obtained in one of the accomplished federal scientific and technical programs. Frequency response analysis and ranking of factors preventing implementation of the program results were performed. Prospects for developing systems of practical implementation of the results of scientific and technical programs in Russia were determined, in terms of the global trends and the current scientific and technical potential of the country.

Keywords: scientific and technical program, demand, feasibility, questioning, expertise, multicriteria analysis.

РТУТНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ В КАЗАХСТАНЕ: ТЕКУЩАЯ СИТУАЦИЯ И ПРЕДПРИНИМАЕМЫЕ МЕРЫ ПО МИНИМИЗАЦИИ

Ю. Н. Душкина*, А. А. Уразгалиева, В. В. Мустафина

Общественный фонд «Центр «Содействие устойчивому развитию республики Казахстан», г. Алматы, Казахстан, *e-mail: csd.yuliya@gmail.com

Поступила в редакцию 30.03.2018 г.

Описаны основные проблемы ртутного загрязнения в республике Казахстан. Кратко представлены недавние данные ртутного мониторинга Павлодарской и Карагандинской областей Казахстана, результаты анализов проб воды, воздуха и почвы, рассмотрены возможные источники загрязнения, а также данные по предварительной национальной инвентаризации ртути. Обсуждаются предпринимаемые меры по минимизации ртутного загрязнения и подготовке Казахстана к ратификации Минаматской конвенции.

Ключевые слова: ртуть, Казахстан, загрязнение окружающей среды, ртутьсодержащие отходы, Минаматская конвенция, инвентаризация ртути.

Ртуть – самый токсичный металл, представляющий собой при комнатной температуре тяжелую серебристо-белую жидкость, пары которой чрезвычайно ядовиты. По степени токсичности ртуть относится к веществам I класса опасности и подлежит особому экологическому контролю. Отравление парами ртути может привести к серьезным заболеваниям, и даже смерти. Большую опасность для окружающей среды представляют также водорастворимые соединения ртути.

Ртуть попадает в окружающую среду различными путями. Некоторая часть ртути выделяется в окружающую среду в ходе природных процессов, таких как извержения вулканов, геотермальные процессы и выветривание ртутьсодержащих горных пород. Однако бóльшая часть эмиссий ртути в окружающую среду связана с антропогенной деятельностью человека.

Антропогенными источниками загрязнения ртутью являются множественные промышленные и бытовые сферы деятельности. Ртуть поступает в окружающую среду в результате деятельности металлургической, цементной промышленности, при сжигании угля, мазута и других нефтепродуктов. Немаловажным источником эмиссий ртути в окружающую среду является применение ртутьсодержащих ламп и приборов в быту и на предприятиях, связанное с небезопасными способами их эксплуатации и переработки после утраты ими потребительских свойств.

Для Казахстана проблема ртутного загрязнения является актуальной [1]. На территории страны известно несколько очагов исторического загрязнения ртутью, связанных с деятельностью химических производств. К ним относятся: территория Павлодарского химического завода, испарительные пруды озера

Балкылдак, а также территория, прилегающая к реке Нура в районе г. Темиртау (Карагандинская область) [2].

Мониторинг окружающей среды, проводимый местными исполнительными органами в очагах загрязнения в 2005-2017 гг., демонстрирует превышение допустимых значений по содержанию ртути в воздухе и воде.

В частности, в 2017 году в Павлодарской области мониторингом окружающей среды были охвачены атмосферный воздух, почва, подземные и поверхностные воды (Рис. 1, 2). Результаты измерения концентрации паров ртути в точках замера атмосферного воздуха показали превышение ПДК в 14 из 17 проб, при этом было зафиксировано максимальное превышение в 186,6 раз (концентрация ртути – $0,056 \text{ мг/дм}^3$, при ПДК ртути в атмосферном воздухе населенных мест – $0,0003 \text{ мг/дм}^3$ [3]). Исследования концентрации ртути в почве показали отсутствие превышения ПДК по 12 пробам, отобранным на разных территориях. Результаты анализов поверхностных вод водоема-накопителя Балкылдак показали превышение ПДК в 8 из 8 проб, максимальное превышение – в 7,6 раз (концентрация ртути – $0,0038 \text{ мг/дм}^3$, при ПДК ртути в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурного водопользования, в воде водоемов – $0,0005 \text{ мг/дм}^3$ [3]).



Рис. 1. Ртутный мониторинг 2005-2017 гг. в г. Павлодар (Замер концентрации ртути в воздухе) [4].

Мониторинг качества поверхностных вод бассейна реки Нура в Карагандинской области за 2017 год также показал превышение содержания ртути. Содержание общей ртути в бассейне реки Нура превысило ПДК в 17 из 25 проб. Было зафиксировано максимальное превышение в 24 раз (концентрация ртути в пункте отбора – $0,0048 \text{ мг/дм}^3$, при ПДК в воде рыбохозяйственных водоемов – $0,00001 \text{ мг/дм}^3$ [5]).

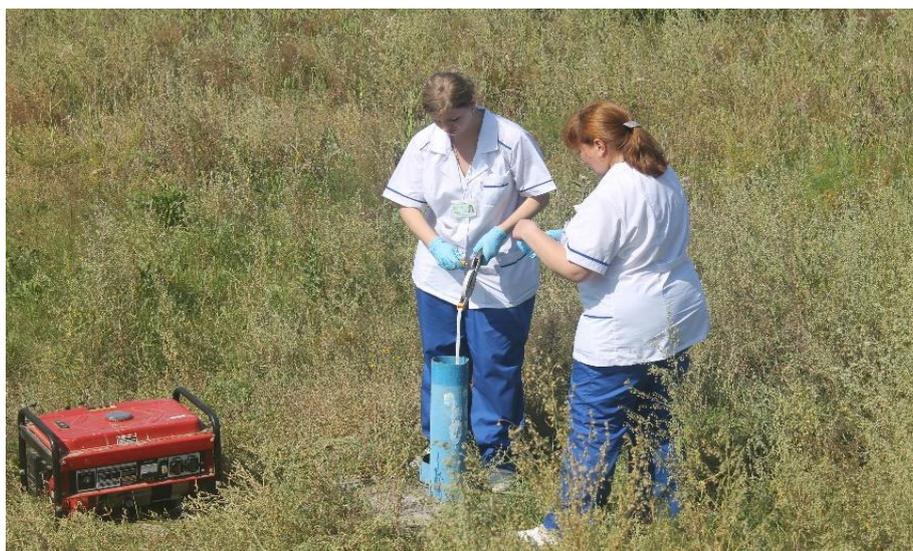


Рис. 2. Отбор проб загрязнения почвы в ходе ртутного мониторинга 2005-2017 гг. в г. Павлодар [4].

Карагандинским филиалом РГП «Казгидромет» проводятся наблюдения за качеством поверхностных вод на 11 водных объектах бассейна реки Нура.

В целом можно сказать, что ситуация в двух регионах по загрязнению окружающей среды ртутью, оценивается, как стабильно – устойчивая [3].

Значительный объем эмиссий ртути в Казахстане связан с деятельностью, в ходе которой сжигают или перерабатывают ископаемое топливо, руды или минералы, содержащие ртуть в качестве примеси.

По данным предварительной национальной инвентаризации ртути, проведенной в 2015 году, установлено, что общее поступление ртути в окружающую среду в 2014 году составило 577 000 кг. Поступление ртути по типам сред показало, что основная доля эмиссий приходится на почву – 35,8% (206 650 кг). Чуть больше половины всех эмиссий приходится на отходы производства – 26,5% (153 000 кг) и побочные продукты и примеси – 25,6% (147 710 кг). Выбросы в атмосферный воздух составили 9,4% (54 490 кг), сбросы в воду – 2,1% (12 260 кг), в твердые бытовые отходы - 0,5% (2 880 кг).

Инвентаризация ртути проводилась в рамках Программы развития ООН в Казахстане в соответствии с Методологией определения и количественной оценки поступлений ртути в окружающую среду ЮНЕП. Источниками данных для проведения инвентаризации являлись национальные статистические данные, информация с официальных сайтов предприятий, бюллетени, сборники, отчеты государственных органов, интернет-ресурсы, а также информация от национальных экспертов Казахстана по ртутному загрязнению [6].

Одним из источников поступления ртути в окружающую среду является размещение ртутьсодержащих отходов. На сегодняшний день в Казахстане не налажена экологически обоснованная система управления ртутьсодержащими отходами. Не во всех населенных пунктах организована система сбора

ртутьсодержащих отходов у населения, что в большинстве случаев приводит к попаданию данных отходов на полигоны твердых бытовых отходов.

По данным Министерства энергетики Республики Казахстан (РК) на 1 января 2014 года, на предприятиях РК накоплено 6285,653 тонн ртутьсодержащих отходов [7].

Обезвреживанием и переработкой ртутьсодержащих отходов, собранных у юридических лиц и населения, в Казахстане, как правило, занимаются частные предприятия. Некоторые предприятия используют процессы демеркуризации, иммобилизации ртути (снижение класса токсичности до 4-го) с дальнейшим захоронением, другие – сбор и временное хранение ртутьсодержащих отходов.

Учитывая большое значение мер по предотвращению и минимизации воздействия ртути на окружающую среду и здоровье людей, государственными органами и неправительственными организациями предпринимаются различные меры.

На территории и в прилегающей местности вокруг бывшего завода АО «Карбид» в г. Темиртау были проведены работы по демонтажу зараженного здания и выемке земли, а также в критических районах скопления ртути вдоль берегов и в поймах реки Нура была проведена демеркуризация.

В рамках прекращения поступления ртути в водные объекты через водовыпуски Темиртауского электрометаллургического комбината, реализуются два проекта, которые являются частями одного технологического процесса и в итоге должны будут воссоединиться:

- Проект «Строительство узла нейтрализации и очистки производственных сточных вод в западной промышленной зоне г. Темиртау Карагандинской области производительностью 10000 м³/сутки» за счет бюджетных средств;
- Проект «Реконструкция узла нейтрализации и очистки производственных сточных вод химико-металлургического завода АО «Темиртауский электрометаллургический комбинат» г. Темиртау производительностью 10000 м³/сутки. Корректировка» за счет собственных средств предприятия [8].

С целью осуществления ртутного мониторинга за экологическим состоянием окружающей среды на территории подверженной ртутному загрязнению в Павлодарской области создана сеть режимных наблюдательных скважин и точек наблюдений за изменением содержания ртути в подземных и поверхностных водах, атмосферном воздухе, почве. Мониторинг ртутного загрязнения в северной промышленной зоне г. Павлодара проводится на протяжении последних десяти лет. В 2017 году была проведена корректировка Программы ртутного мониторинга в районе Северной промышленной зоны, которая будет действовать с 2018 по 2025 годы [3].

В 2016-2017 гг. в рамках совместного проекта Правительства РК/ПРООН/ГЭФ «Обновление Национального плана выполнения, интеграция управления стойкими органическими загрязнителями в процесс национального планирования и рационального управления медицинскими отходами в

Казахстане» был разработан Национальный план Республики Казахстан по сокращению использования и сбору ртути.

План содержит информацию о текущей ситуации ртутного загрязнения в Казахстане, управлении ртутью, анализ сильных и слабых сторон, возможностей и угроз, а также план мероприятий по реализации Национального плана [1].

С целью повышения политического статуса вопроса управления химическими веществами, в т.ч. ртутью, повышения национального потенциала об опасности по ртути и Минаматской конвенции о ртути, а также проведения детальной инвентаризации источников ртутного загрязнения в Казахстане в 2017 году стартовал проект Правительства РК и Программы развития ООН (ПРООН) «Первоначальная оценка Казахстана в рамках Минаматской конвенции».

Для решения проблемы обращения с ртутьсодержащими отходами местными исполнительными органами Республики Казахстан реализуются проекты по внедрению отдельного сбора отходов, в том числе ртутьсодержащих. Так, в 2015 году Центром «Содействие устойчивому развитию Республики Казахстан» по заказу Управления природных ресурсов и регулирования природопользования г. Алматы реализован проект «Анализ объемов образования и разработка рекомендаций по организации сбора отработанных энергосберегающих ртутьсодержащих ламп в городе Алматы». Также в ряде городов Казахстана акиматами установлены специальные контейнеры для сбора ртутьсодержащих ламп и батареек с их дальнейшим обезвреживанием.

В ходе реализации проекта была проанализирована законодательная и нормативная база Республики Казахстан, проведен анализ международного опыта по обращению и управлению с ртутьсодержащими отходами, в частности, с энергосберегающими ртутьсодержащими лампами. Также были разработаны рекомендации по организации сбора отработанных ламп в г. Алматы, план мероприятий по внедрению сбора ртутьсодержащих отходов у населения и основные положения по обращению и утилизации с ртутьсодержащими лампами в г. Алматы.

С целью совершенствования нормативного регулирования вопросов обращения с ртутью в Казахстане Министерством энергетики Республики Казахстан была инициирована разработка стандарта по обращению с ртутьсодержащими отходами «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Учет и контроль движения ртутьсодержащих отходов. Основные положения». В настоящее время стандарт проходит процедуру учетной регистрации в качестве действующего национального стандарта Республики Казахстан.

Как известно, вопросы безопасного регулирования ртути регулируются Минаматской конвенцией, целью которой является запрет производства, экспорта и импорта ртутьсодержащих приборов, ограничение ряда процессов промышленности, которые выступают источником загрязнения ртути [9].

Министерством энергетики Республики Казахстан ведется работа по подготовке к ратификации Минаматской конвенции. В частности, для

присоединения Казахстана к Конвенции начаты внутригосударственные процедуры по присоединению, проведен первый этап инвентаризации ртути, а также разработан проект Национального плана по сокращению использования и сбору ртути.

Таким образом, наличие очагов исторического загрязнения, а также «новые» источники загрязнения (непреднамеренные эмиссии ртути, обращение с ртутьсодержащими отходами и другие) делают проблему ртутного загрязнения актуальной для Казахстана. Принимая во внимание существующие проблемы в области ртутного загрязнения, Республике Казахстан очень важно ратифицировать Минаматскую конвенцию.

Ратификация Минаматской Конвенции позволит Республике Казахстан совершенствовать экологическую политику с целью решения существующих в Казахстане проблем ртутного загрязнения, укрепить международное сотрудничество по вопросам минимизации воздействия ртути на здоровье людей и окружающую среду, а также получить возможность технической и финансовой поддержки в рамках реализации Минаматской Конвенции.

Список литературы:

1. Национальный план Республики Казахстан по сокращению использования и сбору ртути. Правительство Республики Казахстан/ПРООН в Казахстане/ГЭФ. Астана, 2016-2017.
2. Ртутное загрязнение: реалии нового времени. Координационный центр IPEN в ВЕКЦА «Эко-Согласие». Алматы: Аналитическое экологическое агентство «Green Women», 2012-2013.
3. Итоговый отчет по результатам государственного экологического ртутного мониторинга в районе Северной промышленной зоны г. Павлодара за 2017 год. Министерство энергетики Республики Казахстан ГУ «Управление недропользования, окружающей среды и водных ресурсов Павлодарской области», 2017.
4. Ртутное загрязнение на территории бывшего завода «Химпром» (г. Павлодар, Северная промышленная зона) (презентация). ГУ «Управление недропользования, окружающей среды и водных ресурсов Павлодарской области». Павлодар, 2017.
5. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды бассейна реки Нура, выпуск 6 (2017 год). Министерство энергетики Республики Казахстан РГП «Казгидромет», Департамент экологического мониторинга, Филиал РГП на ПХВ «Казгидромет» по Карагандинской области. Астана, 2017.
6. Национальная инвентаризация эмиссий ртути в Казахстане, 2015-2016 гг. Правительство Республики Казахстан/ПРООН в Казахстане/ГЭФ. Астана, 2015-2016.
7. Отчет по сбору и анализу данных по источникам ртути. Правительство Республики Казахстан/ПРООН в Казахстане/ГЭФ. Астана, 2015.
8. Официальный ответ Акимата Карагандинской области Министерству энергетики РК на запрос по вопросам ртути №20-2-06-516/4 от 29 января 2018 года.
9. Минаматская конвенция по ртути. ЮНЕП, 2013. http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/Booklets/Minamata%20Convention%20on%20Mercury_booklet_Russian.pdf (дата обращения 30.03.2018).

MERCURY CONTAMINATION IN THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN: CURRENT SITUATION AND MEASURES FOR ITS MINIMIZATION

Yu. N. Dushkina, A. A. Urazgalieva, and V. V. Mustafina*

Public Fund “The Center “Cooperation for Sustainable Development”,
Almaty, Republic of Kazakhstan, *e-mail: csd.yuliya@gmail.com

Received March 30, 2018

Abstract - The main challenges of mercury pollution in the Republic of Kazakhstan are described. The recent mercury monitoring results in the Pavlodar and Karaganda regions of Kazakhstan are briefly presented, including the data on analyses of water, air and soil samples, possible sources of pollution, including data on preliminary national inventory of mercury as well. The measures taken for minimizing mercury contamination and preparing Kazakhstan for ratification of the Minamata Convention are discussed.

Key words: mercury, Kazakhstan, environmental pollution, mercury containing waste, Minamata Convention, mercury inventory.

СОПРОВОДИТЕЛЬНАЯ ДОКУМЕНТАЦИЯ ПРИ ПЕРЕВОЗКЕ ОПАСНЫХ ГРУЗОВ

Д. О. Скобелев¹, Е. Н. Виноградова^{2}, О. А. Решетарь², Т. С. Плешивцева²*

¹Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики», Москва

²Ассоциация «Некоммерческое партнерство «Координационно-информационный центр государственных участников СНГ по сближению регуляторных практик», Москва,
*e-mail: e.starikova@cisceneter.org

Поступила в редакцию 30.03.2018 г.

Рассмотрена проблема обеспечения информирования об опасности при перевозке опасных грузов в Российской Федерации. Приведена статистическая информация, касающаяся перевозимых опасных грузов и применяемых видов транспорта. Суммирован перечень нормативных правовых актов, применяемых при транспортировании опасных грузов, на международном и национальном уровне. В целях снижения рисков возникновения аварийных ситуаций при перевозке опасных грузов предложен один из альтернативных вариантов информирования потребителей и перевозчиков о свойствах транспортируемой продукции и специфике ее перевозки. Статья может представлять интерес для всех, кто имеет прямое или косвенное отношение к перевозкам опасных грузов.

Ключевые слова: опасные грузы, паспорт безопасности, транспортная маркировка, перевозка опасных грузов, безопасное обращение химической продукции, информирование об опасности, химическая безопасность.

ВВЕДЕНИЕ

Перевозка (транспортирование) грузов – одна из стадий жизненного цикла химической продукции от ее производства до утилизации. За последние 5 лет на территории Российской Федерации наблюдается устойчивый положительный тренд объемов перевозимых грузов всеми видами транспорта. По степени опасности грузы подразделяются на опасные и неопасные. Опасные грузы – это вещества и материалы, которые в силу присущих им свойств при определенных условиях при перевозке, выполнении маневровых, погрузочно-разгрузочных работ и хранении могут стать причиной взрыва, пожара, химического или иного вида заражения либо повреждения технических средств, устройств, оборудования и других объектов и третьих лиц, а также причинения вреда жизни или здоровью граждан, вреда окружающей среде [1]. Опасные грузы в силу своей опасности требуют наличия специальной упаковки, выполнения квалифицированной погрузки и разгрузки, а также особого режима перевозки.

Опасные грузы делят на следующие классы:

- класс 1 «Взрывчатые вещества»,

- класс 2 «Газы (сжатые, сжиженные или растворенные под давлением)»,
- класс 3 «Легковоспламеняющиеся жидкости»,
- класс 4 «Легковоспламеняющиеся твердые вещества, способные к самовозгоранию, выделяющие легковоспламеняющиеся газы при взаимодействии с водой»,
- класс 5 «Окисляющие вещества и органические пероксиды»,
- класс 6 «Ядовитые и инфекционные вещества»,
- класс 7 «Радиоактивные вещества»,
- класс 8 «Коррозионные вещества»,
- класс 9 «Прочие опасные грузы» [2, 3].

По данным Росстата за 2017 год, доля опасных грузов, перевозимых по территории Российской Федерации, составила около 20% от общего грузооборота или, примерно, 800 млн тонн в год. Из них 65% пришлось на долю автомобильного транспорта, около 30% – на долю железнодорожного, примерно 5% – на долю морского и речного транспорта и около 0,1% – на долю авиации, как показано на рисунке 1 [4].



Рис. 1. Виды транспорта, задействованные в перевозке опасных грузов в РФ в 2017 г.

Распределение объема опасных грузов по типу продукции представлено на рис. 2 (для железнодорожного транспорта). Как видно из рисунка, бóльшую часть перевозимых опасных грузов составляют нефть и нефтепродукты, уголь, металлы и прочие грузы.

Следует отметить, что перевозки опасных грузов неразрывно связаны с потенциальным риском возникновения чрезвычайных ситуаций. По различным данным, сохраняются высокие показатели числа транспортных происшествий с участием опасных грузов, перевозимых как по территории Российской Федерации, так и за пределами страны [4]. Наиболее важной задачей в области

перевозок опасных грузов является снижение рисков возникновения аварийных ситуаций, поскольку несоблюдение норм и правил доставки опасных грузов может привести к непредсказуемым последствиям, таким как пожар, взрыв, химическое заражение, заражение окружающей среды, что может представлять угрозу здоровью или жизни человека.

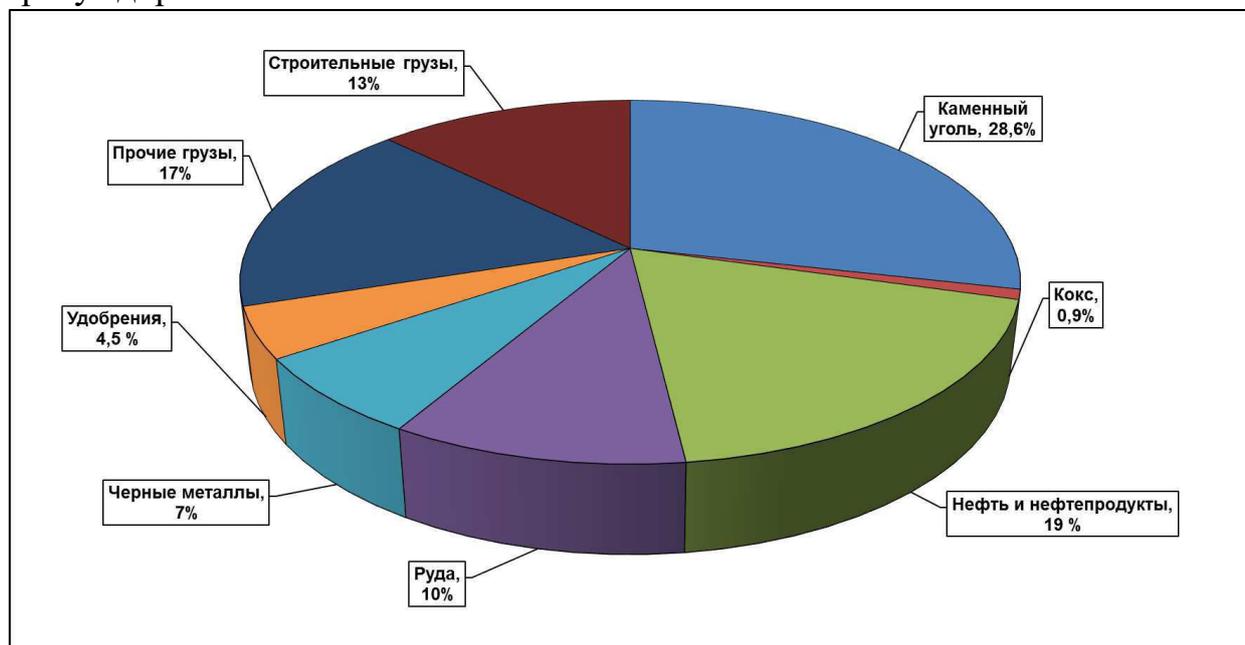


Рис. 2. Распределение объема опасных грузов по типу продукции для перевозок железнодорожным транспортом в РФ в 2017 г.

ПРАВИЛА ПЕРЕВОЗКИ ОПАСНЫХ ГРУЗОВ

Проблема регулирования перевозки опасных грузов затрудняется тем, что во многих странах для каждого вида транспорта существуют свои правила, часто различающиеся между собой. В этой связи большое значение для создания системы снижения рисков в аварийных ситуациях при перевозке опасных грузов имеют Типовые правила «Рекомендации ООН по перевозке опасных грузов» или «Оранжевая книга» [2]. Эти правила аккумулируют в себе требования к перевозке опасных грузов, которые должны распространяться на все виды транспорта, включая автомобильный, железнодорожный, морской, речной и авиационный.

На территории Российской Федерации, как и в других странах, каждый из видов транспорта имеет собственный свод правил в части перевозки опасных грузов с имплементацией международных требований и учетом национальных особенностей. Однако единый национальный нормативный документ по правилам перевозки опасных грузов, который бы охватывал информацию об их перевозке всеми видами транспорта, отсутствует, и по каждому виду транспорта действуют отраслевые правила. В таблице 1 представлены основные документы, регламентирующие перевозку опасных грузов в Российской Федерации в зависимости от применяемого вида транспорта на национальном и международном уровнях.

Таблица 1. Перечень действующих в РФ международных и национальных нормативных правовых актов по перевозке опасных грузов различными видами транспорта

Виды транспорта	Нормативная правовая база
Автомобильный	<p>Рекомендации ООН по перевозке опасных грузов. Типовые правила. ДОПОГ. Европейское соглашение о международной дорожной перевозке опасных грузов. Издание с измененной структурой. Нью-Йорк и Женева. ООН. 2017 г.</p> <p>Правила перевозок грузов автомобильным транспортом (утверждены постановлением Правительства РФ от 15.04.2011 № 272).</p> <p>Временная инструкция «О перевозке опасных грузов автотранспортом» Министерства сообщения.</p>
Железнодорожный	<p>Рекомендации ООН по перевозке опасных грузов. Типовые правила. Соглашение о Международном железнодорожном грузовом сообщении (СМГС). Правила перевозок опасных грузов по железным дорогам (утв. на пятнадцатом заседании Совета по железнодорожному транспорту государств-участников СНГ 5 апреля 1996 г.) с изменениями и дополнениями.</p> <p>Аварийные карточки на опасные грузы, перевозимые по железным дорогам СНГ, Латвийской Республики, Литовской Республики, Эстонской Республики.</p>
Морской и речной	<p>Рекомендации ООН по перевозке опасных грузов. Типовые правила. Международный морской кодекс по опасным грузам. Кодекс ММОГ. РД 31.15.01-89 Правила морской перевозки опасных грузов (Правила МОПОГ). Транспортировка навалом согласно Приложению II Международной конвенции по предупреждению загрязнения вод с судов (MARPOL) и Международному кодексу перевозок опасных химических грузов наливом (IBC Code). РД 31.11.01-92. Правила безопасности морской перевозки незерновых навалочных грузов (Правила ННГ). РД 31.11.21.18-96. Правила перевозки грузов в контейнерах морским транспортом. Международный кодекс морской перевозки опасных</p>

	грузов (МК МПОГ). Европейское соглашение о международной перевозке опасных грузов по внутренним водным путям (ВОПОГ).
Авиационный	Рекомендации ООН по перевозке опасных грузов. Типовые правила. Конвенция о международной гражданской авиации (Doc. 7300) (подписана в Чикаго 07.12.44 г.). Приложение 18 к Конвенции о международной гражданской авиации «Безопасная перевозка опасных грузов по воздуху». «Технические инструкции по безопасной перевозке опасных грузов по воздуху» (Doc. 9284 AN/905), действующее издание ИКАО. «Инструкция о порядке действий в аварийной обстановке в случае инцидентов, связанных с опасными грузами, на воздушных судах» (Doc. 9481 AN/928), действующее издание ИКАО. Федеральные авиационные правила «Правила перевозки опасных грузов воздушными судами гражданской авиации», утвержденные приказом Минтранса РФ от 05.09.2008 г. № 141). Правила перевозки опасных грузов ИАТА 58 издание.

Немаловажным фактором в области безопасного обращения химической продукции станет вступление в силу в 2021 году технического регламента Евразийского экономического союза «О безопасности химической продукции» [5], который устанавливает единые обязательные для применения и исполнения на таможенной территории Союза требования к химической продукции, а также правила и формы оценки ее соответствия, правила идентификации, требования к терминологии, маркировке и правилам ее нанесения. Технический регламент устанавливает необходимость включения паспорта безопасности химической продукции (далее - ПБ) в состав сопроводительной документации на химическую продукцию при ее поставках. Требования к сведениям, которые должны содержаться в ПБ, указаны в ГОСТ 30333-2007 [6].

Согласно данному стандарту, ПБ химической продукции должен содержать следующие разделы:

1. Идентификация химической продукции и сведения о производителе или поставщике;
2. Идентификация опасностей;
3. Состав;
4. Меры первой помощи;
5. Меры и средства обеспечения пожаровзрывобезопасности;
6. Меры по предотвращению и ликвидации аварийных и чрезвычайных ситуаций и их последствий;

7. Правила хранения химической продукции и обращения с ней при погрузочно-разгрузочных работах;
8. Средства контроля за опасным воздействием и средства индивидуальной защиты;
9. Физико-химические свойства;
10. Стабильность и реакционная способность;
11. Информация о токсичности;
12. Информация о воздействии на окружающую среду;
13. Рекомендации по удалению отходов (остатков);
14. Информация при перевозках (транспортировании);
15. Информация о национальном и международном законодательстве;
16. Дополнительная информация.

Одним из неотъемлемо важных разделов ПБ является раздел № 14, содержащий информацию о перевозках (транспортировании) химической продукции. За время действия ГОСТ 30333, структура этого документа несколько раз пересматривалась. Так, ранее в разделе № 14 ПБ содержались такие подразделы как: транспортная маркировка (манипуляционные знаки; основные, дополнительные и информационные надписи), информация об опасности при автомобильных перевозках, информация об опасности при международном грузовом сообщении по AIRT (СМГС), ADR (ДОПОГ), RID (МПОГ), IMDG Code (ММОГ), ICAO/IATA (ИКАО/ИАТА) и другие, включая сведения об опасности для окружающей среды, в т.ч. о «загрязнителях моря». Позже для исключения разночтений отраслевой специфики были оставлены только общие требования о перевозке для их дальнейшего применения на каждом виде транспорта с учетом внутренних правил. На сегодняшний день в актуальной структуре ПБ указанного раздела содержатся только следующие ключевые сведения: номер ООН, надлежащее отгрузочное и транспортное наименование груза, применяемые виды транспорта, классификация опасности груза по ГОСТ 19433-88 [3], классификация опасности груза по Рекомендациям ООН [2], манипуляционные знаки по ГОСТ 14192-96 [8], номера применяемых аварийных карточек. Ввиду того, что одними из основных пользователей информации раздела № 14 ПБ являются сотрудники транспортных служб, сохраняется потребность в более детализированной информации по перевозке, несмотря на то, что в рамках установленной структуры ПБ невозможно охватить основные данные специфики перевозки.

ПРИЛОЖЕНИЕ «А» К РАЗДЕЛУ 14 ПБ РФ

Поставленная выше задача снижения рисков возникновения аварийных ситуаций при перевозке опасных грузов может быть решена путем составления, при необходимости, приложения «А» к разделу № 14 паспорта безопасности. Разработан шаблон приложения, который включает в себя основную информацию о перевозке единицы опасного груза с перечислением правил, применяемых на каждом виде транспорта. Для каждой единицы химической продукции, на которую составлен ПБ, в шаблоне приложения должны быть указаны: класс опасности, подкласс опасности, группа упаковки,

классификационный шифр по ГОСТ 19433 [3] и при железнодорожных перевозках, знаки опасности, информация о видах транспорта, применяемых для перевозки.

Кроме того, приложение «А» содержит дополнительные необходимые сведения, такие как:

- требования к маркировке упаковок и транспортных средств с опасными грузами;
- требования к совместной перевозке разных опасных грузов на одной транспортной единице;
- специальные требования и запреты, которые должны выполняться членами экипажа при перевозке опасного груза;
- сведения об опасных физико-химических свойствах груза и другие.

Информация, внесенная в разработанное приложение, может быть полезна работникам контролирующих органов, в чьи полномочия входит контроль за перевозкой опасных грузов, водителям транспортных средств, начальникам портов, экспедиторам и логистам, менеджерам и руководителям предприятий, занимающихся перевозкой опасных грузов, консультантам (уполномоченным) по вопросам безопасности перевозок опасных грузов, работникам, которые готовят и передают опасные грузы к перевозке, а также заполняют транспортные сопровождающие документы на опасные грузы.

Необходимо отметить, что создание данного документа требует определенных знаний в области национального и международного законодательства перевозки опасных грузов. Согласно Рекомендациям ООН, лица, занимающиеся перевозкой опасных грузов, должны быть подготовлены в соответствии с их обязанностями в области требований, касающихся опасных грузов [2]. Данный пункт подчеркивает необходимость наличия специальной подготовки как при непосредственном контакте с химической продукцией, так и при составлении нормативных документов на нее.

Разработанный документ позволит пользователю любого уровня подготовки резюмировать основные требования к перевозке опасного груза без детального изучения разноплановых нормативных документов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несоблюдение норм и правил перевозки опасных грузов может привести к непредсказуемым последствиям, таким как пожар, взрыв, химическое заражение, заражение окружающей среды и стать угрозой здоровью или жизни человека. Поэтому данной категории грузов необходимо уделять повышенное внимание не только при непосредственной работе с ними, но и при обеспечении безопасной инфраструктуры перемещения грузов, в том числе, при разработке сопроводительной документации.

Дополнительное приложение «А» к паспорту безопасности химической продукции, включающее в себя подробную информацию о перевозке (транспортировании) грузов и содержащее выдержки из основных транспортных документов, регламентирующих перевозку опасных грузов на

каждом виде транспорта, станет полезным информационным документом для широкого круга пользователей.

Список литературы:

1. Федеральный закон от 10 января 2003 г. № 18-ФЗ «Устав железнодорожного транспорта Российской Федерации» (с изменениями и дополнениями).
2. Рекомендации по перевозке опасных грузов. Типовые правила. Двадцатое пересмотренное издание. Организация Объединенных Наций, Нью-Йорк и Женева, 2017.
3. ГОСТ 19433-88. Грузы опасные. Классификация и маркировка (утв. Постановлением Госстандарта СССР от 19.08.1988 № 2957) (ред. от 01.09.1992 г.).
4. Федеральная служба государственной статистики [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_main/rosstat/ru/ (Дата обращения: 01.04.2018).
5. Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности химической продукции» (ТР ЕАЭС 041/2017), принят решением Совета Евразийской экономической комиссии от 3 марта 2017 г. № 19.
6. ГОСТ 30333-2007. Паспорт безопасности химической продукции. Общие требования (введен в действие Приказом Ростехрегулирования от 12.08.2008 № 164-ст).
7. Согласованная на глобальном уровне система классификаций опасности и маркировки химической продукции (СГС). Нью-Йорк и Женева: Организация объединенных наций, 6-ое пересмотренное издание ST/SG/AC.10/30/Rev.6, 2015.
8. ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов (введен в действие постановлением Госстандарта РФ от 18 июня 1997 г. № 219).
9. ГАРАНТ.РУ. Информационно-правовой портал [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.garant.ru/> (Дата обращения: 01.04.2018).

SUPPORTING DOCUMENTATION FOR TRANSPORTATION OF DANGEROUS GOODS

D. O. Skobelev¹, E. N. Vinogradova^{2}, O. A. Reshetar², and T. S. Pleshivtseva²*

¹Federal State Autonomous Body “Research Institute “Environmental Industrial Policy Center”,
Moscow, Russia

²Coordinating Informational Center of CIS Member States on Approximation of Regulatory
Practices, Moscow, Russia, *e-mail: e.starikova@ciscenter.org

Received March 30, 2018

Abstract – A problem of providing information on hazard of dangerous goods transported in the Russian Federation is considered. The statistical information concerning dangerous goods carried and types of transport used is presented. Regulatory acts for transportation of dangerous goods applied at the international and national level are summarized. For the purpose of reducing risks of emergencies arising during transportation of dangerous goods, an alternative option is proposed for informing consumers and carriers about properties of transported products and specific aspects of transportation. The paper could be of interest for all those involved in transportation of dangerous goods directly or indirectly.

Keywords: dangerous goods, safety data sheet, transport labeling, dangerous goods transportation, safe handling of chemicals, hazard communication, chemical safety.

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

И. Д. Эпинатьев^{1}, В. И. Матвеев², Е. О. Панин¹, Н. Ю. Ковалева¹*

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

²Закрытое акционерное общество «НИИ Интроскопии МНПО «Спектр», Москва

Поступила в редакцию 30.03.2018 г.

Рассмотрены вопросы современного состояния обеспечения химической и экологической безопасности промышленных территорий. Для предупреждения возникновения чрезвычайных ситуаций, ликвидации аварий, защиты населения и снижения ущерба окружающей среде проводится постоянный мониторинг химически опасных объектов и своевременная диагностика источников химической опасности. Приведено описание существующих способов и средств выявления и идентификации источников химической опасности с помощью современных методов неразрушающего контроля.

Ключевые слова: мониторинг химически опасных объектов, химическая и экологическая безопасность, неразрушающий контроль, дистанционное зондирование, тепловизионный метод, газоанализаторы.

ВВЕДЕНИЕ

Химическая безопасность – важная составляющая системы обеспечения национальной безопасности России [1, 2]. В крупных промышленных мегаполисах и на химически опасных объектах часто возникают экологические проблемы, несмотря на определенные усилия соответствующих надзорных органов [3]. Существует целый ряд источников загрязнения среды обитания и, прежде всего, к ним относятся атмосферные выбросы от многочисленных промышленных предприятий и загрязнение почвы и водоемов отходами различной природы.

Следует отметить, что в современных условиях актуальность проблемы экологической и химической безопасности не снижается, а, напротив, возрастает. Это подтверждается многочисленными примерами: усилением воздействия мирового парникового эффекта, частыми разливами нефти (разрушение танкеров, применение бурильного оборудования, например компании British Petroleum в Атлантике), воздействием землетрясений и цунами на особо опасные объекты (АЭС, Япония), выбросами вулканов (Исландия) и масштабными пожарами (Россия) и т.д. Причин отрицательного воздействия на экологию и возникновения чрезвычайных ситуаций (ЧС) много, но принципиально их можно разделить на две большие группы:

- к первой группе относятся ЧС, обусловленные так называемым человеческим фактором (несовершенство конструкций, технологий, недостаточная ответственность перед будущим поколением и т.п.);
- ко второй относятся ЧС, причины которых носят глобальный природный характер, их следует тщательно изучать, прогнозировать и принимать особые предупредительные меры.

Классификация ЧС природного и техногенного характера на потенциально опасных объектах приведена на рисунке 1 [4].



Рис. 1. Классификация чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера.

В решении проблем химической безопасности все большее применение находят физические методы неразрушающего контроля и технической диагностики [5-7]. В большинстве стран мира созданы и работают специальные экологические службы, которые оснащены современным оборудованием в портативном, мобильном и стационарном исполнении. Передвижные экологические лаборатории (на автомобилях-вездеходах, в железнодорожных вагонах, вертолетах, самолетах) способны оперативно произвести контроль радиационной обстановки, состояния атмосферы, водных ресурсов, почвы и продуктов жизнедеятельности в любой части планеты.

Обобщение сведений о наличии методов и средств по выявлению и идентификации источников химической опасности и оценка современного состояния в области обеспечения химической безопасности явились целью данной работы.

МОНИТОРИНГ ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ

Мониторинг химически опасного объекта это система регулярного наблюдения и контроля за состоянием систем безопасности химически опасного объекта, химической обстановкой на его территории и санитарно-защитной и/или охранный зоны, готовностью сил и средств соответствующих служб к ликвидации последствий химических аварий и защите населения [8].

Мониторинг химически опасных объектов является предметом интенсивных научно-технических исследований. К настоящему времени по этой теме получен ряд патентов:

– Способ дистанционного обнаружения экологически опасных газов, который относится к экологическому мониторингу и основан на использовании лазерного излучения для обнаружения и измерения концентрации опасных газов в местах аварийного или несанкционированного их появления [9];

– Способ экологического мониторинга химически опасных объектов, относящийся к измерительной технике и основанный на непрерывном определении концентрации опасных веществ в рабочей зоне объекта, сравнении ее с предельно допустимой концентрацией этих веществ. При превышении ПДК прогнозируется зона заражения и поражающее действие с учетом метеоусловий и объема выброса опасных веществ для принятия решения о ЧС [10];

– Способ экологического мониторинга химически опасных объектов, который отличается от предыдущего расстановкой постоянных постов наблюдения атмосферного воздуха на местности «треугольником» для оперативного определения координат возможного выброса опасных веществ путем взаимной корреляции параметров (регистрация зараженного облака и ударной волны взрыва) [11];

– Способ экологического мониторинга химически опасных объектов, который отличается от предыдущего дополнительной установкой с подветренной стороны относительно центра «треугольника», образованного постоянными постами контроля, подфакельного поста, который перемещается на основании данных, поступающих с метеорологических датчиков, по внутреннему (внешнему) условному контуру «треугольника» [12];

– Способ экологического мониторинга химически опасных объектов, в котором разработан системный способ расстановки постов наблюдения, оснащенных техническими средствами регистрации параметров поражающих факторов химического (токсическое действие опасных химических веществ) и физического (волна сжатия в грунте, сейсмозрывная волна, экстремальный нагрев среды, тепловое излучение) воздействия возможных источников ЧС в любой из зон влияния химически опасного объекта с учетом

метеорологических условий и характера местности для локализации и ликвидации возможной ЧС [13].

Как правило, развитие чрезвычайной ситуации проходит через стадии «накопления разрушительного потенциала» и «снижения прочности и устойчивости систем», поэтому при мониторинге потенциально-опасных объектов эти стадии могут быть зафиксированы (при помощи измерительных приборов) и при дискретной дифференциации сигнала служить количественной оценкой для выявления степени опасности возникновения ЧС [4].

Таким образом, мониторинг химически опасных объектов относится к комплексу мероприятий, в первую очередь проводимых для предупреждения возникновения ЧС и направленных на определение источников опасности и на защиту населения, объектов экономики и территорий с целью сохранения жизни и здоровья людей и снижения ущерба окружающей среде.

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ВЫЯВЛЕНИЯ ИСТОЧНИКОВ ХИМИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ

Экологические службы городов, обладая современным парком приборов и мобильных экологических лабораторий, способны своевременно выявлять источники загрязнения атмосферы, водоемов и почв, превышающие предельно допустимые концентрации вредных выбросов. В настоящее время, например, в Москве и Московской области проблемами экологии занимаются 18 городских и 7 областных инспекций, оснащенных современными техническими средствами, способных произвести анализ вредных производственных факторов на любом предприятии. Сопоставляя результаты анализа со всеми существующими нормативами производства, эксперты оценивают ситуацию и дают рекомендации [3].

Постоянных источников загрязнения среды обитания достаточно много: это многочисленные металлургические, химические, биологические предприятия, животноводческие и перерабатывающие сельскохозяйственные комплексы, транспорт, энергетика (прежде всего АЭС), повышенный общий уровень электромагнитных полей (в том числе за счет массового внедрения мобильной связи), непредсказуемые последствия некоторых видов нанотехнологий [14] и т.д.

В большинстве случаев общество осознает последствия отрицательных факторов чрезмерного технологического воздействия процессов на природу, а экологи вводят соответствующие ограничения и нормы, проводя постоянный или периодический контроль опасных параметров. В последнее время стало обязательным при строительстве новых объектов или реконструкции существующих предприятий прохождение строгой экологической экспертизы.

Во всех возможных зонах повышенной радиации постоянно проводится радиационный контроль средствами дозиметрии, а в прилегающих гражданских зонах информация об уровне радиации выводится на уличные экраны. Передвижные службы радиационного и электромагнитного мониторинга периодически осуществляют проверку состояния окружающей среды.

Для экологического надзора и мониторинга локальных объектов производится вполне достаточный перечень контрольно-измерительных приборов. Для контроля выбросов вредных газов разработан целый ряд современных газоанализаторов, основанных на принципах спектральной хроматографии, измерения подвижности ионов, использования химически активных сенсоров, в том числе на основе нанокompозитных материалов.

В качестве примера на рис. 2 представлены: а) газоаналитическая система «Аналитик 001», б) карманный газоанализатор сероводорода и в) компактный и легкий портативный ИК-Фурье спектрометр 4300 Handheld FTIR. «Аналитик 001» предназначен для автоматического непрерывного измерения объемного содержания целого ряда газов CO, CO₂, CH₄, SO₂, NO, NO₂, H₂S в газоотводящих трактах промышленных агрегатов с целью контроля технологического режима, оптимизации процесса сжигания топлива, проведения экологического мониторинга промышленных выбросов. В качестве чувствительных элементов в системе используются различного типа электрохимические и оптические датчики. Ручной портативный ИК-Фурье спектрометр модели 4300 Handheld FTIR благодаря широкому выбору оптических приставок используется для неразрушающего химического экспресс-анализа таких объектов как: поглощающие ИК излучение шероховатые поверхности, отражающие металлические поверхности, полимерные и композитные материалы, различные покрытия на поверхности материалов, сыпучие материалы, порошкообразные и гранулированные материалы.

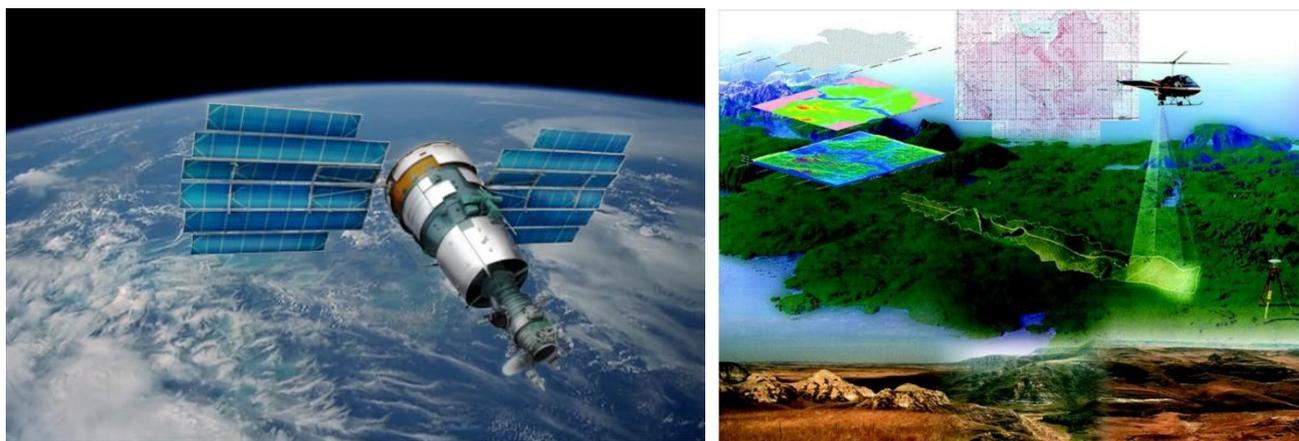


Рис. 2. а) газоанализатор «Аналитик 001; б) карманный газоанализатор H₂S; в) портативный спектрометр 4300 Handheld FTIR.

Среди технических средств, основанных на физико-химических принципах, используются рентгенофлуоресцентные анализаторы химического состава (в том числе электрохимические, кондуктометрические и др.), которые являются основными при экодиагностике почвы и гидросферы.

Успешно развиваются методы дистанционного зондирования (ДЗ) [15-18], весьма перспективные при обследовании больших зон и территорий. ДЗ -

это получение данных об отдаленных объектах без прямого контакта с ними в результате компьютерной обработки информации, принятой в виде отраженных или излученных электромагнитных волн в процессе обзора с искусственного спутника (рис. 3а), самолета, вертолета (рис. 3б) или беспилотного летательного аппарата. В качестве датчиков ДЗ обычно используются преобразователи, чувствительные к ближней ультрафиолетовой, видимой, дальней инфракрасной области спектра, к электромагнитным излучениям микроволнового диапазона. Для подводного обзора с корабля используются ультразвуковые датчики. Обработка сигналов на заключительном этапе дистанционного зондирования обычно производится на больших универсальных ЭВМ.



а

б

Рис. 3. Дистанционное зондирование поверхности Земли: а) спутником «Ресурс-П»; б) вертолетом [19].

Применение ДЗ стало успешным при определении запасов воды, убытков от наводнений, исследовании снежных и ледяных покровов, исследовании загрязнения атмосферы и водоемов, обнаружении смещений и сбросов земной коры, регистрации временных изменений береговой линии, движения ледников, деятельности вулканов, образования тайфунов и многого другого.

Существуют активные и пассивные системы ДЗ. Активные системы (лампа, лазер, микроволновый передатчик и т.д.) облучают исследуемую среду электромагнитным излучением (ЭМИ), которое обеспечивает система ДЗ. Пассивные системы воспринимают ЭМИ от исследуемого объекта естественным образом. Это может быть, как собственное ЭМИ, возникающее в самом объекте зондирования, например, тепловое излучение, так и рассеянное ЭМИ какого-либо естественного внешнего источника, например, Солнца.

Одним из наиболее распространенных является тепловизионный метод (пассивная система ДЗ). На сегодняшний день тепловизионная съемка является едва ли не самым достоверным источником информации о состоянии обследуемых объектов. Этот метод наиболее эффективен при ДЗ больших пространств и акваторий, в частности, мониторинге пожаро-взрывоопасных объектов, контроле накопителей жидких отходов, диагностике гидротехнических сооружений, тепловых сетей, оценке водных объектов. Это

метод дистанционной визуализации и количественной оценки тепловых полей объектов по их собственному тепловому излучению.

Метод основан на том, что все физические тела, имеющие температуру, отличную от абсолютного нуля, излучают электромагнитную энергию, в том числе и в ИК-области спектра. Диагностирование и дефектоскопия с использованием тепловидения основываются на регистрации аномалий в распределении температурного поля на наружной поверхности объекта, к появлению которых приводят градиенты теплопроводности, возникающие при наличии дефектов в однородности и целостности материалов или изменении их свойств [20].

Тепловизор преобразует не воспринимаемое глазом человека ИК-излучение контролируемого объекта в электрические сигналы, которые после усиления и автоматической обработки отображаются на экране дисплея. При этом на полученных термоизображениях (термограммах) участки обследуемого объекта, имеющие отличия в температуре и излучательных способностях, представляются разными по интенсивности черно-белыми полутонами или цветами (рис. 4).

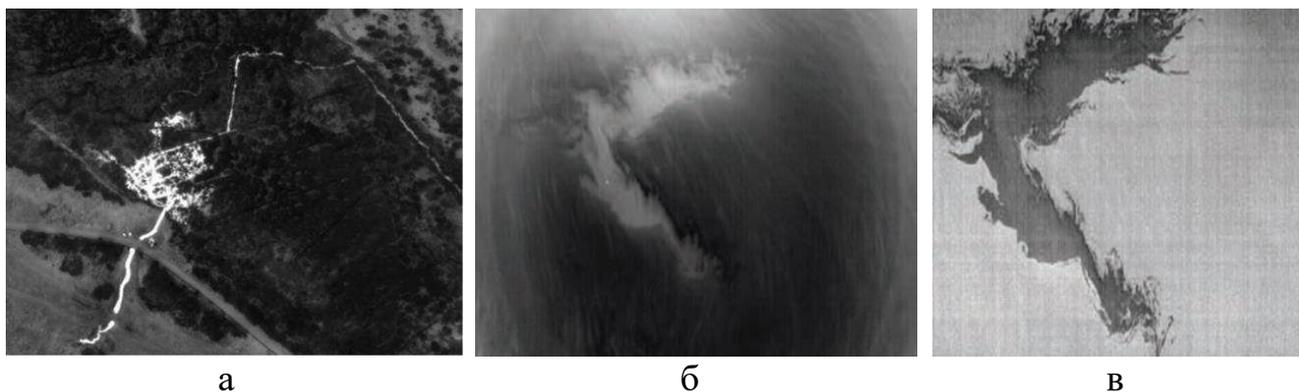


Рис. 4. Термограммы: а) утечка промышленных отходов (Смоленская обл., 2006 г.) [21]; б, в) нефтяное пятно: б) до обработки изображения, в) после обработки изображения [22].

Основные преимущества тепловизионного метода контроля следующие:

- контроль производится без вывода диагностируемого оборудования из эксплуатации;
- напряженное состояние контролируется интегрально по всей площади конструкции;
- не требуется какой-либо подготовки контролируемой поверхности;
- контроль производится бесконтактно, дистанционно;
- регистрирующие устройства не оказывают какого-либо вредного воздействия на человека;
- контроль производится в режиме реального времени, выдача предварительного заключения возможна непосредственно на объекте [20].

ИК-аэрозъемка с высокой эффективностью, пожалуй, не имеющей аналогов, позволяет осуществлять поиск пятен нефтяного загрязнения акваторий в зонах активного движения танкеров и возможного сброса балластных вод, в районах крупных портов или в случаях аварий и катастроф, сопровождающихся разливом нефтепродуктов. ИК-съёмка позволяет также обнаружить утечки из накопителей жидких промышленных отходов на стадии их зарождения, предупреждая тем самым тяжелые экологические последствия.

Так, при ИК-диагностике состояния нефте- и газопроводов четко фиксируются места утечек газа (по локальному понижению температуры вследствие адиабатического расширения газа) или места утечек нефти (по потеплению локальных участков по сравнению с фоновой температурой рис. 3 б, в).

Методами ИК-диагностики надежно решается задача фиксирования несанкционированных сбросов сточных вод. Как показывает опыт многолетних работ ГНПП «Аэрогеофизика» в Москве, практически все сбросы находят отражение в тепловом поле. При этом на величину регистрируемого контраста влияет перепад между термодинамическими температурами фоновых и сбрасываемых вод. Однако даже при равенстве этих параметров регистрируется слабоконтрастная тепловая аномалия, обусловленная турбулентностью сбрасываемого потока. Как показали исследования на водных объектах Москвы, около 25% выпусков, обнаруженных с помощью тепловой съёмки, официально не зарегистрированы. С помощью этого метода были установлены случаи сброса техногенных вод, подтвержденные гидрохимическим анализом отобранных проб. По набору компонентов можно определить «авторов» сброса. Выявляя выпуски сбросовых вод, тепловая инфракрасная аэрозъемка позволяет локализовать места измерений температурного режима и химического состава стоков, т.е. в комплексе с информацией наземных измерений и гидрохимических анализов она является основой для принятия управленческих решений по существенному уменьшению воздействия загрязненных сточных вод на гидросеть контролируемых территорий.

Дальнейшее развитие тепловизионных методов сопровождается применением средств радиометрии, которые позволяют осуществлять экологический мониторинг со спутников, увеличивая объем полезной информации за счет использования субмиллиметрового, миллиметрового и сантиметрового диапазонов радиоволн.

В последние годы все большее внимание уделяется развитию альтернативных экологически чистых источников энергии: использованию энергии ветра, воды, солнечной радиации, тепловой энергии окружающего пространства, электрохимических источников и т.п. Так, например, в 2014 г. вступила в действие первая в Сибири и крупнейшая в России солнечная электростанция в селе Кош-Агач, расположенном на юге Республики Алтай. Станция рассчитана на покрытие дефицита электроэнергии трех из десяти районов Республики Алтай (рис. 5) [23].



Рис. 5. Солнечная электростанция в селе Кош-Агач Республики Алтай.

Одновременно с этим морально устаревшая централизованная электроэнергетика входит в полосу грандиозных техногенных аварий. Многие специалисты считают, что именно сейчас в эпоху четвертой промышленной революции решается будущее энергетики и технического прогресса в целом и зависит оно от правильности выбора дальнейшего пути развития: или поддерживать старое, улучшая эффективность на доли и единицы процентов, или развивать энергосберегающую энергетику будущего, многократно улучшая эффективность [6, 24, 25].

Приоритеты развития отечественной электроэнергетики были обсуждены на состоявшейся в апреле 2018 г. IX международной научно-технической конференции «Элмаш-2018. Электроэнергетика и электротехника. Проблемы и перспективы», организованной Международной ассоциацией «Интерэлектромаш».

В конференции участвовали представители ведущих предприятий энергетического машиностроения, электротехнической и кабельной промышленности России. С презентациями новых технологий, материалов, оборудования и приборов выступили представители Ивановского энергетического университета, «Протон-Электротекс», «Силовые машины», «Суперпласт», «Турбинные технологии ААЭМ», «Курс», «Элинар», «Электроизолит», «Диэлектрик», «Завод «Микропровод» и другие.

Особое внимание было уделено решению таких актуальных проблем, как современные требования к электроизоляции, стандартизация в развитии возобновляемых источников энергии, и других практических задач в плане политики импортозамещения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ современного состояния обеспечения химической безопасности показывает, что общество имеет возможность защитить себя от отрицательных воздействий на экологию человеческого фактора – для этого имеются все

необходимые средства и методы химического и экологического контроля и диагностики. Этому же способствуют дальнейшее развитие и совершенствование альтернативных экологически чистых источников энергии.

Что касается глобальных природных катастроф, в первую очередь землетрясений, то здесь еще нет достаточных гарантированных знаний по их предсказанию, а тем более предупреждению. Верный, пожалуй, путь – объединение усилий стран мирового сообщества по созданию единой экологической карты планеты с периодически обновляемой информацией с метеоспутников на основе всех физических методов дистанционного зондирования, гидролокационных и сейсмических датчиков, установленных во всех опасных сейсмических зонах. Примеры подобного сотрудничества уже есть. Так, ВНИИОкеангеология тесно сотрудничает и координирует научно-исследовательские работы с ведущими научными геологическими организациями Австралии, Вьетнама, Германии, Дании, Канады, Китая, Кореи, Норвегии, США и Японии.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15. Номер темы ФАНО 0082-2014-0005. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4.

Список литературы:

1. Потапкин В.А., Орлов А.Ю., Роцин А.В., Блошенко А.В. // Химическая и биологическая безопасность. 2015. № 1-2. С. 3.
2. Материалы III Российской конференции с международным участием «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности России», 8-9 июня 2016 г., Москва. М.: ООО «Буки Веди», 2016.
3. Артемьев Б.В., Матвеев В.И. К вопросу экологической безопасности Москвы. В сборнике: Доклады сессии «Диагностика и прогноз чрезвычайных ситуаций». М.: ЗАО «НИИИН МНПО «Спектр», 2014. С. 69.
4. Ахтямов Р.Г., Сенюшкин Н.С., Суханов А.В. // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2011. Т. 7. № 5. С. 29.
5. Эпинатьев И.Д., Матвеев В.И. // Контроль. Диагностика. 2016. № 12. С. 60.
6. Матвеев В.И. // Мир измерений. 2011. № 8. С. 48.
7. Клюев В.В. и др. Экологическая диагностика. М.: РОНКТД, 2011. Сер. Диагностика безопасности.
8. ГОСТ Р 22.1.10-2002: Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Мониторинг химически опасных объектов. Общие требования. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.
9. Патент 2158423 РФ, 2000.
10. Патент 2271012 РФ, 2006.
11. Патент 2346302 РФ, 2009.
12. Патент 2385473 РФ, 2010.
13. Патент 2469335 РФ, 2012.
14. Ковалева Н.Ю., Раевская Е.Г., Роцин А.В. // Хим. безопасность. 2017. Т. 1. № 2. С. 44. DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10982.
15. Воробьева А.А. Дистанционное зондирование Земли. СПб: 2012.
16. Escalante-Ramirez B. Remote Sensing - Applications. Publisher: InTech. 2012. DOI: 10.5772/2670 2012.
17. Liang S. Quantitative Remote Sensing of Land Surfaces. London: Wiley. 2003.

18. Шовенгердт Р.А. Дистанционное зондирование. Модели и методы обработки изображений. М: Техносфера. 2010.
 19. <https://aboutspacejournal.net> (дата обращения 22.03.2018).
 20. Афонин А.В., Ньюпорт Р.К., Поляков В.С. и др. Инфракрасная термография в энергетике. Т 1. Основы инфракрасной термографии. СПб: ПЭИПК, 2000.
 21. http://www.gtcomp.ru/ru/products/tvisor_ru.html (дата обращения 20.03.2018).
 22. <http://www.flir.se/uploadedImages> (дата обращения 26.03.2018).
 23. <http://expert.ru/siberia/2015/04/ot-rassveta-do-zakata/> (дата обращения 19.03.2018).
 24. Азнабаева Д.В., Нургалеев Э.Р., Хайбуллина Э.З., Смородова О.В. // Межд. научный журнал «Символ науки». 2017. № 3. С. 35.
 25. Кудрявый В.В. Риски и угрозы российской электроэнергетики. Пути преодоления. https://www.ruscable.ru/article/The_risks_and_threats_of_the_Russian_power_industry/ (дата обращения 18.03.2018).
-

CHEMICAL SAFETY OF INDUSTRIAL AREAS

I. D. Epinatiev^{1}, V. I. Matveev², E. O. Panin¹ and N. Yu. Kovaleva¹*

¹Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: epinatiev@chph.ras.ru

²ZAO “NII Introskopii MNPO “Spektr”, Moscow, Russia

Received March 30, 2018

Abstract – The paper considers the current situation regarding measures for ensuring chemical and ecological safety of industrial areas. To prevent emergencies, eliminate accidents, protect the population and reduce damage to the environment, permanent monitoring of chemically hazardous facilities and timely diagnostics of chemical hazards are conducted. The description of existing methods and tools for detecting and identifying chemical hazard sources using modern means of nondestructive testing is given.

Keywords: monitoring of chemically hazardous objects, chemical and ecological safety, nondestructive testing, remote sensing, thermal imaging method, gas analyzers.