№ 2
Декабрь
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 № 2 декабрь 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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Рощин Александр Викторович – профессор, доктор технических наук, почетный химик РФ, первый заместитель директора, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Кумпаненко Илья Владимирович – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

МЕЖДУНАРОДНЫЙ РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель совета

Мясоедов Борис Федорович – академик РАН, Советник РАН, Президиум РАН, Москва, Россия

Члены редакционного совета

Алонсо-Ванте Николас (Nicolas Alonso-Vante) – профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция

Банеманн Детлеф В. (Detlef W. Bahnemann) – доктор химических наук, профессор факультета естествознания Ганноверского университета им. Лейбница. Ганновер, Германия

Даниелян Карине Суреновна – кандидат биологических наук, доктор географических наук, профессор, секретарь Национального совета по устойчивому развитию при Правительстве Республики Армения, председатель Ассоциации по устойчивому человеческому развитию, Ереван, Республика Армения

Колесников Владимир Александрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Кондратьев Владимир Борисович – доктор технических наук, генеральный директор, ГосНИИОХТ, Москва, Россия

Кнез Желько (Željko Knez) – доктор технических наук, профессор факультета химии и химической технологии Мариборского Университета, член Академии наук Словении, Марибор, Словения

Кулак Анатолий Иосифович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

Мустафина Вера Владиленовна – директор Центра «Содействие устойчивому развитию Республики Казахстан», Алматы, Республика Казахстан

Петросян Валерий Самсонович – доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по химической безопасности, заведующий лабораторией, МГУ, Москва, Россия

Печенюк Олег Викторович – доктор делового администрирования (DBA), директор НПО "Независимая экологическая экспертиза", Бишкек, Кыргызстан

Сперанская Ольга Александровна – кандидат физико-математических наук, Руководитель Центра «Эко-Согласие» некоммерческая общественная организация, Москва, Россия

Стороженко Павел Аркадьевич – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, генеральный директор, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Москва, Россия

Сычик Сергей Иванович – кандидат медицинских наук, доцент, директор республиканского унитарного предприятия "Научно-практический центр гигиены", Минск, Республика Беларусь

Сяксте Николас (Nikolajs Sjakste) – действительный член академии наук Латвии, профессор, доктор биологических наук, Латвийский университет, Рига, Латвия

Тервурт Елена (Elena Tervoort) – PhD, Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, Цюрих, Швейцария

Тихомирова Елена Ивановна – доктор биологических наук, заведующая кафедрой "Экология", Саратовский технический университет, Саратов, Россия

Усин Валерий Викторович – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Чая Кристина (Krystyna Czaja) – профессор, доктор технических наук, заведующая кафедрой "Химическая технология и химия полимеров, Опольский университет, Ополе, Польша

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Берлин Александр Александрович – академик РАН, научный руководитель ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Анисимов Александр Владимирович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химического факультета МГУ, Москва, Россия

Лобанов Антон Валерьевич – профессор, доктор химических наук, Московский государственный педагогический университет, Москва, Россия
Колмаков Константин Михайлович – доктор технических наук,профессор кафедры "Химия", ПГУ, Пенза, Россия
Морозов Игорь Иллиодорович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Савицкая Татьяна Вадимовна – доктор технических наук, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Саратовских Елена Анатольевна – доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия
Трегер Юрий Анисимович – доктор химических наук, советник, НИИЦ «Синтез», Москва, Россия
Штамм Елена Валентиновна – доктор химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИЯ

Ковалева Наталья Юрьевна – заведующая редакцией, выпускающий редактор, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Раевская Елена Геннадьевна – ответственный редактор, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Тихонов Игорь Петрович – координатор, кандидат технических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Крашенинников Вадим Геннадьевич – администратор сайта издания, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Эпинатьев Игорь Даниилович – редактор, кандидат технических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Дюбанов Михаил Викторович – секретарь редакции, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

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

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Том 2, номер 2, 2018

Вступительная статья

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ – ОСНОВА УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ (ОБЗОР ИТОГОВ IV МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ASTICS-2018)
Н.Ю. Ковалева, Е.Г. Раевская, А.В. Рощин 10

Наноразмерные объекты и наноматериалы

ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА
М.В. Гришин, А.К. Гатин, С.Ю. Сарвадий, Б.Р. Шуб 23

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗАРЯЖЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ
С.Ю. Сарвадий, А.К. Гатин, М.В. Гришин, Б.Р. Шуб 35

ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПЛАТИНОВЫХ И БОРОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА
В.А. Харитонов, С.Ю. Сарвадий, М.В. Гришин 45

Материалы с новыми функциональными свойствами

ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКОВ
В.А. Надточенко, А.А. Астафьев, А.В. Айбуш, А.А. Гулин, А.Д. Залесский, А.Н. Костров, А.С. Кривохарченко, А.А. Осыченко, А.А. Титов, М.С. Сырчина, А.М. Шахов 57

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОН-ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТА (La_6WO_{12}) И МОЛИБДАТА ЛАНТАНА (La_6MoO_{12}) ИЗ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ОКСИДОВ
А.В. Шляхтина, А.Н. Щеголихин, И.В. Колбанев, О.К. Карягина, Л.Г. Щербакова 63

БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ
А.В. Лобанов, А.А. Ольхов, А.А. Попов 78

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

ДИОКСИНОПОДОБНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ СРЕДУ: СИСТЕМАТИЗАЦИЯ И ОЦЕНКА ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ О СТЕПЕНИ РИСКА ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ НАСЕЛЕНИЯ
В.С. Румак, Е.С. Левенкова, Н.В. Умнова 85

РАДИОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ В ГЕКСАНЕ И ЭТАНОЛЕ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ СОВТОЛ
Э.Т. Абдуллаев, М.А. Курбанов, П.Дж. Джамалов 96

ДЕГРАДАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ СЫРОЙ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В ЗАГРЯЗНЕННОЙ МОРСКОЙ ВОДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-СВЕТА
Т.С. Идрисов, М.А. Курбанов, У.А. Кулиева 106

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ 1,2,4-ТРИХЛОРБЕНЗОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ
З.И. Искендерова, М.А. Курбанов 112

Идентификация опасных химических веществ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬБУМИНА ИММУНОСЕНСОРНЫМ МЕТОДОМ С ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ ТИПОМ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ
А.В. Лобанов, И.А. Наговицын, Г.К. Чудинова 119

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРОВ ГИДРАЗИН-ГИДРАТА В ВОЗДУХЕ ПРИ ПОМОЩИ МДП-СЕНСОРОВ
А.А. Михайлов, Д.В. Филипчук, М.О. Этрекова, А.В. Литвинов 131

КОНТРОЛЬ ДОВЗРЫВООПАСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГАЗОВ И ПАРОВ С ПОМОЩЬЮ АКУСТИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА
А.А. Михайлов, М.О. Этрекова, А.С. Стороженко, Д.Г. Бухаров, Т.Б. Соколов, Ю.Г. Паршиков 139

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АТОМОВ ФТОРА С ПИРИДИНОМ
Н.Д. Волков, И.И. Морозов, Е.С. Васильев 151

Технологии ликвидации источников химической опасности

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ЗАДАЧ ОЧИСТКИ ВОДЫ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ФОРМ
А.В. Кошелев, Е.В. Скиданов, Е.И. Тихомирова 158

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ФОСФОРНОКИСЛЫМ КАТИОНИТОМ
С.М. Турабджанов, Т.В. Понамарёва, Д.А. Юсупова, З.Ш. Назиров, Л.С. Рахимова 173

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ГЛАУКОНИТОВЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОБЪЕКТОВ ОТ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ
С.Б. Вениг, В.Г. Сержантов, Р.К. Чернова, Н.Н. Щербакова, Е.И. Селифонова, В.П. Сплюхин, З.Ю. Хапцев 183

Технологии, методы и средства защиты

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА РЕАКТОРА ХИМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА В ГЕРМЕТИЧНО ОБИТАЕМОМ ОБЪЕКТЕ
Е.И. Акулинин, М.Ю. Плотников, Д.С. Дворецкий, С.И. Дворецкий 199

ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА С ПОМОЩЬЮ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА
А.З. Понизовский, С.Г. Гостеев, О.С. Кужель, А.С. Смирнов 212

СНИЖЕНИЕ ПЕСТИЦИДНОЙ НАГРУЗКИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ С ПОМОЩЬЮ РЕГУЛЯТОРА РОСТА РАСТЕНИЙ ФИТОВИТАЛ
В.М. Гончарук, Т.М. Булавина, Л.А. Булавин 229

Утилизация и биодеградация отходов

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОЛИГОНОВ ТБО
Ю.И. Скурлатов, Е.В. Штамм, В.О. Швыдкий, Л.Н. Шишкина, Л.В. Семеняк 238

ПРОБОПОДГОТОВКА И БИОТЕСТИРОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ИЛОВЫХ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД
А.В. Игнатенко 251

ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОПАСНОСТИ ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СЖИГАНИИ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ
В.Ю. Мелешко, Ю.Л. Краснобаев, В.С. Кочелаевская, А.М. Червякова 272

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТАБИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ
Е.С. Дремичева, А.С. Гаврилов 286

Общая информация по обеспечению химической безопасности

МОНИТОРИНГ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ – ОБЪЕКТИВНЫЙ И НЕЗАВИСИМЫЙ ИНСТРУМЕНТ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ СТОКГОЛЬМСКОЙ КОНВЕНЦИИ О СОЗ (2001)
М.А. Запевалов 295

ПЕРЕСМОТР КЛАССИФИКАЦИИ ОПАСНОСТИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ В РАМКАХ СОГЛАСОВАННОЙ НА ГЛОБАЛЬНОМ УРОВНЕ СИСТЕМЫ КЛАССИФИКАЦИИ И МАРКИРОВКИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ
П.В. Филаткин, Д.А. Ткачева, Е.Н. Виноградова, А.Н. Пашкова, Т.С. Плешивцева, О.С. Кучина 308

ТЕХНИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ: РАЗВИТИЕ СИСТЕМЫ ИНФОРМИРОВАНИЯ ОБ ОПАСНОСТИ
П.В. Филаткин, Е.Н. Виноградова, Д.А. Ткачева, Г.А. Балянов, Н.М. Муратова 323

ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
Ю.Ю. Посысаев, А.О. Ярославцева, Д.Б. Каримова, М.С. Сконечный, А.А. Алексеева 336

ПОВЫШЕНИЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ КВАЛИФИКАЦИИ СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
А.С. Рахматов 343

Методы экспертного анализа

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ФОРМАЛИЗАЦИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
С.В. Проничкин, И.П. Тихонов 351

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ЭФФЕКТИВНЫХ ПУТЕЙ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОГРАММ
С.В. Проничкин, И.П. Тихонов, И.Д. Эпинатьев, А.В. Рощин 365

CONTENTS

Volume 2, Issue 2, 2018

Introduction to Issue

CHEMICAL SAFETY – KEY ELEMENT OF SUSTAINABLE DEVELOPMENT (FOLLOW-UP OF THE IV INTERNATIONAL CONFERENCE ASTICS-2018)
N.Yu. Kovaleva, E.G. Raevskaya, A.V. Roshchin 10

Nanoscale objects and nanomaterials

EFFECT OF SUPPORT ON ADSORPTION PROPERTIES OF GOLD NANOPARTICLES
M.V. Grishin, A.K. Gatin, S.Yu. Sarvadiy, B.R. Shub 23

ADSORPTION PROPERTIES OF CHARGED NICKEL NANOPARTICLES
S.Yu. Sarvadii, A.K. Gatin, M.V. Grishin, B.R. Shub 35

PROBE MICROSCOPY OF PLATINUM AND ORGANOBORON NANOPARTICLE-BASED COATINGS DEPOSITED ON THE SURFACE OF HIGHLY ORIENTED PYROLYTIC GRAPHITE
V.A. Kharitonov, S.Yu. Sarvadii, M.V. Grishin 45

Materials with new functional properties

FEMTOSECOND LASER TECHNOLOGY FOR NANOSTRUCTURING DIELECTRIC SURFACE
V.A. Nadtochenko, A.A. Astafiev, A.V. Aibush, A.A. Gulin, A.D. Zalessky, A.N. Kostrov, A.S. Krivokharchenko, A.A. Osychenko, A.A. Titov, M.S. Syrchina, A.M. Shakhov 57

HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF PROTON-ELECTRON CONDUCTORS BASED ON LANTHANUM TUNGSTATE La6WO12 AND MOLYBDATE La6MoO12 FROM MECHANICALLY ACTIVATED OXIDES
A.V. Shlyakhtina, A.N. Shchegolikhin, I.V. Kolbanev, O.K. Karyagina, L.G. Shcherbakova 63

BACTERICIDAL PROPERTIES OF FIBROUS MATERIAL BASED ON POLYHYDROXYBUTYRATE AND METAL PORPHYRIN COMPLEXES
A.V. Lobanov, A.A. Ol'khov, A.A. Popov 78

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

DIOXIN-LIKE CHEMICALS IN THE ENVIRONMENT: SYSTEMATIZATION AND EVALUATION OF PUBLIC HEALTH RISK DATA
V.S. Roumak, E.S. Levenkova, N.V. Umnova 85

RADIOLYTIC DECOMPOSITION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS FROM SOVTOL TRANSFORMER OIL IN HEXANE AND ETHANOL SOLUTION
E.T. Abdullaev, M.A. Gurbanov, P.J. Jamalov 96

DEGRADATION OF INGREDIENTS OF CRUDE OIL AND OIL PRODUCTS IN POLLUTED SEA WATER UNDER THE ACTION OF UV-LIGHT
T.S. Idrisov, M.A. Gurbanov, U.A. Gulieva 106

RADIATION CHEMICAL DEGRADATION OF 1,2,4-TRICHLOROBENZENE IN AQUEOUS MEDIA
Z.I. Iskenderova, M.A. Gurbanov 112

Identification of hazardous substances

DETERMINATION OF ALBUMIN BY IMMUNOSENSOR TECHNIQUE WITH FLUORESCENT TYPE OF DETECTION
A.V. Lobanov, I.A. Nagovitsyn, G.K. Chudinova 119

MEASURING HYDRAZINE HYDRATE VAPOR CONCENTRATIONS IN AIR USING MIS-SENSORS
A.A. Mikhailov, D.V. Filipchuk, M.O. Etrekova, A.V. Litvinov 131

CHECKING OUT PRE-EXPLOSIVE CONCENTRATIONS OF COMBUSTIBLE GASES AND VAPORS BY MEANS OF ACOUSTIC DETECTOR
A.A. Mikhailov, M.O. Etrekova, A.S. Storozhenko, D.G. Bukharov, T.B. Sokolov, Yu.G. Parshikov 139

KINETICS OF THE REACTION OF FLUORINE ATOMS WITH PYRIDINE
N D. Volkov, I.I. Morozov, E.S. Vasiliev 151

Technologies for elimination of chemical hazards

ALUMINOSILICATE ADSORBENTS FOR WATER TREATMENT PURPOSES: PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS AND PREPARARING GRANULATED FORMS
A.V. Koshelev, E.V. Skidanov, E.I. Tikhomirova 158

SORPTION OF COPPER(II) IONS FROM WASTE WATER BY MEANS OF PHOSPHORYLATED CATION EXCHANGE POLYMER
S.M. Turabdzhanov, T.V. Ponamaryova, D.A. Yusupova, Z.Sh. Nazirov, L.S. Rakhimova 173

DOMESTIC TECHNOLOGIES FOR PREPARATION OF GLAUCONITE SORBENTS AND THEIR APPLICATION FOR CLEANING AND RECOVERING CHEMICALLY POLLUTED MEDIA
S.B. Venig, V.G. Serzhantov, R.K. Chernova, N.N. Shcherbakova, E.I. Selifonova, V.P. Splyukhin, Z.Yu. Haptsev 183

Technologies, methods and means of protection

ALGORITHM FOR COMPUTING AIR REGENERATION CHEMICAL REACTOR OPERATING IN AIRTIGHT HABITABLE FACILITIES
E.I. Akulinin, M.Yu. Plotnikov, D.S. Dvoretsky, S.I. Dvoretsky 199

INDUSTRIAL FACILITIES FOR AIR CLEANING WITH THE USE OF LOW TEMPERATURE NON-EQUILIBRIUM GAS-DISCHARGE PLASMA
A.Z. Ponizovsky, S.G. Gosteev, O.S. Kuzhel', A.A. Smirnov 212

MITIGATION OF PESTICIDE LOAD ON THE ENVIRONMENT BY APPLYING PLANT GROWTH REGULATOR FITOVITAL
V.M. Goncharuk, T.M. Bulavina, L.A. Bulavin 229

Utilization and biodegradation of wastes

POSSIBLE WAYS TO SOLVE PROBLEM OF SAFE EXPLOITATION OF MUNICIPAL SOLID WASTE LANDFILLS
Yu.I. Skurlatov, E.V. Shtamm, V.O. Shvydkii, L.N. Shishkina, L. V. Semenyak 238

SAMPLE PREPARATION AND BIOTESTING OF TOXICITY OF SEWAGE SLUDGE WASTES
A.V. Ignatenko 251

APPROACH TO DETERMINING CLASS OF HAZARD FOR WASTES GENERATED FROM INCINERATION OF ENERGETIC MATERIALS
V.Yu. Meleshko, Yu.L. Krasnobaev, V.S. Kochelaevskaya, A.M. Chervyakova 272

STUDY OF STABILIZATION PROCESS OF SLUDGE FROM BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT FACILITIES
E.S. Dremicheva, A.S. Gavrilov 286

General information on Chemical Safety

MONITORING PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS – AN OBJECTIVE AND INDEPENDENT TOOL FOR EVALUATING EFFECTIVENESS OF STOCKHOLM CONVENTION ON POPS (2001)
M.A. Zapevalov 295

REVISION OF CHAPTER 2.1 (EXPLOSIVES) OF THE GLOBALLY HARMONIZED SYSTEM OF CLASSIFICATION AND LABELLING OF CHEMICALS (GHS)
P.V. Filatkin, D.A. Tkacheva, E.N. Vinogradova, A.N. Pashkova, T.S. Pleshivtseva, O.S. Kuchina 308

TECHNICAL REGULATION OF CHEMICALS: DEVELOPMENT OF HAZARD INFORMATION SYSTEM
P.V. Filatkin, E.N. Vinogradova, D.A. Tkacheva, G.A. Balyanov, N.M. Muratova 323

INFORMATION ANALYSIS SYSTEM ENSURING SAFE FUNCTIONING OF CHEMICAL INDUSTRY
Yu.Yu. Posysaev, A.O. Yaroslavtseva, D.B. Karimova, M.S. Skonechnyy, A.A. Alekseeva 336

IMPROVING PROFESSIONAL SKILLS OF PERSONNEL INVOLVED IN CHEMICAL SAFETY SPHERE
A.S. Rakhmatov 343

Expert analysis approach

PROBLEMS AND PROSPECTS FOR FORMALIZING SCIENTIFIC RESEARCH PERFORMANCE ATTRIBUTABLE TO CHEMICAL AND BIOLOGICAL SAFETY
S.V. Pronichkin1, I.P. Tikhonov 351

METHODOLOGICAL APPROACH TO DETERMINE EFFECTIVE WAYS OF ACTUAL USING RESULTS OF SCIENTIFIC AND TECHNICAL PROGRAMS
S.V. Pronichkin, I.P. Tikhonov, I.D. Epinatiev, A.V. Roshchin 365

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

Оригинал-макет подготовлен редакцией журнала «Химическая безопасность»

Вступительная статья

УДК 504.054 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14097

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ – ОСНОВА УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ (ИТОГИ IV МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ASTICS-2018)

Н. Ю. Ковалева*, Е. Г. Раевская, А. В. Рощин

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

Поступила в редакцию 30 октября 2018 г.

Аннотация – В статье дан аналитический обзор основных итогов IV Международной конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (ASTICS-2018), прошедшей в Москве 17-18 октября 2018 г. В конференции приняли участие более 150 человек из 8 стран (Азербайджан, Армения, Белоруссия, Казахстан, Кыргызстан, Россия, Таджикистан, Узбекистан). Рассмотрены состав участников, тематика основных научных направлений конференции, коротко освещены пленарные доклады и доклады, вызвавшие наибольший интерес. Сделан вывод, что регулярные конференции по данной тематике способствуют консолидации усилий и научного взаимодействия ученых и специалистов различного профиля в решении широкого круга проблем обеспечения химической безопасности, что вносит большой вклад в укрепление устойчивого развития в России и во всем мире.

Ключевые слова: химическая безопасность, устойчивое развитие, итоги конференции, обзор.

CHEMICAL SAFETY – A KEY ELEMENT OF SUSTAINABLE DEVELOPMENT (FOLLOW-UP OF THE IV INTERNATIONAL CONFERENCE ASTICS-2018)

N. Yu. Kovaleva*, E. G. Raevskaya, and A. V. Roshchin

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

Received October 30, 2018

Abstract – An analytical review is provided covering the main results of the IV International Conference “Actual Scientific and Technical Issues of Chemical Safety” (ASTICS-2018), held in Moscow on October 17-18, 2018. More than 150 participants from 8 countries (Russia, Belarus, Azerbaijan, Armenia, Kazakhstan, Kyrgyzstan, Tajikistan, Uzbekistan) took part in the conference. The main scientific topics of the conference program are considered, including the plenary reports and reports that aroused the greatest interest. It is concluded that regular conferences on chemical safety issues enhance consolidation efforts and scientific cooperation of scientists and specialists of various fields in addressing a wide range of problems ensuring chemical safety, which makes a great contribution to strengthening sustainable development in Russia and around the world.

Keywords: chemical safety, sustainable development, conference follow-up, review.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вопросам обеспечения химической и экологической безопасности уделяется большое внимание во всем мире. Под эгидой ООН регулярно проводятся международные конференции по охране природы и устойчивому развитию [1]. Главная цель устойчивого развития - улучшение качества жизни людей без нарушения устойчивости экосистем. С этой целью перекликается главная цель обеспечения химической безопасности – снижение до приемлемого уровня риска негативного воздействия опасных химических факторов на население и окружающую среду, которое в Российской Федерации относится к одному из приоритетных направлений деятельности государства [2].

Фундаментальные научные исследования и прикладные разработки, направленные на обеспечение химической безопасности в РФ и за рубежом, могут внести полезный вклад в решение имеющихся проблем в этой области. В этой связи очевидна необходимость проведения международных конференций и форумов, объединяющих ученых из разных стран, поскольку развитие дестабилизационных процессов в экосфере опережает усилия мирового сообщества по предотвращению деструктивного антропогенного влияния.

В целях обмена опытом и информирования специалистов о достижениях в области химической безопасности и защиты человека и окружающей среды от воздействия опасных химических факторов Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук инициирует проведение регулярных конференций по актуальным научным и научно-техническим вопросам обеспечения химической безопасности [3-6]. В данной статье представлен обзор итогов IV Международной конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (ASTICS-2018).

ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ И АНАЛИЗ СОСТАВА УЧАСТНИКОВ

В Москве 17 – 18 октября 2018 года в здании Президиума Российской академии наук состоялась IV Международная конференция «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (англ. название – IV International Conference “Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety”, ASTICS-2018). Конференция проводилась на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (соорганизатор – Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно–исследовательский институт органической химии и технологии») при поддержке Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук и Министерства промышленности и торговли Российской Федерации. Целью конференции было обсуждение новых результатов фундаментальных и прикладных исследований в области обеспечения химической безопасности и защиты человека и окружающей среды от воздействия опасных химических факторов.

В конференции участвовали ученые из восьми стран: Азербайджана, Армении, Белоруссии, Казахстана, Кыргызстана, России, Таджикистана и

Узбекистана. На рис. 1 представлена карта, демонстрирующая довольно широкий географический охват конференции. Заинтересованность зарубежных ученых понятна, поскольку решение проблем обеспечения химической безопасности выходит за рамки одной страны и требует совместных усилий всего мирового сообщества. Загрязнение опасными химическими веществами нельзя остановить существующими между странами границами, поэтому опасности подвергается вся экосистема планеты в целом.

Конференция стала продолжением трех предыдущих российских конференций под общим названием «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» в 2011, 2014 и 2016 гг., в которых с каждым годом увеличивалось число участников из других стран (рис. 2).

Всего в конференции ASTICS-2018 приняли участие более 150 человек из них 47 – молодые ученые в возрасте до 35 лет. Участники представляли более 70 организаций из 6 зарубежных столиц и 15 городов России. Среди российских – были организации 6-ти Министерств РФ (Минпромторг России, Минздрав России, Минприроды России, Минобороны России, МЧС России, Минобрнауки России).

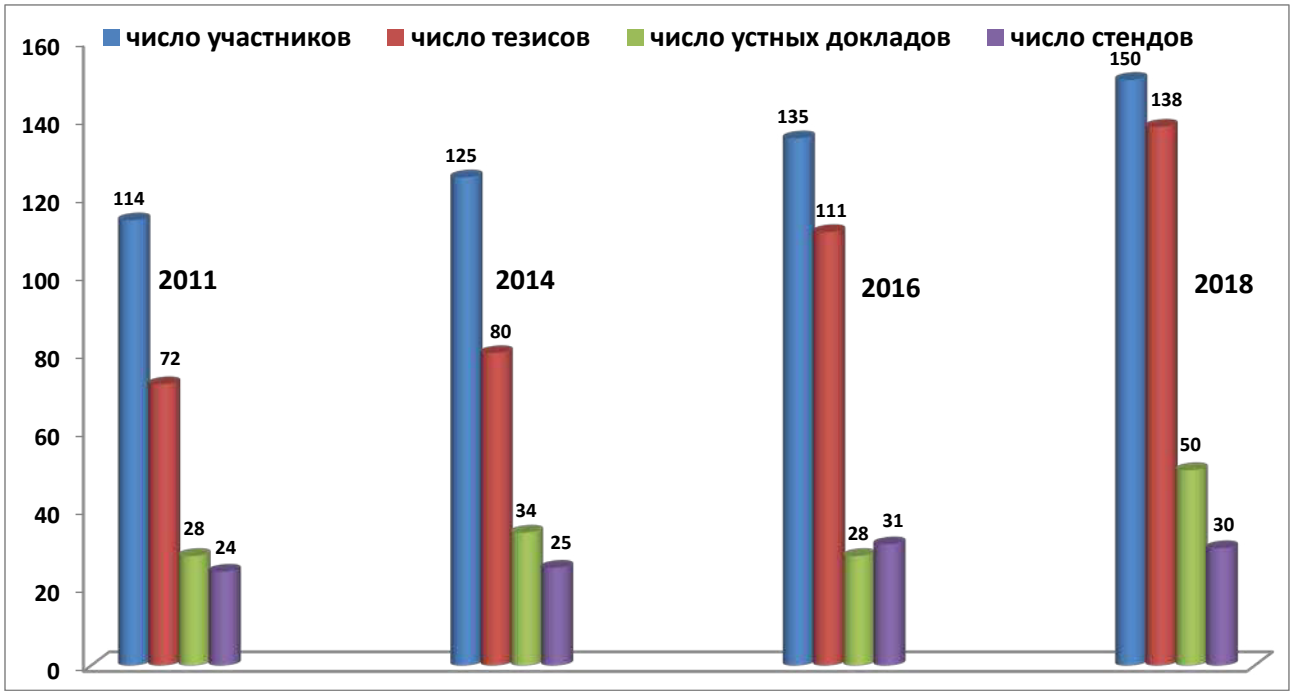


Рис. 2. Динамика показателей участия исследователей в конференциях «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности».

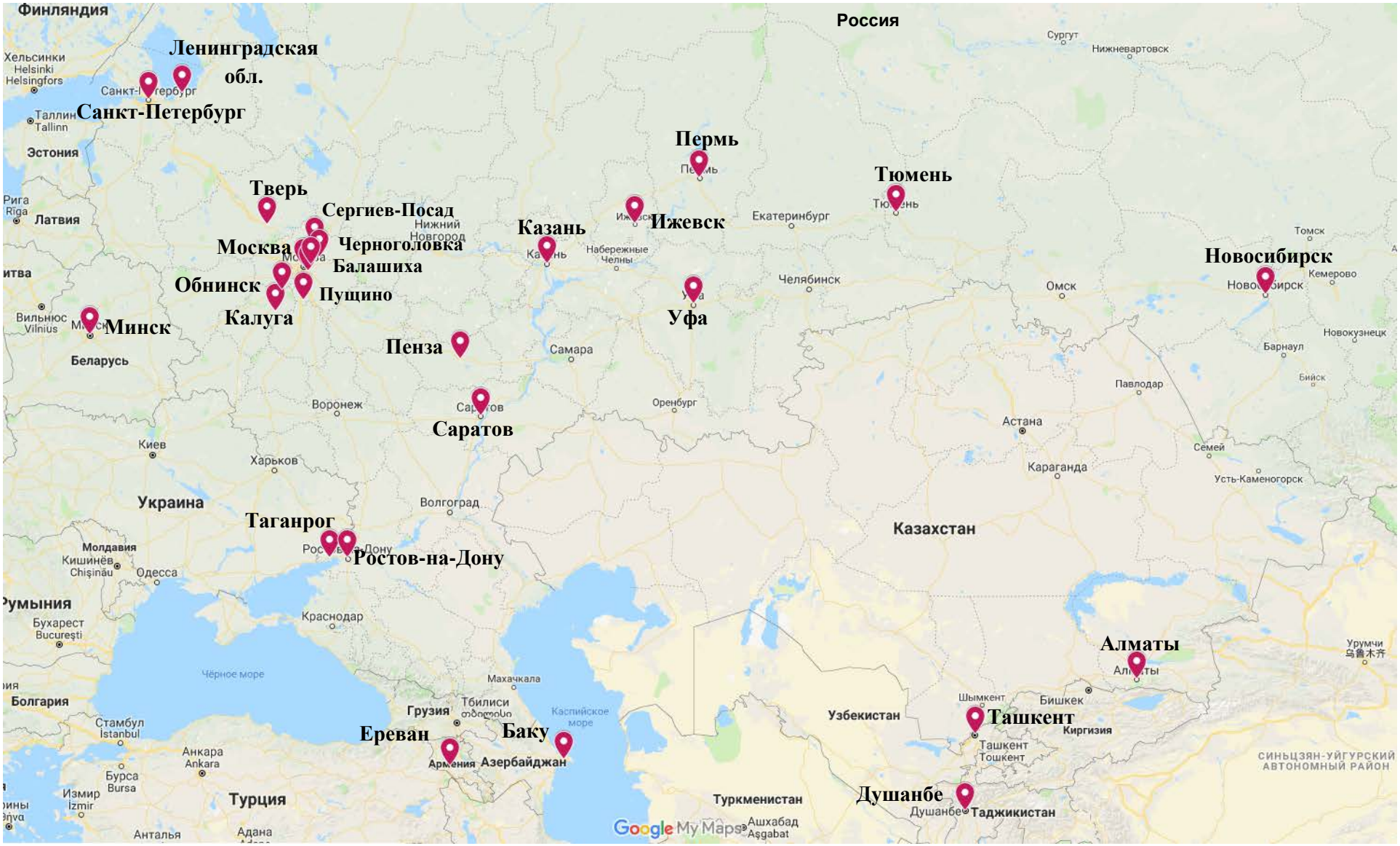


Рис. 1. Географическая карта, показывающая охват конференции ASTICS-2018. Города-участники отмечены красными значками.

Рассмотрим состав участников конференции (рис. 3).

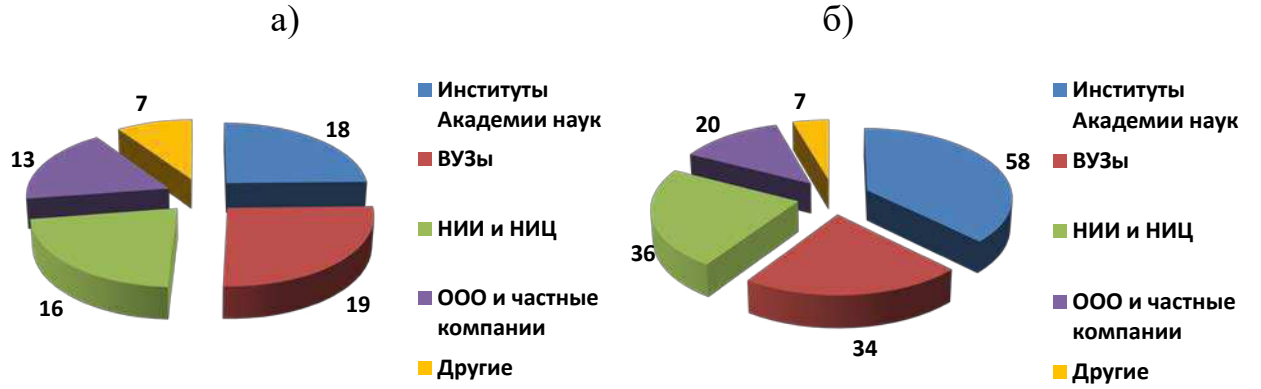


Рис. 3. Распределение участников конференции ASTICS-2018 а) - по типу организации (число) и б) - по числу сотрудников из этих организаций (чел.).

Как видно из рисунка, среди организаций, принявших участие в конференции, было три больших группы – академические институты и организации (18), ВУЗы (19) и научно-исследовательские институты и центры различного уровня (16). Отметим, что в группу академических организаций включены не только организации РАН, но и институты национальных академий наук Азербайджана, Армении, Белоруссии и Таджикистана. Среди институтов РАН присутствовали участники из ИХФ РАН, ИБХФ РАН, ИПХФ РАН, ИПКОН РАН, ИНГГ СО РАН, Удм ФИЦ Уро РАН, ИПЭЭ РАН, Институт водных проблем РАН и другие; среди ВУЗов – МГУ, РХТУ им. Менделеева, НИЯУ МИФИ, СПбПУ, ЮФУ, ПГУ, ДГУ, СГТУ и другие. Кроме того, в конференции участвовали частные компании (ООО и др. - 13).

По количеству участников самую большую группу (~38%) составили представители академических организаций, примерно одинаковое количество 22-23% составили участники из ВУЗов и НИИ, и только 13% (20 чел.) – из частных организаций, в основном представляющих промышленность. Подавляющее большинство участников (более 80%) представляли научные организации. Профессиональный уровень участников выглядит таким образом – доктора наук 40 человек (26%), кандидаты наук 51 человек (33%).

НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И ОБЗОР ДОКЛАДОВ

Основу программы конференции составили доклады по следующим научным направлениям:

- Методы идентификации опасных химических веществ. Новые технологии и импортозамещение;
- Оценка и моделирование риска химической опасности;
- Источники химической опасности, опасные химические вещества;
- Технологии и методы ликвидации и обезвреживания опасных химических веществ. Методы очистки почвы, воздуха, воды. Средства защиты;
- Утилизация и биодеградация отходов;

– Общие вопросы обеспечения химической безопасности.

За два дня работы конференции было заслушано 7 пленарных докладов, 43 устных доклада в рамках секций и представлено 30 стендовых докладов.

Научные исследования, результаты которых были представлены на конференции, были направлены на решение следующих актуальных проблем:

- разработка инновационных технологий ликвидации источников химической опасности;
- создание и разработка методов и средств обнаружения, идентификации и уничтожения химически опасных веществ;
- обезвреживание и экологическая рекультивация территорий, загрязненных опасными химическими веществами;
- разработка систем мониторинга источников загрязнения
- разработка технологий получения импортозамещающих органических материалов;
- создание эффективных методов токсикологической оценки промышленных отходов;
- разработка отечественных технологий утилизации и биодеградации различных типов отходов, в том числе осадков сточных вод;
- разработка экспресс-методов контроля радиационной и химической безопасности территорий, подверженных антропогенному загрязнению.

Основные пленарные доклады были посвящены приоритетным проблемам обеспечения химической безопасности. Названия докладов и их краткая аннотация приведены ниже.

– **«Новые технологии производства органических веществ и их количественная оценка в соответствии с принципами наилучших доступных технологий»**. Докладчик доктор технических наук, доцент ***Е.Н. Глухан*** (ГосНИИОХТ, Москва, Россия). В настоящий момент выбор НДТ производится только на основе экспертных оценок. В докладе предложена методика количественной оценки новых технологий. В методику оценки включены дополнительные экологические показатели, отражающие степень использования сырья и отходов, а также эффективность мероприятий по очистке газовых выбросов и сточных вод. Предложенные показатели позволяют провести сравнение различных технологий, а также определить направления модернизации действующих производств.

– **«Приоритетные экологические проблемы Армении в контексте химической безопасности»**. Докладчик доктор геологических наук ***К.С. Даниелян*** (Национальный совет по устойчивому развитию при Правительстве Республики Армения г. Ереван, Армения). В докладе рассматривается методика выявления наиболее неблагополучных зон и оценивается возможное влияние деградированных экосистем на окружающую среду и здоровье населения. Представлены некоторые пути решения проблем, среди которых разработка программ, направленных на

усовершенствование мониторинга, устойчивое управление ресурсами, процессы рекультивации и оздоровления территорий.

- **«Кинетические особенности деградации примесей нефтепродуктов в водной среде под действием ионизирующего излучения и УФ-света».** Докладчик профессор ***М.А. Курбанов*** (Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, г. Баку). Представлены результаты кинетических особенности деградации примесей нефтепродуктов в загрязненной морской воде под действием ионизирующего излучения и УФ-света с целью разработки метода очистки водных сред от опасных химических веществ.
- **«О возможностях и ограничениях математических моделей в прогнозировании экологической безопасности».** Докладчик профессор ***Ю.И. Скурлатов*** (ИХФ РАН, Москва, Россия). Показано, что для придания расчетам прогностической силы, необходима, прежде всего, разработка адекватной модели, которая содержала бы в себе основные характеристики описываемого объекта, включая физико-химические закономерности происходящих в нем процессов. Приоритет должен отдаваться возможности участия в моделировании именно специалистов с предметными знаниями, для чего требуется всемерное развитие интуитивно понятных программных сред, не требующих для работы специальных навыков. В противном случае снижается степень доверия к самим моделям и прогнозам, которые весьма часто не выдерживают элементарной проверки временем.
- **«Приоритетные токсиканты и проблемы с онкологическими и сердечнососудистыми заболеваниями».** Докладчик заслуженный профессор МГУ, эксперт ООН по проблемам химической безопасности ***В.С. Петросян.*** Рассмотрены факторы, провоцирующие заболевания: вредные привычки, нездоровый образ жизни и некачественная еда. Отмечается, что специалисты наиболее серьезным фактором считают некачественную еду, из-за того, что существенная часть продуктов питания производится в районах, где почвы сильно загрязнены канцерогенными элементами (в частности, тяжелыми металлами), кроме того в результате использования для производства пищевых продуктов опасных технологий в продукты питания попадают и органические канцерогены. Представлены официальные данные по количеству смертей от онкозаболеваний различного типа в разных странах. К сожалению, по этому показателю Россия находится на 14 месте, в то время как такие страны как Австрия, США и Япония на 61, 78 и 79 местах соответственно из 183-х стран. Определены рекомендуемые мероприятия для существенного снижения онкозаболеваний. Рассмотрено влияние на здоровье других токсикантов, таких как никотин, CO_2, CO.
- **«Разработка новых технологий и технических средств эффективной очистки и контроля качества сточных и природных вод сложного состава».** Докладчик профессор ***Е.И. Тихомирова*** (СГТУ, г. Саратов, Россия). Сообщается о новой разработке - инновационной конструкции многокомпонентных адсорбционных фильтров. Предложенные фильтры обеспечивают очистку воды на 98-99% одновременно от различных

загрязняющих органических веществ и рекомендованы для внедрения на промышленных предприятиях для очистки сточных вод.

– **«Тетрапиррольные макроциклические соединения на службе химической и биологической безопасности».** Докладчик доктор химических наук ***А.В. Лобанов*** (ИХФ РАН, Москва, Россия). Молекулы макроциклических соединений обладают набором уникальных свойств, таких как интенсивное поглощение в видимой и ближней ИК-области, флуоресценция, эффективная генерация активных форм кислорода, высокая химическая и термическая стабильность, что дает возможность разрабатывать на их основе биоцидные материалы, а также сенсорные элементы для некоторых органических соединений и альбуминов и сенсорные редокс-системы для мониторинга потенциально опасных био- и нанообъектов в растворах.

Среди работ, посвященных новым химическим технологиям, большой интерес вызвали доклады по созданию **технологий и методов по ликвидации и обезвреживанию источников опасных химических веществ** (ОХВ):

- физико-химические и биологические методы обезвреживания газогенерирующих грунтов;
- очистка атмосферного воздуха от экологически вредных газообразных примесей с помощью низкотемпературной неравновесной плазмы газового разряда;
- перспективные технологии создания средств индивидуальной защиты на основе композиционных материалов с улучшенными функциональными характеристиками;
- новые подходы к санации загрязненных почв;
- извлечение ионов меди(II) из медьсодержащих промышленных сточных вод методом ионного обмена.

и другие.

Большое количество докладов было посвящено **методам и технологиям идентификации ОХВ**. В этих докладах были предложены представляющие большой интерес для промышленных предприятий оригинальные отечественные разработки:

- использование наноразмерных порошков, полученных высокотемпературным синтезом, в датчиках потенциально опасных газов;
- научные и технические решения для экспресс-анализа ОХВ с помощью полевой хромато-масс-спектрометрической аппаратуры;
- технологии определения биомаркеров высокотоксичных органических соединений в биопробах;
- высокоселективные и высокочувствительные тест-средства на основе твердофазных аналитических реагентов для химического анализа водных сред;
- мобильная газоаналитическая система для непрерывного мониторинга локального источника загрязнения;

- способ измерения концентрации паров гидразина и гидразин нитрата в воздухе с помощью МДП-сенсоров;
- акустический детектор для контроля концентрации опасных газов;
- синтез эффективных биокатализаторов на основе оксидоредуктаз, иммобилизованных на модифицированных биополимерах, для утилизации фенола и его производных;

Интересными докладами была представлена секция **«Источники химической опасности, опасные химические вещества»**. Особо следует отметить три доклада:

- **«Антропогенное загрязнение ртутью: необходимость контроля».** Докладчик ***Ю.Г. Таций***, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва. В докладе всесторонне освещены вопросы изучения процессов поступления и поведения ртути в окружающей среде. Приведены данные по глобальной антропогенной эмиссии ртути, а также эмиссии ртути в атмосферу из отдельных категорий источников в РФ в 2012 г. Целью Минаматской Конвенции, которую подписала Российская Федерация, является охрана здоровья человека и окружающей среды от антропогенных выбросов и высвобождений ртути и ее соединений, поэтому в заключении перечислены первоочередные задачи по выполнению Минаматской Конвенции.
- **«Диоксиноподобные вещества, загрязняющие среду: систематизация и оценка полученных данных о степени риска для здоровья населения».** Докладчик ***В.С. Румак***, Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва. В докладе представлены результаты исследований отдаленных последствий воздействия на живые организмы малых доз суперэкотоксикантов - диоксиноподобных веществ. Описаны проявления «диоксиновой патологии», выявленной авторами у современных жителей Вьетнама и вызванной использованием армией США в 1962-1971 гг. диоксинсодержащего вещества «Оранжевый агент». Данные, полученные во Вьетнаме, были систематизированы и применены для направленного поиска аналогичных показателей на загрязненных территориях России. Показано, что полигоны и свалки (пример - свалка в Саларьево, Новая Москва) фактически являются «реакторами» для синтеза диоксинов и увеличивают риск канцерогенных эффектов до $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ при значениях приемлемого риска $10^{-6} \div 10^{-4}$. В качестве первоочередных мер защиты населения рекомендована инвентаризация прилегающих к свалкам территорий по скрининговому показателю риска.
- **«Новые методы токсикологической оценки отходов производства как источника химической опасности для окружающей среды и здоровья человека».** Докладчик ***О.А. Борис*****,** Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», г. Минск, Республика Беларусь. В докладе подробно рассмотрена разработанная система оценки экотоксичности отходов. Система оценки включает методы биотестирования

с использованием тестовых моделей (семена высших растений, гидробионты, почвенные организмы). Целью тестирования является ранжирование отходов по степени и классам опасности. Для учета способности к биодеградации определяется биологическая диссимиляция отходов, содержащих органические и биогенные вещества. Приведена структура образования отходов производства в Беларуси по классам опасности: безопасные отходы – 10%; 4-ого класса опасности – 86,5; 3-ого класса опасности – 3%; 2-ого класса опасности – 0,8% и 1-ого класса опасности – 0,2%. Всего в Республике Беларусь образуется около 1,4 тыс. видов отходов с широким спектром морфологических и химических свойств.

В настоящее время одной из самых актуальных является проблема **утилизации отходов** различного типа бытовых, фармацевтических, промышленных и т.д. На конференции было представлено значительное количество работ по этой тематике. Большой интерес и оживленную дискуссию вызвал доклад профессора ***Ю.И. Скурлатова*** (ИХФ РАН, Москва) «**Возможные пути решения проблем безопасной эксплуатации полигонов ТБО**». Автор предлагает решать проблему химической безопасности полигонов ТБО за счет поддержания в «теле» полигона окислительного состояния среды обработкой отходов разбавленными растворами пероксида водорода. Это должно привести к предотвращению образования в теле полигона опасных газов и токсических веществ и будет препятствовать развитию анаэробных процессов с образованием соединений восстановленной серы. Обработка фильтрата действующих полигонов ТБО приведет к детоксикации.

Другие доклады по решению проблем утилизации отходов также были встречены с интересом. К ним можно отнести доклад сотрудника Санкт-Петербургского Политехнического университета Петра Великого профессора ***Д.С. Пашкевича*** о переработке фторсодержащих отходов и побочных продуктов в режиме горения; участницы из Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского доцента ***Н.Н. Щербаковой*** об отечественных технологиях на основе глауконитовых сорбентов для утилизации и биодеградации нефтесодержащих отходов и фармполлютантов; участницы из Донского государственного технического университета доцента ***Е.М. Баян*** о критериях выбора способа утилизации отходов очистных сооружений и участника из Тверского государственного технического университета профессора ***Ю.Ю. Косивцова*** о каталитическом пиролизе как методе утилизации нефтесодержащих отходов.

Несмотря на немногочисленность докладов представленных в рамках секции «**Оценка и моделирование риска химической опасности**», в результате обсуждения участники пришли к общему выводу о необходимости дальнейшего развития методов математического моделирования для прогнозирования возможных сценариев развития систем и выбора наилучшего с точки зрения безопасности варианта управления техногенными воздействиями на окружающую среду.

Завершала конференцию секция «**Общие вопросы обеспечения химической безопасности**», на которой были заслушаны доклады:

- «Ртутное загрязнение в Казахстане: текущая ситуация и существующие проблемы», докладчик ***В.В. Мустафина***, Общественный фонд «Центр «Содействие устойчивому развитию Республики Казахстан», г. Алматы; Доклад был интересен информацией о том, как решаются вопросы по устранению ртутного загрязнение в Казахстане, поскольку аналогичные проблемы существуют и в других странах;
- «Национальный реестр химических веществ Республики Беларусь: преимущества и подходы к созданию», докладчик ***Н.Н. Табелева***, Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», г. Минск, Республика Беларусь. Доклад был интересен российским специалистам, в частности, из Ассоциации «Некомерческое партнерство «Координационно-информационный центр государств участников СНГ по сближению регуляторных практик» (Ассоциация НП КИЦ СНГ), занимающимся аналогичными вопросами.
- «Деятельность в рамках подготовки к реализации технического регламента ЕАЭС «О безопасности химической продукции», докладчик ***Н.А. Дружинина***, Ассоциация НП КИЦ СНГ, Москва. Доклад был отмечен как хорошо структурированный и систематизированный по вопросам документации в области обеспечения химической безопасности;
- «Повышение профессиональной квалификации специалистов в области химической безопасности», докладчик кандидат экономических наук, доцент ***А.С. Рахматов***, Институт химии АН РТ, г. Душанбе, Республика Таджикистан. Докладчик рассказал о существующих проблемах в подготовке кадров и поделился опытом их решения, для чего в республике Таджикистан создан Центр химической безопасности .
- «Риск-ориентированный подход к оценке химической безопасности», докладчик ***О.М. Розенталь***, Институт водных проблем РАН, г. Москва. В докладе обоснована необходимость новой риск-ориентированной концепции контроля, которая связана с отсутствием достоверной информации о контролируемых показателях. Отмечается, что ошибки измерений приводят к ошибочным решениям органов управления, которых можно избежать при использовании предложенных методов учета и регулирования водно-экологических рисков.

Во многих докладах, представленных в рамках секций, были приведены результаты выполненных научно-исследовательских работ по разработке конкретных методов и технологий, показана их научная новизна и практическая значимость, проведены сравнения с мировыми аналогами.

Важным аспектом IV Международной конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» явилось активное участие в ней молодых ученых. По итогам

конкурса научных работ молодых ученых были вручены 8 дипломов лауреатам конкурса и памятные подарки.

При обсуждении результатов конференции превалировало общее мнение о важности и полезности конференции как трибуны для обсуждения острых вопросов обеспечения химической безопасности. Участники отметили, что конференция прошла на высоком научном уровне и выполнила поставленные перед ней задачи. Постоянно растущий интерес к тематике конференции указывает на существование в научном сообществе запроса на расширение информирования о новых перспективных методах, технологиях и материалах в области обеспечения химической безопасности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, обзор итогов конференции позволяет сделать вывод, что данная конференция, как международное мероприятие, сплачивающее и координирующее представителей науки и различных отраслей промышленности в области обеспечения химической безопасности успешно состоялась и привлекла внимание многих специалистов. Представляется необходимым проведение таких конференций в будущем.

Все информационные материалы конференции размещены на постоянно действующем сайте конференции www.chemsafety.ru [7], а сборник материалов конференции включен в базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) и размещен на интегрированном научном информационном портале eLIBRARY.RU.

Предлагаемый Вашему вниманию номер журнала «Химическая безопасность» включает статьи, подготовленные авторами по материалам докладов, представленных на IV Международной конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности».

Конференция была проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект № 18-03-20050.

ACKNOWLEDGEMENT
The conference was held with the financial support of the Russian Fund for Basic Research. Project No. 18-03-20050.

Список литературы:

1. *Desai R.M., Kato H., Kharas H., McArthur J.W.* From Summits to Solutions: Innovations in Implementing the Sustainable Development Goals. Brookings Institution Press, 2018. 300 p. ISBN 9780815736646.
2. Паспорт федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009-2014 годы)».

3. Всероссийская конференция «Актуальные научно-технические проблемы химической безопасности», Москва, 18-19 мая 2011 г. Материалы конференции. М.: ИХФ РАН, 2011. 110 с.
4. II Российская конференция «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности России», Москва, 3-4 июня 2014 г. Материалы конференции. М.: ИХФ РАН, 2014. 119 с.
5. III Российская конференция «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности России», Москва, 8-9 июня 2016 г. Материалы конференции. М.: ИХФ РАН, 2016. 160 с.
6. IV Международная конференция «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (ASTICS-2018), Москва, 17-18 октября 2018 г. Материалы конференции. М.: ИХФ РАН, 2018. 195 с. DOI: 10.25514/CHS.2018.10.5577.
7. http://chemsafety.ru/conferences/ (дата обращения 30.10.2018).

References:

1. *Desai R.M., Kato H., Kharas H., McArthur J.W.* From Summits to Solutions: Innovations in Implementing the Sustainable Development Goals. Brookings Institution Press, 2018. 300 p. ISBN 9780815736646.
2. Passport of the Federal Target Program “National System of Chemical and Biological Safety of the Russian Federation (2009-2014)” [in Russian].
3. All-Russian Conference “Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety”, Moscow, May 18-19, 2011. Conference proceedings. M.: ICP RAS, 2011. 110 p. [in Russian].
4. II Russian Conference “Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety of Russia”, Moscow, June 3-4, 2014. Conference proceedings. M.: ICP RAS, 2014. 119 p. [in Russian].
5. III Russian Conference “Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety of Russia”, Moscow, June 8-9, 2016. Conference proceedings. M.: ICP RAS, 2016. 160 p. [in Russian].
6. IV International Conference “Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety” (ASTICS-2018), Moscow, October 17-18, 2018. Conference proceedings. M.: ICP RAS, 2018. 195 p. DOI: 10.25514 / CHS.2018.10.5577 [in Russian].
7. http://chemsafety.ru/en/conferences/ (accessed 30.10.2018).

Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 544.7 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14098

ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

М. В. Гришин*, А. К. Гатин, С. Ю. Сарвадий, Б. Р. Шуб

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия,
*e-mail: mvgrishin68@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.11.2018 г.

Аннотация – Представлены результаты исследований адсорбционных свойств единичных наночастиц золота, нанесенных на подложки различной природы – графит, оксиды кремния, алюминия и титана, по отношению к H_2, O_2 и H_2O. Определены формы адсорбции, а также значения коэффициентов прилипания и энергии связи для указанных выше реагентов. Установлено, что на взаимодействие водорода и кислорода с частицами золота природа подложки не оказывает существенного воздействия. При этом золотые частицы, покрытые адатомами водорода, становятся химически активными. В то же время влияние подложки на синтез молекул воды на поверхности наночастиц золота является определяющим.

Ключевые слова: наночастицы золота, подложка, адсорбция, коэффициент прилипания, энергия связи.

EFFECT OF SUPPORT ON ADSORPTION PROPERTIES OF GOLD NANOPARTICLES

M. V. Grishin*, A. K. Gatin, S. Yu. Sarvadii, and B. R. Shub

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: mvgrishin68@yandex.ru

Received November 07, 2018

Abstract – The results of studying adsorption properties of single gold nanoparticles deposited on substrates of different nature (i.e. graphite, silicon, aluminum and titanium oxides) in regard to H_2, O_2 and H_2O molecules are presented. Adsorption forms, as well as the values of adhesion coefficients and binding energy for the above reagents have been determined. Substrate nature does not appear to have a significant impact on interaction of hydrogen and oxygen with gold particles. However, gold particles covered with hydrogen adatoms become chemically active. At the same time, the substrate influence on the synthesis of water molecules on the surface of gold nanoparticles is found to be a key factor. The unique properties of coatings based on gold nanoparticles make it possible to use these materials for ensuring chemical safety, i.e. for decontamination of hazardous industrial and consumer wastes, applying them in sensors or diagnostic devices for toxic substances, etc.

Keywords: gold nanoparticles, support, adsorption, adhesion coefficient, binding energy.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что наночастицы могут обладать нелинейными оптическими свойствами, увеличенной механической прочностью, высокой диффузионной подвижностью, специфическими магнитными и электрическими свойствами [1]. В связи с этим открывается широкая перспектива их использования в биотехнологиях [2], в качестве сенсоров [3], медицинских диагностических материалов [4], в различных областях электроники [5–7] и т.д. Уникальные свойства покрытий на основе наночастиц золота позволяют использовать их, например, для дезактивации опасных промышленных и бытовых отходов, т.е. обеспечивать химическую безопасность деятельности человека.

В настоящее время значительный интерес, как для практического применения, так и для решения фундаментальных задач, представляет определение строения, электронной структуры и химических свойств единичных наночастиц и наноструктур на их основе. Изучению характеристик наночастиц посвящены многочисленные работы, например, обзор [8]. В ряде работ [9–11] изучена зависимость физических характеристик (строение и электронная структура) химических, в т.ч. адсорбционных свойств наночастиц от таких параметров как геометрические размеры, форма, элементный состав, а также влияние подложки и температуры. Большое влияние на свойства наночастиц может оказывать природа подложки, на которую они наносятся [12]. Интенсивно изучаются физико-химические свойства наночастиц золота, которые, в отличие от массивного золота, являющегося химически инертным, принимают участие в ряде химических реакций в качестве катализатора [13–19].

При исследовании свойств наноразмерных объектов необходимо использовать методы анализа, позволяющие получать максимально подробную и достоверную информацию о структуре и электронных свойствах единичных наночастиц. Этому требованию отвечает метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), применяемый совместно другими методами [20–22]. Ниже представлены результаты экспериментальных исследований структуры и свойств наночастиц золота, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, оксидов алюминия, кремния и титана с помощью СТМ. Цель настоящей работы состояла в определении влияния природы подложки на адорбционные свойства наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были выполнены в условиях сверхвысокого вакуума (давление остаточных газов $P \leq 2 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст.). Это обстоятельство позволило исключить неконтролируемое изменение химического состава поверхности наночастиц во время экспериментов и обеспечило достоверность получаемой информации.

В работе использовались следующие подложки: высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ, англ. HOPG, highly oriented pyrolytic graphite), окисленные кремний (НТ-МДТ, Россия), алюминий и титан (MaTeck,

Нидерланды). Для формирования наночастиц на подложки наносили водный раствор $HAuCl_4$ с концентрацией металла $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ г/мл, сушили и прокаливали при T=750-850 К в вакууме. Таким образом нами исследованы образцы Au/ВОПГ, Au/Si, Au/Al и Au/Ti, соответственно.

Для анализа особенностей структуры и электронного строения наночастиц, а также результатов адсорбции на них газообразных реагентов применялся метод сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС). Острия СТМ изготавливались по стандартным методикам из PtIr-проволоки; в экспериментах использовались те из них, которые во время сканирования бездефектного участка ВОПГ демонстрировали воспроизводимые S-образные кривые зависимостей туннельного тока от напряжения на наноконтакте СТМ (вольтамперные характеристики, ВАХ) [23]. В результате адсорбции и химического взаимодействия молекул на поверхности наночастиц ВАХ туннельных контактов, включающих наночастицы (далее – ВАХ наночастиц), могли претерпевать качественные изменения: появление участков нулевого тока (запрещенной зоны), серий локальных максимумов и т.п. [24, 25].

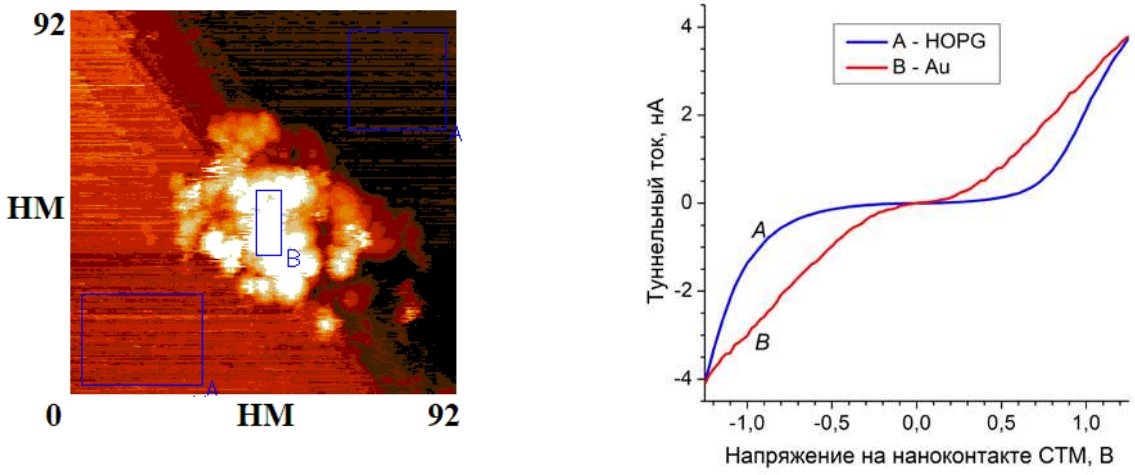
Контроль элементного состава поверхности образца осуществлялся с помощью Оже-спектроскопии. Контроль химического состава газовой среды сверхвысоковакуумной камеры на всех этапах работы, включая синтез наночастиц и напуск газообразных реагентов, осуществлялся с помощью квадрупольного масс-спектрометрометра. Экспозиция образцов в газах проводились при $P = 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. в течение 2000 секунд.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние природы подложки на структуру и электронные свойства наночастиц

На рисунке 1 представлены изображения наночастиц, нанесенных на подложки различной природы, а также усредненные ВАХ наночастиц в сравнении с усредненными ВАХ подложек.

а) Образец Au/ВОПГ



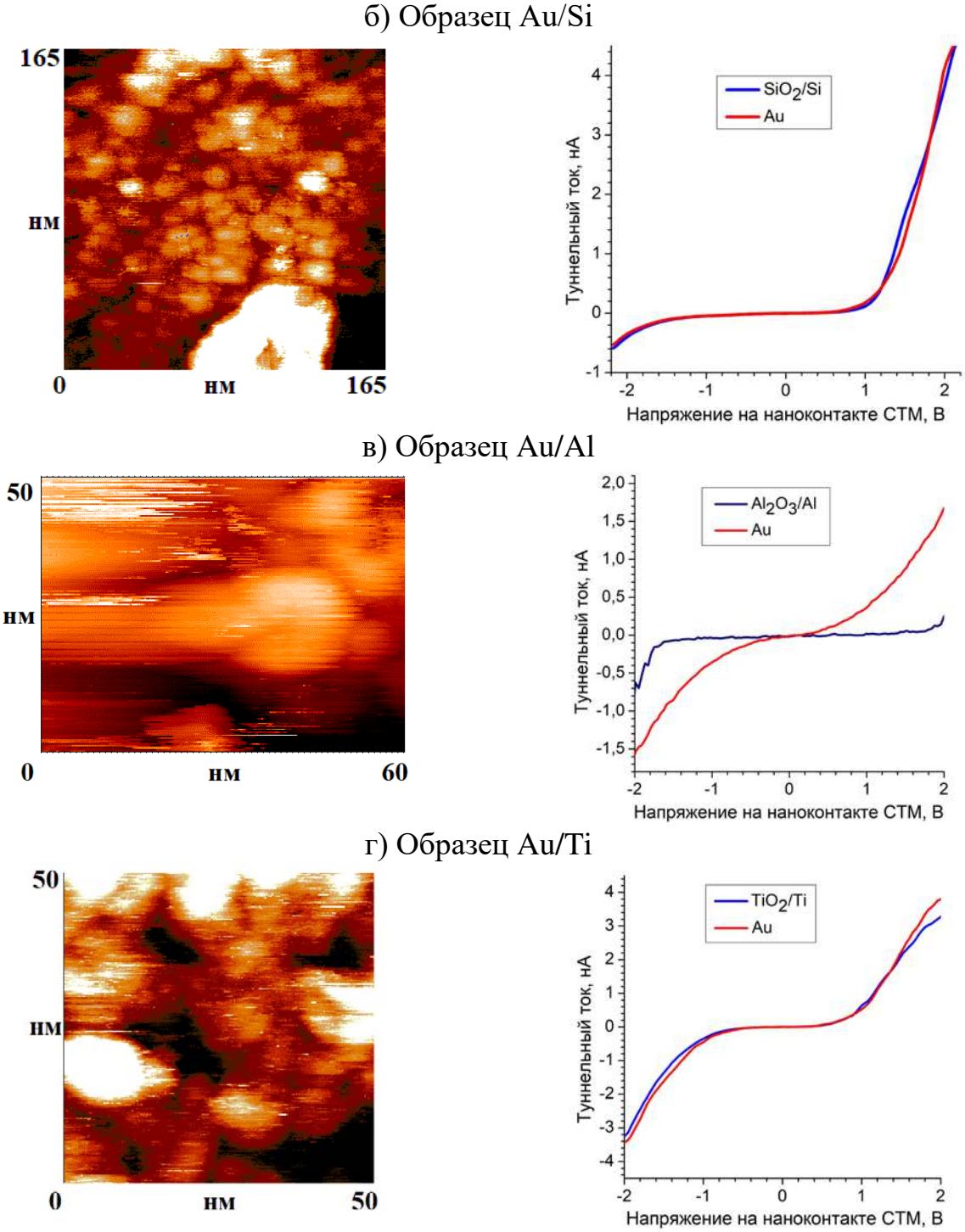


Рис. 1. Топографические изображения и вольтамперные характеристики наночастиц золота, нанесенных на подложки различной природы.

В образце Au/ВОПГ формирование сферических наночастиц Au диаметром 4–5 нм происходит преимущественно вблизи границ террас и атомных вакансий – дефектов поверхности ВОПГ, причем наблюдаются как изолированные наночастицы, так и их скопления с латеральным размером 40 нм, состоящие из отдельных наночастиц размером 4-5 нм (рисунок 1а). ВАХ золота и ВАХ ВОПГ (т.е. наноконтакта СТМ без наночастиц) близки по форме и соответствуют контакту острия СТМ с металлом [7, 26]. В диапазоне напряжений от -1,2 В до +0,8 В абсолютные значения туннельного тока,

протекающего между острием СТМ и наночастицами Au, оказываются больше абсолютных значений туннельного тока, текущего между поверхностью ВОПГ и острием СТМ, поскольку плотность электронных состояний в золоте выше, чем в графите [7]. Свойства изолированных и входящих в кластеры наночастиц тождественны.

Диаметр единичных наночастиц Au в составе образца Au/Si также составляет 4–5 нм (рисунок 1б). ВАХ подложки и ВАХ золота совпадают между собой и резко отличаются от ВАХ наночастиц, находящихся на ВОПГ. По своей форме они соответствуют ВАХ для диода типа металл–диэлектрик–полупроводник (МДП-диод). Этот факт можно объяснить тем, что на границе раздела золото–оксид кремния–кремний (материалов, имеющих различную работу выхода электронов: φ = 4,8–4,9 эВ [27] для кремния и φ = 5,1–5,5 эВ [28] для золота) происходит перераспределение электронной плотности [29]. Причем область положительного пространственного заряда локализуется в кремнии, а отрицательного – в наночастицах золота, т.е. наночастицы Au заряжаются отрицательно.

В системе Au/Al на поверхности окисленного алюминия образовались как единичные наночастицы золота, так и их скопления. Форма наночастиц близка к сферической, а диаметр составляет 6-8 нм (рисунок 1в). Вольтамперные характеристики, измеренные на подложке и наночастицах, существенно различаются: ВАХ подложки характеризуются значительным участком с нулевой проводимостью – запрещенной зоной шириной 2,8 эВ, а ВАХ наночастиц соответствуют металлу. По-видимому, такое различие обусловлено тем, что оксид алюминия содержит большое количество дефектов и наночастицы образуются именно на них. Следует также учесть, что оксид алюминия образует достаточно тонкую пленку (толщина порядка 1 нм) на поверхности металла. В этом случае возможен прямой контакт между золотом и алюминием – металлами, что и проявляется в туннельных спектрах.

Как видно из рисунка 1г, в образце Al/Ti на поверхности окисленного титана образовались наночастицы диаметром 4-9 нм, причем значительная часть наночастиц входит в состав скоплений. Как и в случае нанесения наночастиц золота на окисленный алюминий, формы ВАХ наночастиц и подложки существенно различаются. По-видимому, это также связано с формированием наночастиц на дефектах оксидной пленки.

Таким образом, исследования показали, что размер наночастиц золота, а также их распределение на поверхности подложки слабо зависят от природы последней.

Влияние природы подложки на адсорбционные характеристики наночастиц

На втором этапе работы были проведены исследования адсорбции различных газообразных реагентов (H_2, O_2 и H_2O) на описанных выше образцах.

Адсорбция водорода не сопровождается изменением формы и/или размеров наночастиц в образце Au/ВОПГ. ВАХ наночастиц после их

экспозиции в H_2 (рисунок 2, кривая 2), существенно отличаются от зависимостей, полученных на чистых наночастицах Au (рисунок 2, кривая 1). А именно, на ВАХ наночастиц Au после выдержки в водороде присутствует участок с нулевой проводимостью шириной ~0,8 В. При этом ВАХ ВОПГ не претерпели изменений. Согласно данным [30], диссоциация водорода на поверхности кластеров золота сопровождалась разрывом связи H–H и образованием гидрида с энергией связи Au–H, равной 1,6 эВ. Действительно, измеренная нами с помощью метода термодесорбции нижняя граница энергии связи между адсорбатом и золотом составила 1,7 эВ. В совокупности описанные выше факты позволяют заключить, что произошла диссоциативная адсорбция водорода на золоте.

Кислород на чистых наночастицах золота в системе Au/ВОПГ не адсорбируется. Однако его адсорбция возможна, но только после предварительной экспозиции образца в водороде. ВАХ наночастиц золота с последовательно адсорбированными водородом и кислородом (рисунок 2, кривая 3) качественно не отличаются от зависимостей, полученных на наночастицах, покрытых только водородом (рисунок 2, кривая 2).

Образец Au/ВОПГ, покрытый сначала водородом и затем кислородом, вновь экспонировался в водороде. ВАХ некоторых наночастиц, измеренные после удаления газа из камеры СТМ, представлены на рисунке 2, кривая 4. На них наблюдаются локальные максимумы, обозначенные латинскими цифрами I-IV. Расстояния по оси абсцисс между максимумами I–II и III–IV равны ~0,2 В, а расстояние между максимумами I–III составляет ~0,43 В.

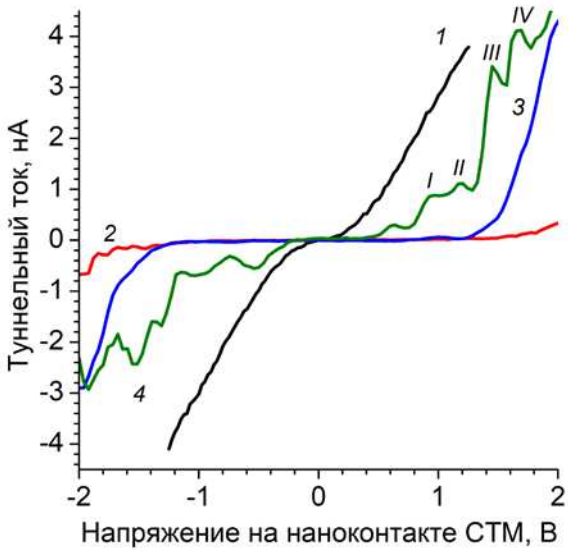


Рис. 2. Вольтамперные характеристики наночастиц в образце Au/ВОПГ: 1 – исходная, 2 – после экспозиции в водороде, 3 – после экспозиции в кислороде, 4 – после повторной экспозиции в водороде.

Появление особенностей I–IV на ВАХ наночастиц объясняется резонансным туннелированием электронов через уровни электронно-колебательного возбуждения адсорбированных молекул [31, 32]. Анализ ВАХ позволил обнаружить образование молекул воды, имеющих характерные

значения квантов валентного (E_{OH} = 0,45 эВ) и деформационного колебаний ($E_{деф}$ = 0,2 эВ), на единичных наночастицах Au.

Образец Au/Si экспонировался сначала в водороде, а затем в кислороде, Анализ форм кривых ВАХ наночастиц, аналогичный описанному выше, показал, что в отличие от Au/ВОПГ, экспонирование образца Au/Si в водороде, а затем в кислороде сразу приводит к образованию воды, адсорбированной на поверхности наночастиц. Причины наблюдаемого различия в реакционной способности могут быть связаны с химическими свойствами поверхности подложки – окисленного кремния. Известно [12], что гидроксильные группы оксидных подложек (CeO_2, ZrO_2, TiO_2 и др.) принимают активное участие в активации наночастиц золота и благоприятствуют превращениям адсорбированных на наночастицах золота субстратов реакции.

Адсорбционные свойства образца Au/Al вначале определялись по отношению к водороду, поскольку именно адсорбция водорода активирует золото и позволяет адсорбироваться на нем другим реагентам из газовой фазы. На рисунке 3 представлены ВАХ, измеренные перед экспозицией (сплошные кривые) в водороде и после нее (кривые из точек) для подложки и наночастиц.

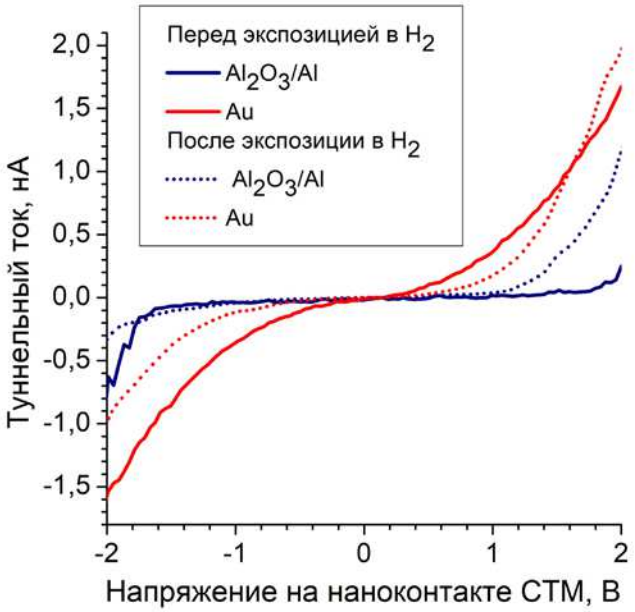


Рис. 3. Взаимодействие образца Au/Al с водородом.

Взаимодействие тестируемого образца с водородом привело к следующим результатам. Во-первых, произошло частичное восстановление подложки, что привело к уменьшению ширины запрещенной зоны ВАХ, полученной на ней с 2,8 эВ до 1,8 эВ. Возможно, в результате экспозиции в водороде подложка потеряла значительное количество слабосвязанных атомов кислорода – адсорбированных и находящихся в низкокоординированных состояниях.

Во-вторых, как и в случае с образцом Au/ВОПГ адсорбция водорода на золоте привела к заметному снижению проводимости наночастиц, хотя, в отличие от образца Au/ВОПГ, ВАХ наночастиц из системы Au/Al не имеют запрещенной

зоны. По-видимому, это различие обусловлено тем фактом, что в последнем образце имеется достаточное количество кислорода (в оксиде) и значительная доля водорода была израсходована на его устранение. Оставшегося водорода не хватило для того, чтобы его адсорбция привела к преобразованию типа проводимости наночастиц.

Адсорбционные свойства образца Au/Ti по отношению к водороду близки к таковым образца Au/A: изначально ВАХ наночастиц не содержит запрещенной зоны, см. рисунок 4. На этом рисунке приведены ВАХ, измеренные на участке подложки, свободной от наночастиц, и ВАХ, измеренные на наночастицах до и после выдержки в водороде. После экспозиции в водороде на ВАХ наночастиц запрещенная зона отсутствует, однако величина туннельного тока значительно снизилась. При этом в отличие от оксида алюминия, состояние оксида титана не изменилось.

Взаимодействие образца Au/Ti с парами воды

Результаты взаимодействия наночастиц золота, нанесенных на окисленный титан, с парами воды также приведены на рисунке 4. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что кривые, измеренные на наночастицах золота перед экспозицией в водороде и после экспозиции в парах воды, практически совпадают. Кроме того, на кривых нет характерных особенностей (локальных максимумов), которые связываются с электронно-колебательным возбуждением адсорбированных частиц - молекул воды и/или гидроксильных групп. Результат воздействия водорода на подложку и наночастицы описан выше. Взаимодействие образца с водой следует рассматривать как взаимодействие подложки с водой и наночастиц с продуктами адсорбции воды на оксиде титана.

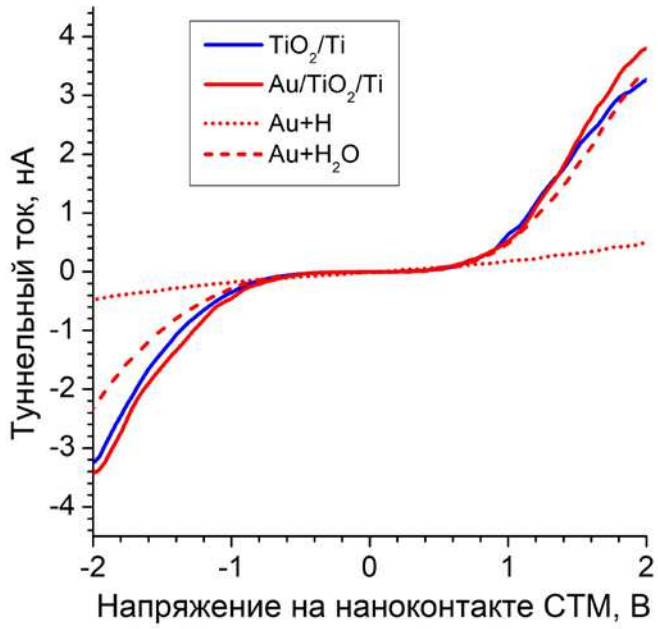


Рис. 4. Взаимодействие H_2 и H_2O с наночастицами золота, входящими в состав образца Au/Ti.

Известно [33, 34], что вода адсорбируется на оксиде титане диссоциативно с образованием ОН-групп. Это свойство позволяет использовать оксид титана при изготовлении сверхчистых стекол, в частности, для солнечных батарей. В нашем образце после разложения воды согласно реакции:

$$2\ H_2O + TiO_2 \rightarrow H_2\uparrow + 2\ OH * TiO_2$$

образовавшиеся гидроксильные группы вступают во взаимодействие с водородом, адсорбированным на золоте, и образуют воду, которая затем покидает поверхность образца:

$$OH + H_{адс} \rightarrow H_2O\uparrow.$$

Именно этот процесс отвечает за высвобождение связанного с золотом водорода и восстановление электронных свойств наночастиц. Это объясняет отсутствие признаков адсорбции воды и/или ОН-групп на наночастицах золота и подложке, на которую они нанесены – оксиде титана.

Оценка значений коэффициентов прилипания и энергии связи

Для оценки коэффициента прилипания в условиях нашего эксперимента, k, можно воспользоваться соотношением $k = N_{МОД} / 2N_{БАЗ} \times 10^{-3}$, где $N_{МОД}$ – число ВАХ наночастиц, изменивших свою форму после экспозиции в газообразном реагенте, $N_{БАЗ}$ – число ВАХ наночастиц, оставшихся неизменными. Оценка энергий связи адсорбатом и золотом проводилась по формуле Френкеля:

$$t = t_0 \times exp(E/RT),$$

где t – время пребывания адатома на поверхности при температуре T, t_0 – предэкспоненциальный множитель порядка 10^{-13}–10^{-12} с, E – энергия связи.

В таблице 1 приведены полученные значения k и E.

Таблица 1. Значения коэффициента прилипания k и энергии связи E для некоторых газов, адсорбированных на нанесенных наночастицах Au

Молекула → / Подложка ↓	H_2	O_2	H_2O
ВОПГ	$k = 1{,}5\cdot10^{-6}$, E=1,6 эВ	k = 0, E = 0 эВ	$k = 1\cdot10^{-3}$, E =1,8 эВ
SiO_2/Si	$k = 1{,}5\cdot10^{-6}$, E=1,7 эВ		$k = 8\cdot10^{-4}$, E = 1,9 эВ
Al_2O_3/Al	$k = 5\cdot10^{-7}$, E=1,7 эВ		$k = 5\cdot10^{-7}$, E ≤ 0,03эВ
TiO_2/Ni	$k = 5\cdot10^{-7}$, E=1,2 эВ		k = 0, E = 0 эВ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в результате исследования адсорбционных свойств образцов Au/ВОПГ, Au/Al, Au/Si, Ti по отношению к водороду, кислороду и воде, установлено, что адсорбция водорода существенно влияет на электронное строение наночастиц золота независимо от природы подложки, на которую они нанесены. При этом водород адсорбируется на наночастицах диссоциативно и активирует наночастицы золота, позволяя адсорбироваться на них другим

реагентам из газовой фазы. Показано, что наночастицы золота, нанесенные на ВОПГ и окисленный кремни, катализируют процесс синтеза воды. Установлено, что значения коэффициентов прилипания и энергий для водорода и кислорода слабо зависят от природы подложки.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0082-2014-0011 «Нанохимия», (АААА-А17-117111600093-8).

ACKNOWLEDGEMENT
This work was performed in accordance with Government Task No. 0082-2014-0011, "Nanochemistry", Government Registration no. AAAA-A17-117111600093-8.

Список литературы:

1. *Gleiter H.* // Acta Materialia. 2000. V. 48. P. 1.
2. *Mirkin C.A., Letsinger R.L., Mucic R.C., Storhoff J.J.* // Nature. 1996. V. 382. P. 607.
3. *Taton T.A., Mirkin C.A., Letsinger R.L.* // Science. 2000. V. 289. P. 1757.
4. *Storhoff J.J., Elghanian R., Mucic R.C., Mirkin C.A., Letsinger R.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V.120. P. 1959.
5. *Dagani R.* // Chem. Eng. News. 1999. V.77. P. 54.
6. *Hamilton J.F., Baetzold R.C.* // Science. 1979. V. 205. P. 1213.
7. *Schmid G.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 1709.
8. *Cuenya B.R.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3127.
9. *Mostafa S., Behafarid F., Croy J.R. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 15714.
10. *Narayana R., El-Sayed M.A.* // Nano Letters. 2004. V. 4. P. 1343.
11. *Miyazaki A., Balint I., Nakano Y.* // J. Nanopart. Res. 2003. V. 5. P. 69.
12. *Manzoli M., Vindigni F., Boccuzzi F.* // Catal. Today. 2012. V. 181. P. 62.
13. *Deng W., Frenkel A.I., Si R., Flytzani-Stephanopoulos M.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 12834.
14. *Rodriguez J.A., Ma S., Liu P., Hrbek J., Evans J., Perez M.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 2007. V. 46. P. 1329.
15. *Aguilar-Guerrero V., Gates B.C.* // Catal. Lett. 2009. V. 130. P. 108.
16. *Haruta M.* // Chem. Rec. 2003. V. 3. P. 75.
17. *Haruta M.* // Catal. Surv. Asia. 1997. V. 1. P. 61.
18. *Ono L.K., Cuenya B.R.* // Catal. Lett. 2007. V. 113. P. 86.
19. *Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А.* // Рос. Нанотехнол. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47.
20. *Гатин А.К., Гришин М.В., Кирсанкин А.А., Трахтенберг Л.И., Шуб Б.Р.* // Рос. Нанотехнол.2012. Т. 7. № 1–2. С. 20.
21. *Кирсанкин А.А., Гришин М.В., Колченко Н.Н., Шуб Б.Р.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т. 22. С. 613.
22. *Гатин А.К., Гришин М.В., Колченко Н.Н., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 8. С. 1815.
23. Scanning Tunnelling Microscopy I. General principles and applications to clean and absorbate-covered surfaces. / Ed. by H.-J. Guntherodt, R. Wiesendanger. Berlin: Springer-Verlag, 1992. P. 246.
24. *Гатин А.К., Гришин М.В.,Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.* // Хим. физика. 2018. № 3. С. 48.
25. *Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Кулак А.И., Николаев С.А., Шуб Б.Р.* // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 4. С. 539.

26. *Миронов В. Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии: учеб. пособие. Н. Новгород: Изд-во РАН, Ин-т физики микроструктур, 2004. С. 114.
27. Автоматизация и проектирование матричных КМОП БИС. Под ред. А. В. Фомина. М.: Радио и связь, 1991. С. 256.
28. Физические величины. Справ. под ред. Н. С. Григорова, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 1232.
29. *Родерик Э. Х.* Контакты металл–полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. С. 208.
30. *Stromsnes H., Jusuf S., Schimmelpfennig B., Wahlgren U., Gropen O.* // J. Mol. Struct. 2001. V. 567-568. P. 137.
31. *Гришин М.В., Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А., Шуб Б.Р., Гатин А.К.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 8. С. 33.
32. *Kovalevskii S., Dalidchik F., Grishin M., Kolchenko N., Shub B.* // Appl. Phys. A. 1998. V. 66. P. S125.
33. *Fahmi A., Minot C.* // Surf. Sci. 1994. V. 304. No. 3. P. 343.
34. *De Pauw E., Marien J.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. No. 24. P. 3550.

References:

1. *Gleiter H.* // Acta Materialia. 2000. V. 48. P. 1. doi: 10.1016/S1359-6454(99)00285-2.
2. *Mirkin C.A., Letsinger R.L., Mucic R.C., Storhoff J.J.* // Nature. 1996. V. 382. P. 607. doi: 10.1038/382607a0.
3. *Taton T.A., Mirkin C.A., Letsinger R.L.* // Science. 2000. V. 289. P. 1757.
4. *Storhoff J.J., Elghanian R., Mucic R.C. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V.120. P. 1959. doi: 10.1021/ja972332i.
5. *Dagani R.* // Chem. Eng. News. 1999. V.77. P. 33. doi: 10.1021/cen-v077n006.p033.
6. *Hamilton J.F., Baetzold R.C.* // Science. 1979. V. 205. P. 1213. doi: 10.1126/science.205.4412.1213.
7. *Schmid G.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 1709. doi: 10.1021/cr00016a002.
8. *Cuenya B.R.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3127. doi:10.1016/j.tsf.2010.01.018.
9. *Mostafa S., Behafarid F., Croy J.R. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 15714. doi: 10.1021/ja106679z.
10. *Narayana R., El-Sayed M.A.* // Nano Letters. 2004. V. 4. P. 1343. doi: 10.1021/nl0495256.
11. *Miyazaki A., Balint I., Nakano Y.* // J. Nanopart. Res. 2003. V. 5. P. 69. doi:10.1023/A:1024451600613.
12. *Manzoli M., Vindigni F., Boccuzzi F.* // Catal. Today. 2012. V. 181. P. 62. doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.029.
13. *Deng W., Frenkel A.I., Si R., Flytzani-Stephanopoulos M.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 12834. doi; 10.1021/jp800075y.
14. *Rodriguez J.A., Ma S., Liu P. et al.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 2007. V. 46. P. 1329. doi: 10.1002/anie.200603931.
15. *Aguilar-Guerrero V., Gates B.C.* // Catal. Lett. 2009. V. 130. P. 108. doi: 10.1007/s10562-009-9906-1.
16. *Haruta M.* // Chem. Rec. 2003. V. 3. P. 75. doi: 10.1002/tcr.10053.
17. *Haruta M.* // Catal. Surv. Asia. 1997. V. 1. P. 61. doi: 10.1023/A:1019068728295.
18. *Ono L.K., Cuenya B.R.* // Catal. Lett. 2007. V. 113. P. 86. doi: 10.1007/s10562-007-9027-7.
19. *Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kozhevin V.M. et al.* // Rossijskie nanotekhnogii [Nanotechnologies in Russia]. 2007. V. 2. No. 1–2. P. 47 [in Russian].
20. *Gatin A.K., Grishin M.V., Kirsankin A.A. et al.* // Nanotechnologies in Russia. 2012. V. 7. No. 3-4. C. 122. doi: 10.1134/S1995078012020085.
21. *Kirsankin A.A., Grishin M.V., Kolchenko N.N., Shub B.R.* // Khimia v interesah ustojchivogo razvitia [Chemistry for sustainable development]. 2014. V. 22. P. 613 [in Russian].

22. *Gatin A.K., Grishin M.V., Kolchenko N.N. et al.* // Russian Chemical Bulletin. 2014. V. 63. No. 8. C. 1815. doi: 10.1007/s11172-014-0671-y.
23. Scanning Tunnelling Microscopy I. General principles and applications to clean and absorbatecovered surfaces. / Ed. by H.-J. Guntherodt, R. Wiesendanger. Berlin: Springer-Verlag, 1992. P. 246.
24. *Gatin A.K., Grishin M.V., Sarvadii C.Y., Shub B.R.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019 (in press).
25. *Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V. et al.* // Kinetics and Catalysis. 2015. V. 56. No. 4. P. 532. doi: 10.1134/S0023158415040084.
26. *Mironov V.L.* Fundamentals of scanning probe microscopy: manual. Nizhnii Novgorod: Institute for Physics of Microstructures, RAS, 2004. P. 114 [in Russian].
27. Automatization and design of matrix KMOP BIS. Ed. by A.V. Fomin. M.: Radio I sviaz', 1991. P. 256 [in Russian].
28. Physical values. Reference book. Ed. by N.S. Grigorov, E.Z. Meilikhov. M.: Energoatomizdat, 1991. P. 1232 [in Russian].
29. *Roderick E.* Metal-semiconductor contacts. Oxford: Clarendon Press, 1978. 208 p.
30. *Stromsnes H., Jusuf S., Schimmelpfennig B. et al.* // J. Mol. Struct. 2001. V. 567-568. P. 137. doi: 10.1016/S0022-2860(01)00542-7.
31. *Grishin M.V., Dalidchik F.I., Kovalevskii S.A. et al.* // Khimicheskaya Fizika. 2007. V. 26. No. 8. P. 33 [in Russian].
32. *Kovalevskii S., Dalidchik F., Grishin M., Kolchenko N., Shub B.* // Appl. Phys. A. 1998. V. 66. P. S125.
33. *Fahmi A., Minot C.* // Surf. Sci. 1994. V. 304. No. 3. P. 343. doi: 10.1016/0039-6028(94)91345-5.
34. *De Pauw E., Marien J.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. No. 24. P. 3550. doi: 10.1021/j150624a002.

Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 544.03 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14099

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗАРЯЖЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

С. Ю. Сарвадий*, А. К. Гатин, М. В. Гришин, Б. Р. Шуб

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: sarvadiy15@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2018 г.

Аннотация – В работе представлены результаты исследований структуры и физических характеристик наночастиц никеля, нанесенных на подложки графита, кремния, алюминия и титана, а также адсорбционные свойства наночастиц по отношению к водороду и воде. Свойства наноструктурированных систем изучались методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Показано, что такие физические параметры наночастиц, как форма и размер, практически не зависят от природы подложки, в то время как она оказывает существенное влияние на адсорбционные процессы.

Ключевые слова: наночастицы никеля, графит, кремний, алюминий, титан, водород, вода, адсорбция, взаимодействие.

ADSORPTION PROPERTIES OF CHARGED NICKEL NANOPARTICLES

S. Yu. Sarvadii*, A. K. Gatin, M. V. Grishin, and B. R. Shub

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: sarvadiy15@mail.ru

Received November 07, 2018

Abstract – The paper presents results of studying structural and physical characteristics of nickel nanoparticles deposited on supports of graphite, silicon, aluminum, and titanium. Adsorption properties of the nanostructured compositions have been investigated with respect to hydrogen and water molecules. Properties of the nanostructured systems have been examined by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. The study has found that shape and size of nanoparticles are practically not affected by nature of support, while a significant impact of support has been revealed for adsorption properties, apparently due to an excessive charge of the nanoparticles. The adsorption results for H_2O molecules correlate with the charge sign of the nanoparticles due to the effects associated with the orientation of the H_2O dipole molecules. The adsorption of the non-polar hydrogen molecule is not influenced by the charge sign, but correlates with the total value of the resulting excessive charge of the nickel nanoparticles. The results obtained contribute to characterization of nickel-based nanoparticles, which are not only an object of increased interest from basic science, but are already being used in environmental monitoring systems providing leakage control for a variety of hazardous substances in industry.

Keywords: nickel nanoparticles, graphite, silicon, aluminum, titanium, hydrogen, water, adsorption, interaction.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день наночастицы (НЧ) благодаря своим уникальным свойствам не только являются объектом повышенного интереса со стороны фундаментальной науки, но уже находят применение в сфере мониторинга окружающей среды, позволяя выявлять утечки разнообразных вредных веществ в различных отраслях промышленности. Высокая чувствительность наночастиц к мельчайшим количествам реагентов – например, взрывчатых или боевых отравляющих веществ в атмосфере – открывает новые горизонты в области борьбы с международным терроризмом. Важными факторами, определяющими уникальные физико-химические свойства наночастиц, являются их размеры и высокое удельное число поверхностных атомов.

Изучению характеристик НЧ посвящены многочисленные работы, например, обзоры [1, 2]. Среди активно изучаемых на сегодняшний день наночастиц металлов особое место занимают НЧ никеля, обладающие необычными биологическими [3], магнитными [4], каталитическими [5] характеристиками. В работах [6, 7] продемонстрированы различия в структуре и каталитических свойствах наночастиц никеля, осажденных различными методами на поверхность оксида алюминия.

Большое влияние на параметры НЧ оказывают их структура и, следовательно, электронное строение [2]. Очевидно, что исследования НЧ необходимо проводить методами, обеспечивающими максимальное пространственное разрешение. Например, для определения геометрических параметров НЧ использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [6, 7]. Установлено, что средний размер частиц Ni может варьироваться в диапазоне 1,5–5 нм в зависимости от метода нанесения. Результаты исследования этих образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали, что наночастицы, могут содержать не только окисленный, но и металлический никель. Такие наночастицы проявляли высокую начальную активность в реакции гидродехлорировании хлорбензола при температурах от 370 К. Катализаторы, включающие преимущественно (более 95 масс. %) окисленный никель, активны в той же реакции лишь при повышенных температурах 570–620 К [6,7].

В последнее время большое внимание уделяется вопросам взаимодействия наночастиц с подложкой, на которую они нанесены. Ряд исследований, например, обзор [2], указывают на значительное влияние подложки на физические и химические свойства наночастиц. Для проверки этого утверждения необходимо использовать методы, обладающие максимальным пространственным разрешением – зондовые методы [8]. Задачей данной работы является установление влияния природы подложки на геометрические параметры единичных наночастиц (форма, размеры) никеля, их электронное строение и адсорбционные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления наночастиц использовали метод пропитки: водный раствор $Ni(NO_3)_2$ с концентрацией металла $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ г/мл наносили на поверхность подложки, высушивали и прогревали в течение нескольких часов при T = 500–750 K в сверхвысоком вакууме. В качестве материала подложки выступали высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), окисленные поверхности монокристаллов кремния, алюминия и титана. Таким образом, исследовались четыре образца: Ni/ВОПГ, Ni/Si, Ni/Al и Ni/Ti.

Для определения морфологических, электронных и адсорбционных свойств НЧ Ni использовалась сверхвысоковакуумная установка, включающая сверхвысоковакуумный сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), Оже-спектрометр типа цилиндрическое зеркало, квадрупольный масс-спектрометр, коммуникации для напуска водорода, устройства подготовки и транспортировки образцов внутри камеры. Давление остаточных газов в установке не превышало $P = 2 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст.

Вольфрамовые зонды СТМ были приготовлены стандартным методом электрохимического травления в 0,1 М водном растворе КОН и после установки в камеру СТМ подвергались дополнительной обработке ионами аргона для удаления оксидного слоя.

Морфологию поверхности экспериментальных образцов исследовали в СТМ, работающем в топографическом режиме постоянного тока, а также в атомно-силовом микроскопе, работающем в полуконтакном режиме. Электронное строение НЧ Ni определялось по зависимостям туннельного тока от напряжения, прикладываемого к наноконтакту СТМ – вольтамперных характеристик (ВАХ).

Поскольку не содержащие примесей острия СТМ при контакте с металлическими НЧ дают S-образную кривую ВАХ [8], то искажение ее формы, в частности, появление участка с нулевым током, который в некотором приближении отождествляется с запрещенной зоной, практически означает изменение химического состава наночастиц [9–13].

Адсорбционные свойства НЧ Ni по отношению к H_2 и H_2O изучали при температурах 300 и 750 K и давлении водорода $P = 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. в течение 30 минут или более.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе изучали структуру и электронное строение НЧ никеля, нанесенных на поверхность ВОПГ (образец Ni/ВОПГ). Исследование данного образца в СТМ позволило установить структуру и электронное строение единичных НЧ Ni с атомарным пространственным разрешением. Пример изображения кристаллической решетки на поверхности наночастицы представлен на рисунке 1а. На нем видно расположение атомов ВОПГ, образующих решетку C(0001), и расположение атомов на поверхности кристаллической наночастицы никеля. Анализ параметров решетки наночастицы (межатомного расстояния и углов между прямыми, соединяющими атомы в рядах) позволяет заключить, что они соответствуют

решетке оксида никеля – NiO. Вольтамперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта, включающего НЧ Ni, в сравнении с ВАХ чистого ВОПГ, приведены на рисунке 1б. На кривой ВАХ имеется участок нулевого тока (запрещенная зона) шириной около 1,4 эВ. Таким образом, как и следовало ожидать, НЧ Ni окислены.

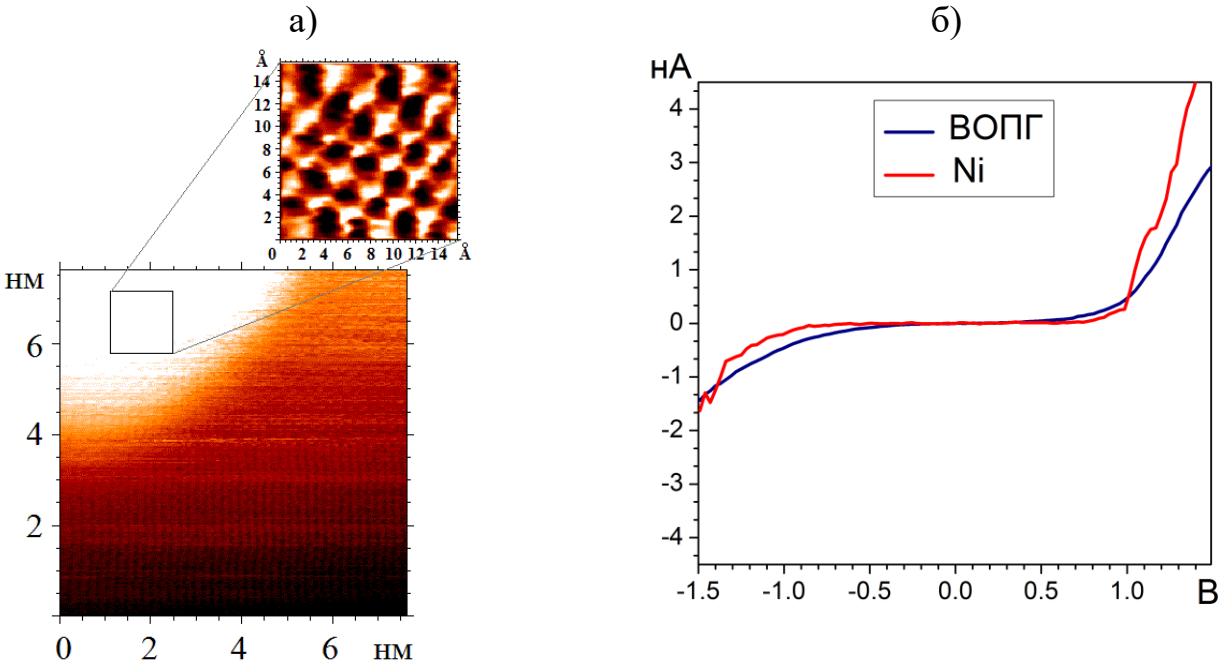


Рис. 1. Образец Ni/ВОПГ: а) изображение НЧ Ni на поверхности ВОПГ; б) ВАХ НЧ Ni и ВОПГ.

Исследование строения и электронной структуры НЧ Ni, нанесенного на окисленную поверхность монокристалла алюминия (образец Ni/Al) показало, что на монокристалле оксида алюминия наночастицы распределены в среднем равномерно, при этом наблюдаются как изолированные наночастицы размером 6–8 нм, так и кластеры, состоящие из нескольких десятков наночастиц (рис. 2 а). Представленные на рисунке 2 б ВАХ наночастиц и подложки почти тождественны: на обеих кривых присутствует участок нулевой проводимости – запрещенная зона. Экспериментально измеренное значение ширины запрещенной зоны подложки составляет всего 3,8 эВ, что значительно меньше величины, приведенной в литературе [14], но достаточно близко к значению запрещенной зоны тонкой пленки оксида алюминия $\varphi_{alumina}$ = 4,3–4,6 эВ [15, 16]. В то же время измеренное значение ширины запрещенной зоны на ВАХ, соответствующих наночастицам, составляет $E_{зп}$ = 3,5 эВ, что отличается от литературных данных для массивного кристаллического оксида никеля – 4,2 эВ [17]. По-видимому, это различие обусловлено тем, что образующийся на поверхности НЧ оксид никеля по своему составу отличается от стехиометрического NiO и скорее представляет собой NiO_x, где $0 < x < 1$.

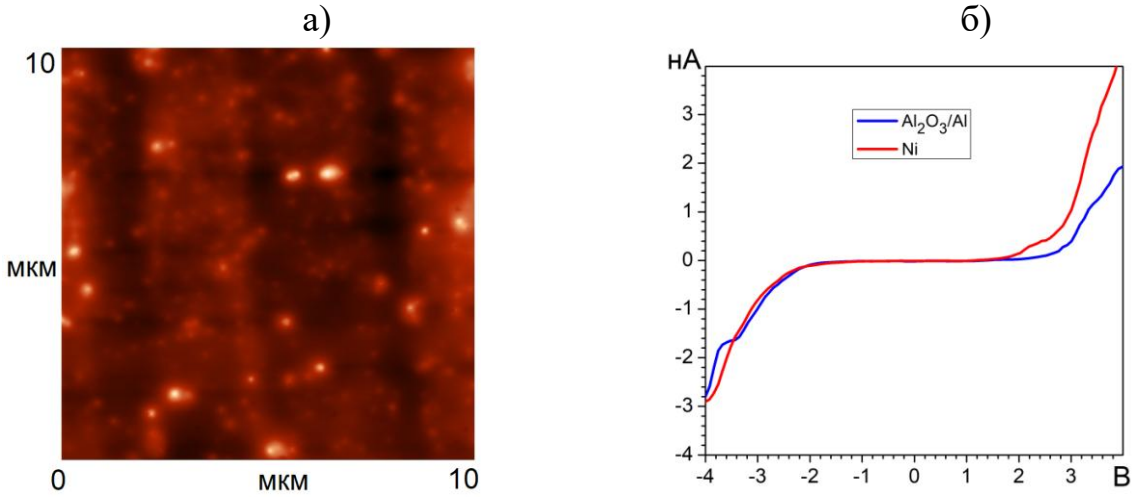


Рис. 2. Образец Ni/Al: а) топографическое изображение и б) ВАХ наночастиц и подложки.

Строение и электронная структура наночастиц никеля, нанесенных на поверхность окисленного кремния (образец Ni/Si), исследованы методом сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Топографическое изображение участка поверхности подложки с находящимися на ней наночастицами и спектры, измеренные в различных точках поверхности, представлены на рисунке 3.

Видно, что НЧ Ni на поверхности подложки присутствуют как одиночные наночастицы с характерным размером 6–8 нм, так и скопления наночастиц. При этом размер отдельных скоплений может достигать 500 нм, т.е. они состоят из нескольких сотен наночастиц. На больших площадях наноструктурированное покрытие представляется достаточно однородным. Измеренные в различных точках поверхности ВАХ (рис. 3б) имеют запрещенную зону, ширина которой равна менее 4 эВ для подложки и несколько больше $E_{зп}$ = 4 эВ для наночастиц. Симметрия ветвей кривой, измеренной для наночастиц, позволяет сделать вывод о том, что наночастицы имеют полупроводниковый тип проводимости, т.е., по крайней мере, снаружи покрыты слоем оксида.

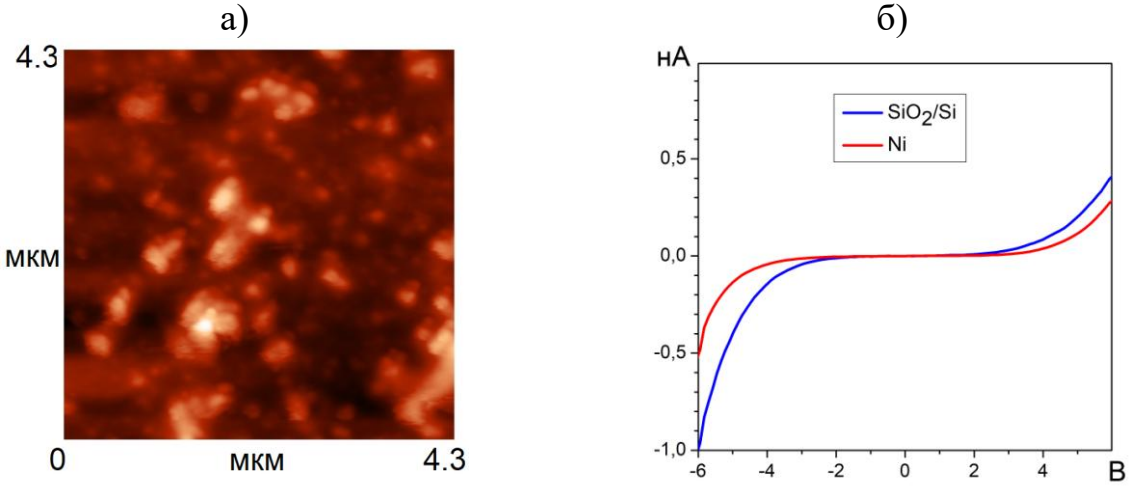


Рис. 3. Образец Ni/Si: а) топографическое изображение и б) ВАХ наночастиц и подложки.

Изображение наночастиц никеля на поверхности окисленного титана (образец Ni/Ti), а также их вольт-амперные характеристики наряду с ВАХ подложки представлены на рисунке 4.

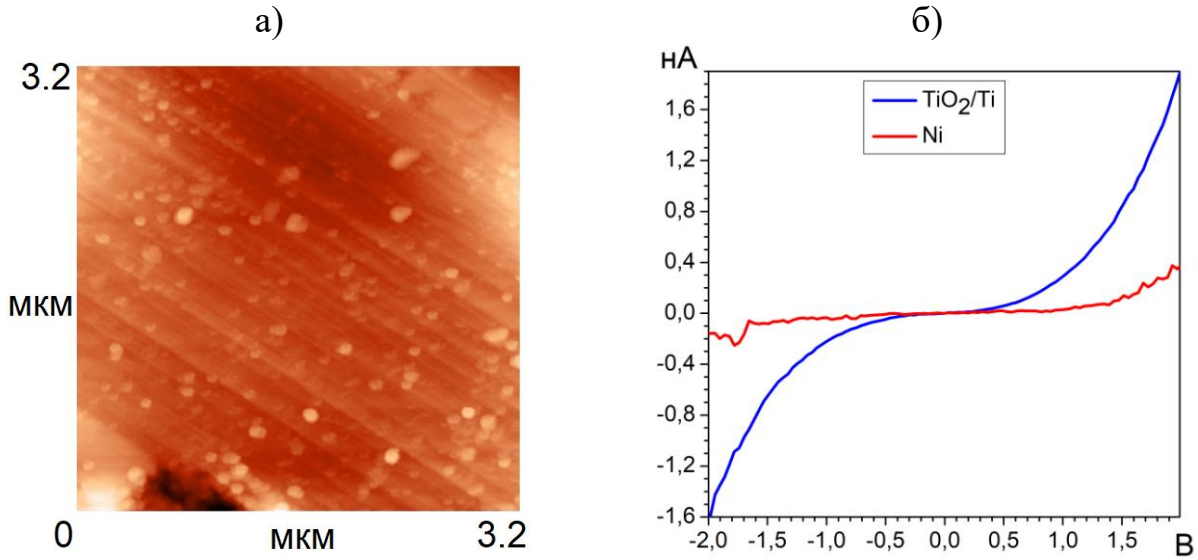


Рис. 4. Образец Ni/Ti: а) топография поверхности и б) ВАХ НЧ Ni и ВОПГ.

Из рисунка 4 видно, что на титане образовалось покрытие, состоящее как из отдельных наночастиц, так и из скоплений наночастиц. Средний латеральный размер наночастиц составляет 5–7 нм, в то же время размер скоплений может достигать 100 нм, т.е. каждое скопление состоит из сотни частиц. Вольтамперные характеристики подложки и наночастиц существенно различаются, причем кривая, соответствующая наночастицам, имеет запрещенную зону шириной $E_{зп}$ = 2,5-3 эВ, а кривая, соответствующая оксиду титана, не имеет запрещенной зоны. Согласно литературным данным [18, 19], ширина запрещенной зоны оксидов титана TiO_2 с различной кристаллической структурой, измеренная оптическими методами, составляет 3,0-3,2 эВ. Отсутствие запрещенной зоны на ВАХ подложки может означать, что в пленке оксида, покрывающей металлический титан, содержится большое число дефектов, которые значительно изменяют ее электронное строение. Возможным объяснением может служить также наличие обедненных кислородом проводящих форм оксида титана (например, TiO) на поверхности подложки. Таким образом, взаимное влияние двух факторов, а именно большое число дефектов и обеднение оксида кислородом, может объяснить исчезновение запрещенной зоны на ВАХ данного образца. Как и в случаях, описанных выше, наночастицы никеля проявляют полупроводниковый тип проводимости и, следовательно, по крайней мере, покрыты слоем оксида никеля.

Таким образом, результаты приведенных выше измерений указывают на слабую зависимость геометрических параметров наночастиц никеля, а также их электронного строения и структуры покрытия от природы подложки.

Значительный интерес также представляет ответ на вопрос о влиянии подложки на адсорбционные свойства наночастиц никеля. Для выяснения этого образцы Ni/ВОПГ, Ni/Al, Ni/Si и Ni/Ti экспонировались в H_2 и H_2O.

Экспозиция наночастиц никеля, входящих в состав образца Ni/ВОПГ, в H_2 при T = 300 K не привела к изменению формы ВАХ Дальнейшие исследования показали, что восстановление водородом НЧ Ni оказывается возможным только после длительного прогрева t ≈ 600 минут при T = 750 K (рис. 5). Полученные нами результаты согласуются с данными работы [20], в которой методами просвечивающей электронной микроскопии наблюдали восстановление монокристаллического оксида никеля NiO водородом уже при T = 600 K и давлении P = 1 мм рт. ст. Необходимо также отметить, что восстановление водородом не изменило размер наночастиц.

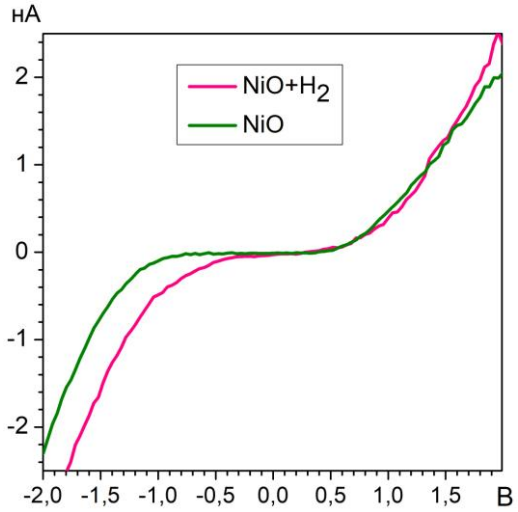


Рис. 5. Взаимодействие НЧ Ni с H_2 при T = 750 K.

Исследования взаимодействия НЧ Ni с H_2, выполненные для образцов Ni/Al, Ni/Si и Ni/Ti, показали, что при T = 300 K восстановление наночастиц, нанесенных на окисленный алюминий, не происходит, а наночастицы, нанесенные на окисленные кремний и титан, восстанавливаются.

Аналогичные исследования были проведены для определения результатов взаимодействия НЧ Ni с парами воды. На рисунке 6 представлены ВАХ наночастиц никеля, нанесенных на ВОПГ и окисленный алюминий. На многих ВАХ, измеренных на наночастицах образца Ni/ВОПГ, наблюдаются локальные максимумы, интервалы по напряжению между которыми соответствуют с точностью до размерного множителя квантам электронно-колебательного возбуждения молекул воды 0,4 и 0,2 эВ (рис. 6 а, кривые В и С). Причины появления таких особенностей связаны с резонансным туннелированием электронов через электронно-колебательные уровни адсорбированных молекул и подробно описаны в [21].

Результаты взаимодействия паров воды с наночастицами никеля, нанесенными на окисленный алюминий, оказались иными. После удаления паров воды из сверхвысоковакуумной камеры проводились измерения ВАХ туннельного наноконтакта СТМ, включающего наночастицы. Пример ВАХ представлен на рисунке 6 б. На этой кривой видны четыре особенности (отмеченные стрелками) при V_1 = -1,95 В, V_2 = -1,4 В, V_3 = 1 В и V_4 = 1,6 В.

Интервалы по напряжению между ними не соответствуют ожидаемым значениям $\Delta V = E_{OH} / e = 0{,}45$ В, где E_{OH} – энергия электронно-колебательного возбуждения OH-связи, e = 1 – элементарный заряд. Однако учет толщины слоя поверхностного оксида (около 1 нм) позволяет заключить, что наблюдаемые особенности возникли благодаря резонансному туннелированию электронов через уровни колебательного возбуждения связи OH. Отсутствие различимых на ВАХ особенностей, связанных с деформационным колебанием молекулы H_2O, по-видимому, означает, что при адсорбции воды произошла диссоциация, сопровождающаяся образованием OH-групп.

Аналогичные эксперименты были выполнены и для наночастиц никеля, нанесенных на окисленные кремний и титан. В результате установлено, что адсорбция воды на наночастицах никеля, нанесенных на ВОПГ и Si, проходит без диссоциации, а адсорбция воды на наночастицах никеля, нанесенных на Al и Ti, протекает диссоциативно.

Для объяснения эффектов, наблюдаемых при адсорбции H_2 и H_2O, можно рассмотреть вопрос о заряде нанесенных наночастиц. В таблице 1 приведены величины работ выхода электронов из различных материалов. Из этой таблицы следует, что в образцах Ni/ВОПГ и Ni/Si наночастицы заряжены положительно, а в образцах Ni/Al, и Ni/Ti – отрицательно. Результаты адсорбции молекул H_2O коррелируют со знаком заряда наночастиц, и в них, по-видимому, превалируют эффекты, связанные с ориентацией диполей – молекул H_2O.

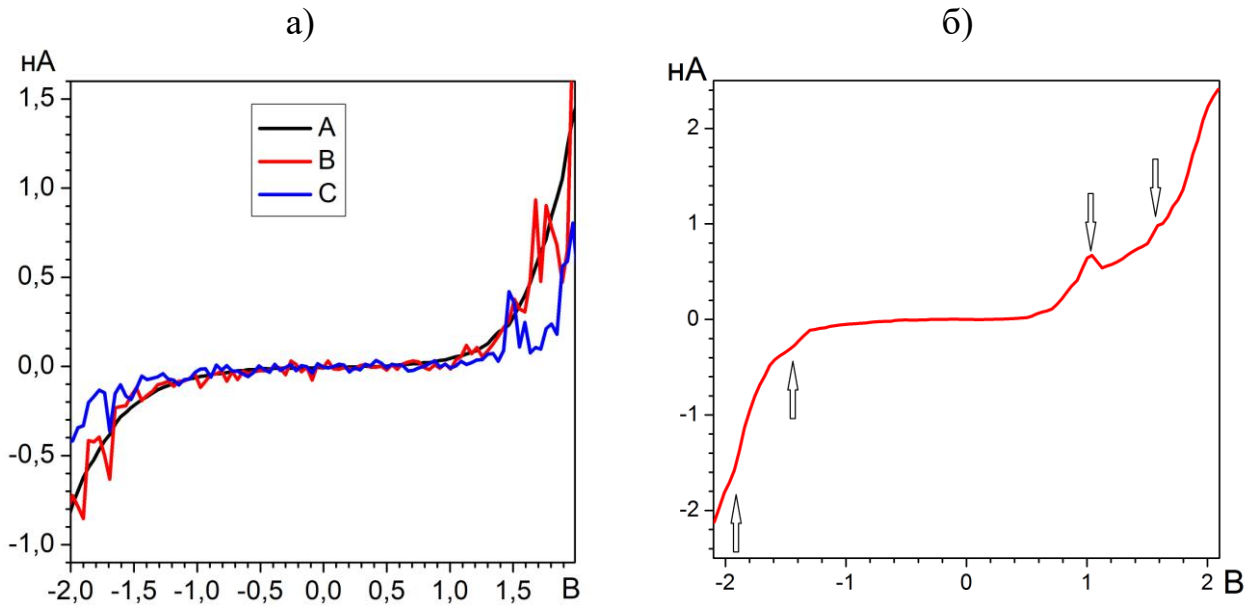


Рис. 6. ВАХ НЧ Ni после экспозиции в парах H_2O: а) ВАХ ВОПГ (кривая А) и ВАХ Ni (кривые В и С) для образца Ni/ВОПГ, б) ВАХ Ni образца Ni/Al.

В то же время адсорбция неполярной молекулы водорода не зависит от знака заряда наночастиц, но коррелирует с величиной разности работ выхода из никеля и материала подложки, т.е. с величиной заряда наночастиц. Это означает, что ведущая роль в этом процессе принадлежит электрическому полю, которое может значительно изменить взаимное расположение уровня

Ферми наночастиц и связывающих и антисвязывающих термов молекулы водорода, т.е. ускорять или замедлять их распад.

Таблица 1. Величины работ выхода электронов из ряда материалов [22]

Материал	Значение работы выхода, эВ	Знак заряда наночастиц Ni
кремний	4,8	+
углерод	4,7	+
никель	4,5	0
алюминий	4,25	-
титан	3,95	-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что взаимодействие с различными подложками не оказывает существенного влияния на форму и размер наночастиц никеля, однако приводит к изменению их адсорбционных свойств за счет возникновения избыточного заряда. Можно заключить, что взаимодействие наночастиц никеля с водородом обусловлено величиной заряда наночастиц, а взаимодействие с водой – знаком их заряда.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0082-2014-0011 «Нанохимия» (АААА-А17-117111600093-8).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was performed in accordance with Government Task No. 0082-2014-0011, "Nanochemistry", Government Registration No. AAAA-A17-117111600093-8.

Список литературы:

1. *Бухтияров В.И., Слинько М.Г.* // Усп. хим. 2001. Т. 70. № 2. С. 179.
2. *Cuenya B.R.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3127.
3. *Capasso L., Camatini M., Gualtieri M.* // Toxicol. Lett. 2014. V. 226. P. 28.
4. *Borse P.H., Yi J.M., Je J.H. et al.* // Nanotechnology. 2004. V. 15. P. S389.
5. *Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Gurevich S.A. et al.* // Catal. Today. 2005. V. 105. P. 344.
6. *Lokteva E.S., Peristyy A.A., Kavalerskaya N.E. et al.* // Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. No. 3. P. 495.
7. *Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Голубина Е.В., Маслаков К.И.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 5. С. 631.
8. Scanning Tunnelling Microscopy I. General principles and applications to clean and absorbate-covered surfaces. Ed. by H.-J. Guntherodt, R. Wiesendanger. Berlin: Springer-Verlag, 1992. P. 246.
9. *Binnig G., Rohrer H., Berber C., Weibel E.* // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 40. No. P. 178.
10. *Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R.* Scanning Probe Microscopy. Berlin: Springer, 2004. P. 210.
11. *Hamers R.J., Wang Y.J.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. No. 4. P. 1261.
12. *Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.E.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. No. 18. P. 1972.
13. *Гатин А.К., Гришин М.В., Далидчик Ф.И. и др.* // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 6. С. 17.
14. *Song W., Yoshitake M.* // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 251. P. 14.
15. *Chapman R.A.* // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 2832.
16. *Heinke L., Lichtenstein L., Simon G. H. et al.* // ChemPhysChem. 2010. V. 11. P. 2085.
17. *Irwin M.D., Buchholz D.B., Hains A.W. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2008. V. 105. No. 8. P. 2783.

18. *Mo S.-D., Ching W.Y.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 13023.
19. *Tang H., Prasad K., Sanjines R., Schmid P. E., Levy F.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 2042.
20. *Faes A., Jeangros Q., Wagner J.B. et al.* // ECS Transactions. 2009. V. 25. No. 2. P. 1985.
21. *Kovalevskii S., Dalidchik F., Grishin M., Kolchenko N., Shub B.* // Appl. Phys. A. 1998. V. 66. P. S125.
22. Физические величины. Справ. под ред. Н.С. Григорова, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

References:

1. *Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G.* // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. No. 2. P. 147. doi: 10.1070/RC2001v070n02ABEH000637.
2. *Cuenya B.R.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3127. doi: 10.1016/j.tsf.2010.01.018.
3. *Capasso L., Camatini M., Gualtieri M.* // Toxicol. Lett. 2014. V. 226. P. 28. doi: 10.1016/j.toxlet.2014.01.040.
4. *Borse P.H., Yi J.M., Je J.H. et al.* // Nanotechnology. 2004. V. 15. P. S389. doi: 10.1088/0957-4484/15/6/013.
5. *Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Gurevich S.A. et al.* // Catal. Today. 2005. V. 105. P. 344. doi: 10.1016/j.cattod.2005.06.034.
6. *Lokteva E.S., Peristyy A.A., Kavalerskaya N.E. et al.* // Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. No. 3. P. 495. doi: 10.1351/PAC-CON-11-07-12.
7. *Kavalerskaya, N.E., Lokteva, E.S., Rostovshchikova, T.N. et al. //* Kinet. Catal. 2013. V. 54. No. 5. P. 597. doi: 10.1134/S0023158413050066.
8. Scanning Tunnelling Microscopy I. General principles and applications to clean and absorbate-covered surfaces. Ed. by H.-J. Guntherodt, R. Wiesendanger. Berlin: Springer-Verlag, 1992. P. 246.
9. *Binnig G., Rohrer H., Berber C., Weibel E.* // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 40. No. P. 178. doi: 10.1063/1.92999.
10. *Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R.* Scanning Probe Microscopy. Berlin: Springer, 2004. P. 210. doi: 10.1007/978-3-662-09801-1.
11. *Hamers R.J., Wang Y.J.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. No. 4. P. 1261. doi: 10.1021/cr950213k.
12. *Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.E.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. No. 18. P. 1972. doi: 10.1103/PhysRevLett.56.1972.
13. *Gatin A.K., Grishin M.V., Dalidchik F.I. et al. //* Khimicheskaya Fizika. 2006. V. 25. No. 6. P. 17 [in Russian].
14. *Song W., Yoshitake M.* // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 251. P. 14. doi: 10.1016/j.apsusc.2005.03.116.
15. *Chapman R.A.* // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 2832. doi: 10.1063/1.1713115.
16. *Heinke L., Lichtenstein L., Simon G. H. et al.* // ChemPhysChem. 2010. V. 11. P. 2085. doi: 10.1002/cphc.201000060.
17. *Irwin M.D., Buchholz D.B., Hains A.W. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2008. V. 105. No. 8. P. 2783. doi: 10.1073/pnas.0711990105.
18. *Mo S.-D., Ching W.Y.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 13023. 10.1103/Phys. Rev. B.51.13023 .
19. *Tang H., Prasad K., Sanjines R., Schmid P. E., Levy F.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 2042. doi: 10.1063/1.356306.
20. *Faes A., Jeangros Q., Wagner J.B. et al.* // ECS Transactions. 2009. V. 25. No. 2. P. 1985. doi: 10.1149/1.3205743.
21. *Kovalevskii S., Dalidchik F., Grishin M., Kolchenko N., Shub B.* // Appl. Phys. A. 1998. V. 66. P. S125. doi: 10.1007/s003390051.
22. *Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskii A.M. et al.* Physical values. Reference book; edited by N.S. Grigorov, E.Z. Meylikhov. M.: Energoatomizdat, 1991. 1232 p. [in Russian].

Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 544.023.5 + 539.232 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14100

ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПЛАТИНОВЫХ И БОРОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

В. А. Харитонов*, С. Ю. Сарвадий, М. В. Гришин

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

Поступила в редакцию 7.11.2018 г.

Аннотация – Покрытия из борорганических наночастиц и наночастиц платины, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, представляют интерес как модельные системы для катализа. В данной работе методами сканирующей туннельной микроскопии и атомно-силовой микроскопии исследована морфология покрытий из двух указанных типов наночастиц, как по отдельности, так и двухкомпонентного покрытия, содержащего оба типа наночастиц, нанесенных на поверхность указанного субстрата. Установлены латеральные и нормальные размеры элементов покрытия, их взаимное расположение, определена степень заполнения поверхности, проведено сравнение структуры и свойств покрытий.

Ключевые слова: сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, карбораны, платина, наноструктурированные покрытия, высокоориентированный пиролитический графит.

PROBE MICROSCOPY OF PLATINUM AND ORGANOBORON NANOPARTICLE-BASED COATINGS DEPOSITED ON THE SURFACE OF HIGHLY ORIENTED PYROLYTIC GRAPHITE

V. A. Kharitonov*, S. Yu. Sarvadii, and M. V. Grishin

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

Received November 7, 2018

Abstract – The coatings based on organoboron and platinum nanoparticles deposited on the surface of highly oriented pyrolytic graphite are of special interest as model catalytic systems. In this work, the methods of scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy are applied for determining morphology of three kinds of coatings, i.e. based on organoboron or platinum nanoparticles, or a combination thereof, deposited on the surface of the indicated substrate. The lateral and normal dimensions of the coating elements as well as their mutual arrangement are established, the structure and properties of the coatings studied are compared.

Keywords: scanning tunneling microscopy and spectroscopy, atomic force microscopy, carboranes, platinum, nanostructure, coatings, highly oriented pyrolytic graphite.

ВВЕДЕНИЕ

Химические свойства покрытий из бороргани́ческих наночастиц (БОН), нанесенных на различные подложки при каталитическом разложении аммиака [1], а также возможность управления этими свойствами с помощью эффекта подложки [2] и приложенного к подложке потенциала [3] были установлены нами сравнительно недавно. Аммиак в настоящее время рассматривается [4] в качестве перспективного промежуточного вещества для безопасного хранения водорода с целью последующего использования в водородных топливных элементах. Это связано с тем, что аммиак синтезируется в процессе Габера-Боша [5], обладает высокой энергетической плотностью и ожижается под сравнительно низким давлением девять атмосфер при температуре 293 К [6]. При этом в топливном элементе водород должен выделяться из аммиака путем каталитического разложения последнего. Это делает покрытия из бороргани́ческих наночастиц интересным объектом (в первую очередь, модельным) для исследования в нанокатализе. В то же время, стоит отметить, что покрытия на основе БОН не являются распространенной системой в гетерогенном катализе.

Среди широко используемых в гетерогенном катализе металлических нанокатализаторов, близкими к БОН свойствами, согласно нашим исследованиям, обладают покрытия из наночастиц платины [7]. К недостаткам покрытий на основе платины следует отнести то, что платина сравнительно быстро пассивируется продуктами разложения аммиака [8, 9]. В то же время в ряде работ предлагается создание эффективных катализаторов разложения аммиака на основе платиновых наночастиц в комбинации с другими наночастицами [10, 11]. Мы предполагаем, что одной из интересных систем для каталитического разложения аммиака может стать комбинированное покрытие на основе бороргани́ческих и платиновых наночастиц.

Зондовые методы используются для изучения процессов формирования покрытий из наночастиц [12], их геометрических характеристик [13], распределения по поверхности подложки [14], электронного строения [15], адсорбционных процессов на их поверхности [16] и т.п. Данная работа посвящена исследованию физических свойств покрытий на основе бороргани́ческих и платиновых наночастиц, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), как по отдельности, так и в двухкомпонентном покрытии, средствами зондовой микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Платиносодержащий компонент покрытия создавался путем нанесения водного раствора прекурсора $H_2[PtCl_6]$ на подложку из высокоориентированного пиролитического графита. После высыхания воды подложка с нанесенным прекурсором помещалась в камеру сверхвысоковакуумной установки и прогревалась до 700 К в сверхвысоком вакууме $2 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст. Нами использовался раствор прекурсора с

концентрацией металла $2 \cdot 10^{-8}$ г/мл, латеральный размер капли при нанесении на ВОПГ –порядка 2 мм.

Бороргани́ческий компонент покрытия создавался путем нанесения БОН, синтезированных по описанной в [17] методике из карборана $C_2B_{10}H_{12}$, на поверхность высокоориентированного пиролитического графита из коллоидной дисперсии в CCl_4. Концентрация дисперсии составляла 5 мг БОН на 100 мл CCl_4. Для создания более равномерного покрытия каплю дисперсии объемом 1–2 мл наносили на поверхность образца, затем излишки капли удаляли, и для полного высыхания оставался тонкий смачивающий поверхность слой дисперсии.

Двухкомпонентное покрытие создавалось последовательным нанесением компонентов на поверхность ВОПГ. Порядок нанесения компонентов был определен по результатам исследования отдельных покрытий каждого из компонентов и подробнее обсуждается в соответствующей части результатов.

Морфология полученных покрытий была установлена с использованием стандартных топографических и спектроскопических методик сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и спектроскопии (СТС), а также атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Экспериментальная установка, в которой производились СТМ измерения, а также синтез платиновых наночастиц, укомплектована сканирующим туннельным микроскопом «Омикрон» (Германия) и оборудованием для прогрева покрытий в вакууме при температурах до 700 К, а также дополнительным вспомогательным оборудованием. Давление остаточных газов в камере установки не превышает $P = 2 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст. В работе СТМ использовались зонды двух типов: вольфрамовые острия для покрытия на основе наночастиц платины, и платиново-иридиевые для исследования содержащих БОН покрытий – БОН/ВОПГ и БОН/Pt/ВОПГ.

АСМ исследования проводились с помощью высоковакуумного комплекса HV Solver NT-MDT, включающего сканирующий зондовый микроскоп с возможностями атомно-силовой микроскопии. Исследования проводились в режиме полуконтактной атомно-силовой микроскопии с применением стандартных методик, при этом при интерпретации результатов простого сканирования в полуконтактном режиме дополнительно использовалась методика фазового контраста для получения дополнительных морфологических характеристик.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Покрытия на основе наночастиц платины, нанесенных на поверхность ВОПГ

Покрытия из наночастиц платины на ВОПГ представляют собой дендритные сетки, образованные наночастицами платины, равномерно покрывающие поверхность ВОПГ. Морфология таких дендритных сеток может существенно варьироваться в зависимости от количества материала, из которого они образованы. При нанесении раствора прекурсора, содержащего платину, на поверхность ВОПГ, возникает неоднородность распределения

материала прекурсора на макроуровне, что проявляется в различной степени заполнения подложки ВОПГ платиновыми наночастицами. В пределах одного образца плотность заполнения может варьироваться на различных участках поверхности от 10% до 70%. Плотностью заполнения порядка 70% характеризуется вся центральная часть образца, соответствующая центру капли. Пример такого покрытия приведен на рисунке 1.

В этом случае покрытие из наночастиц представляет собой разветвленный дендрит с широкими, порядка 100–500 нм ветвями, покрывающими большую часть ВОПГ. Промежутки между такими ветвями – это чистые участки ВОПГ без платинового нанесения. Они представлены узкими (до 10 нм) протяженными на сотни нанометров впадинами между ветвями дендрита, а также открытыми пространствами с размерами порядка сотен нанометров. Дендрит представляет собой сравнительно плоскую протяженную структуру, состоящую из отдельных скоплений наночастиц.

Высота дендрита – порядка 4–6 нм над ВОПГ. В то же время при высоких заполнениях подложки помимо дендрита покрытие также включает в себя второй уровень – округлые островки на поверхности дендрита (светлые области на рисунке 1, также представлены на срезе) с латеральным размером порядка 20–40 нм и высотой 4–6 нм относительно первого уровня покрытия – дендрита. Второй уровень покрытия представлен на ~1–2% всей поверхности дендритной структуры. Области покрытия из наночастиц платины с низкой степенью заполнения (порядка 10%) поверхности подложки ВОПГ образуются на краях образца. Пример такого покрытия представлен на рисунке 2а. Это покрытие представляет дендритную структуру, образованную цепочками тонких сравнительно прямых наноразмерных нитей, выстроенных преимущественно вдоль или вблизи дефектов подложки ВОПГ, в основном представленных границами графеновых плоскостей, лежащих выше среднего уровня поверхности ВОПГ.

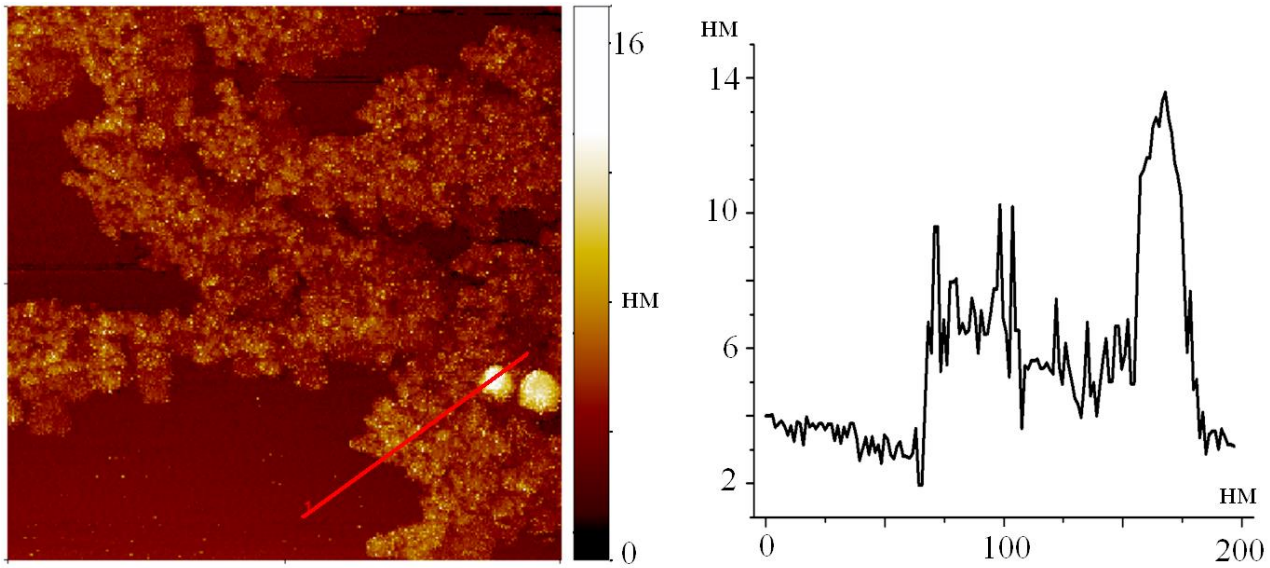


Рис. 1. Топографическое изображение дендритной структуры покрытия на основе наночастиц платины на ВОПГ (слева, размер области 400 нм × 400 нм) и профиль вдоль линии (справа).

Рассмотрение морфологии отдельных наноразмерных нитей и участков их пересечения и разветвления (рис. 2 б) показывает, что линии образованы отдельными скоплениями наночастиц, которые собираются в агломерации на пересечениях линейных дефектов подложки. Эти агломерации и являются точками роста новых ветвей дендрита. По всей видимости, дендриты, представленные на рисунках 2 а и 2 б, являются первичной структурой для последующего образования более массивных и плотных дендритов, как на рисунке 1, в случае их экспозиции большим количеством прекурсора платины.

При рассмотрении дендритной части покрытия на основе наночастиц платины с более высоким пространственным разрешением, можно заметить, что оно включает в себя несколько уровней структуры. Например, дендрит покрытия с высокой степенью заполнения подложки (рис. 1) состоит из ветвей, в свою очередь, ветви представляют собой последовательно соединенные крупные агломерации, латеральные размеры которых лежат в диапазоне 100–300 нм, и одновременно являются шириной данной ветви. Агломерации состоят из небольших скоплений наночастиц, по размерам близким к структурам «второго этажа» покрытия: 4–6 нм высотой и около 10–20 нм в латеральном направлении. Высота скоплений одновременно является высотой дендрита, а также высотой верхнего «этажа» покрытия. Следует отметить, что размеры скоплений наночастиц сравнительно однородны и сохраняются для нижнего и верхнего уровней покрытия, а также для покрытий с разными степенями заполнения.

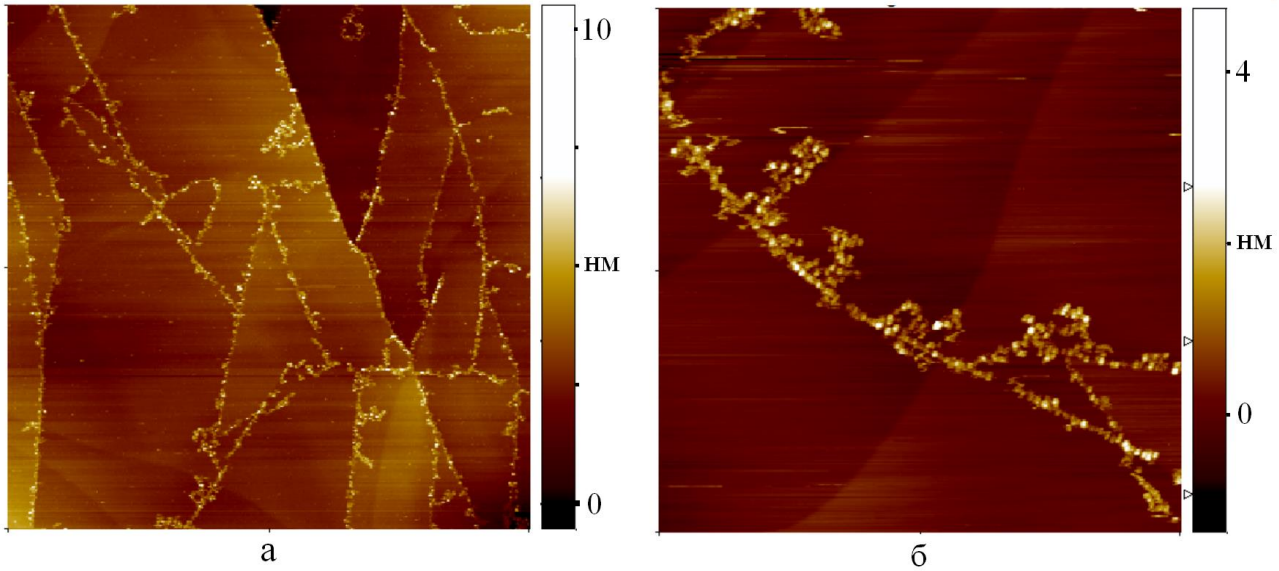


Рис. 2. Топографическое изображение покрытия из наночастиц платины на ВОПГ с низкой степенью заполнения подложки. (а) дендритная структура, размер изображения 3 мкм × 3 мкм, (б) фрагмент дендритной структуры, размер изображения 1,16 × 1,16 мкм.

На рисунке 3 приведено изображение участка дендрита крупным планом, демонстрирующее характерные размеры скоплений наночастиц и их морфологию.

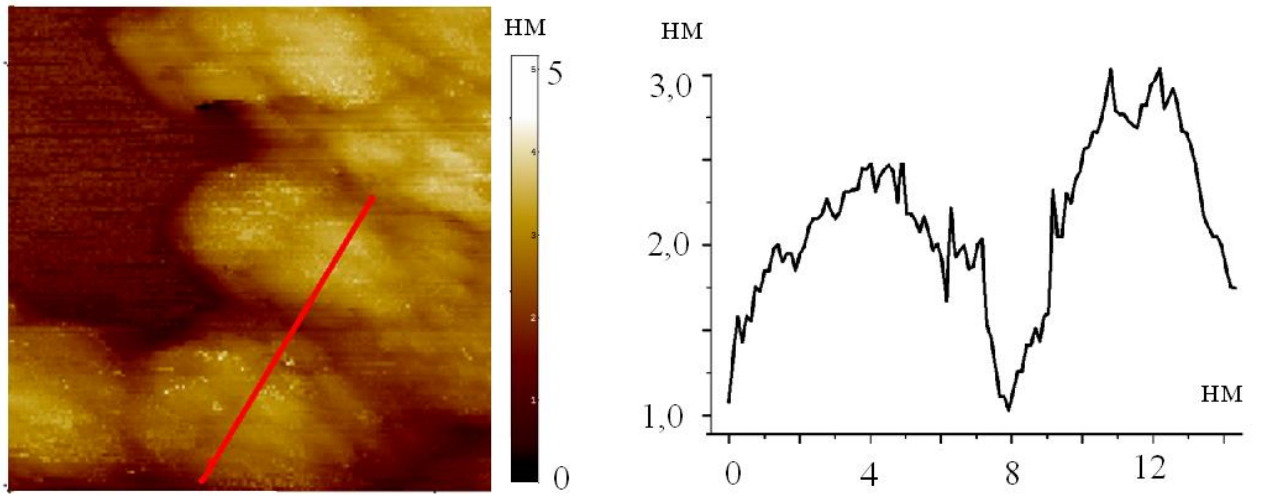


Рис. 3. Топографическое изображение скоплений наночастиц в покрытии на основе наночастиц платины на ВОПГ (слева, размер 20 нм × 20 нм) и профиль вдоль линии (справа).

Хорошо видно зернистую структуру поверхности скоплений,соответствующую отдельным наночастицам в их составе. Как видно из рисунка 3, скопления образованы округлыми наночастицами с характерными размерами 1–2 нм и 0,4–1,0 нм в высоту.

Аналогичные уровни структуры характерны и для покрытий с малой степенью заполнения: дендрит состоит из ветвей – тонких нитей, ветви – из агломераций (рис. 2 б), пока еще небольших (первичные прото-агломерации), а агломерации – из скоплений наночастиц. На рисунке 4 приведено топографическое изображение участка нити дендрита крупным планом и профиль его участка. Нить образована отдельными скоплениями, три из которых видны на профиле. Также профиль отражает тонкую структуру поверхности скоплений – наночастицы размерами 1–3 нм.

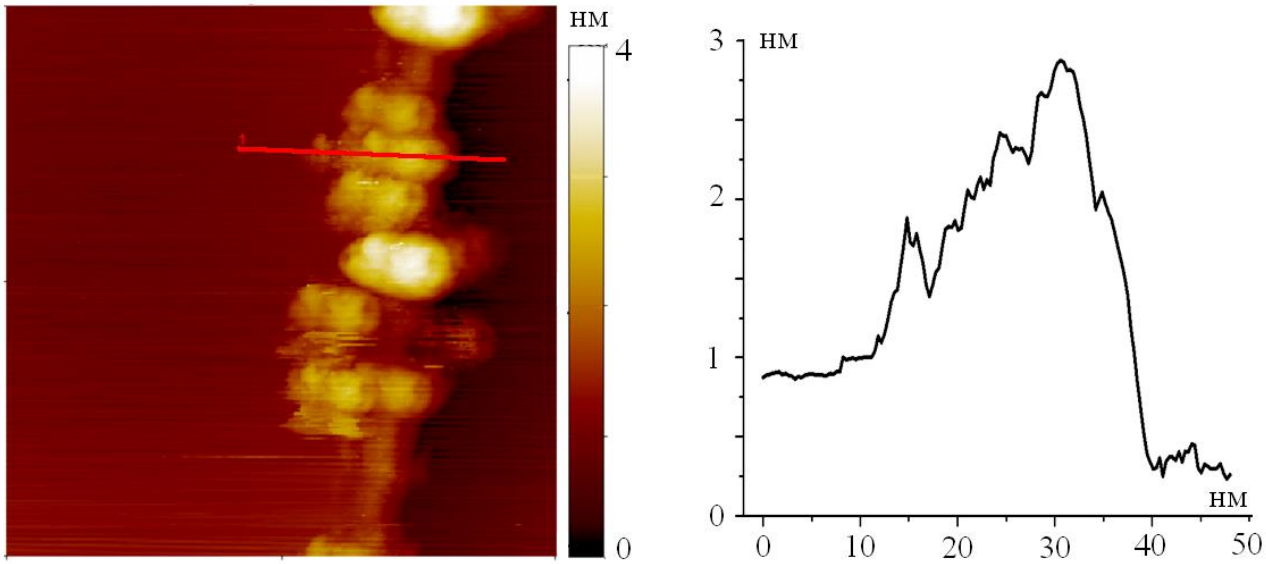


Рис. 4. Топографическое изображение платинового покрытия на ВОПГ с низкой степенью заполнения подложки (слева, размер 98 нм × 98 нм), и профиль вдоль линии (справа).

Покрытия на основе бороргани́ческих наночастиц, нанесенных на поверхность ВОПГ

Покрытие на основе БОН на ВОПГ представляет с собой чередование участков чистого ВОПГ и агломераций наночастиц в широком диапазоне размеров. АСМ изображение поверхности покрытия приведено на рисунке 5, также приведен профиль крупной агломерации БОН. Данная агломерация имеет латеральные размеры более 1 мкм с вертикальными размерами порядка 15 нм.

Стоит отметить, что морфологически покрытия на основе БОН существенно отличаются от покрытий на основе платиновых наночастиц на ВОПГ. В то время как последние образуют несколько уровней структуры: наночастица – скопление наночастиц – агломерация скоплений – дендрит, бороргани́ческие наночастицы заполняют поверхность отдельными островками агломераций, не образующих никакой общей структуры по всему образцу. При этом геометрические размеры агломераций варьируются в широком диапазоне.

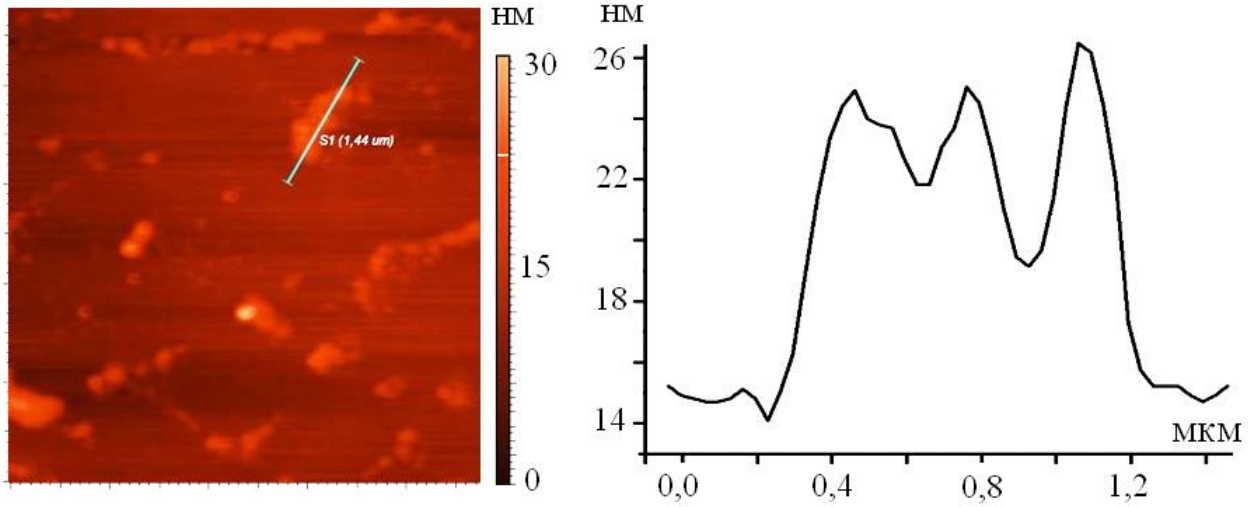


Рис. 5. Топографическое изображение покрытия на основе БОН на ВОПГ (слева, размер области 4,7 мкм × 4,7 мкм) и профиль вдоль линии (справа).

Поверхность ВОПГ на микроуровне заполнена уже упомянутыми микронными агломерациями с высотой до десятков и даже сотен нм, в пространстве между ними располагаются менее крупные агломерации, между этими – еще менее крупные, и т.д., и т.д., вплоть до отдельных наночастиц. Например, на рисунке 6 а изображены агломерации БОН на ВОПГ высотой 3–6 нм с латеральными размерами 100–200 нм, с учетом размеров БОН, такие агломерации должны состоять из нескольких монослоев наночастиц. На рисунке 6 б изображены агломерации БОН на ВОПГ с размерами 50–100 нм, т.е. состоящие из порядка 2–3 монослоев наночастиц. В предельном случае на поверхности ВОПГ встречаются отдельные бороргани́ческие наночастицы, которые соответствуют известным из литературных данных типам БОН [18].

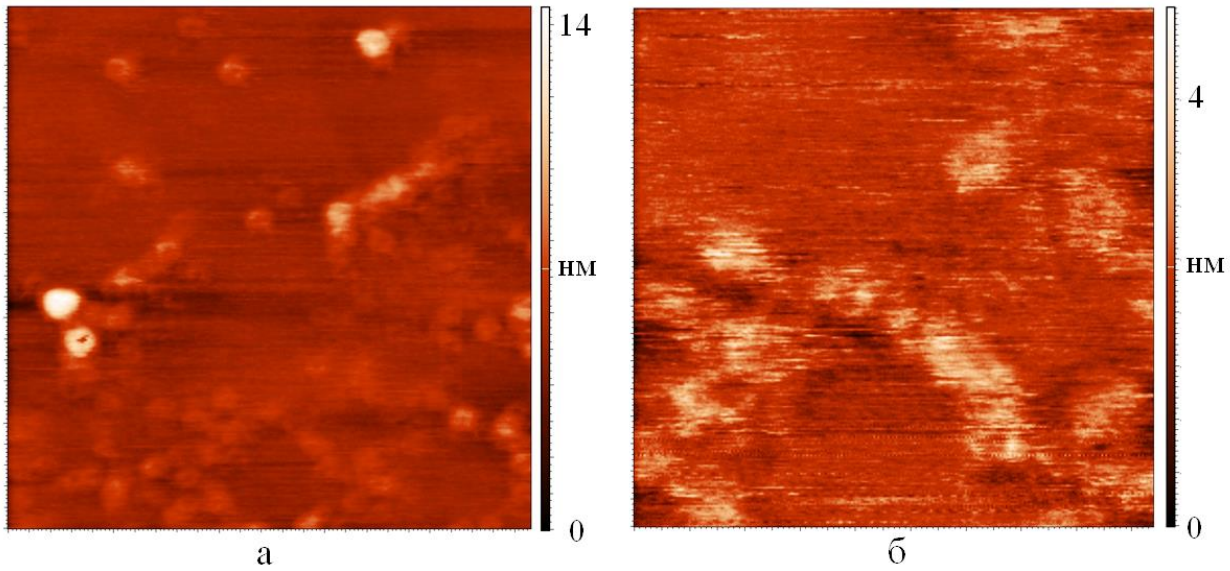


Рис. 6. Топографические изображения покрытия на основе БОН на ВОПГ. (а) размер области 2,5 х 2,5 мкм, разброс по оси Z –14 нм, (б) размер области 950 × 950 нм, по оси Z – 5 нм.

На рисунке 7 представлены два топографических изображения участка поверхности образца с покрытием на основе БОН на ВОПГ, последовательно сделанных в СТМ (время записи одного изображения – около 2-х минут). Следующее изображение покрытия (рис. 7 б) в общих чертах повторяет первое изображение (рис. 7 а). При этом заметны изменения геометрических характеристик и расположения элементов покрытия – агломераций наночастиц, а также горизонтальные «разводы» в направлении движения зонда, что говорит о переносе материала покрытия в процессе исследования.

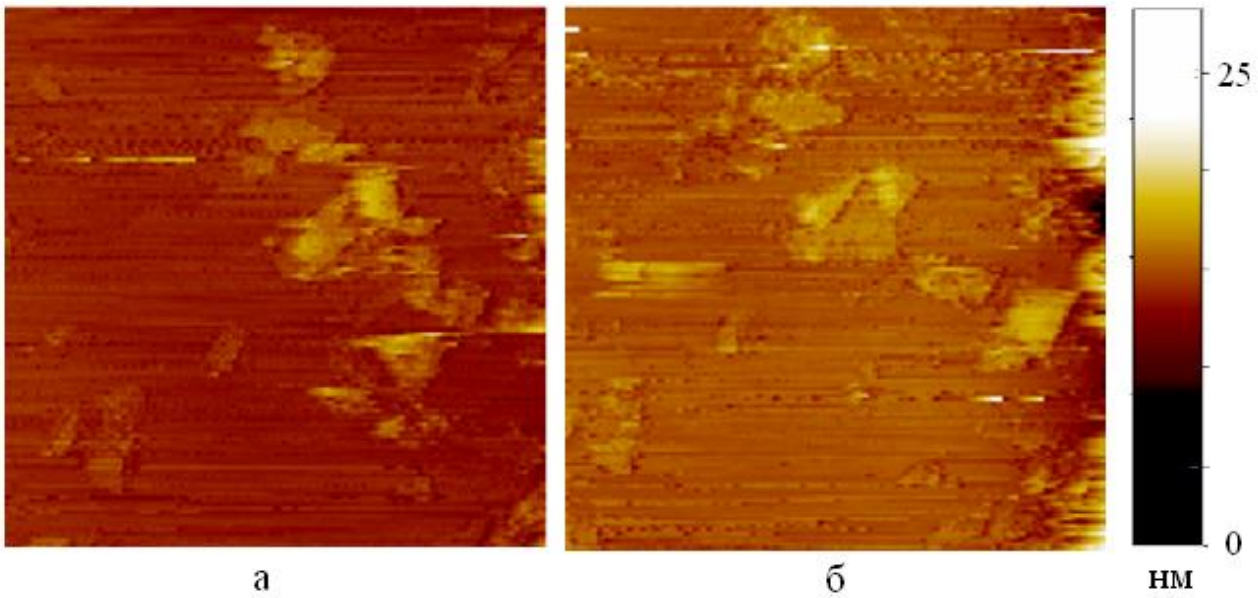


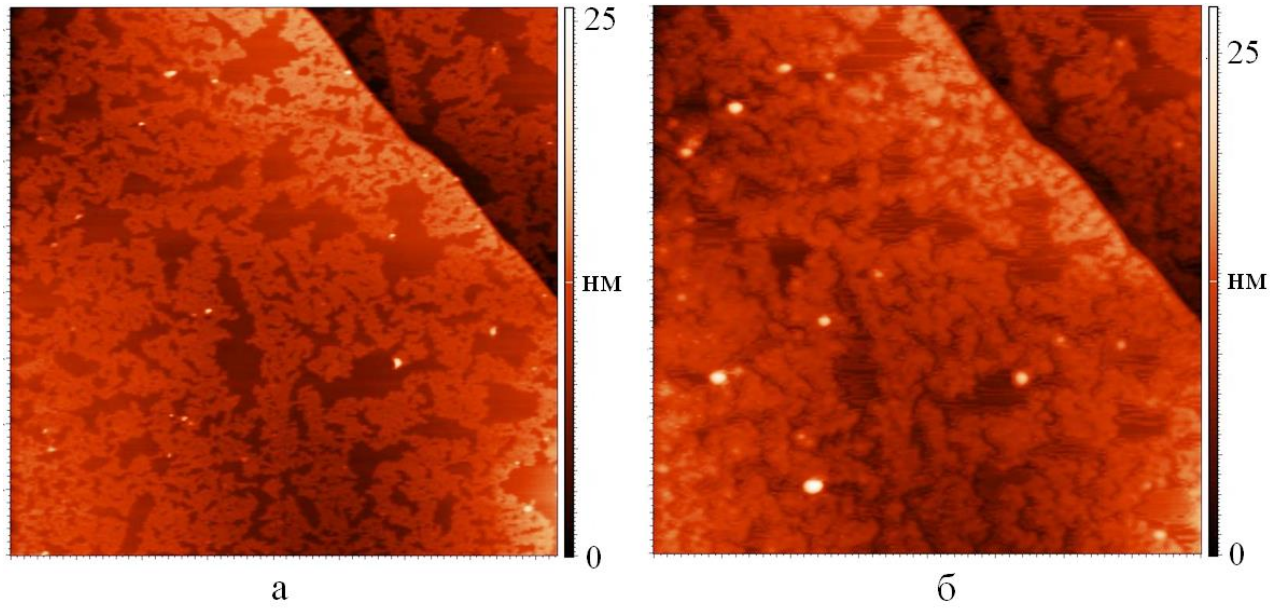
Рис. 7. Последовательные СТМ изображения участка поверхности покрытия образованного БОН. Размер области 610 нм × 610 нм, диапазон по оси Z – 28 нм.

При исследовании данных покрытий средствами АСМ также заметна их чувствительность к индивидуальным характеристикам используемых зондов и – по сравнению с изображениями покрытий на основе платины – меньшая

четкость и разрешение изображений покрытий на основе БОН. В частности, при получении топографии средствами АСМ не встречаются четкие изображения единичных БОН в покрытиях, а небольшие агломерации, включающие по несколько монослоев БОН, выглядят размыто (рис. 6 б). Вкупе с миграцией элементов покрытия БОН на ВОПГ при исследовании в СТМ, этот факт может свидетельствовать о слабой адгезии наночастиц в покрытии БОН к подложке из ВОПГ. Этим же можно объяснить и склонность БОН в покрытии собираться в большие образования на поверхности ВОПГ и распределяться очень неоднородно (по сравнению с покрытиями из наночастиц платины на ВОПГ).

Двухкомпонентное покрытие на основе платиновых и борорганических наночастиц, нанесенных на поверхность ВОПГ

С целью создания более стабильных двухкомпонентных покрытий на основе наночастиц платины и БОН, на ВОПГ сначала наносили слой наночастиц платины, а поверх них слой БОН. На рисунке 8 представлены результаты последнего шага – нанесения БОН поверх покрытия из платиновых наночастиц на ВОПГ. Топографическое изображение участка поверхности покрытия на основе наночастиц платины на ВОПГ, полученное с помощью АСМ, представлено на рисунке 8 а. Топография того же самого участка поверхности после нанесения БОН на покрытие из наночастиц платины на ВОПГ представлено на рисунке 8 б.



а б

Рис. 8. Топография участка поверхности образца с нанесенным на ВОПГ покрытием платиновых наночастиц до (а) и после (б) нанесения на него слоя БОН. Размер области 4 мкм × 4 мкм, диапазон по оси Z – 25 нм.

Сопоставление рисунков 8 а и 8 б позволяет сделать вывод, что после модификации покрытия из наночастиц платины на ВОПГ путем нанесения на них слоя БОН было получено новое наноструктурированное покрытие на основе двух наноразмерных компонентов. В основе данного покрытия лежит дендритная структура платинового покрытия на ВОПГ, сформированного на

первом шаге. В то же время платиновый дендрит покрыт тонким слоем наночастиц второго компонента покрытия. Сопоставление характерных размеров дендритов первого уровня до и после нанесения БОН на образец свидетельствует о том, что дендриты увеличиваются за счет нанесения на них БОН на 1–2 нм по высоте и на 10–15 нм латерально. С учетом известных из литературы [18] размеров единичных БОН, такое увеличение соответствует 1–2 монослоям БОН на поверхности платинового дендрита.

В отличие от покрытия на чистом ВОПГ, БОН, нанесенные на поверхность покрытия из наночастиц платины, практически не образуют крупных агломератов, подобных представленным на рисунке 5. Наиболее крупные из агломератов БОН на поверхности платинового покрытия на ВОПГ имеют размеры около 100–150 нм в латеральном направлении и около 10–12 нм в высоту, т.е. на несколько порядков меньше, чем самые крупные агломерации БОН при их нанесении на чистый ВОПГ. При этом значительная часть (до 50%) агломераций БОН возникают на тех 1–2% участках поверхности платинового покрытия, где над платиновым дендритом находится второй уровень платинового покрытия. Сопоставляя размеры структур второго уровня платинового покрытия и размеры возникающих над ними агломераций БОН, можно сделать вывод о том, что такие агломерации содержат не более 5–10 монослоев БОН.

При сопоставлении участков чистого ВОПГ на рисунках 8 а и 8 б (области в промежутках между дендритами) видно, что поверхность ВОПГ до нанесения БОН чистая и ровная, тогда как после нанесения БОН содержит разводы на чистом ВОПГ в направлении движения зонда. Этот артефакт соответствует описанным выше трудностям с исследованием покрытия БОН на чистом ВОПГ средствами АСМ и СТМ. Стоит отметить, что на частях поверхности, заполненных платиновым дендритом с нанесенным на него покрытием БОН, данный недостаток отсутствует, что свидетельствует о лучшей адгезии БОН к покрытию из платиновых наночастиц, чем к чистому ВОПГ. Возможно, именно с этим связано более равномерное распределение БОН по поверхности покрытия из наночастиц платины.

Таким образом, в отличие от фрактально изменяющего размеры покрытия БОН на ВОПГ, покрытие из наночастиц БОН на платиновом покрытии на ВОПГ состоит из равномерно нанесенных одного-двух монослоев наночастиц и единичных агломераций с ограниченными размерами. БОН, нанесенные на платиновое покрытие, обладают лучшей адгезией, чем нанесенные на чистый ВОПГ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Латеральные и нормальные размеры элементов покрытий на основе бороорганических наночастиц и наночастиц платины установлены средствами атомно-силовой микроскопии и сканирующей туннельной микроскопии. Установлено, что покрытия из наночастиц платины более однородны и имеют лучшую адгезию к поверхности, чем покрытия из БОН на ВОПГ. При этом платиновые наночастицы на ВОПГ образуют дендритные многоуровневые

структуры, тогда как покрытия БОН представляют собой островковые агломерации с широким разбросом по размерам от микронов до десятков нанометров.

На основе результатов исследования подобран оптимальный режим для создания двухкомпонентных покрытий на основе платиновых и борорганических наночастиц для модельных исследований по каталитическому разложению аммиака. Для этого на графите сначала создается однокомпонентное покрытие платины, после чего на систему Pt/ВОПГ осаждаются борорганические наночастицы из раствора.

Методами АСМ, СТМ и СТС исследована морфология такого покрытия на основе наночастиц платины и БОН на ВОПГ. Покрытие представляет собой дендритную слоистую структуру: дендрит из наночастиц платины на ВОПГ, покрытый одним-двумя монослоями БОН. БОН в монослоях распределены однородно и обладают большей адгезией, чем в покрытиях БОН на чистом графите. Кроме того, данный способ нанесения БОН предотвращает образование агломераций БОН размерами более 200 нм.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0082-2014-0011 «Нанохимия» (АААА-А17-117111600093-8).

ACKNOWLEDGEMENT
This work was performed in accordance with Government Task No. 0082-2014-0011, “Nanochemistry”, Government Registration No. AAAA-A17-117111600093-8.

Список литературы:

1. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б Р.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 6. С. 73.
2. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 7. С. 3.
3. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 85.
4. *Choudhary T.V., Sivadinarayana C., Goodman D.W.* // Catal. Lett. 2001. V. 72. P. 197.
5. *Smil V.* Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch and the Transformation of World Food Production. Cambridge MA: MIT Press, 2001. P. 69.
6. *Thomas G., Parks G.* Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy. Washington DC: U.S. Department of Energy, 2006. P. 7.
7. *Гришин М.В., Гатин А К., Слуцкий В.Г. и др.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 16.
8. *Sun Y. - M., Sloan D., Ihm H., White J.M.* // J. Vacuum Sci. Technol. A. 1996. V. 14 P. 1516.
9. *Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю. и др.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 224.
10. *Hansgen D.A., Vlachos D.G., Chen J.G.* // Nat. Chem. 2011. V. 2. P. 484.
11. *Hansgen D.A., Thomanek L.M., Chen J.G., Vlachos D.G.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 184701.
12. *Abbott H.I., Aumer A., Lei Y., Asokan et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 17099.
13. *Behafarid F., Cuenya B.R.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 5290.
14. *Davies R.J., Bowker M., Davies P.R., Morgan D.J.* // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 9018.
15. *Гатин А К., Гришин М.В., Кирсанкин А.А., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.* // Рос. нанотехнол. 2013. Т. 8. № 1-2. С. 39.

16. *Grishin M., Gatin A., Kharitonov V., Shub B.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 133104.
17. *Слуцкий В.Г., Гришин М.В., Харитонов В.А. и др.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 6. С. 85.
18. *Гатин А.К., Гришин М.В., Колченко Н.Н. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 2014. № 8. С. 1815.

References:

1. *Gatin A.K., Grishin M.V., Slutskii V.G. et al.* // Russian J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. No. 3. P. 416. doi: 10.1134/S1990793114030208.
2. *Grishin M.V., Gatin A.K., Slutskii V.G. et al.* // Russian J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9. No. 4. P. 596. doi: 10.1134/S1990793115040065.
3. *Grishin M.V., Gatin A.K., Slutskii V.G. et al.* // Russian J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. No. 3. P. 538. doi: 10.1134/S1990793116030192.
4. *Choudhary T.V., Sivadinarayana C., Goodman D.W.* // Catal. Lett. 2001. V. 72. P. 197.
5. *Smil V.* Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch and the Transformation of World Food Production. Cambridge MA: MIT Press, 2001. P. 69.
6. *Thomas G., Parks G.* Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy. Washington DC: U.S. Department of Energy, 2006. P. 7.
7. *Grishin M.V., Gatin A.K., Slutskii V.G. et al.* // Russian J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. No. 5. P. 760. doi: 10.1134/S1990793116050201.
8. *Sun Y.-M., Sloan D., Ihm H., White J.M.* // J. Vacuum Sci. Technol. A. 1996. V. 14 P. 1516. doi.org/10.1116/1.580288
9. *Gatin A.K., Grishin M.V., Sarvadii S.Yu. et al.* // Kinetics and Catalysis. 2018. V. 59. No. 2. P. 196. doi: 10.1134/S0023158418020088.
10. *Hansgen D.A., Vlachos D.G., Chen J.G.* // Nat. Chem. 2011. V. 2. P. 484. doi: 10.1038/nchem.626.
11. *Hansgen D.A., Thomanek L.M., Chen J.G., Vlachos D.G.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 184701. doi: 10.1063/1.3589260.
12. *Abbott H.I., Aumer A., Lei Y., Asokan et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 17099. doi: 10.1021/jp1038333.
13. *Behafarid F., Cuenya B.R.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 5290. doi: 10.1021/nl2027525.
14. *Davies R.J., Bowker M., Davies P.R., Morgan D.J.* // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 9018. doi: 10.1039/C3NR03047D.
15. *Gatin A.K., Grishin M.V., Kirsankin A.A. et al.* // Nanotechnologies in Russia. 2013. V. 8. Nos. 1–2. P. 36. doi: 10.1134/S1995078013010059.
16. *Grishin M., Gatin A., Kharitonov V., Shub B.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 133104. doi: 10.1063/1.3644499.
17. *Slutskii V.G., Grishin M.V., Kharitonov V.A. et al.* // Russian J. Phys. Chem. B. 2013. V. 7. No. 3. P. 343. doi: 10.1134/S1990793113030123.
18. *Gatin A.K., Grishin M.V., Kolchenko N.N. et al.* // Russian Chemical Bulletin. 2014. V. 63. No. 8. C. 1815. doi: 10.1007/s11172-014-0671-y.

Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 544.473:547.322 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14102

ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В. А. Надточенко*, А. А. Астафьев, А. В. Айбуш, А. А. Гулин, А. Д. Залесский, А. Н. Костров, А. С. Кривохарченко, А. А. Осыченко, А. А. Титов, М. С. Сырчина, А. М. Шахов

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

Поступила в редакцию 24.10.2018 г.

Аннотация – Представлены результаты исследования структурирования поверхности стекла с субдифракционным пространственным разрешением с использованием фемтосекундного лазерного излучения, сфокусированного микронным диэлектрическим шариком, покрытым наночастицами золота. Показано, что при использовании излучения с длиной волны 780 нм достигается размер отверстия 110 нм. Предложен механизм абляции. Методика открывает новые возможности для создания микрофлюидных и сенсорных устройств в технологии Lab-on-Chip для обнаружения токсичных и взрывоопасных веществ.

Ключевые слова: фемтосекундный лазер, наноструктурирование поверхности, абляция, сенсоры.

FEMTOSECOND LASER TECHNOLOGY FOR NANOSTRUCTURING DIELECTRIC SURFACE

V. A. Nadtochenko*, A. A. Astafiev, A. V. Aibush, A. A. Gulin, A. D. Zalessky, A. N. Kostrov, A. S. Krivokharchenko, A. A. Osychenko, A. A. Titov, M. S. Syrchina, and A. M. Shakhov

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: nadtochenko@gmail.com

Received October 24, 2018

Abstract – The results for nanostructuring glass surface with subdiffraction spatial resolution using femtosecond laser radiation focused by core/shell type Au/SiO_2 microspheres are presented. A spatial resolution value of 110 nm has been achieved by applying laser radiation at a wavelength of 780 nm. An appropriate mechanism for glass ablation is proposed. The technique opens up new opportunities for creating microfluidic and sensor devices based on Lab-on-Chip technology which can be successfully applied for detecting toxic and explosive substances.

Keywords: femtosecond laser, nanostructuring surface, ablation, sensors.

ВВЕДЕНИЕ

Для обнаружения токсичных и взрывоопасных веществ значительный интерес представляют микрофлюидные и сенсорные устройства, интегрированные на единую платформу по принципу Lab-on-Chip. Для создания таких устройств требуется разработать методы структурирования диэлектриков, в частности стекол [1]. Значительный вклад в развитие этого направления вносят фемтосекундные лазерные технологии [1, 2]. Эти технологии используют остросфокусированное фемтосекундное лазерное излучение. При его использовании в области перетяжки объектива микроскопа можно достичь высокой интенсивности светового поля при относительно низкой энергии импульса. При энергии импульса порядка 1 нДж и длительности порядка 100 фс в перетяжке объектива с числовой апертурой ~0,7 достигается плотность мощности $\sim 10^{12\text{-}13}$ Вт/см^2. При такой плотности мощности за счет нелинейно-оптических взаимодействий происходит модификация свойств материалов (абляция, резка, фазовые превращения и т.п.). Размер перетяжки определяется законами дифракции и по порядку величины равен $\sim\lambda/2$. Размер структур, создаваемых таким способом, также близок к $\sim\lambda/2$.

Одной из важных фундаментальных задач этого направления считается преодоление дифракционного предела оптического микроскопа (ограничение Аббе). Для того чтобы достичь субдифракционного разрешения, требуется более острая фокусировка. Она достижима в «горячем» пятне ближнего поля. При пропускании света через микроразмерные сферы диэлектрика в ближнем поле образуется «горячее» пятно высокой интенсивности света и таким образом «преодолевается» дифракционный предел $\lambda/2$, а пространственное разрешение становится существенно выше, чем $\lambda/2$ [1-5]. При этом микрошарик выполняет роль нанолинзы.

Второй подход к достижению субдифракционного разрешения состоит в использовании «горячего» пятна, создаваемого плазмонной структурой [6, 7]. Плазмонная наноструктура также способна выполнять роль нанолинзы. В данной работе мы применили комбинированное решение, когда структурирование поверхности осуществляется микрошариком, покрытым наночастицами золота, и показали, что общепринятый механизм абляции, за счет поглощения света в «горячем» пятне не реализуется, а абляция происходит по альтернативному механизму, за счет импульсного разогрева микрошарика.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали микрошарики Au/SiO_2 (оболочка/ядро), которые состояли из SiO_2 ядра диаметром 470 нм и золотого слоя толщиной 44 нм. Диаметр этих сферических частиц составлял 553 ± 22 нм. Микрошарики SiO_2 были синтезированы по методу Штребера [8]. Синтез микрочастиц структуры оболочка/ядро Au/SiO_2 осуществляли в несколько стадий [9]: 1) получение сферических SiO_2 частиц с узким распределением по размерам; 2) химическая модификация поверхности SiO_2 частиц первичной стадии аминогруппами; 3) синтез затравочных Au НЧ; 4) пришивка затравочных Au НЧ к поверхности

через аминогруппы; 5) наращивание сплошной золотой оболочки на поверхности частиц.

В качестве мишени для микроструктурирования использовано борсиликатное стекло. В каплю воды на стекле помещали Au/SiO_2 микрошарик и в схеме инвертированного микроскопа облучали фемтосекундным импульсом. В работе использовали титан-сапфировый генератор Tsunami© (Spectra-Physics), длина волны генерации 780 нм, длительность импульса 50 фс, частота повторения 62 МГц. Для облучения образца использовали одиночные фемтосекундные импульсы с энергий 120 нДж, которые фокусировали масляно-иммерсионным объективом (Olympus) с увеличением 100x и числовой апертурой 1.4. Топографию и размер структур, образовавшихся после действия фс импульса, измеряли методом атомно-силовой сканирующей микроскопии с использованием сканирующей АСМ-головки NT MDT.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рисунок 1 демонстрирует микролунку на поверхности стекла при воздействии лазерным импульсом. Кроме образования лунки в капле воды под действием лазерного импульса, возможно образование газопарового пузыря. Образование микролунки и пузыря носит пороговый характер. Измерения порога образования пузыря в воде показали, что порог существенно понижается при введении частицы Au/SiO_2. Под порогом образования пузыря подразумевают плотность энергии, при которой вероятность образования пузыря достигает 50%. Для SiO_2 шарика, не покрытого золотом, порог образования пузыря составляет 1,7 Дж/см^2, для покрытого золотом – значение порога всего 0,06 Дж/см^2.

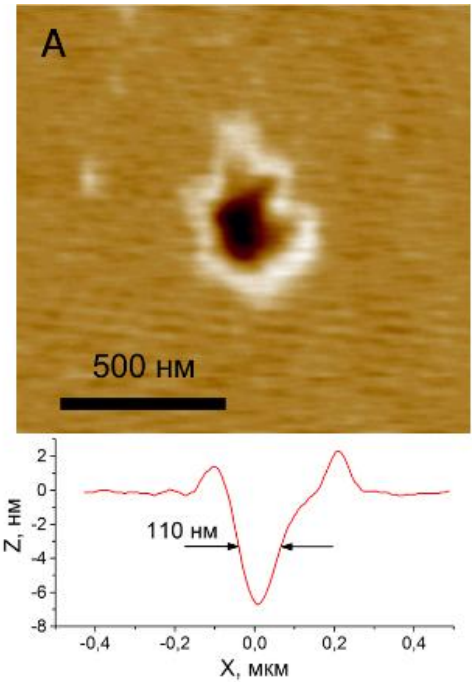


Рис. 1. А: изображение микролунки при воздействии лазерным импульсом. Б: АСМ изображение кратера на поверхности стекла, образованного при облучении микрочастицы Au/SiO_2 оболочка/ядро единичным фемтосекундным лазерным импульсом с плотностью энергии 1 Дж/см^2.

Кроме того, был определен порог образования микролунок на поверхности стекла за счет абляции. Оказалось, что покрытие микрошариков SiO_2 золотом понижает порог образования лунок на стекле, а именно – в этом случае порог достигается при плотности энергии 0,75 Дж/см^2, в то время как для SiO_2 шариков без покрытия порог равен 2,95 Дж/см^2, что практически совпадает с порогом без применения шариков (3 Дж/см^2). Как видно из рис. 1, структурирование с использованием частиц Au/SiO_2 обеспечило пространственное разрешение $\lambda/7$, что существенно превышает предел Аббе.

Расчет светового поля в окрестности сферической частицы Au/SiO_2 в воде выполнен путем решения уравнений Максвелла методом FDTD при разных уровнях загрузки поверхности золотом. Как видно из рис. 2, «горячее» пятно не направлено на поверхность стекла в инвертированной оптической схеме микроскопа и не может вызвать абляцию. Поэтому можно предположить альтернативный механизм возникновения абляции на поверхности стекла.

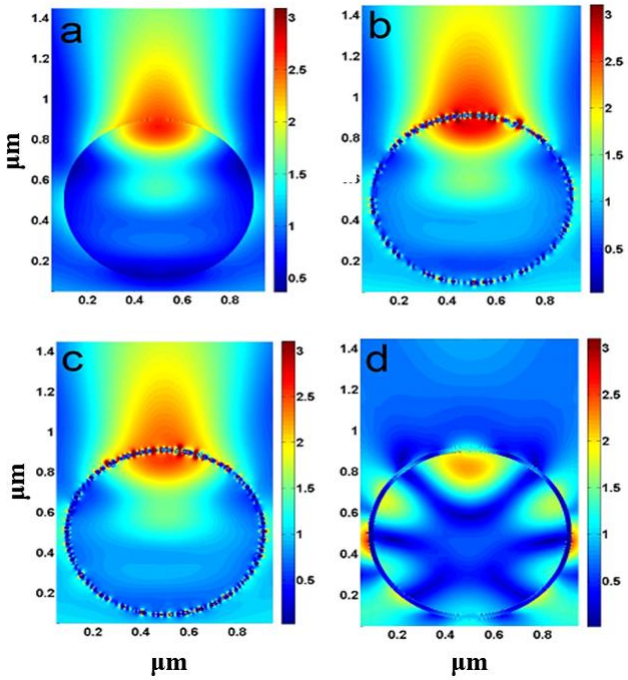


Рис. 2 Расчет распределения электромагнитного поля вблизи кварцевой микросферы, покрытой металлическими наночастицами методом FDTD в зависимости от концентрации наночастиц: (a) концентрация 0%, (b) 35%, (c) 50%, (d) 100%. Цветовая шкала соответствует величине напряженности электрического поля, за 1 взята амплитуда падающей волны. Падающая волна поляризована в плоскости изображения.

Как указано выше, порог образования лунок с Au/SiO_2 частицами близок к 0,75 Дж/см^2. Известно, что температура плавления золота составляет 1336 К, температура кипения равна 2983 К, а удельная теплота плавления – 66,7 Дж/г. Исходя из оценок сечения поглощения микрочастицы по теории Ми, температура золотой оболочки при данной плотности энергии должна составлять 2615 К, что довольно близко к температуре кипения золота. Учитывая приблизительный характер оценки, можно предположить, что

температура испарения золота может быть достигнута при значениях плотности энергии, которые применяются для наноструктурирования. При этом образование лунки происходит, прежде всего, благодаря импульсному характеру разогрева золотого слоя Au/SiO_2 в течение ~10-20 пс. Под действием импульса происходит разрушение микрошарика Au/SiO_2. По-видимому, механизм повреждения поверхности может включать в себя образование ударных волн, возникающих в процессе импульсного нагревания поглощающей частицы, при этом давление в этих волнах может достигать величин порядка 100 ГПа [10], превышающих предел прочности стекла. Кроме того, можно предположить, что эффект повреждения обусловлен гидравлической струей при кавитации вокруг шарика на поверхности стекла. В довершение ко всему, дополнительный вклад в повреждения может вносить микровзрыв самой золотой оболочки, имеющий место при достижении температуры испарения золота [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, достигнуто субдифракционное пространственное разрешение λ/7 макроструктурирования поверхности стекла фемтосекундными импульсами света при использовании микрошариков Au/SiO_2 в качестве мишени.

Показано, что абляция стекла происходит за счет импульсного механического и теплового воздействия на стекло в окрестности микрошариков Au/SiO_2, которые выступают в качестве точечных абсорберов светового импульса.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема 0082–2018–0005, номер государственной регистрации ЦИТИС АААА-А18-118020690203).

ACKNOWLEDGEMENT
This work was performed in accordance with Government Task No. 0082-2018-0005, Government Registration No. AAAA-A18-118020690203.

Список литературы / References:

1. *Shakhov A., Astafiev A., Gulin A., Nadtochenko V.* // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. V. 7. No. 49. P. 27467.
2. *Shakhov A.M., Astafiev A.A., Plutenko D.O., Sarkisov O.M., Shushin A.I., Nadtochenko V.A.* // The Journal of Physical Chemistry C. 2015. V. 119. P. 12562.
3. *Aeschlimann M., Bauer M., Bayer D. et al.* // Nature. 2007. V. 446. P. 301.
4. *Kawata S., Sun H. B., Tanaka T., Takada K.* // Nature. 2001. V. 412. P. 697.
5. *Betzig E., Trautman J. K.* // Science. 1992. V. 257. P. 189.
6. *Plech A., Leiderer P., Boneberg J.* // Laser Photonics Rev. 2009. V 3. P. 435.
7. *Eversole D., Luk'yanchuk B., Ben-Yakar A.* // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 2007. V. 89. P. 283.
8. *Stöber W., Fink A., Bohn E.* // Science. 1968. V. 26. No. 1. P. 62.
9. *Pham T., Jackson J.B., Halas N.J., Lee T.R.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 4915.

10. *Fabbro R., Fournier J., Ballard P., Devaux D., Virmont J.* // Journal of Applied Physics. 1990. V. 68. No. 2. P. 775.
11. *Li Y., Qu S.* // Current Applied Physics. 2013. V. 13. No. 7. P. 1292.

Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 546.651/659 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14103

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОН-ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТА (La_6WO_{12}) И МОЛИБДАТА ЛАНТАНА (La_6MoO_{12}) ИЗ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ОКСИДОВ

А. В. Шляхтина[1]*, А. Н. Щеголихин[2], И. В. Колбанев[1], О. К. Карягина[2], Л. Г. Щербакова[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: annashl@inbox.ru
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 07.11.2018 г.

Аннотация – Методами РФА и КР-спектроскопии исследованы вольфраматы (La_6WO_{12}, $La_{5.5}WO_{11.25}$) и молибдаты ($La_{5.5}MoO_{11.25}$, $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$) лантана – практически важные материалы для электролитов протонпроводящих твердооксидных топливных элементов и протонпроводящих мембран. Молибдаты и вольфраматы лантана синтезированы с использованием метода механической активации оксидов с последующим отжигом при высоких температурах 1600 и 1650°C. Практически однофазные материалы La_6WO_{12} и $La_{5.5}WO_{11.25}$ со структурой двойного флюорита были получены при 1650°C в течение 3 ч. После отжига при более низкой температуре (1600°C) материалы номинального состава La_6WO_{12} и $La_{5.5}WO_{11.25}$ – двухфазные и содержат примесь La_2O_3 (~5%). Ромбоэдрические молибдаты $La_{5.5}MoO_{11.25}$ и $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ являются однофазными материалами в температурном интервале 1600–1650°C. Согласно смешанным КР-люминесцентным спектрам, наиболее разупорядоченными с позиции молекулярной структуры являются высокопроводящие вольфраматы лантана (La_6WO_{12}, $La_{5.5}WO_{11.25}$) , полученные при 1600 и 1650°C.

Ключевые слова: двойной флюорит, ромбоэдрическая структура, протонпроводящие мембраны, топливные элементы, РФА, КР спектроскопия, механическая активация.

HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF PROTON-ELECTRON CONDUCTORS BASED ON LANTHANUM TUNGSTATE La_6WO_{12} AND MOLYBDATE La_6MoO_{12} FROM MECHANICALLY ACTIVATED OXIDES

A. V. Shlyakhtina[1]*, A. N. Shchegolikhin[2], I. V. Kolbanev[1], O. K. Karyagina[2], and L. G. Shcherbakova[1]

[1]Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: annashl@inbox.ru
[2]Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received November 07, 2018

Abstract – X-ray diffraction and Raman spectroscopy study of lanthanum tungstates (La_6WO_{12}, $La_{5.5}WO_{11.25}$) and molybdates ($La_{5.5}MoO_{11.25}$, $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$) has been performed taking into account the fact that these ceramic materials are practically important for applying as electrolytes for solid oxide fuel cells (SOFCs) and proton conducting membranes. Lanthanum molybdates and tungstates have been synthesized using a procedure for mechanical activation of oxides followed by annealing at high temperatures, i.e. 1600 and 1650°C. Substantially single-phase materials La_6WO_{12} and $La_{5.5}WO_{11.25}$ with a double fluorite structure have been obtained at 1650°C within 3 h. The products annealed at a lower temperature (1600°C) with a nominal composition of La_6WO_{12} and $La_{5.5}WO_{11.25}$ are characterized by two-phase structure and the presence of an admixture of La_2O_3 (~5%). Lanthanum molybdates $La_{5.5}MoO_{11.25}$ and $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ synthesized in the temperature range of 1600-1650°C are shown to have rhombohedral single-phase structure. According to mixed Raman-luminescence spectra, the high-conducting lanthanum tungstates (La_6WO_{12}, $La_{5.5}WO_{11.25}$) synthesized at 1600 and 1650°C are found to be the most disordered ones from the viewpoint of their molecular structure.

Keywords: double fluorite, rhombohedral structure, proton conducting membranes, fuel cells, XRD, Raman spectroscopy, mechanical activation.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых материалов с максимально высокой кислород-ионной и протонной проводимостью является важнейшей проблемой современного материаловедения в связи с разработкой новых альтернативных источников электроэнергии, преобразующих химическую энергию в электрическую. Такие материалы с новыми функциональными свойствами могут быть использованы для разнообразных электрохимических приложений, в том числе обеспечивающих химическую и экологическую безопасность, например, как высокотемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), мембраны для выделения кислорода, водорода, газовые сенсоры и другие.

В последнее время среди неперовскитных протонпроводящих материалов основное внимание было привлечено к твердым растворам на основе вольфрамата лантана $La_{6-x}WO_{12-\delta}$ (x = 0–0,8), поскольку величина их протонной проводимости – высокая и составляет $1{,}5\cdot10^{-3}$ Ом/см при 600°C во влажном воздухе [1–7].

Следует отметить, однако, что существует проблема определения точной структуры этих твердых растворов и проблема синтеза однофазных материалов на основе La_6WO_{12}. В картотеке ICDD имеются данные (ICDD PDF-2 16-0391) из наиболее ранней работы [8], где соединение La_6WO_{12} представлено как разупорядоченный пирохлор или двойной флюорит с параметром a = 11.18 Å. В 1972 г. авторы исследования [9] подтвердили результаты [8], проиндицировав дифрактограмму La_6WO_{12} в f.c.c. ячейку с параметром a = 5.591 Å, за исключением 2-х слабых отражений (200) и (422). Фазовая диаграмма наиболее полно исследована впервые в [10–12]. Изучение системы La_2O_3-WO_3 проводили в температурном интервале 1400-2800°C с использованием солнечной печи (точность ± 30°) путем закалки расплавленных оксидов (т.н. построение фазовой диаграммы «сверху»). Наиболее интересные сегодня с точки зрения проводимости составы были синтезированы также с использованием твердофазной реакции с отжигом при 1400°C в течение 7 дней (т.н. построение фазовой диаграммы «снизу»). Детальное исследование с использованием солнечной печи проведено только для температуры 1400°C, и установлено, что при этой температуре состав La_6WO_{12} (25 мол. % WO_3 + 75 мол. % La_2O_3) представляет собой смесь $La_{10}W_2O_{21}$ и La_2O_3, а состав (28,6 мол. % WO_3 + 71,4 мол. % La_2O_3) – является соединением $La_{10}W_2O_{21}$. При температуре выше 1790°C $La_{10}W_2O_{21}$ распадается на La_6WO_{12} и $La_6W_2O_{15}$.

Таким образом, согласно результатам [10–12], получить двойной флюорит La_6WO_{12} и твердые растворы на его основе при синтезе на воздухе при температурах ниже 1790°C невозможно. Однако в последние годы представлены результаты синтеза твердых растворов на основе вольфрамата лантана при температурах 1500–1600°C [3], что противоречит ранее полученным данным [10–12].

Мы полагаем, что результаты, полученные с использованием неравновесных методик, к числу которых относится и криохимический метод синтеза [3], не могут быть применены для уточнения традиционных равновесных диаграмм состояния, построенных «снизу» и «сверху» [11, 13, 14],

поскольку при этом могут реализоваться совершенно другие механизмы синтеза одних и тех же соединений. Об этом упомянуто и в [13, 14].

Методы синтеза, основанные на химической (соосаждение, криохимия) или интенсивной механической гомогенизации (механоактивация, механосинтез) исходных компонентов представляются наиболее целесообразными для получения твердых растворов в системах La_2O_3–WO_3 и La_2O_3–MoO_3. При этом не требуются длительные многочасовые отжиги. В результате применения химических методов гомогенизации смешение компонентов происходит на атомном уровне, а интенсивное механическое воздействие приводит к достаточно высокой однородности распределения исходных компонентов и их значительной активации (вплоть до формирования рентгеноаморфного состояния из кристаллического). Кроме того, указанные методы формируют, как правило, особое высокодисперсное состояние исходных реакционных смесей. Оба этих фактора, однородность и дисперсность, настолько интенсифицируют процесс последующего синтеза многокомпонентных соединений, что это приводит к значительному снижению температуры, и часто – к изменению механизма их образования. Таким образом, используя неравновесные методы синтеза, можно получать однофазные соединения при более низких температурах, чем при использовании традиционной методики твердофазного синтеза [19].

В работе [3], где использовался криохимический метод синтеза твердых растворов на основе La_6WO_{12} ($La_{6-x}WO_{12-\delta}$ (x = 0–0,8; 25–28 мол. % WO_3), твердые растворы на основе вольфрамата лантана, начиная с $La_{5.3}WO_{12-\delta}$ (27,4 мол. % WO_3 + 72,6 мол. % La_2O_3) и до $La_{5.7}WO_{12-\delta}$ (26 мол. % WO_3 + 74 мол. % La_2O_3), были получены однофазными при 1500°C. Там же показано, что La_6WO_{12} после отжига при 1500°C не является однофазным материалом, а содержит, наряду с основной фазой, примесь La_2O_3, что согласуется с результатом, полученным ранее при использовании традиционного твердофазного метода [8–14]. Среди однофазных материалов наиболее высокой протонной проводимостью обладали, согласно [3, 16], $La_{6-x}WO_{12-\delta}$ (x = 0,4, 0,5), но, как показали последующие исследования, их протонная проводимость достаточно резко падала при длительной выдержке в атмосфере влажного H_2 при 1100°C, а наиболее устойчивыми оказались $La_{6-x}WO_{12-\delta}$ (x = 0,6, 0,7) [17].

Недавно было проведено исследование протонпроводящих молибдатов $Ln_{6-x}Zr_xMoO_{12+\delta}$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho; x = 0,2–0,6), большинство из которых относится к структурному типу флюорита $Fm\bar{3}m$ [18–21]. Однако наиболее высокопроводящим оказался ромбоэдрический ($R\bar{3}$) $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ с общей проводимостью $2{,}5\cdot10^{-5}$ Ом/см при 500°C во влажном воздухе. При этом следует особо отметить высокую устойчивость $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ в восстановительных условиях и отсутствие какого-либо зернограничного вклада в проводимость в его импеданс-спектрах в процессе редокс циклирования, как в сухом воздухе или аргоне, так и во влажных средах в температурном интервале 350–700°C [18–20]. Это – заметное преимущество нового материала перед рекордно проводящими протонными проводниками со структурой перовскита (например, $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$), у которых в результате использования высоких

температур при синтезе керамики вследствие летучести BaO происходит нарушение стехиометрии по барию в объеме зерен и его сегрегация на границах зерен, что на несколько порядков снижает общую проводимость таких образцов [22]. По-видимому, проблема с низкой зернограничной проводимостью существует и для протонпроводящих вольфраматов лантана. Например, в работе [23] при изучении проводимости $La_{6-x}WO_{12-\delta}$ (x = 0,4, 0,6, 0,8, 1,0) со структурой двойного флюорита, сравнение годографов импеданса до и после выдержки во влажной атмосфере показало существенный прирост сопротивления границ зерен при 800°C.

Несомненно, что в области обсуждаемых составов $La_{6-x}WO_{12-\delta}$ (x = 0–0,8), однофазность этих материалов зависит от температуры синтеза [17]. Чем выше температура, тем большее количество La_2O_3 входит в состав, и получить однофазный вольфрамат лантана La_6WO_{12} можно, например, повысив температуру синтеза хотя бы до 1650°C, но при условии использования прекурсоров, полученных такими эффективными методами синтеза как механоактивация, криохимия, соосаждение, которые могут обеспечить синтез соединения при наиболее низкой температуре.

В настоящей работе исследуемые композиции вольфраматов La_6WO_{12} (25 мол. % WO_3 + 75 мол. % La_2O_3), $La_{5.5}WO_{11.25}$ (26,7 мол. % WO_3 + 73,3 мол. % La_2O_3), La_6MoO_{12} (25 мол. % MoO_3 + 75 мол. % La_2O_3), а также молибдатов лантана – $La_{5.5}MoO_{11.25}$ (26,7 мол. % MoO_3 + 73,3 мол. % La_2O_3), $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ будут получены с использованием предварительной механической активации оксидов и последующего отжига при высоких температурах 1600 и 1650°C на воздухе. Для полученных таким образом вольфаматов и молибдатов лантана будет проведено исследование структуры соединений и твердых растворов методами РФА и КР спектроскопии, и установлены границы однофазных материалов при температурах 1600–1650°C при их синтезе из механически активированных прекурсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе мы синтезировали вольфраматы La_6WO_{12}, $La_{5.5}WO_{11.25}$ и молибдаты La_6MoO_{12}, $La_{5.5}MoO_{11.25}$, $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$. Все композиции: La_6WO_{12}, $La_{5.5}WO_{11.25}$, La_6MoO_{12}, $La_{5.5}MoO_{11.25}$ и $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ были приготовлены с использованием механической активации смеси оксидов соответствующего состава с последующей термообработкой прессованных порошков при высоких температурах.

После предварительной дегидратации оксида лантана La_2O_3 при 1000°C в течение 2 ч, его смешали с остальными оксидами (WO_3, ZrO_2, MoO_3) в заданной пропорции и механически активировали в шаровой мельнице SPEX8000 в течение 1 ч. Оксид молибдена MoO_3 предварительно был активирован в высокоэнергетической мельнице конструкции Аронова в течение 4 мин.

Для систем La_2O_3 – MoO_3 и La_2O_3 – WO_3 было показано, что увеличение времени помола не приводит к реакции механосинтеза. Наблюдается помол каждого из оксидов по отдельности. Длительность помола составила 1 ч,

чтобы избежать чрезмерного измельчения оксидов, что, как правило, приводит к трудностям при прессовании таблеток из полученного порошка.

Механически активированные смеси оксидов были спрессованы в таблетки при 914 МПа и синтезированы при 1600°C и 1650°C в течение 3 ч. Время отжига при 1600, 1650°C было выбрано равным 3-м часам, чтобы избежать возможной потери оксидов молибдена и вольфрама при заметном увеличении длительности отжига.

Кроме того, мы спрессовали таблетку из дегидратированного La_2O_3, который использовался для синтеза всех образцов как прекурсор, и отожгли ее при 1600°C 3 ч. Спеченная при 1600°C в течение 3 ч таблетка La_2O_3 была размолота в порошок и использована в качестве стандарта для определения наличия La_2O_3 в полученных после высокотемпературного отжига керамиках.

После синтеза образцы вольфраматов номинального состава La_6WO_{12}, $La_{5.5}WO_{11.25}$ и молибдатов номинального состава La_6MoO_{12}, $La_{5.5}MoO_{11.25}$, $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ хранились на воздухе, и по истечении месяца оказалось, что темно-коричневые таблетки состава La_6MoO_{12} рассыпались и превратились в светло-желтый порошок. Можно полагать, что La_2O_3, присутствовавший в этих таблетках в достаточно больших количествах, гидратировался и карбонизировался. Сопоставление данных РФА для La_2O_3, La_6MoO_{12} (сразу после синтеза при 1600°C) и порошка, образовавшегося из этой La_6MoO_{12} керамики при хранении на воздухе, позволило пронаблюдать при комнатной температуре динамику процессов гидратации и карбонизации примеси La_2O_3 в синтезированных при высоких температурах молибдатах и вольфраматах и определить, что явилось причиной полного разрушения плотной керамики.

Геометрическая плотность синтезированной керамики сразу после синтеза составила 91,1–98,5% от теоретической. РФА поликристаллических образцов был проведен при комнатной температуре на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М (Cu *K*α излучение, λ = 1.5418 Å, 35 кВ, 28 мА) в интервале 2θ 13–65° (шаг сканирования 0.1°).

Спектры комбинационного рассеивания высокотемпературной керамики различного состава были зарегистрированы с помощью спектрометра Perkin-Elmer RamanStation 400, снабженного спектрографом Echelle и 785-нм источником лазерного излучения. Спектры снимали при оптическом разрешении 2 $см^{-1}$ с использованием лазера с мощностью 10 мВт и времени накопления 15–20 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ примесей в вольфраматах и молибдатах лантана, синтезированных при 1600 и 1650°C с использованием механоактивированной смеси оксидов

На первом этапе нашей задачей было исследование наличия в синтезированных с использованием механической активации композициях общей формулы La_6MO_{12} (M = Mo, W), $La_{5.5}MO_{11.25}$ (M = Mo, W), примеси La_2O_3 и ее гидратированных и карбонизированных форм. Присутствие остаточных количеств оксида лантана может способствовать деградации материалов, предназначенных для эксплуатации во влажных условиях в интервале 600–

800°C. Сравнение дифрактограмм основных образцов La_6WO_{12}, $La_{5.5}WO_{11.25}$ и $La_{5.5}MoO_{11.25}$ будет проведено с полученными в этой работе после отжига при 1600°C в течение 3 ч оксидом лантана La_2O_3 и молибдатом лантана La_6MoO_{12} ((1) после отжига и (2) после распада на воздухе). На рисунке 1 представлены данные для La_2O_3 после отжига при 1600°C (рис. 1, кривая 1); керамики La_6MoO_{12} (сразу после отжига при 1600°C) (рис. 1, кривая 2); керамики La_6MoO_{12} после ее распада при хранении на воздухе (рис. 1, кривая 3); керамики $La_{5.5}MoO_{11.25}$ (рис. 1, кривая 4), полученной при 1600°C; а также вольфраматов: La_6WO_{12}, синтезированного при 1600°C (рис. 1, кривая 5); $La_{5.5}WO_{11.25}$, синтезированного при 1600°C (рис. 1, кривая 6); La_6WO_{12}, синтезированного при 1650°C (рис. 1, кривая 7); $La_{5.5}WO_{11.25}$, синтезированного при 1650°C (рис. 1, кривая 8).

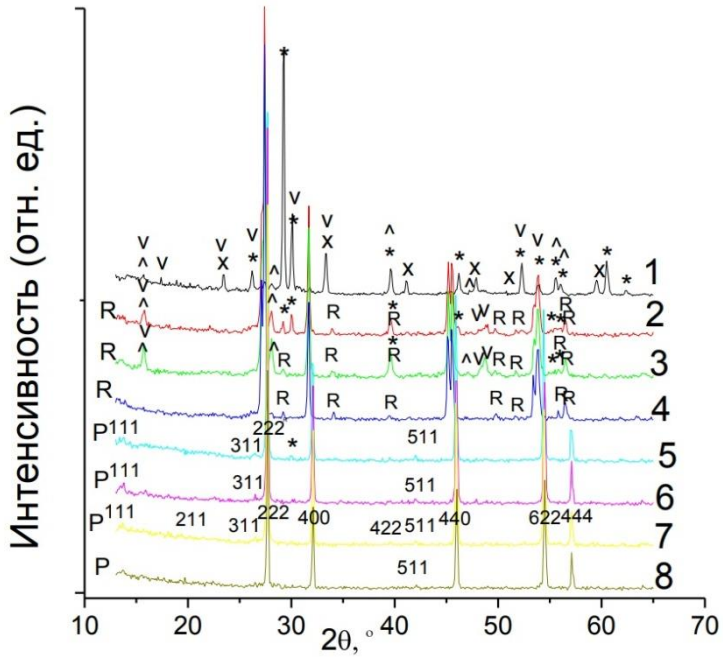


Рис. 1. РФА (1) La_2O_3 керамика (1600°C, 3ч); (2) керамика La_6MoO_{12} сразу после отжига при 1600°C; (3) керамика La_6MoO_{12} после ее превращения в порошок при хранении на воздухе; (4) $La_{5.5}MoO_{11.25}$, синтезированный при 1600°C; (5) La_6WO_{12}, синтезированный при 1600°C; (6) $La_{5.5}WO_{11.25}$, синтезированный при 1600°C; (7) La_6WO_{12}, синтезированный при 1650°C; (8) $La_{5.5}WO_{11.25}$, синтезированный при 1650°C. Условные обозначения: * – La_2O_3 (ICDD PDF-2 77-1144), ^ – $La(OH)_3$ (ICDD PDF-2 83-2034), v – $La_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$ (ICDD PDF-2 28-512), × – $LaCO_3OH$ (ICDD PDF-2 49-981); R – линии низкой интенсивности, принадлежащие ромбоэдрической фазе. Индексы hkl – в соответствии с [8, 10].

Прежде всего, обратимся к первым трем дифрактограммам, которые отражают динамику изменения интенсивности линий La_2O_3 в керамике La_6MoO_{12} и порошке, получившимся из нее после хранения на воздухе (рис. 1, кривые 1-3). На рисунке 1, кривая 1, показана дифрактограмма La_2O_3, который был спрессован после дегидратации (1000°C, 2 ч) в таблетку и отожжен при 1600°C, 3 ч, вновь размолот в порошок, помещен в бюкс и отснят на

дифрактометре на следующий день. На дифрактограмме (рис. 1, кривая 1) присутствуют не только линии оксида лантана La_2O_3 (ICDD PDF-2 74-144) (*), но также и линии $La(OH)_3$ (ICDD PDF-2 83-2034) (^), $LaCO_3OH$ (ICDD PDF-2 49-981) (×) и $La_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$ (ICDD PDF-2 28-512) (v), т.е. продуктов его гидратации и карбонизации. Отметим, что основной дублет La_2O_3 в нашем случае – это максимальная линия 29.275° и вторая по интенсивности линия 30.089°, тогда как по данным ICDD PDF-2 у оксида лантана La_2O_3 (ICDD PDF-2 74-144) наблюдается обратное соотношение интенсивностей основного дублета. Возможно, это связано с тем, что $La_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$ также имеет интенсивную линию 30.089°. Второй по количеству фазой в этой смеси является $LaCO_3OH$.

Интересная ситуация наблюдалась в керамике La_6MoO_{12}, синтезированной при 1600°C (рис. 1, кривая 2). В результате высокотемпературного отжига при 1600°C, 3 ч, из механоактивированной смеси оксидов получился многофазный материал, состоящий из ромбоэдрической ($R\bar{3}$) модификации La_6MoO_{12} как основной фазы, и La_2O_3 ~20% (причем наблюдается обычное соотношение интенсивности линий основного дублета, как у La_2O_3 (ICDD PDF-2 74-144)): максимальная линия – 30.089°, вторая по интенсивности – 29.275; из остальных линий существенна 39.610°). Кроме того, мы наблюдали заметное увеличение количества $La(OH)_3$ и $La_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$ (рост линий 15.767°, 28.136°, трех линий ~47.7–49°). Ромбоэдрическая модификация известна для La_6MoO_{12} (ICDD PDF-2 34-1220), синтезированного в [24].

После распада керамики номинального состава La_6MoO_{12} до порошка при хранении на воздухе (рис. 1, кривая 3) видно, что основной дублет La_2O_3 практически исчез, и от него осталась только очень слабая линия 29.275°. Отметим, что эта линия 29.275° также принадлежит к одной из линий ромбоэдрической фазы [25]. При этом значительно возросло количество гидратированных и карбонизированных форм (заметно усилились линии 15.767°, 28.136°, три линии ~47.7–49°).

Напомним, что анализ дифракционных линий (1–3) на рисунке 1 мы проводили с одной только целью – определить, присутствует ли La_2O_3, а также другие минорные примесные фазы на его основе в вольфраматах La_6WO_{12}, $La_{5.5}WO_{11.25}$ и молибдатах $La_{5.5}MoO_{11.25}$, $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$, полученных нами при высоких температурах 1600 и 1650°C.

Итак, анализируя дифрактограмму $La_{5.5}MoO_{11.25}$, синтезированного при 1600°C из механоактивированной смеси оксидов (рис. 1, кривая 4), можно отметить, что La_2O_3 в этом образце отсутствует. Линия 29.275° принадлежит ромбоэдрической фазе на основе $R\bar{3}$ $La_{5.5}MoO_{11.25}$ [25]. Все остальные сильные линии оксида лантана La_2O_3, в том числе 30.089°, 46.121°, на дифрактограмме $La_{5.5}MoO_{11.25}$ отсутствуют.

На дифрактограммах вольфраматов лантана La_6WO_{12} и $La_{5.5}WO_{11.25}$, полученных при той же температуре 1600°C (рис. 1, кривые 5, 6), мы видим 2 слабых дополнительных линии около 30.008°. Можно отнести их к одной из линий основного дублета, принадлежащей La_2O_3. Структура La_6WO_{12} и

$La_{5.5}WO_{11.25}$, синтезированных при 1600°C (рис. 1, кривые 5, 6), отличается от структуры ромбоэдрического $La_{5.5}MoO_{11.25}$ (рис. 1, кривая 4): в ней отсутствует расщепление линий ~27.5, 46 и 54°, и она может быть проиндицирована как двойной флюорит. Образцы отличаются также по цвету: La_6WO_{12} и $La_{5.5}WO_{11.25}$ имеют светло-бежевую окраску, тогда как ромбоэдрический $La_{5.5}MoO_{11.25}$ – грязно-желтого цвета.

Таким образом, оба состава La_6WO_{12} (25% WO_3) и $La_{5.5}WO_{11.25}$ (26,7% WO_3), полученные из механоактивированной смеси оксидов при 1600°C, содержат примесь La_2O_3 до 5%. Основными фазами являются двойные флюориты: La_6WO_{12} с параметром 11.165(5) Å и $La_{5.5}WO_{11.25}$ с параметром 11.158(3) Å.

Анализ дифрактограмм La_6WO_{12} и $La_{5.5}WO_{11.25}$, полученных при наиболее высокой температуре отжига 1650°C (рис. 1, кривые 7, 8), показывает, что La_6WO_{12} не содержит La_2O_3, а на дифрактограмме $La_{5.5}WO_{11.25}$ присутствует в микроколичествах примесь ~2% соединения $La_6W_2O_{15}$ (линии 27.973, 28.299, 28.787, 29.438, 30.659, 30.903°), которое, согласно [13, 14], всегда присутствует как сопутствующая фаза в составах с содержанием WO_3 > 26 мол. %. Состав $La_{5.5}WO_{11.25}$ (26,7 мол. % WO_3 + 73,3 мол. % La_2O_3) содержит 26,7 мол. % WO_3, и попадает в область существования этой фазы. Оба образца имеют бежевую окраску, и все их дифракционные линии также могут быть проиндицированы в структурном типе двойного флюорита (таблица 1).

Таблица 1. Характеристика образцов

№ образца	Состав	Условия синтеза	Цвет	Относительная плотность, %	Структура	Параметры ячейки, Å
1	La_6WO_{12}	воздух, 1600°C, 3 ч	бежевый	78,2	двойной флюорит + следы La_2O_3 (3%)	11.165(5)
2	La_6WO_{12}	воздух, 1650°C, 3 ч	бежевый	91,2	двойной флюорит	11.164(5)
3	$La_{5.5}WO_{11.25}$	воздух, 1600 C, 3 ч	бежевый	98,5	двойной флюорит+ следы La_2O_3 (3%)	11.158(3)
4	$La_{5.5}WO_{11.25}$	воздух, 1650 C, 3 ч	бежевый	98	двойной флюорит + следы $La_6W_2O_{15}$	11.149(4)
5	$La_{5.5}MoO_{11.25}$	воздух, 1600°C, 3 ч	грязно-желтый	91,1	Ромбоэдрическая фаза	a = 10.526(7) c = 9.88(1)
6	$La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$	воздух, 1600°C, 3 ч	желтый	92,5	Ромбоэдрическая фаза	a = 10.479(6) c = 9.813(8)
7	$La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$	воздух, 1650°C, 3 ч	желтый	93	Ромбоэдрическая фаза	-

Рисунок 2 иллюстрирует сходство ромбоэдрических фаз в молибдатах, полученных в настоящей работе. Ромбоэдрические фазы показаны в сравнении с двойным флюоритом - вольфраматом $La_{5.5}WO_{11.25}$ (рис. 2, кривая 5). На рисунке представлены дифрактограммы La_2O_3, полученного отжигом при 1600°C (кривая 1); ромбоэдрического $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$, синтезированного при 1600°C (кривая 2); ромбоэдрического $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$, полученного при 1650°C (кривая 3); ромбоэдрического $La_{5.5}MoO_{11.25}$, синтезированного при 1600°C (кривая 4), и для сравнения – кубического двойного флюорита $La_{5.5}WO_{11.25}$ (1650°C, 3 ч) (кривая 5). По нашему мнению, в молибдатах и вольфраматах, приведенных на рис. 2, оксид лантана La_2O_3 в качестве примеси отсутствует. Индексы hkl основных линий ромбоэдрической фазы приведены для ромбоэдрического $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$, синтезированного при 1600°C (рис. 2, кривая 2).

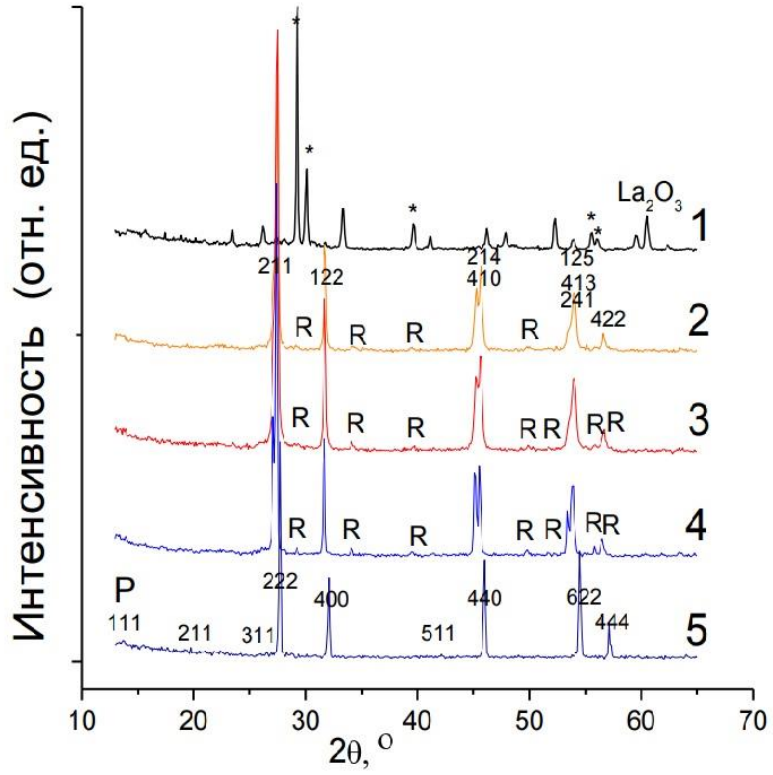


Рис. 2. РФА (1) La_2O_3 (ICDD PDF-2 77-1144) (2) $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ (1600°C), (3) $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ (1650°C), (4) $La_{5.5}MoO_{11.25}$ (1600°C), (5) $La_{5.5}WO_{11.25}$ (1650°C). Обозначения: R – линии низкой интенсивности, принадлежащие R-фазе, * – La_2O_3 (ICDD PDF-2 77-1144).

Анализ основных фаз в образцах номинального состава La_6WO_{12}, $La_{5.5}WO_{11.25}$, $La_{5.5}MoO_{11.25}$ в интервале 1600–1650°C

Независимо от температуры отжига, оба образца La_6WO_{12} от 1600 и 1650°C имели светло-бежевую окраску и один и тот же вид дифрактограмм (рис. 1, кривые 5, 7). Параметры рассчитанной элементарной ячейки высокотемпературного и низкотемпературного образца при этом совпали

между собой и составили 11.164(5) и 11.165(5) Å (табл. 1), соответственно, что близко к параметрам, представленным в литературе для твердых растворов такого же состава, 11.177 и 11.179 Å [10, 12]. Как показано ранее, La_6WO_{12} от 1600°C содержал примесь оксида латана, тогда как на рентгенограмме La_6WO_{12}, синтезированного при более высокой температуре 1650°C, мы видим только линии двойного флюорита (рис. 1, кривые 5 и 7). Таким образом, увеличение температуры синтеза на 50 градусов привело к синтезу чистого двойного флюорита La_6WO_{12}. Полученный результат согласуется с представлением о том, что при более высокой температуре $T \geq 1650$°C возрастает возможность получения чистого La_6WO_{12}, так как несколько расширяется область гомогенности твердых растворов со структурой двойного флюорита на основе La_6WO_{12}.

Исследованные нами далее образцы с меньшим содержанием оксида лантана, $La_{5.5}WO_{11.25}$, после отжига при температурах 1600 и 1650°C также имели бежевую окраску, как и La_6WO_{12} после аналогичной термообработки, и были просчитаны в структурном типе двойного флюорита. Параметры элементарной ячейки составили 11.158(3) и 11.149(4) Å, соответственно (табл. 1).

После отжига при 1600°C молибдат лантана $La_{5.5}MoO_{11.25}$ имел грязно-желтую окраску, а его структура соответствовала ромбоэдрической фазе на основе ($R\bar{3}$) [25]. Индицирование в ромбоэдрическую ячейку в настоящей работе проведено только по основным линиям, а линии низкой интенсивности (отмечены на рисунках 1, 2, кривая 4, буквами R) при этом не учитывались. Точное описание ромбоэдрической структуры для $La_{5.5}MoO_{11.25}$ с учетом всех линий представлено в [25].

У синтезированного ранее при 1600°C ромбоэдрического $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$, который обладает преимущественно протонной проводимостью при $T \leq 800$°C и парциальном давлении кислорода от 10^{-9} до 10^{-2} атм [21], повышение температуры отжига до 1650°C не привело к изменению цвета образца: он сохранил желтую окраску и структура его осталась прежней. В таблице 1 представлена характеристика всех образцов, синтезированных в настоящей работе.

Обобщая результаты по синтезу вольфраматов лантана различными методами, заключаем, что номинальный состав La_6WO_{12}, синтезированного с использованием различных методик (твердофазный синтез, криохимия, механоактивация [3, 14, настоящая работа]) после отжига в интервале температур 1500-1600°C не был однофазным и содержал примесь La_2O_3. Однофазный материал La_6WO_{12} со структурой двойного флюорита получен только при использовании механоактивированной смеси оксидов с последующим отжигом при более высокой температуре 1650°C. Синтез твердого раствора $La_{5.5}WO_{11.25}$ при температуре 1650°C впервые проведен в настоящей работе, и получен двойной флюорит $La_{5.5}WO_{11.25}$ с микропримесью ~2% $La_6W_2O_{15}$.

Получить кубический молибдат лантана на основе La_6MoO_{12} отжигом механоактивированной смеси оксидов в интервале 1600-1650°C не удалось. В

этом температурном диапазоне молибдаты ланатана, как чистый, так и легированный цирконием, сохраняли ромбоэдрической структуру. Однако в [26] при использовании быстрой закалки от высоких температур был получен образец со структурой флюорита Fm3m на основе La_6MoO_{12}, тогда как охлаждение с печью приводило образованию ромбоэдрической модификации.

КР-спектры вольфраматов и молибдатов лантана

Для того чтобы подтвердить близость структуры ромбоэдрических фаз в молибдатах $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ и $La_{5.5}MoO_{11.25}$ и сопоставить с кубическим двойным флюоритом $La_{5.5}WO_{11.25}$, мы исследовали спектры комбинационного рассеивания этих материалов. Спектры КР всех трех образцов представлены на рисунке 3. Видно, что у ромбоэдрических $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ и $La_{5.5}MoO_{11.25}$, синтезированных при 1600°C, спектры КР весьма похожи (рис. 3 (A) и (B)), что может служить подтверждением однотипности структуры этих соединений. Однако уточненное положение полос, согласно [27, 28], показывает (см. таблицу 2 и рисунок 3, A, B), что между $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ и $La_{5.5}MoO_{11.25}$ есть и некоторые структурные различия, связанные, по-видимому, с присутствием Zr в первом из них. Высокотемпературная (от 1650°C) кубическая модификация $La_{5.5}WO_{11.25}$ дает другой спектр (рис. 3, C), который существенно отличается от спектров ромбоэдрических фаз.

Таблица 2. Отнесение некоторых полос КР спектров для ромбоэдрических $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$, $La_{5.5}MoO_{11.25}$, полученных при 1600°C, и двойного флюорита $La_{5.5}WO_{11.25}$, полученного при 1650°C

$La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ ($T_{син}$ = 1600°C)		$La_{5.5}MoO_{11.25}$ ($T_{син}$ = 1600°C)		$La_{5.5}WO_{11.25}$ ($T_{син}$ = 1650°C)		Отнесение полос модам колебаний
Полоса КР, $см^{-1}$	Интенсивность полосы КР, ед. детектора	Полоса КР, $см^{-1}$	Интенсивность полосы КР, ед. детектора	Полоса КР, $см^{-1}$	Интенсивность полосы КР, ед. детектора	
150.8	4921	154.3	1050	116.6	209	
238.3	4133	203.6	465	194.1	309	
		252.2	1674	245.8	172	
307.5	34640	306.4	6318	282.0	632	ν(La-O)
369.8	13731	351.4	3647	371.9	1004	
				411.0	2453	ν(La-O)
447.1	28118	446.8	3944	479.4	966	ν(La-O)
521.2	3968	498.4	1391	505.0	601	
575.0	8990	578.5	1545	574.2	785	ν(La-O)
633.9	2413	629.0	333	600.4	224	
710.4	2668	710.2	311			
		758.5	731			
777.7	475	781.1	717			
		804.3	914	800.0	2882	ν(O−W−O)
833.1	966	830.3	1417			ν(O−Mo−O)
		856.2	571			

Таким образом, представленные нами спектры КР подтверждают структурное родство ромбоэдрических фаз на основе молибдата лантана.

Следует отметить, что представленный в настоящей работе спектр двойного флюорита $La_{5.5}WO_{11.25}$ (рис. 3 C) весьма похож на спектры, полученные авторами работы [27] для флюоритоподобного $La_{5.5}WO_{11.25-\delta}$, в которых наиболее интенсивная линия находится при ~800 $см^{-1}$, а остальные линии при 400 (вторая по интенсивности), 300, 200 $см_{-1}$ имеют меньшую интенсивность. В спектре $La_{5.5}WO_{11.25}$, полученного в настоящей работе, полос несколько больше, что указывает, скорее всего, на примесь других фаз. Действительно, согласно данным РФА, в этом образце имеется микропримесь второй фазы $La_6W_2O_{15}$.

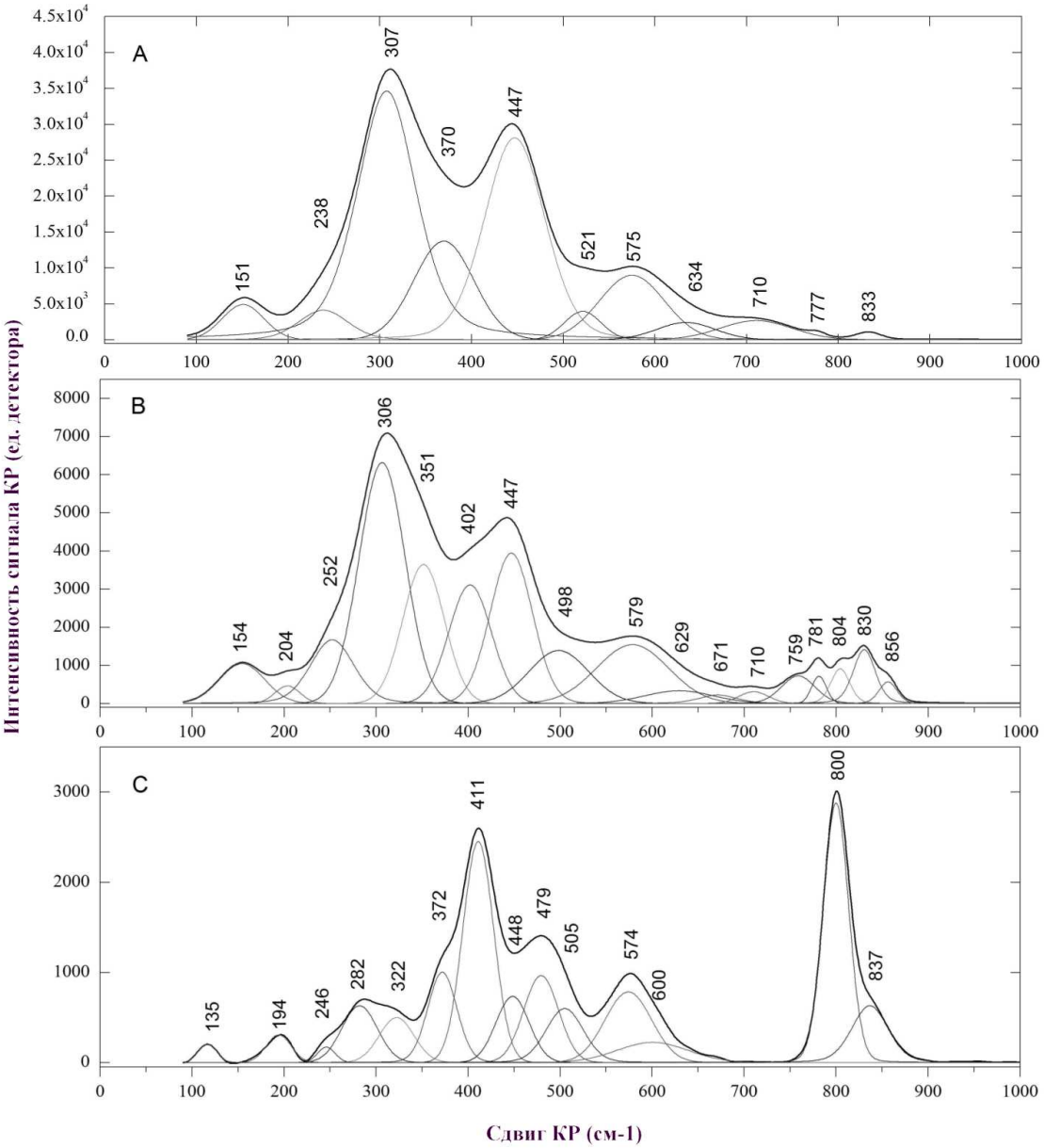


Рис. 3. КР-спектры для ромбоэдрических (A) $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ (1600°C), (B) $La_{5.5}MoO_{11.25}$ (1600°C) и двойного флюорита (C) $La_{5.5}WO_{11.25}$ (1650°C).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что использование метода механической активации оксидов с последующим высокотемпературным отжигом при 1650°C позволило получить практически однофазные двойные флюориты La_6WO_{12}, $La_{5.5}WO_{11.25}$ – известные электрон-протонные проводники. Только ромбоэдрическая модификация молибдата лантана $La_{5.5}MoO_{11.25}$ получена в

результате отжига в температурном интервале 1600–1650°C. Молибдаты $La_{5.5}MoO_{11.25}$ и $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ принадлежат к одному структурному типу на основе $R\bar{3}$ [25], что подтверждается данными РФА и КР-спектроскопии. Согласно данным КР-спектроскопии, молибдат $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ представляется наиболее упорядоченным с позиций молекулярной структуры. Наиболее разупорядоченными с позиций молекулярной структуры являются двойные флюориты вольфраматы $La_{5.5}WO_{11.25}$, полученные при 1600 и 1650°C. Отметим, что полученные данные по молекулярной структуре согласуются с исследованием протонной проводимости этих материалов, величина которой увеличивается в той же последовательности, т.е., $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$ < $La_{5.5}MoO_{11.25}$ < $La_{5.5}WO_{11.25}$ < La_6WO_{12}.

Таким образом, синтез чистых разупорядоченных кубических фаз в системах La_2O_3 – MO_3 (M = Mo, W) достаточно сложен, но, благодаря использованию метода механоактивации исходной смеси оксидов, нам впервые удалось получить однофазный материал La_6WO_{12} при температуре 1650°C на воздухе.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0082-2014-0011 «Нанохимия» (АААА-А17-117111600093-8).

Спектры КР и люминесценции измерены в ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ РАН.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was performed in accordance with Government Task No. 0082-2014-0011, "Nanochemistry", Government Registration no. AAAA-A17-117111600093-8.

Raman Scattering and Luminescence spectra were measured at Common Use Center "New Materials and Technologies" of the IBCP RAS.

Список литературы:

1. *Shimura T., Fujimoto S., Iwahara H.* // Solid State Ionics. 2001. V. 143 P. 117.
2. *Haugsrud R.* // Solid State Ionics. 2007. V. 178. P. 555.
3. *Magraso A., Fontera C., Marrero-Lopez D., Nunez P.* // Dalton Trans. 2009. V. 46. P. 10274.
4. *Solis C., Escolastico S., Haugsrud R., Serra J.M.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 11124.
5. *Seeger J., Ivanova M.E., Meulenberg W.A. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 10375.
6. *Escolastico S., Schroeder M., Serra J.M.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2 . P. 6616.
7. *Magraso A., Polfus J.M., Frontera C. et al.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 1762.
8. *Chang L.L.Y., Phillips B.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1792.
9. *McCarthy G.J., Fisher R.D., Johnson G.G., Gooden C.E.* // National Bureau of Standards Special Publication 364, Solid State Chemistry in Proceedings of the 5th Materials Research Symposium. 1972. P. 397.
10. *Yoshimura M., Rouanet A., Sibieude F.* // High Temp - High Pressures. 1975. V. 7. P. 227.
11. *Yoshimura M., Rouanet A.* // Mater. Res. Bull. 1976. V 11. P. 151.
12. *Yoshimura M., Sibieude F., Rouanet A., Foex M.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 16 (3-4). P. 219.

13. *Chambrier M.-H.* Analyse structurale au sein du diagramme de phase La_2O_3-WO_3 et exploration des proprietes de conduction ionique. Extended Abstract of Doct. Sci. (Chem.) Dissertation. Maine. 2009.
14. *Chambrier M.-H., Le Bail A., Giovanelli F., Redjaimia A., Florian P., Massiot D., Suard E., Goutenoire F.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 147.
15. *Шляхтина А.В.* Синтез сложных оксидов из высокодисперсных реагентов в системах Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, Ln-Ti-O. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. М.: 1997.
16. *Magraso A.* // J. Power Sources. 2013. V. 240. P. 583.
17. *Magraso A., Haugsrud R.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 12630.
18. *Savvin S.N., Shlyakhtina A.V., Kolbanev I.V. et al.* // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 713.
19. *Savvin S.N., Shlyakhtina A.V., Borunova A.B. et al.* // Solid State Ionics. 2015. V. 271. P. 91.
20. *Shlyakhtina A.V., Savvin S.N., Knotko A.V. et al.* // Inorganic Materials. 2016. V. 52. P. 1055.
21. *Shlyakhtina A.V., Savvin S.N., Lyskov N.V. et al.* // Solid State Ionics. 2017. V. 302, P. 143.
22. *Yamazaki Y., Hernandez-Sanchez R., Haile S.M.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 8158.
23. *Partin G.S., Korona D.V., Neiman A.Ya., Belova K.G.* // Rus. J. Electrochem. V. 2015. V. 51. P. 381.
24. *Cros B., Czeskleba-Kerner H.* // Rev. Chim. Miner. 1978. V. 15. P. 521.
25. *Savvin S.N., Avdeev M., Kolbanev I.V. et al.* // Solid State Ionics. 2018. V. 319. P. 148.
26. *Lopez-Vergara A., Porras-Vazquez J. M., Infantes-Molina A. et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 6966.
27. *Escolastico S., Solís C., Scherb T., Schumacher G., Serra J. M.* // J. Membrane Sci. 2013. V. 444. P. 276.
28. *Dilawar N., Mehrotra S., Varandani D., Kumaraswamy B.W., Haldar S.K.* // Mat. Charact. 2008. V.59. P. 462.

References:

1. *Shimura T., Fujimoto S., Iwahara H.* // Solid State Ionics. 2001. V. 143 P. 117. doi: 10.1016/S0167-2738(01)00839-6.
2. *Haugsrud R.* // Solid State Ionics. 2007. V. 178. P. 555. doi: 10.1016/j.ssi.2007.01.004.
3. *Magraso A., Fontera C., Marrero-Lopez D., Nunez P.* // Dalton Trans. 2009. V. 46. P. 10274. doi: 10.1039/B916981B.
4. *Solis C., Escolastico S., Haugsrud R., Serra J.M.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 11124. doi: 10.1021/jp2015066.
5. *Seeger J., Ivanova M.E., Meulenberg W.A.* et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 10375. doi: 10.1021/ic401104m.
6. *Escolastico S., Schroeder M., Serra J.M.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2 . P. 6616. doi: 10.1039/C3TA14324D.
7. *Magraso A., Polfus J.M., Frontera C.* et al. // J. Mater. Chem. 2012.V. 22. P. 1762. doi: 10.1039/C2JM14981H.
8. *Chang L.L.Y., Phillips B.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1792.
9. *McCarthy G. J., Fisher R. D., Johnson G. G., Gooden C. E.* // National Bureau of Standards Special Publication 364, Solid State Chemistry in Proceedings of the 5th Materials Research Symposium. 1972. P. 397.
10. *Yoshimura M., Rouanet A., Sibieude F.* // High Temp - High Pressures. 1975. V. 7. P. 227.
11. *Yoshimura M., Rouanet A.* // Mater. Res. Bull. 1976. V 11. P. 151.
12. *Yoshimura M., Sibieude F., Rouanet A., Foex M.* // J. Solid State Chem. 1976. V.16 (3–4). P. 219.

13. *Chambrier M.-H.* Dissertation “Analyse structurale au sein du diagramme de phase La_2O_3-WO_3 et exploration des proprietes de conduction ionique” of Doct. Sci. in Chem. Maine: 2009.
14. *Chambrier M.-H., Le Bail A., Giovanelli F.* et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P.147. doi: 10.1021/ic401801u.
15. *Shlyakhtina A.V.* Ph.D. Thesis in Chemistry. M.: 1997 [in Russian].
16. *Magraso A.* // J. Power Sources. 2013. V. 240. P. 583. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.087.
17. *Magraso A., Haugsrud R.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 12630. doi: 10.1039/C4TA00546E.
18. *Savvin S.N., Shlyakhtina A.V., Kolbanev I.V.* et al. // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 713. doi: 10.1016/j.ssi.2014.01.031.
19. *Savvin S.N., Shlyakhtina A.V., Borunova A.B.* et al. // Solid State Ionics. 2015. V. 271. P. 91. doi: 10.1016/j.ssi.2014.12.003.
20. *Shlyakhtina A.V., Savvin S.N., Knotko A.V.* et al. // Inorganic Materials. 2016. V. 52. P. 1055. doi: 10.1134/S0020168516100149.
21. *Shlyakhtina A.V., Savvin S.N., Lyskov N.V.* et al. // Solid State Ionics. 2017. V. 302, P. 143. doi: 10.1016/j.ssi.2017.01.020.
22. *Yamazaki Y., Hernandez-Sanchez R., Haile S.M.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 8158. doi: 10.1039/C0JM02013C.
23. *Partin G.S., Korona D.V., Neiman A.Ya., Belova K.G.* // Rus. J. Electrochem. V. 2015. V. 51. P. 381. doi: 10.1134/S1023193515050092.
24. *Cros B., Czeskleba-Kerner H.* // Rev. Chim. Miner. 1978. V. 15. P. 521.
25. *Savvin S.N., Avdeev M., Kolbanev I.V.* et al. // Solid State Ionics. 2018. V. 319. P. 148. doi: 10.1016/j.ssi.2018.02.001.
26. *López-Vergara A., Porras-Vázquez J. M., Infantes-Molina A.* et al. // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 6966. doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02481.
27. *Escolastico S., Solís C., Scherb T., Schumacher G., Serra J. M.* // J. Membrane Sci. 2013. V. 444. P. 276.
28. *Dilawar N., Mehrotra S., Varandani D., Kumaraswamy B.W., Haldar S.K.* // Mat. Charact. 2008. V.59. P. 462.

Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 543.48 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14104

БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ

***А. В. Лобанов*[1,2]*, *А. А. Ольхов*[1,2,3], *А. А. Попов*[2,3]**

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: avlobanov@mail.ru
[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова», Москва, Россия
[3]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 02.10.2018 г.

Аннотация – Разработан нетканый волокнистый материал на основе поли-(3-гидроксибутирата) и комплексов железа(III) и марганца(III) с тетрафенилпорфирином. Обнаружено влияние металлокомплексов на структуру полимерного волокна. Тестирование новых материалов на основе полимера с 1% металлокомплексов в отношении *S. aureus* p 209 (золотистый стафилококк), *S. typhimurium* (сальмонелла) и *E. coli* 1257 (кишечная палочка) продемонстрировало их бактерицидные свойства.

Ключевые слова: поли-(3-гидроксибутират), волокнистые материалы, металлокомплексы порфиринов, бактерицидные свойства.

BACTERICIDAL PROPERTIES OF FIBROUS MATERIAL BASED ON POLYHYDROXYBUTYRATE AND METAL PORPHYRIN COMPLEXES

***A. V. Lobanov*[1,2]*, *A. A. Ol'khov*[1,2,3], *and A. A. Popov*[2,3]**

[1]Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: avlobanov@mail.ru
[2]Plekhanov Russian Economical University, Moscow, Russia
[3]Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received October 02, 2018

Abstract – A nonwoven fibrous material based on poly(3-hydroxybutyrate) and complexes of iron (III) and manganese (III) with tetraphenylporphyrin was developed. The effect of metal complexes on the structure of the polymer fiber was revealed. The bioassay results of testing the new polymer-based compositions containing 1% of metal porphyrin complexes, in respect of *S. aureus* 209 P, *S. typhimurium* and *E. coli* 1257 demonstrated their bactericidal activity.

Keywords: poly(3-hydroxybutyrate), fibrous materials, metallocomplexes of porphyrins, bactericidal properties.

ВВЕДЕНИЕ

Получение супрамолекулярных комплексов, в том числе полимерных модификаций биологически активных соединений ряда порфиринов является активно развивающимся научным направлением [1-4]. Комплексы железа и марганца с порфиринами являются гомогенными катализаторами автоокисления ряда биогенных веществ. В этом процессе происходит промежуточное образование активных форм кислорода - супероксидного анион-радикала, пероксидного и гидроксильного радикалов, пероксида водорода, цитостатическая активность которых хорошо известна. Эти радикальные и ион-радикальные частицы вызывают окислительные деструктивные реакции в клетках, обуславливая бактерицидный эффект [5-7]. Наиболее перспективными носителями для функциональных низкомолекулярных веществ (частиц) являются полимерные волокна наноразмерного диапазона. Одним из передовых методов получения таких волокон является электростатическое формование или электроформование полимерного раствора (ЭФ). К основным преимуществам ЭФ относятся сравнительно низкая стоимость аппаратуры и простота инструментального оснащения, вариабельность условий получения волокон, а также многообразие различных типов волокон и изделий на их основе [8]. Использование ряда природных полимеров, например, полиоксибутирата или полимолочной кислоты, создает дополнительные преимущества при разработке волоконных и матричных систем для экологических задач и создания бактерицидных материалов. Они биосовместимы и одновременно проявляют свойства контролируемой биодеструкции без образования токсичных продуктов [9, 10].

В настоящей работе получен новый материал на основе волокон поли-(3-гидроксибутирата) (ПГБ) и комплексов железа(III) и марганца(III) с тетрафенилпорфирином (FeClТФП и MnClТФП), структурные формулы которых показаны на рисунке 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения волокон использовали природный биоразлагаемый полимер ПГБ серии 16F, полученный методом микробиологического синтеза компанией BIOMER® (Германия). Средневязкостная молекулярная масса ПГБ составляла 2,06 10^5, степень кристалличности ~59%.

Ультратонкие ПГБ волокна с добавлением 1, 3 и 5% (масс.) FeClТФП и MnClТФП (относительно содержания ПГБ в растворе) получали методом ЭФ раствора в хлороформе с помощью однокапиллярной установки ЭФВ-1 (Россия) при напряжении 11 кВ, расстоянии между электродами 15 см и концентрации полимера в формовочном растворе 7% при динамической вязкости раствора 0,9 Па·с и расходе формовочного раствора $(10\text{-}12)\cdot10^{-5}$ г/с. Морфологию волокнистых материалов исследовали методом электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-1000 (Япония).

Биологические исследования материалов проводили по следующей методике. В качестве тест-культур были использованы *S. aureus* p 209

(золотистый стафилококк), *S. typhimurium* (сальмонелла), *E. coli* 1257(кишечная палочка). Контролем служили образцы необработанного волокнистого материала. Культуры тест-микроорганизмов пересевали на мясо-пептонный агар и инкубировали в течение 17-18 ч при 37°С. Затем готовили в физиологическом растворе суспензию каждого микроорганизма и устанавливали концентрацию микробных клеток по стандарту мутности 10^4 м.к./мл. В стерильные чашки Петри помещали образцы волокнистого материала (контрольные и опытные) размером 10 х 10 $см^2$. По поверхности ткани распределяли 1 мл суспензии тест-культуры и выдерживали при комнатной температуре в течение 30 мин. После этого в чашку наливали 9 мл стерильного физиологического раствора и выдерживали в течение 10-15 мин для элюирования тест-культуры с волокнистого материала. По истечении экспозиции материал из чашек в количестве 100 мкл высевали на поверхность мясо-пептонного агара, разлитого предварительно в чашки Петри. Посевы инкубировали в течение 14-48 ч при 37°С. Параллельно производили высев используемых в опыте суспензий тест-культур для контроля концентрации жизнеспособных микроорганизмов. Затем производили подсчет выросших на поверхности агара колоний жизнеспособных микроорганизмов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В зависимости от характеристик формовочного раствора и технологических параметров электроформования можно получать волокна с различным диаметром, плотностью и различной геометрической формой [8, 10]. На рисунке 2 показаны микрофотографии исходного нетканого волокнистого материала на основе ПГБ и с добавлением 1% FeClТФП и MnClТФП. Как видно из этих микрофотографий, для исходного ПГБ наблюдается значительное число веретеноподобных утолщений, наиболее частой причиной возникновения которых является нарушение стационарного режима истечения полимерного раствора (биения, пульсации и т.п.) из-за недостаточной электропроводности формовочного раствора, либо его неоптимальной вязкости [8].

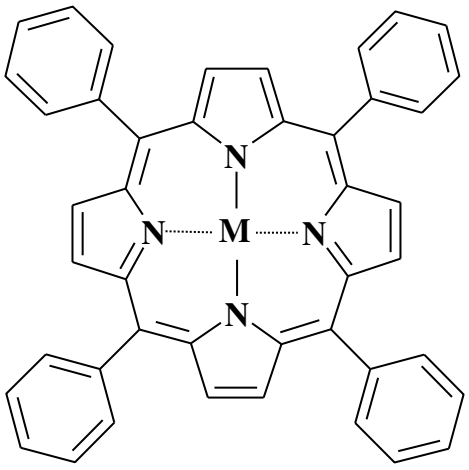
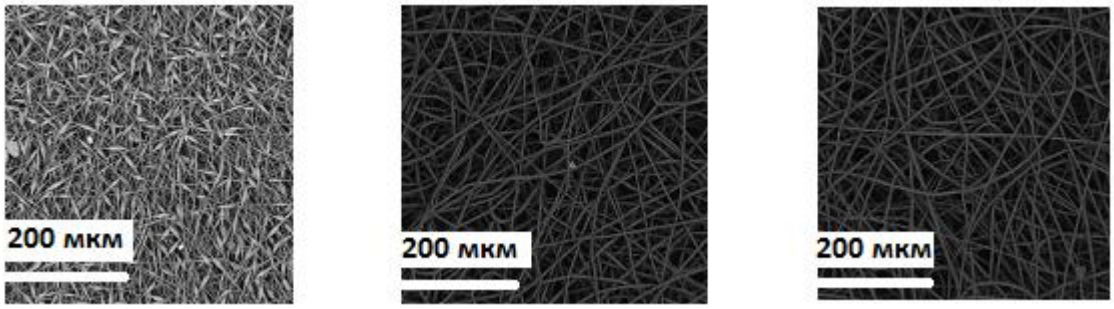


Рис. 1. Комплекс тетрафенилпорфирина с железом(III) (M = FeCl) и марганцем(III) (M = MnCl).



а *б* *в*

Рис. 2. Микрофотография волокнистого материала на основе ПГБ (*а*), ПГБ с 1% FeClТФП, и ПГБ с 1% MnClТФП (*б*).

Как видно из рисунка 2*а*, для единичного волокна наблюдается последовательность цилиндрических волокон с диаметром (1-3 мкм) и веретеноподобных элементов, имеющих максимальный диаметр ~10 мкм и протяженность 20-30 мкм. При добавлении в формовочный раствор 1% FeClТФП и MnClТФП средний диаметр цилиндрических элементов таких волокон незначительно увеличивается на 2-4 мкм, но веретеноподобные структуры практически полностью исчезают. Наблюдаются лишь единичные локальные утолщения на волокне. Подобный эффект связан, вероятнее всего, с увеличением электропроводности формовочного раствора ПГБ в присутствии молекул металлокомплексов порфирина. Дальнейшее увеличение концентрации FeClТФП и MnClТФП в формовочном растворе приводит к полному исчезновению утолщений на волокнах. Таким образом, металлокомплексы тетрафенилпорфирина одновременно со своими биоцидными свойствами являются и технологической добавкой, увеличивающей электропроводность формовочного раствора ПГБ в хлороформе.

Оценка эффективности антибактериального действия нетканых волокнистых материалов на основе металлокомплексов (1%) и ПГБ проводилась на клетках золотистого стафилококка, кишечной палочки и сальмонеллы. Эти микроорганизмы отобраны не случайно. Стафилококк распространен повсюду и часто входит в состав нормальной микрофлоры человека, обычно колонизирует носовые ходы, брюшную полость и подмышечные участки. При повреждениях кожи и слизистых оболочек стафилококки проникают в глубь организма и способны поражать практически любые ткани и органы. Кишечная палочка – представитель нормальной микрофлоры кишечника человека, однако некоторые ее варианты способны в определенных условиях вызывать многочисленные заболевания. Дрожжеподобные грибы вида *S. typhimurium* – одноклеточные микроорганизмы овальной или круглой формы широко распространены в окружающей среде. Некоторые из них обитают на кожных покровах и слизистых оболочках

человека, формируя вместе с бактериями нормальные биоценозы. Однако при определенных неблагоприятных условиях они могут вызвать у человека клинически выраженные заболевания.

Результаты биологических испытаний образцов волокнистых материалов ПГБ с FeClТФП и MnClТФП приведены в таблице. Из данных, приведенных в таблице, видно, что в эксперименте на волокнистом материале, импрегнированном металлокомплексами, количество жизнеспособных микробных клеток после экспозиции 30 мин снизилось для золотистого стафилококка вдвое, кишечной палочки – не менее, чем в 90 раз, для сальмонеллы – в 6 раз.

Мы полагаем, что антибактериальные свойства металлокомплексов в волокнистой матрице ПГБ связаны в первую очередь с их воздействием на клеточные стенки микроорганизмов, путем изменения заряда бактериальной клетки. Как следствие, металлокомплексы способны подавлять функцию адгезии и колонизации болезнетворных микроорганизмов. По-видимому, комплексы FeClТФП и MnClТФП в составе микрофибриллярных матриц ПГБ способны нарушать ионный баланс живой клетки.

Таблица. Влияние металлокомплексов порфирина на жизнеспособность культур микроорганизмов на волокнистом материале ПГБ

Наименование тест-культуры	Количество жизнеспособных микроорганизмов (КОЕ/мл)		
	исходная тест-культура	опытный образец	контрольный образец
	железо(III)порфирин		
S. aureus p 209	$2{,}0\cdot10^4$	$1{,}8\cdot10^3$	$4{,}0\cdot10^3$
E. coli 1257	$1{,}6\cdot10^4$	менее $1\cdot10^2$	$9{,}0\cdot10^3$
S. typhimurium	$2{,}2\cdot10^4$	$1{,}0\cdot10^3$	$6{,}0\cdot10^3$
	марганец(III)порфирин		
S. aureus p 209	$2{,}0\cdot10^4$	$1{,}5\cdot10^3$	$4{,}2\cdot10^3$
E. coli 1257	$1{,}8\cdot10^4$	менее $1\cdot10^2$	$9{,}0\cdot10^3$
S. typhimurium	$2{,}2\cdot10^4$	$1{,}5\cdot10^3$	$6{,}5\cdot10^3$

Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования импрегнированных железо(III)-порфирином нетканых материалов в санитарно-гигиенических целях и при лечении различных ран и ожогов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе получен новый материал на основе волокон поли-(3-гидроксибутирата) и комплексов железа(III) и марганца(III) с тетрафенилпорфирином. Биологические испытания нетканых материалов на основе ПГБ с 1% FeClТФП и MnClТФП показали, что волокна активны в отношении бактериальных тест-культур. Это подтверждает целесообразность создания на основе полимеров и металлокомплексов порфиринов средств

дезинфекции в отношении условно-патогенных и патогенных микроорганизмов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема 0082–2018–0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1)

ACKNOWLEDGEMENT
This work was performed in accordance with Government Task No. 0082-2018-0006, "Nanochemistry", Government Registration No. AAAA-A18-118020890097-1.

Список литературы:

1. *Бессчетнова И.А., Чудинов А.В., Калюжный Д.Н., Щелкина А.К., Борисова О.Ф., Токалов С.В., Кузнецова В.Е., Лобанов А.В., Румянцева В.Д., Барский В.Е., Мирзабеков А.Д.* // Биофизика. 2002. Т. 47. № 2. С. 259.
2. *Лобанов А.В., Холуйская С.Н., Комиссаров Г.Г.* // ДАН. 2004. Т. 399. № 1. С. 71.
3. *Сультимова Н.Б., Левин П.П., Лобанов А.В., Музафаров А.М.* // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 3. С. 186.
4. *Лобанов А.В., Громова Г.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 5. С. 465.
5. *Лобанов А.В., Рубцова Н.А., Веденеева Ю.А., Комиссаров Г.Г.* // ДАН. 2008. Т. 421. № 6. С. 773.
6. *Lobanov A.V., Golubeva E.N., Mel'nikov M.Ya.* // Mendeleev Communications. 2010. V. 20. No. 6. P. 343.
7. *Лобанов А.В., Голубева Е.Н., Зубанова Е. М., Мельников М.Я.* // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 5. С. 438.
8. *Филатов Ю.Н.* Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М.: Нефть и газ, 1997. 298 с.
9. *Unverdorben M., Spielberger A., Schywalsky M., Labahn D., Hartwig S., Schneider M., Lootz D., Behrend D., Schmitz K., Degenhardt R., Schaldach M., Vallbracht C.* // Cardiovasc. Intervent. Radiol. 2002. V. 25. No. 2. P. 127.
10. *Карпова С.Г., Ольхов А.А., Иорданский А.Л., Ломакин С.М., Шилкина Н.С., Попов А.А., Гумаргалиева К.З., Берлин А.А.* // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2016. Т. 58. № 1. С. 61.

References:

1. *Besschetnova I.A., Chudinov A.V., Kaluzhny D.N. et al.* // Biofizika [Biophysics]. 2002. V. 47. No 2. P. 259 [in Russian].
2. *Lobanov A.V., Kholuiskaya S.N., Komissarov G.G.* // Doklady Physical Chemistry. 2004. V. 399. No 1-3. P. 266.
3. *Sul'timova N.B., Levin P.P., Lobanov A.V. et al.* // High Energy Chemistry. 2013. V. 47. No 3. P. 98.
4. *Lobanov A.V., Gromova G.A., Gorbunova Y.G. et al.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. No 5. P. 570.
5. *Lobanov A.V., Rubtsova N.A., Vedeneeva Yu.A. et al.* // Doklady Chemistry. 2008. V. 421. No. 2. P. 190.
6. *Lobanov A.V., Golubeva E.N., Mel'nikov M.Ya.* // Mendeleev Communications. 2010. V. 20. No. 6. P. 343.
7. *Lobanov A.V., Golubeva E.N., Zubanova E.M. et al.* // High Energy Chemistry. 2009. V. 43. No 5. P. 384.

8. *Filatov Yu.N.* Electroforming of fibrous materials (EPI-process). M .: Neft' i gaz, 1997. 298 p. [in Russian].
9. *Unverdorben M., Spielberger A., Schywalsky M., Labahn D., Hartwig S., Schneider M., Lootz D., Behrend D., Schmitz K., Degenhardt R., Schaldach M., Vallbracht C.* // Cardiovasc. Intervent. Radiol. 2002. V. 25. No. 2. P. 127.
10. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Iordanskii A.L. et al.* // Polymer Science - Series A. 2016. V. 58. No 1. P. 76.

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

УДК: 615.91 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14105

ДИОКСИНОПОДОБНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ СРЕДУ: СИСТЕМАТИЗАЦИЯ И ОЦЕНКА ДАННЫХ О СТЕПЕНИ РИСКА ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ НАСЕЛЕНИЯ

В. С. Румак[1,2], Е. С. Левенкова*[1,2], Н. В. Умнова[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Биологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
*e-mail: e-leven@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2018 г.

Аннотация – Данные собственных многолетних исследований эколого-зависимой патологии, возникшей у населения Вьетнама в местах применения армией США в 1962–1971 гг. смеси «Оранжевый агент», содержащей диоксины, систематизированы и применены при рассмотрении проблем токсикометрии малых доз диоксинов, загрязняющих среду в России. Результаты этих исследований апробированы на модели скрининговой оценки риска для здоровья населения диоксинов, загрязняющих среду селитебных зон в окрестностях свалки «Саларьево» в Новой Москве. Научная значимость работы отвечает задаче преодоления так называемых больших вызовов, принятых в качестве стратегического ориентира научно-технического развития Российской Федерации.

Ключевые слова: диоксины, суперэкотоксиканты, эколого-зависимая патология, диоксиновая патология, большие вызовы, скрининговая оценка риска.

DIOXIN-LIKE CHEMICALS IN THE ENVIRONMENT: SYSTEMATIZATION AND EVALUATION OF PUBLIC HEALTH RISK DATA

V. S. Roumak[1,2], E. S. Levenkova*[1,2], and N. V. Umnova[1]

[1]Severtsov Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[2]Faculty of Biology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia,
*e-mail: e-leven@mail.ru

Received October 09, 2018

Abstract – The data obtained by the authors in their own long-term investigations of an ecologically-dependent pathology emerged among the population of Vietnam as a result of applying dioxin-contaminated Agent Orange by the US Army between 1962 and 1971, were systematized and used for addressing a problem of low dose toxicometry of dioxins and their prolonged chronic effects on mammals and humans. The prospects for extending the above scientific research data to public health hazards in Russia were demonstrated in screening evaluation study of an ecotoxicological situation observed in the residential areas located in the vicinity of a municipal solid waste landfill (Salariyevo, New Moscow). These data provide a basis for creating a new approach for identifying disadvantaged areas polluted with dioxins. The scientific relevance of the studies is consistent with a task of overcoming the so-termed big challenges taken as strategic guidelines for scientific and technological development of the Russian Federation.

Keywords: dioxins, superecotoxicants, ecology-dependent pathology, dioxin pathology, large challenges, screening evaluation.

ВВЕДЕНИЕ

Самыми опасными среди химических загрязняющих веществ, в том числе стойких органических загрязнителей (СОЗ), оказались полихлорированные дибензо-*пара*-диоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ), молекулы которых содержат атомы хлора в положениях 2, 3, 7 и 8 базового каркаса молекулы. Устойчивость этих ксенобиотиков в окружающей среде в совокупности с их способностью в малых дозах влиять на течение биологических процессов в организме допустили обозначение их термином суперэкотоксиканты (далее СЭТ) [1]. Связанные с СОЗ и, в первую очередь, с СЭТ планетарные масштабы проблем в области охраны здоровья человека и окружающей среды потребовали международного сотрудничества, которое осуществляется в рамках Стокгольмской конвенции о СОЗ [2]. Между тем, источники выбросов и/или сбросов СЭТ на территории России встречаются повсеместно [3–5].

Всесторонне обоснованных мер смягчения и тем более предупреждения риска здоровью населения малых доз СЭТ, загрязняющих среду, не создано, так как закономерности взаимодействий этих веществ и организмов, и связанные с этим последствия полностью пока не расшифрованы, хотя известна их мутагенная, канцерогенная, тератогенная, эмбриотоксическая и другие виды активности. Так, высокая персистентность СЭТ, способность самых высокотоксичных конгенеров к селективной биоаккумуляции и сверкумуляции в тканях, передаче млекопитающими накопленных ядов от матери потомству в критические периоды эмбрионального развития (трансплацентарно) и грудного вскармливания (лактационно) способствуют проявлению гормоноподобной активности этих ксенобиотиков, длительному воздействию на геном в цепочке поколений, как следствие, появлению излечимых и неизлечимых мульти-органных форм отдаленных последствий. Изучение механизмов таких воздействий стало современным трендом мировых научных исследований [6–8], которые сдерживаются начальным уровнем знаний функции генома и комплексом нерешенных методических проблем. Например, в естественных условиях жизни на загрязненных СЭТ территориях организмы испытывают многогранные комбинированные и сочетанные влияния множества факторов, и стрессовых агентов, способствующих возникновению синергических, антагонистических и парадоксальных[1] эффектов. Моделировать такие условия экспозиции практика пока не научилась. Преодолевать эти ограничения помогают натурные исследования, которые отражают проявления присущих СЭТ токсических свойств у нескольких поколений населения в реальных условиях воздействия.

Такие экотоксикологические исследования в натурных условиях мы проводили во Вьетнаме на базе Российско-Вьетнамского Тропического центра. Программа была ориентирована на изучение отдаленных экологических и связанных с ними медико-биологических последствий так называемой

[1]В определенном диапазоне испытываемых доз по мере их увеличения частота встречаемости токсических эффектов достоверно снижается, а затем вновь возрастает, достигая максимальной величины; зависимость «доза – эффект» принимает нелинейный вид, который не поддается анализу традиционными методами токсикометрии [1, 9].

диоксиновой патологии [10], возникшей у населения Вьетнама, пострадавшего вследствие массированного применения армией США так называемого «оружия экоцида»[2] в ходе II Индокитайской войны.

Возможность использования полученных во Вьетнаме научных результатов при поиске решений диоксиновых проблем России изучали на загрязненных малыми уровнями СЭТ территориях селитебных зон в окрестностях свалки «Саларьево» (г. Москва) [13].

Цель работы: систематизировать данные о рисках хронического воздействия малых доз диоксинов для здоровья населения Вьетнама в местах применения армией США рецептуры «Оранжевый агент». Результаты систематизации применить к оценке экологической ситуации на загрязненных этими СЭТ территориях селитебных зон в окрестностях источника этих веществ - полигона твердых отходов производства и потребления. Материалы статьи обсуждены на IV Международной конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (Москва, 2018).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные для изучения и оценки этиологической роли малых доз СЭТ в условиях длительного хронического воздействия на организм были собраны в 2003–2010 гг. во Вьетнаме на территориях (рис. 1), загрязненных диоксинами вследствие распыления «Оранжевого агента». Медико-биологические особенности здоровья населения изучали во взаимосвязи с показателями содержания СЭТ в почвах, донных отложениях, тканях пресноводных рыб и человека, а также путем сопоставления с соответствующими показателями у населения непострадавших от ОА территорий [10, 12, 15–18].

Исследования по скрининговой оценке опасности диоксинов, загрязняющих среду России, были выполнены на территориях Новой Москвы, в окрестностях поселения Картмазово. Обследованные участки расположены на удалении 1 км от законсервированной свалки твердых отходов производства и потребления «Саларьево» (далее – свалка, рис. 2). Основными модельными объектами исследований стали мелкие млекопитающие из природных популяций [11]. Подробно методические аспекты всех вышеупомянутых работ представлены в ссылках на наши исследования [10–12, 15–18].

[2] По неполным официальным данным, в 1961–1972 гг. на территории Вьетнама США применили более 90 тыс. т гербицидных смесей, синтезированных на основе хлорфеноксиуксусных кислот и содержащих диоксины в качестве примесей. Более половины этих смесей были рецептуры “Agent Orange” («Оранжевый агент»), содержавшие в качестве микропримесей, по разным оценкам, от 70 до 500 кг самого токсичного 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-диоксина, ТХДД [12–14].

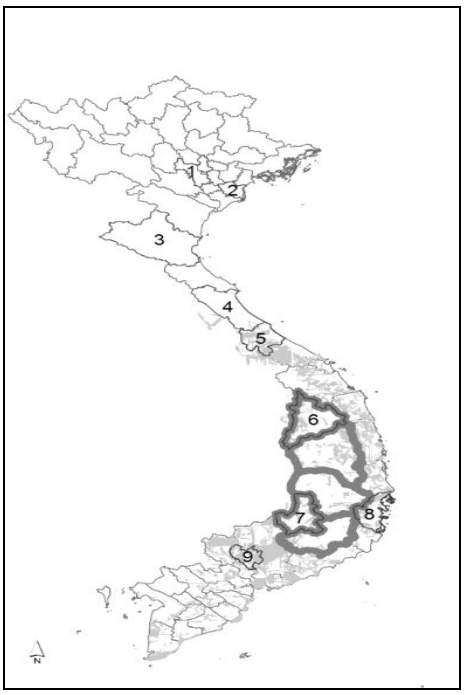


Рис. 1. Места проведения обследований населения и отбора проб на карте Вьетнама: 1 – г. Ханой и окрестности; 2 – Тхайбинь; 3 – Нгеан; 4 – Куангбинь; 5 – Куангчи; 6 – Контум; 7 – Дакгнонг; 8 – Кханьхоа; 9 – Биньзыонг. Контуром выделены провинции центрального плато Тэйнгуен.

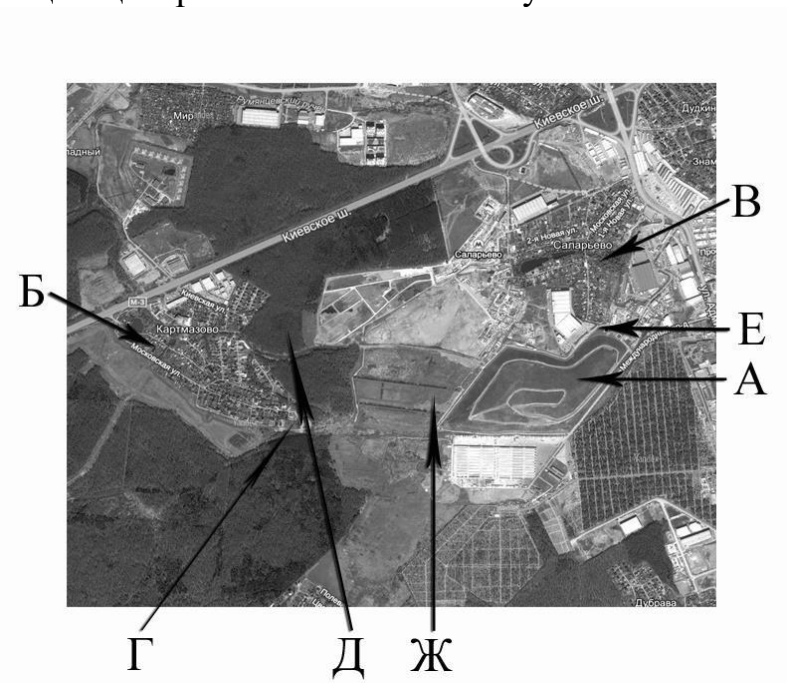


Рис. 2. Местоположение свалки «Саларьево» (схема и фото со спутника с сайта Яндекса) и места отбора проб: А – свалка «Саларьево»; Б – поселение Картмазово; В – поселение Саларьево; Г – пруд в поселении Картмазово, где отобраны донные отложения и отловлены рыбы; Д – лесной участок, где отловлены грызуны, отобраны пробы почв; Е, Ж – участки отбора проб почв Саларьево-1 и Саларьево-2.

Для выявленной в различных пробах сред и биоты смеси диоксинов определяли показатель их суммарной токсичности (WHO-TEQ), используя коэффициенты пересчета токсичности каждого изомера относительно ТХДД.

Использовали системы расчетов WHO-TEQ, принятые мировым научным сообществом в 1998 и 2005 гг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание диоксинов в среде и тканях жителей территорий экоцида

Токсичность диоксинов для окружающей среды и человека определяли по таким параметрам, как концентрация ТХДД и показатель суммарной токсичности (WHO-TEQ_{98}) в пробах почв, донных отложений пресноводных водоемов, рыб и биосред человека (таблица 1).

Таблица 1. Содержание ТХДД и суммарная токсичность диоксинсодержащих суперэкотоксикантов (WHO-TEQ_{98}) в объектах среды, тканях пресноводных рыб и человека на территориях экоцида во Вьетнаме

Обследованные среды и биоматериалы, объем выборки (n)		Статистические параметры (пг/г)		
		медиана (min – max значения)	пробит-анализ	
			средние концентрации и их доверительные интервалы ($ДИ_{95}$) / среднее значение функции наклона и ее $ДИ_{95}$	
		WHO-TEQ_{98}	ТХДД	WHO-TEQ_{98}
Почвы, n = 38		0,44 (0,01 – 4,25)	0,4 (0,3 ÷ 0.5) 1,4 (0,9 ÷ 1,9)	0,9 (0,8 ÷ 1,2) 2,1 (1,6 ÷ 2,6)
Донные отложения, n = 31		0,25 (0,01 – 1,35)	0,2 (0,1 ÷ 0,4) 2,5 (1,9 ÷ 3,2)	1,1 (0,8 ÷ 1,4) 3,4 (2,7 ÷ 4,1)
Ткани рыб, n = 18		0,05 (0,02 – 0,36)	0,06 (0,04 ÷ 0,1) 2,6 (1,3 ÷ 3,9)	0,3 (0,2 ÷ 0,4) 3,9 (2,6 ÷ 5,2)
Ткани человека	сыворотка крови, n = 23	0,01 (0,005 – 0,06)	0,01 (0,003 ÷ 0,02) 2,2 (1,1 ÷ 3,3)	0,2 (0,1 ÷ 0,3) 3,7 (2,8 ÷ 4,6)
	грудное молоко, n = 13	0,06 (0,03 – 0,21)	0,06 (0,05 ÷ 0,08) 4,3 (2,9 ÷ 5,7)	0,4 (0,3 ÷ 0,8) 2,1 (0,9 ÷ 3,3)
	плацента, n = 10	0,03 (0,01 – 0,09)	0,02 (0,01 ÷ 0,04) 2,7 (1,3 ÷ 3,3)	0,1 (0,08 ÷ 0,2) 2,9 (1,8 ÷ 4,0)

Примечания: ТХДД – 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*п*-диоксин (концентрация, пг/г); WHO-TEQ_{98} - суммарная токсичность (пг/г); $ДИ_{95}$ – доверительный интервал, 95%.

Различия между минимальными и максимальными значениями WHO-TEQ_{98} в ряду: почвы, донные отложения, ткани рыб, цельная кровь, грудное молоко и плацента человека составляли 425; 135; 18 и 13 и 9 раз, соответственно. Средние значения показателя WHO-TEQ_{98} в пробах почв (0,9 при разбросе 0,8–1,2) были в 50 раз ниже норматива ориентировочно допустимой концентрации для населенных мест России (50,0 нг/кг) [19].

Содержание ТХДД в тканях человека возрастало в ряду – сыворотка крови ≤ плацента ≤ грудное молоко. Присутствие в плаценте и грудном молоке СЭТ, в первую очередь ТХДД, предполагает реальную возможность переноса

этих веществ в организм потомства трансплацентарным и лактационным путями. В таких условиях экспозиции эффекты, связанные с токсичностью ТХДД, могут многократно возрастать [15, 18]. Напомним, что диоксины накапливаются в живых организмах, очень медленно разлагаются и выводятся из организма (для человека период полураспада составляет 7–11 лет).

Основные механизмы токсического действия канцерогенного для человека ТХДД и других диоксиноподобных соединений связаны с Ah-рецептором [16, 17], который участвует в жизненных циклах клеток и организма в целом, выполнении программ морфогенеза и развития, обеспечении адаптационных возможностей [20]. Наши начальные расчеты показали вероятность тысячекратных воздействий молекул ТХДД на Ah-рецептор за период биологической жизни лишь одной лейкоцитарной клетки (модельный объект исследований) при фиксируемых во Вьетнаме уровнях содержания этого соединения в тканях человека [21]. Проявлению токсических эффектов этих взаимодействий может способствовать наличие у индивидуума повышенной способности к инициации метаболической активности в отношении ксенобиотиков и вредных эндогенных субстратов, при отсутствии ферментов, ответственных за детоксикацию образующихся метаболитов. Высокая частота встречаемости таких индивидуумов, впервые выявленная нами среди населения Вьетнама [22], позволяет считать, что даже небольшие дозы СЭТ в тканях организма следует рассматривать как потенциальный фактор риска здоровью.

Состояние здоровья населения загрязненных СЭТ территорий

Потери здоровья населением загрязненных СЭТ территорий носили системный мульти-органный характер [10, 15–18, 20]. Они проявлялись в форме множественных изменений гомеостаза (клеточного и гуморального иммунитета, гормонального и витаминного статуса, порфиринового обмена и т.д.); повышенной восприимчивости к инфекциям; различных форм соматической патологии (кожи, печени, органов кроветворения, сердечно-сосудистой и дыхательной систем и т.д.); онкологических заболеваний, а также нарушений детородной функции у женщин (с приростом эмбриональных потерь, патологии новорожденных) и аномалий развития у детей.

Частота встречаемости различных форм патологии имела значимые, биологически правдоподобные связи с уровнями экспозиции. Отметим, что эти данные хорошо согласуются с результатами работ других исследовательских групп [23–25]. Совокупность регистрируемых патологических состояний – от специфических проявлений в виде поражений кожных покровов, неходжкинской лимфомы, саркомы мягких тканей и других подобных, до широкого спектра заболеваний различных органов и систем с достоверно установленной причинной связью с острым или хроническим воздействием СЭТ – была обозначена нами как диоксиновая патология (ДП) [10]. Показатели частоты встречаемости ДП на юге (провинция Биньзыонг) и в центральной части (провинция Куангчи) Вьетнама были хорошо сопоставимы. Среди

женщин специфические особенности ДП проявились в высокой частоте встречаемости случаев воспалительных заболеваний органов репродуктивной системы, повышенной распространенности новообразований (ретенционная киста, фиброма, опухоли матки и яичников) [22].

Обследования современного детского населения разных провинций продемонстрировали общие отклонения в состоянии здоровья и прирост встречаемости малых аномалий развития. Например, в провинции Куангчи были выявлены две четко различающиеся группы детей [18]. Меньшая группа (11%), состояла из клинически здоровых, хорошо развитых мальчиков и девочек. Показатели их гомеостаза и восприимчивости к инфекционным заболеваниям находились на обычном для региона уровне. Состояние детей из другой группы (89%) отличали достоверные изменения гомеостаза, многогранные формы функциональных и/или морфофункциональных отклонений, сниженная масса тела, частая встречаемость и длительное течение инфекционных заболеваний. Подобные изменения обычно возникают под влиянием веществ, нарушающих работу внутренних регуляторов – эндокринных и гормональных механизмов. Опасность возникновения у населения эмбриотоксичных и тератогенных эффектов продемонстрировал зарегистрированный нами достоверный прирост показателя встречаемости врожденных морфогенетических вариантов (ВМГВ) на ребенка [26]. Установлена связь ВМГВ с особенностями полиморфизма генов метаболизма ксенобиотиков у детей (генов системы цитохромов). Высокая встречаемость носителей более активной формы цитохрома и делеций в генах фазы детоксикации (глутатионтрансфераз), выявленная нами во Вьетнаме [22], предполагает большую вероятность дестабилизации генома с неблагоприятными последствиями для организма.

Возникновение у населения загрязненных малыми уровнями СЭТ территорий Вьетнама политропных, полиморфных, многоуровневых, мульти-органных неспецифических эффектов можно объяснить высоким уровнем разброса концентраций у населения, а также присущей диоксиноподобным веществам способности влиять на состояние и активность генома. Так, мы отмечали у обследуемых жителей особенности состояния системы монооксигеназного окисления [27], различные проявления эколого-генетических и клеточных эффектов [20, 22, 26, 28], изменения резервных возможностей организма, в конечном итоге приводящие к излечимым и неизлечимым формам потерь здоровья. Анализ этих результатов в аспекте современных достижений молекулярной токсикологии позволяет считать, что на механизмы формирования диоксиновой патологии влияют как начальные эффекты интоксикации, так и хроническая активация накопленными организмом диоксинами и другими СЭТ системы специфических Ah-рецепторов (AhR). Взаимодействие активированных диоксинами рецепторных комплексов с чувствительными к ксенобиотикам элементами ДНК приводит к интенсивной экспрессии и/или ингибированию множества генов, зависимых от таких комплексов. Гормоноподобные свойства СЭТ могут способствовать последующим каскадным изменениям молекулярных сигналов и событий, как

следствие, ответных реакций организма. Видо-, гено-, тканеспецифические и возрастные особенности клеток и организма в целом будут активно влиять на результирующие особенности индивидуально формируемой патологии. Мы считаем, что если такие изменения не учитывать, то среди локальных групп населения может формироваться достаточно большая выборка с измененными параметрами гомеостаза и качеством жизни. Показанная нами встречаемость во Вьетнаме людей с высокой активностью цитохрома *CYP1A1* и недостаточностью ферментов II фазы детоксикации ксенобиотиков (*GSTM1*, *GSTT1)*, может быть причиной частого возникновения у населения различных форм нарушений здоровья и ДП [22].

Скрининговая оценка риска для здоровья населения

На начальных этапах при оценке риска загрязняющих среду химических веществ, для идентификации их опасности, используют методы так называемой скрининговой оценки [29]. Мы изучаем [11] последствия влияния СЭТ на животных из природных популяций, которые, в отличие от лабораторных, живут и воспроизводят потомство в реальных условиях загрязненной среды, и могут служить материалом для моделирования последствий длительного хронического воздействия.

Значения показателя WHO-TEQ_{05} в биологических пробах из тканей обитателей селитебных зон в окрестностях свалки «Саларьево» оказались выше, чем в пробах почв. Среднее значение этого показателя для 10 проб почв составило 1,1 ± 0,14 при разбросе 0,88–1,33 пг/г WHO-TEQ_{05}. В организме мелких млекопитающих диоксинов WHO-TEQ_{05} составило: 2,1 пг/г с.в. (сухого веса) малой лесной мыши *Sylvaemus uralensis* (одна проба из 12 особей); 1,1 ± 0,57 пг/г с.в. рыжей полевки *Clethrionomys glareolus* (среднее для 4 проб из 34 особей), 13,0 пг/г с.в. бурозубки *Sorex araneus* (одна проба из 9 особей). В почвах доминировали малотоксичные окта-замещенные изомеры диоксинов, тогда как в тканях животных – высокотоксичные 2,3,7,8-замещенные с малым потенциалом биотрансформации. Отметим, что морфометрические показатели возрастной динамики развития и аномалии строения у рыб (*Carassius auratus gibelio*) из пруда окрестностей свалки соответствовали проявлениям интоксикации, которые определяют патогенез диоксиновой патологии.

Полученные данные отражают условия непрерывного воздействия СЭТ на ткани нескольких поколений животных, начиная с ранних периодов онтогенеза, и поэтому могут условно рассматриваться как мера долговременной хронической экспозиции. Такое допущение позволило, исходя из всей суммы накопленных данных, определить значения ожидаемого канцерогенного риска на уровне 10^{-3}, что соответствует приемлемому уровню риска для профессиональных групп населения, но неприемлемому для населения в целом (допустимый уровень не выше 10^{-6} – 10^{-4}, т.е. не более 1 дополнительного случая на 1 000 000 – 10 000 человек). Дополнительным свидетельством в пользу высокого уровня опасности таких условий воздействия СЭТ со стороны свалок служат вышеупомянутые факты о существенных потерях здоровья населением загрязненных СЭТ территорий

Вьетнама, где обнаружены сходные параметры загрязнения диоксином природной среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематизация полученных данных о степени риска длительного хронического воздействия малых доз СЭТ, загрязняющих среду, позволяет рассматривать такие условия экспозиции в качестве так называемых больших вызовов.

Приоритетными направлениями начального этапа их разработки мы считаем:

1. Выявление, оценку, скрининг и мониторинг опасности малых доз СЭТ, загрязняющих среду;
2. Изучение этиологической роли СЭТ, загрязняющих ткани организма, методы идентификации вредного действия на уровне индивидуумов, популяций и экосистем.
3. Разработку мер смягчения последствий от СЭТ, загрязняющих среду и ткани организмов.

Список литературы:

1. *Кунцевич А.Д.* Систематизация и оценка степени риска суперэкотоксикантов // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 3. С. 530.
2. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях с поправками, внесенными в 2009 г. http://chm.pops.int/Portals/0/sc10/files/a/stockholm_convention_text_r.pdf (дата обращения 9.10.2018 г.).
3. Федеральная целевая программа «Защита окружающей природной среды и населения от диоксинов и диоксиноподобных токсикантов на 1996–1997 гг.».
4. *Клюев Н.А., Курляндский Б.А., Ревич Б.А., Филатов Б.Н.* Диоксины в России. М.: ЮНЕП, 2001. 212 с.
5. *Агапкина Г.И., Бродский Е.С., Шелепчиков А.А. и др.* // Вестник Московского университета. Сер. 17. Почвоведение. 2010. № 3. С. 16.
6. *Birnbaum L.S.* // Environ. Health Perspectives. 1994. V. 102. No. 8. P. 676.
7. *Birnbaum L.S., Tuomisto J.* // Food Addit. Contam. 2000. V. 17. No. 4. P. 275.
8. *Tavakoly Sany S.B., Hashim R., Salleh A. et al.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. V. 22. P. 19434. doi: 10.1007/s11356-015-5597-x.
9. *Криштопенко С.В., Тихов М.С., Попова Е.Б.* Парадоксальная токсичность. Нижн. Новгород: Изд. Нижегородской государственной медицинской академии, 2001. С. 28.
10. *Позняков С.П., Румак В.С., Софронов Г.А., Умнова Н.В.* Диоксины и здоровье человека: Научные основы выявления диоксиновой патологии. СПб.: Наука, 2006. 274 с.
11. *Румак В.С., Умнова Н.В., Левенкова Е.С. и др.* // Экология человека. 2017. № 10. С. 9.
12. Отдаленные биологические последствия войны в южном Вьетнаме. Под ред. В.Е. Соколова, С.А. Шиловой. М., 1996. С. 17.
13. *Фокин А.В., Коломиец А.Ф.* // Природа. 1985. № 3. С. 3.
14. *Westing A.H.* Herbicides in War: The Long-term Ecological and Human Consequences. London, England: Taylor & Francis, 1984. P. 1.
15. Окружающая среда и здоровье человека в загрязненных диоксинами регионах Вьетнама. М.: Товарищество научных изданий КМК. 2011. 271 с.
16. *Румак В.С., Умнова Н.В., Софронов Г.А., Павлов Д.С.* Молекулярная токсикология диоксинов. СПб.: Наука, 2013. 63 с.

17. *Румак В.С., Умнова Н.В., Софронов Г.А.* // Вестник РАМН. 2014. № 3–4. С. 77.
18. *Софронов Г.А., Румак В.С., Умнова Н.В., Белов Д.А., Турбабина К.А.* // Мед. академич. журнал. 2016. Т. 16. № 3. С. 7.
19. Гигиенический норматив 2.1.7.3298-15 «Ориентировочные допустимые концентрации (ОДК) полихлорированных дибензо-*п*-диоксинов и дибензофуранов (в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-диоксин и его аналоги) в почве населенных мест, сельскохозяйственных угодий и промышленной площадки». 15 сентября 2015 г. http://docs.cntd.ru/document/420306463#loginform (дата обращения 9.10.2018).
20. *Sycheva L.P., Umnova N.V., Kovalenko M.A. et al.* // Chemosphere. 2016. V. 144. P. 1415.
21. *Румак В.С., Умнова Н.В., Белов Д.А., Лазарено Д.Ю.* Исследования связей между уровнями ПХДД/Ф в окружающей среде, организмах сельских жителей Вьетнама и диагностируемыми у них особенностями состояния здоровья. В кн. Окружающая среда и здоровье человека в загрязненных диоксинами регионах Вьетнама. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2011. С. 186–202.
22. *Умнова Н.В., Жученко Н.А., Лазаренко Д.Ю., Ву Хонг Зиеп, Хоанг Ань Тует, Нгуен Куок Ан, Румак В.С.* Эколого-генетические исследования здоровья послевоенных поколений в провинциях КуангЧи и БиньЗыонг. В кн. Окружающая среда и здоровье человека в загрязненных диоксинами регионах Вьетнама. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2011. С. 130–186.
23. *Nishijo M., Pham T.T., Nguyen A.T. et al.* // Mol. Psychiatry. 2014. V. 19. No. 11. P. 1220.
24. *Suzuki H., Kido T., Okamoto R. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2014. V. 15. No. 5. P. 7485.
25. *Tai P.T., Nishijo M., Anh N.T. et al.* // Occup. Environ. Med. 2013. V. 70. No. 9. P. 656.
26. *Жученко Н.А., Умнова Н.В., Румак В.С. и др.* // Вестник РАМН. 2006. № 7. С. 3.
27. *Осташевский В.А., Герасимов К.Е., Цырлов И.Б., Румак В.С., Нгуен Куок Ан* // Известия РАН. Сер. Биол. 1994. № 1. С. 56.
28. *Умнова Н.В., Румак В.С., Хоанг Ань Тует, Софронов Г.А.* Эколого-генетические проявления отдаленных медицинских последствий применения военных фитотоксикантов во Вьетнаме. Диоксины. Суперэкотоксиканты XXI века. Инф. вып. № 8. М.: ВИНИТИ, 2003. С. 85.
29. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. Руководство. Р 2.1.10.1920-04. М., 2004.

References:

1. *Kuntsevich A.D.* // Uspekhi khimii [Advances in Chemistry]. 1991. V. 60. No. 3. P. 530 [in Russian].
2. The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx (accessed 9.10.2018).
3. Federal Target Program “Protection of the Environment and the Population from Dioxins and Dioxin-Like Toxicants for 1996-1997” [in Russian].
4. *Klyuev N.A., Kurlyand B.A., Revich B.A., Filatov B.N.* Dioxins in Russia. M.: UNEP, 2001. 212 p. [in Russian].
5. *Agapkina G.I., Brodsky E.S., Shelepchikov A.A. et al.* // Vestnik Moskovskogo Universiteta [Moscow University Bulletin]. Ser. 17. Soil Science. 2010. No. 3. P. 16 [in Russian].
6. *Birnbaum L.S.* // Environ. Health Perspectives. 1994. V. 102. No. 8. P. 676.
7. *Birnbaum L.S., Tuomisto J.* // Food Addit. Contam. 2000. V. 17. No. 4. P. 275.
8. *Tavakoly Sany S.B., Hashim R., Salleh A. et al.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. V. 22. P. 19434. doi: 10.1007 / s11356-015-5597-x.
9. *Krishtopenko S.V., Tikhov M.S., Popova E.B.* Paradoxical toxicity. Nizhny Novgorod: Izd. Nizhny Novgorod State Medical Academy, 2001. P. 28 [in Russian].

10. *Poznyakov S.P., Roumak V.S., Sofronov G.A., Umnova N.V.* Dioxins and Human Health: The Scientific Basis for the Detection of Dioxin Pathology. SPb.: Science, 2006. 274 p. [in Russian].
11. *Roumak V.S., Umnova N.V., Levenkova E.S. et al.* // Ekologiya cheloveka [Human Ecology]. 2017. No. 10. P. 9 [in Russian].
12. The remote biological consequences of the war in southern Vietnam. Ed. by V.E. Sokolov, S.A. Shilova. M., 1996. P. 17 [in Russian].
13. *Fokin A.V., Kolomiets A.F.* // Priroda [Nature]. 1985. No. 3. P. 3 [in Russian].
14. *Westing A.H.* Herbicides in War: The Long-term Ecological and Human Consequences. London, England: Taylor & Francis, 1984. P. 1.
15. Environment and human health in dioxin-polluted regions of Vietnam. M.: Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK [Partnership of scientific publications KMK]. 2011. 271 p. [in Russian].
16. *Roumak V.S., Umnova N.V., Sofronov G.A., Pavlov D.S.* Molecular toxicology of dioxins. SPb.: Nauka, 2013. 63 p. [in Russian].
17. *Roumak V.S., Umnova N.V., Sofronov G.A.* // Vestnik RAMN [Bulletin of the Russian Academy of Medical Sciences]. 2014. No. 3-4. P. 77 [in Russian].
18. *Sofronov G.A., Roumak V.S., Umnova N.V. et al.* // Med. academich. Zhurnal [Medical Academic Journal]. 2016. V. 16. No. 3. P. 7 [in Russian].
19. Hygienic Standard 2.1.7.3298-15 “Approximate permissible concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (equivalent to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzopara-dioxin and its analogues) in the soil of populated areas, agricultural lands and industrial site”. September 15, 2015 http://docs.cntd.ru/document/420306463#loginform (accessed 9.10.2018) [in Russian].
20. *Sycheva L.P., Umnova N.V., Kovalenko M.A. et al.* // Chemosphere. 2016. V. 144. P. 1415.
21. *Roumak V.S., Umnova N.V., Belov D.A., Lazareno D.Yu.* Studies of the links between the levels of PCDD/ PCDFs in the environment, in the organisms of rural Vietnamese population and their diagnosable health characteristics. In: Environment and human health in dioxin-polluted regions of Vietnam. M.: Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2011. P. 186 [in Russian].
22. *Umnova N.V., Zhuchenko N.A., Lazarenko D.Yu. et al.* Ecological and genetic studies of the health of post-war generations in the provinces of QuangChi and BinZyong. In: Environment and human health in dioxin-polluted regions of Vietnam. M.: Tovarishchestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2011. P. 130 [in Russian].
23. *Nishijo M., Pham T.T., Nguyen A.T. et al.* // Mol. Psychiatry. 2014. V. 19. No. 11. P. 1220.
24. *Suzuki H., Kido T., Okamoto R. et al.* // int. J. Mol. Sci. 2014. V. 15. No. 5. P. 7485.
25. *Tai P.T., Nishijo M., Anh N.T. et al.* // Occup. Environ. Med. 2013. V. 70. No. 9. P. 656.
26. *Zhuchenko N.A., Umnova N.V., Roumak V.S. et al.* // Vestnik RAMN [Bulletin of the Russian Academy of Medical Sciences]. 2006. No. 7. P. 3 [in Russian].
27. *Ostashevsky V.A., Gerasimov K.E., Tsyrlov I.B. et al.* // Izvestiya RAN. Ser. Biol. [Biology Bulletin]. 1994. No. 1. P. 56 [in Russian].
28. *Umnova N.V., Roumak V.S., Hoang Anh Tuet, Sofronov G.A.* Ecological and genetic manifestations of the remote medical consequences of the use of military phytotoxicants in Vietnam. Dioxins. Superecotoxicants of XXI century. Inf. issue No. 8. M.: VINITI, 2003. P. 85 [in Russian].
29. Guidelines for assessing the risk to public health upon exposure of chemicals polluting the environment. Guide. R 2.1.10.1920-04. M., 2004 [in Russian].

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

УДК 541.15 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14106

РАДИОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ В ГЕКСАНЕ И ЭТАНОЛЕ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ СОВТОЛ

Э. Т. Абдуллаев*, М. А. Курбанов, П. Дж. Джамалов

Институт Радиационных Проблем, Национальная Академия Наук Азербайджана, г. Баку, Азербайджанская республика, *e-mail: elsad_abdullayev@hotmail.com

Поступила в редакцию 15.10.2018 г.

Аннотация – Представлены результаты исследования кинетики разложения под действием γ-излучения трансформаторного масла совтол, содержащего высокотоксичные полихлорированные бифенилы, в растворе гексана (неполярный растворитель) и этанола (полярный растворитель). Изучены особенности кинетики превращения ПХБ в трансформаторном масле при различных исходных концентрациях масла (концентрации компонентов меняются в диапазоне от 0,86 до 192 мг/л) при γ-облучении модельных растворов различными дозами до 275 кГр. Определена степень разложения компонентов ПХБ, содержащих разные количества атомов хлора. Обсуждаются различия предполагаемых механизмов деградации молекул ПХБ в гексане и этаноле, вероятно, обусловленные различной полярностью растворителей.

Ключевые слова: полихлорированные бифенилы, совтол, гексан, этанол, радиолиз, доза излучения.

RADIOLYTIC DECOMPOSITION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS FROM SOVTOL TRANSFORMER OIL IN HEXANE AND ETHANOL SOLUTION

E. T. Abdullaev*, M. A. Gurbanov, and P. J. Jamalov

Institute of Radiation Problems, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Republic of Azerbaijan, *e-mail: elsad_abdullayev@hotmail.com

Received October 15, 2018

Abstract – The study presents the results of examining γ-radiation mediated decomposition kinetics of transformer oil Sovtol comprising highly toxic polychlorinated biphenyls (PCBs) in hexane (non-polar solvent) or ethanol (polar solvent) solutions. A series of specific features of kinetic transformation has been studied for PCBs from transformer oil at different content levels (initial concentrations of components are varied in the range from 0.86 to 192 mg/l) under γ-irradiation of model solutions irradiated with various doses up to 275 kGy. The decomposition degree of PCBs containing different initial amount of chlorine atoms is determined. Degradation mechanism discrepancies are discussed for PCBs molecules in hexane and ethanol which appear to have resulted from different polarity degree of solvents.

Keywords: polychlorinated biphenyls, Sovtol, hexane, ethanol, radiolysis, irradiation dose.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из важных проблем является утилизация трансформаторных масел, содержащих полихлорированные бифенилы (ПХБ), поскольку ПХБ являются токсичными, канцерогенными, устойчивыми органическими соединениями и представляют серьезную опасность для окружающей среды и здоровья человека.

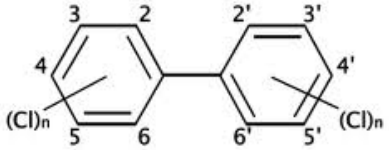
Трансформаторное масло марки «Совтол», которое ранее широко использовалось в энергетическом секторе и частично используется до сих пор, содержит до 60 изомеров и гомологов ПХБ. Эти органические соединения имеют высокие диэлектрические и термоизоляционные характеристики и являются стабильными в отношении различных типов воздействия [1]. Обладая высокой токсичностью и стабильностью, они способны распространяться на дальние расстояния, что представляет серьезную угрозу. Эти вещества входят в список стойких органических загрязнителей Стокгольмской Конвенции, их производство запрещено, а запасы должны быть уничтожены и утилизированы [2]. Хотя промышленное производство ПХБ было приостановлено в начале 90-х годов прошлого века, из-за «перекрестного» загрязнения трансформаторных масел угроза сохраняется до сегодняшнего дня. В связи с необходимостью обеспечения экологической безопасности актуальной научно-технической задачей является вывод ПХБ из эксплуатации и их утилизация.

Для решения этой задачи разработан ряд процессов, включающих высокотемпературное горение и низкотемпературную каталитическую переработку ПХБ [3-5]. В последние годы с этой целью разрабатываются процессы очистки масел от ПХБ с применением таких видов физического воздействия, как ионизирующее излучение, СВЧ поле, различные виды плазмы, УФ-излучение и т.д.

В данной работе изучены кинетические закономерности процессов превращения соединений ПХБ, содержащихся в трансформаторном масле марки «Совтол», при радиолизе его растворов в гексане и этаноле. Работа является продолжением исследований проводимых нами ранее [6, 7].

РАДИОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПХБ

Хлорированные бифенилы – это химические вещества, состоящие из двух бензольных ядер, соединенных друг с другом связью С–С, и 1–10 атомов хлора, замещающих атомы водорода в бензольных кольцах.



В зависимости от числа атомов хлора и их положения в бензольном кольце существуют изомеры ПХБ различного состава, всего было определено 210 различных изомеров ПХБ.

В результате взаимодействия ПХБ, содержащихся в трансформаторном масле, с ионизирующими лучами происходит отделение атома (атомов) хлора от бензольного кольца и соединение друг с другом образующихся при этом арильных радикалов. В этом случае использование соединений, обладающих подвижным атомом водорода (гексан, пропиловый спирт), может изменить состав образующихся продуктов и характер трансформации ПХБ [6]. В работе [7] была исследована кинетика превращений ПХБ и образования газообразных продуктов (H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, $\sum C_3$, $\sum C_4$, $\sum C_5$, $\sum C_6$) при радиолизе трансформаторного масла совтол с заданной концентрацией 165,4 г/кг. Было установлено, что при дозе облучения до 5 Мрад количество прореагировавших ПХБ увеличивается, а при последующем увеличении дозы облучения наблюдается его снижение. При дозах до 50 Мрад 55% массы ПХБ подвергается трансформации. Основным газообразным продуктом радиолиза является углекислый газ ($3\cdot10^{-2}$ молекул/100 эВ), водород ($1{,}2\cdot10^{-2}$ молекул/100 эВ) и угарный газ ($7\cdot10^{-3}$ молекул/100 эВ). Проведенные исследования показывают возможность использования радиационной технологии с целью дезактивации трансформаторных масел, содержащих ПХБ.

После удаления масел из трансформаторов и конденсаторов возникают новые проблемы - выбор растворителя для очистки оборудования и дальнейшая очистка растворителя, загрязненного ПХБ. В работе [8] в сравнительной форме было изучено воздействие на процесс радиолиза ПХБ различных растворителей – этанола (полярный растворитель) и гексана (неполярный растворитель). Для этой цели модельные растворы ПХБ в этаноле и гексане с концентрацией 10, 50 и 200 мкг/л по отдельности облучались при дозах 14, 30 и 140 кГр, и была изучена кинетика процессов радиолиза. Было обнаружено, что в этаноле процесс дехлорирования протекает быстрее, чем в гексане. Были рассчитаны радиационно-химические выходы процессов превращения ПХБ, и было установлено, что в зависимости от концентрации, они составляют: 10^{-6} молекул/100 эВ при концентрации 10 мкг/л, 10^{-5} молекул/100 эВ при концентрации 50 мкг/л, и 10^{-4} молекул /100 эВ при концентрации 200 мкг/л.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования отдельно в гексане и этаноле были приготовлены три модельных раствора трансформаторного масла марки «Совтол-10» в различных концентрациях. В таблице 1 представлен состав трех модельных растворов (образцы I, II и III), содержащих различные ПХБ.

Образцы облучали в статических условиях при комнатой температуре в стеклянных ампулах под действием γ-излучения изотопом ^{60}Co дозой мощностью 0,11 Гр/сек. Анализ ПХБ проводили с помощью методики [9], разработанной

Американским Агентством Окружающей Среды, с использованием газового хроматографа (Agilent Technologies 7820A).

Таблица 1. Состав исследуемых образцов

Полихлорбифенил	Международное наименование	Концентрация в образцах, мг/л		
		I	II	III
ПХБ 18	2,2',5- трихлорбифенил	0,86	1,71	4,28
ПХБ 28+31	2,4,4'- трихлорбифенил + 2,4',5-трихлорбифенил	1,51	3,02	7,54
ПХБ 52	2,2',5,5'- тетрахлорбифенил	24,68	49,36	123,39
ПХБ 44	2,2',3,5'- тетрахлорбифенил	13,01	26,02	65,05
ПХБ 101	2,2',4,5,5'- пентахлорбифенил	38,32	76,64	191,59
ПХБ 118 + 149	2,3',4,4',5- пентахлорбифенил + 2,2',3,4',5',6- гексахлорбифенил	31,70	63,40	158,50
ПХБ 153	2,2',4,4',5,5'- гексахлорбифенил	19,25	38,50	96,26
ПХБ 138	2,2',3,4,4',5'- гексахлорбифенил	33,57	67,15	167,86
ПХБ 180	2,2',3,4,4',5,5'- гептахлорбифенил	2,46	4,91	12,28

В хроматографе в качестве газа-носителя использовали N_2, скорость газового потока составила 1,4 мл/мин, температура инжектора 210°C, температура термостата 290°C, температура детектора (Electron Capture Detector) 300°C. В хроматографе была использована колонка Agilent J&W Capillary GC. На рисунке 1 представлена хроматограмма раствора, приготовленного из стандарта (CEN PCB Congener Mix 1, 10 mkq/ml in heptane, Supelco), в состав которого входят 12 изомеров ПХБ. На каждом пике указано время удерживания компонента (в секундах).

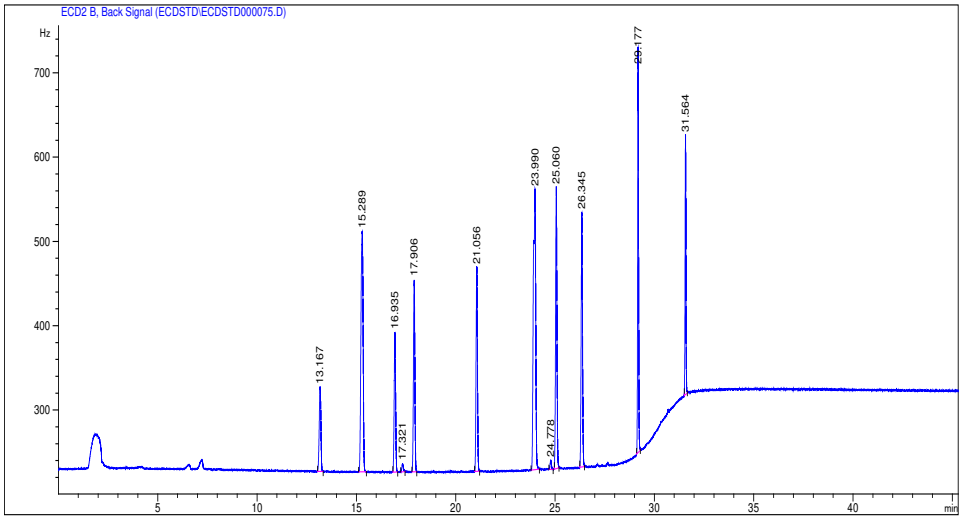


Рис. 1. Стандартная хроматограмма смеси из 12 ПХБ (100 мкг/л), полученная с помощью газового хроматографа Agilent Technologies 7820A (время удерживания для ПХБ 18 – 13,167 с, ПХБ 28+31 – 15,289 с, ПХБ 52 – 16,935 с, ПХБ 44 – 17,906 с, ПХБ 101 – 21,056 с, ПХБ 118+149 – 23,990 с, ПХБ 153 – 25,060 с, ПХБ 138 – 26,345 с, ПХБ 180 – 29,117 с).

Определение общего количества хлора в образцах было осуществлено анализатором хлора (L2000 Analyzer, Dexsil). В таблице 2 представлено общее количество хлора в исходных образцах.

Таблица 2. Количество хлора в образцах

Образец	Общее количество хлора исходных образцах, мг/л	Общее количество хлора в идентифицированных ПХБ, мг/л
I	5675	125
II	16992	375
III	28352	625

Как видно из таблицы 2, общее количество хлора в идентифицированных ПХБ составляет ~2,2% от общего хлора, имеющегося в образцах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 представлена кинетика превращений ПХБ при радиолизе раствора масла совтол в гексане (образец I).

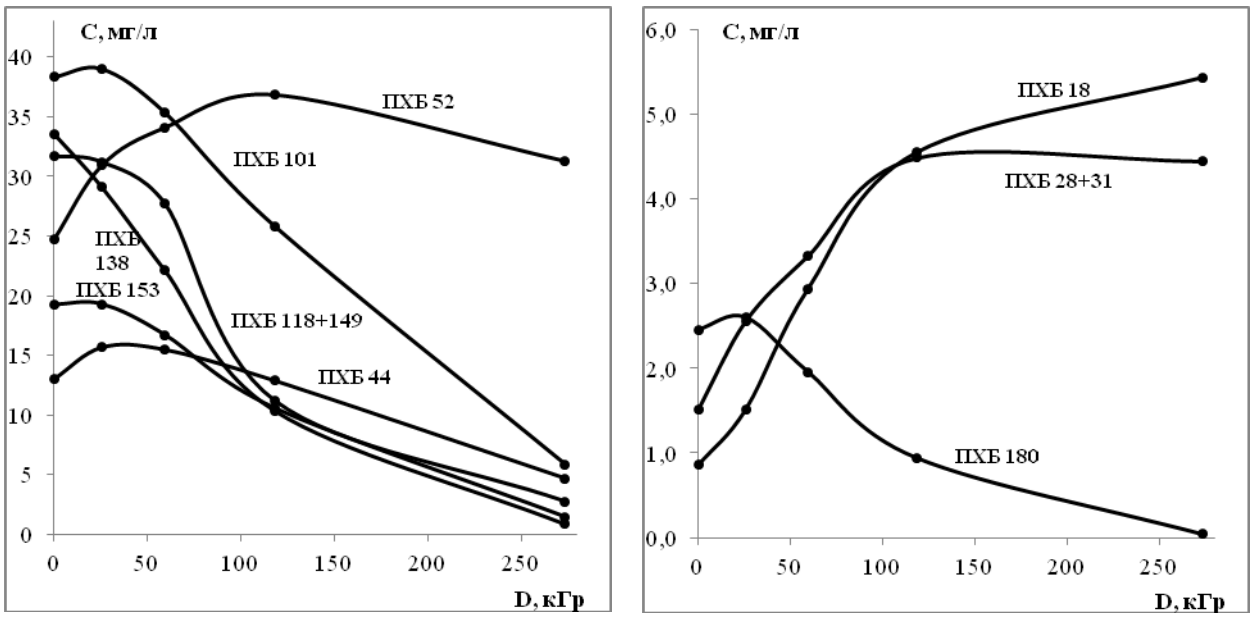


Рис. 2. Зависимость концентрации ПХБ (C) от поглощаемой дозы (D) при радиолизе раствора трансформаторного масла совтол в гексане.

Как видно из рисунка 2, под воздействием ионизирующих лучей концентрация ПХБ 138 резко уменьшается, концентрация ПХБ-44, ПХБ-101, ПХБ-118, ПХБ-149, ПХБ-153 и ПХБ-180 при начальных дозах облучения растет (до ~25 кГр), а затем уменьшается. Для кривой, соответствующей ПХБ-52, наблюдается рост концентрации до ~120 кГр. А концентрация на кривых ПХБ-18, ПХБ-28 и ПХБ-31 увеличивается в интервале примененной дозы (табл. 3).

Таблица 3. Характер изменения концентрации фракций ПХБ при радиолизе трансформаторного масла совтол в гексане в зависимости от дозы

Полихлорбифенил	Количство атомов хлора в молекуле	Концентрации		
		0 – 25 кГр	25 – 120 кГр	120 – 275 кГр
ПХБ-38	6	уменьшается	уменьшается	уменьшается
ПХБ-180	7	возрастает	уменьшается	уменьшается
ПХБ-153	6			
ПХБ-149	6			
ПХБ-118	5			
ПХБ-101	5			
ПХБ-44	4			
ПХБ-52	4	возрастает	возрастает	уменьшается
ПХБ-31	3	возрастает	возрастает	возрастает
ПХБ-28	3			
ПХБ-18	3			

Как видно, концентрация ПХБ, в молекуле которых имеется 5-7 атомов хлора, в основном уменьшается, а концентрация ПХБ, в молекуле которых имеется 3-4 атома хлора, в основном растет. Данная закономерность, вероятно, связана с особенностями процессов дехлорирования, происходящих при радиолизе. Из дехлорированных ПХБ с наибольшим числом атомов хлора в молекуле образуются ПХБ с наименьшим числом атомов хлора. Таким образом, концентрация ПХБ с бóльшим числом атомов хлора в молекуле уменьшается, а концентрация ПХБ с меньшим числом атомов хлора растет.

На рисунке 3 представлена кинетика превращений ПХБ при радиолизе раствора масла совтол в этаноле (образец I).

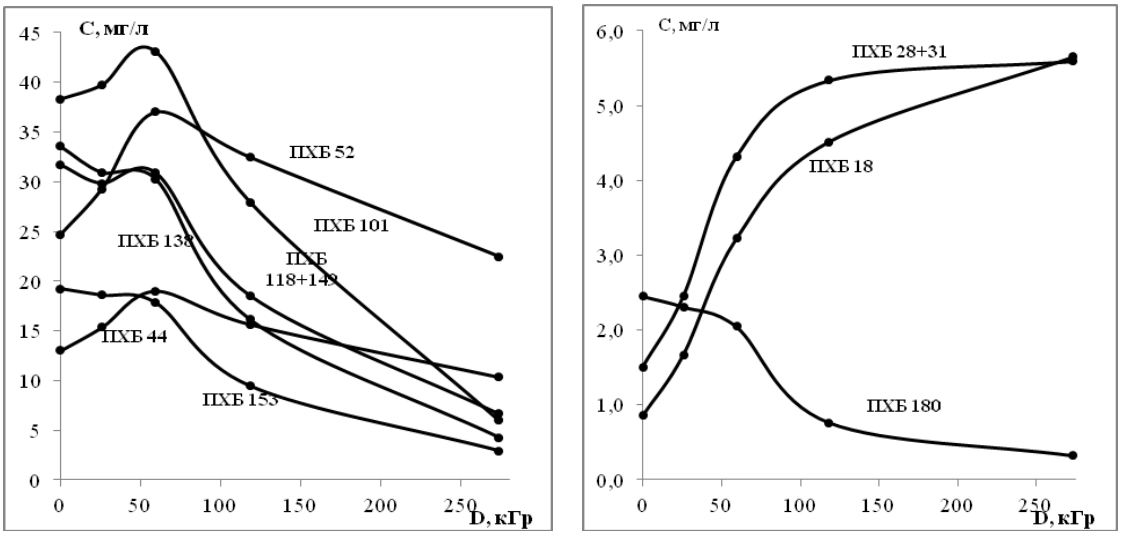


Рис. 3. Зависимость концентрации полихлорбифенилов (C) от поглощаемой дозы (D) при радиолизе раствора трансформаторного масла совтол в этаноле.

Как видно из рисунка 3, кинетика превращения ПХБ в растворе этанола аналогична кинетике в растворе гексана.

На рисунке 4 представлен график зависимости общей концентрации хлора (C) от поглощаемой дозы (D) при радиолизе раствора масла совтол в гексане.

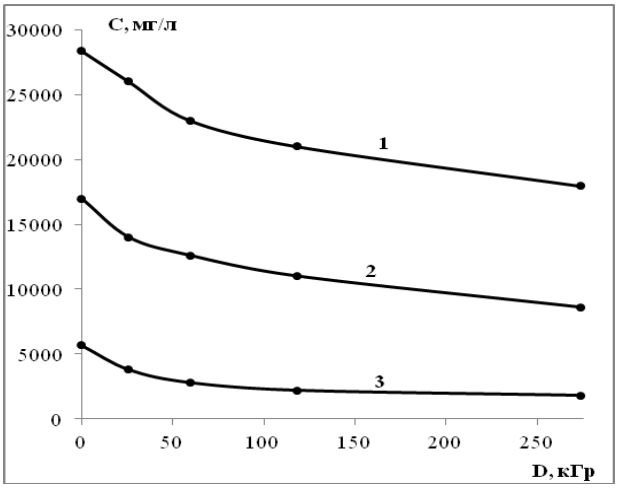


Рис. 4. Зависимость концентрации хлора (C) от поглощаемой дозы (D) при радиолизе раствора масла совтол в гексане (1 – раствор I, 2 – раствор II, 3 – раствор III).

Как видно из рисунка 4, при облучении количество хлора, имеющегося в составе ПХБ, уменьшается. При начальных дозах поглощения (до ~50 кГр) уменьшение наблюдается в более четкой форме. При дозе поглощения 60 кГр в растворе совтола в гексане из 1-го образца выделяется 26,3% хлора, из 2-го образца – 25,8%, а из 3-го образца – 18,9%, а при дозе поглощения 275 кГр, соответственно, 68,2; 49,46 и 36,6%.

В таблице 4 представлены степени превращения ПХБ при дозе поглощения 275 кГр при радиолизе раствора масла совтол в гексане и в этаноле

Таблица 4. Степень превращения ПХБ при дозе поглощения 275 кГр при радиолизе раствора масла совтол в гексане и в этаноле

Полихлорбифенил	Степень превращения ПХБ при дозе поглощения 275 кГр, %					
	Раствор совтола в гексане			Раствор совтола в этаноле		
	I	II	III	I	II	III
ПХБ 44	64,0	28,8	23,0	57,5	36,5	13,4
ПХБ 101	84,7	56,5	34,9	90,1	82,6	68,8
ПХБ 118 + 149	91,3	73,2	51,2	78,9	80,4	79,4
ПХБ 153	92,7	66,3	61,4	84,7	81,7	78,3
ПХБ 138	97,4	89,8	73,9	87,2	82,7	89,1
ПХБ 180	98,2	90,3	60,0	97,5	97,9	40,6

Как видно из таблицы 4, с увеличением концентрации раствора масла совтол, как в гексане, так и в этаноле, степень превращения ПХБ уменьшается. Общее количество ПХБ, обнаруженное в анализах после радиолиза раствора совтола в гексане при дозе поглощения 275 кГр, по сравнению с количеством ПХБ в исходном растворе, составляет 34,4; 61,0 и 72,2%. А для раствора совтола в этаноле данные показатели составляют соответственно 27,3; 34,0 и 43,7%. Как видно, степень превращения ПХБ в растворе этанола выше их степени превращения в растворе гексана, а это говорит о том, что процесс радиолиза ПХБ в гексане и этаноле, по-видимому, протекает по разному механизму.

Ввиду того, что электронная плотность ПХБ как в растворе гексана, так и в растворе этанола меньше электронной плотности соответствующего растворителя, поглощение γ-квантов происходит в основном молекулами растворителя. Молекулы гексана в результате воздействия данной энергии переходят в возбужденное состояние (реакция 1) или же происходит отделение электрона от молекулы (реакция 2):

$$C_6H_{14} \rightarrow C_6H_{14}^* \quad (1)$$

$$C_6H_{14} \rightarrow C_6H_{14}^+ + e^- \quad (2)$$

Связи С–Н, имеющиеся в возбужденных молекулах гексана, разрываются, образовавшийся радикал водорода отделяет от другой молекулы ПХБ атом хлора:

$$C_6H_{14}^* \rightarrow C_6H_{13}^{\bullet} + H^{\bullet}$$

$$ArCl + H^{\bullet} \rightarrow Ar^{\bullet} + HCl$$

А в растворе этанола во время радиолиза процесс дехлорирования ПХБ происходит за счет сольватированных электронов, полученных из молекулы спирта под воздействием γ-квантов.

$$C_2H_5OH \longrightarrow e^-_{solv} + ...$$

$$ArCl + e^-_{solv} \longrightarrow Ar^{\bullet} + Cl^-$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований позволили установить закономерности γ-радиолитического разложения в гексане и этаноле полихлорированных бифенилов, содержащихся в трансформаторном масле совтол. Показано, что более радиационно-чувствительными являются изомеры ПХБ с относительно высоким содержанием хлора в молекуле. Выявлено существенное различие процесса радиолитического разложения трансформаторного масла в гексане и в этаноле, что, по-видимому, связано с различными механизмами деградации в полярном и неполярном растворителе.

Как известно, токсичность молекул ПХБ очень высока, некоторые из исследованных изомеров ПХБ относятся к классу диоксиноподобных органических соединений и характеризуются значениями токсического

эквивалента в диапазоне 10^{-4}–10^{-5}. Изученный процесс радиационного дехлорирования трансформаторных масел, загрязненных изомерами ПХБ, в органических растворителях эффективно и существенно уменьшает их концентрацию и может рассматриваться как возможный способ снижения химической опасности полихлорированных бифенилов для окружающей среды.

Список литературы:

1. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf (дата обращения: 15.10.2018).
2. *Клюев Н.А., Бродский Е.С.* // Супертоксиканты XXI века. Инф. выпуск № 5. М.: ВИНИТИ, 2000. С. 31.
3. *Аршинов Н.П., Васин А.В., Папуша А.И. и др.* // Электрика. 2006. № 3. С. 28.
4. *Мехаев А.В., Первова М.Г., Таран О.П. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. № 2. С. 179.
5. *Забелина О.Н., Кириченко В.Е., Первова М.Г. и др.* // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 801.
6. *Qurbanov M.Ə., Abdullayev E.T., Qurbanov Ə.H. və b.* // Azərbaycan Kimya Jurnalı. 2010. № 3. S. 75.
7. *Abdullayev E.T., Qurbanov M.Ə., Camalov P.C. və b.* // Azərbaycan Kimya Jurnalı. 2014. № 4. S. 47.
8. *Jamalov P.C., Abdullayev E.T., Gurbanov M.A.* // Journal of Qafqaz University. 2014. V. 2. No. 1. P. 73.
9. Determination of Pesticides and PCBs in Industrial and Municipal Wastewaters. EPA 600/4-82-023. National Technical Information Service. PB82-214222. Springfield. Virginia 22161/April 1982.

References:

1. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf (accessed 15.10.2018).
2. *Klyuev N.A., Brodsky E.S.* // Superecotoxicants of XXI century. Inf. Issue No. 5. M.: VINITI, 2000. P. 31 [in Russian].
3. *Arshinov N.P., Vasin A.V., Papusha A.I. et al.* // Elektrika [Electrical Engineering]. 2006. No. 3. P. 28 [in Russian].
4. *Mekhaev A.V., Pervova M.G., Taran O.P. et al.* // Khimia v interesakh ustojchivogo razvitia [Chemistry for sustainable development]. 2011. No. 2. P. 179 [in Russian].
5. *Zabelina O.N., Kirichenko V.E., Pervova M.G. et al.* // Russian Journal of Applied Chemistry. 2006. V. 79. No. 5. P. 791. doi: 10.1134/S1070427206050181.
6. *Gurbanov M.A., Abdullayev E.T., Qurbanov A.H. et al.* // Azerbajdzhanskij ximicheskij zhurnal [Azerbaijan Chemistry Journal]. 2010. No. 3. P. 75 [in Azerbaijani].
7. *Abdullayev E.T., Gurbanov M.A., Jamalov P.J. et al.* // Azerbajdzhanskij ximicheskij zhurnal [Azerbaijan Chemistry Journal]. 2014. No. 4. P. 47 [in Azerbaijani].
8. *Jamalov P.J., Abdullayev E.T., Gurbanov M.A.* // Zhurnal kavkazskogo universiteta [Journal of Qafgaz University]. 2014. V. 2. No. 1. P. 73 [in Azerbaijani].

9. Determination of Pesticides and PCBs in Industrial and Municipal Wastewaters. EPA 600 / 4-82-023. National Technical Information Service. PB82-214222. Springfield. Virginia 22161 / April 1982.

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 541.15 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14107

ДЕГРАДАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ СЫРОЙ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В ЗАГРЯЗНЕННОЙ МОРСКОЙ ВОДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-СВЕТА

Т. С. Идрисов*, М. А. Курбанов, У. А. Кулиева

Институт Радиационных Проблем, Национальная Академия Наук Азербайджана, г. Баку, Азербайджанская республика, *e-mail: tariel.idrisov@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2018 г.

Аннотация – В данной работе исследованы фотохимические процессы деградации различных компонентов морской воды (Каспийское море), загрязненной нефтью и нефтепродуктами, при ее облучении полным спектром ртутной лампы ПРК-4. Изучена кинетика изменения концентраций нефтяных, ароматических и алифатических соединений в образцах под действием УФ-света. Установлено, что общее содержание нефтяных углеводородов и н-алканов уменьшается с увеличением продолжительности облучения. Напротив, концентрации ароматических соединений (бензол, толуол, этилбензол, ксилол) увеличиваются с ростом времени облучения. Полученные УФ-спектры образцов согласуются с установленной закономерностью.

Ключевые слова: морская вода, загрязнение нефтью и нефтепродуктами, УФ-радиация, деградация, фотохимические превращения.

DEGRADATION OF INGREDIENTS OF CRUDE OIL AND OIL PRODUCTS IN POLLUTED SEA WATER UNDER THE ACTION OF UV-LIGHT

T. S. Idrisov*, M. A. Gurbanov, and U. A. Gulieva

Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Republic of Azerbaijan, *e-mail: tariel.idrisov@mail.ru

Received September 21, 2018

Abstract – Photochemical degradation process for ingredients of sea water (the Caspian Sea) polluted with oil and oil products was investigated under irradiation with the full spectrum of the PRK-4 mercury lamp. The kinetics of changes in total petroleum hydrocarbon level and concentrations of aromatic (BTEX) and aliphatic (*n*-alkanes) compounds in samples exposed to the action of UV light was studied. It was found that both the total petroleum hydrocarbon level and the level of *n*-alkanes decreased with an increase in irradiation exposure time. On the contrary, the levels of BTEX aromatic compounds (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) increased with extending exposure periods. The observed UV spectra of the samples were consistent with the established relationships.

*Keywords***:** sea water, pollution with oil and oil products, UV-radiation, degradation, photochemical transformations.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение морской воды нефтью и нефтяными продуктами происходит в процессах бурения, добычи и перевозки нефти морским транспортом. Кроме того, загрязнение морской воды компонентами нефти происходит за счет попадания в нее отходов различных промышленных объектов [1].

Определенная часть сырой нефти, выливающейся на верхний слой морской воды, первоначально остается в виде нефтяного слоя, а затем под действием диффузии проникает в воду в течение определенного времени в виде суспензии и подвергается различным химическим преобразованиям. Фотохимические превращения компонентов нефти под действием солнечного излучения (включая область видимых ультрафиолетовых лучей) являются одним из процессов деградации нефти [2-6]. Известно, что моноциклические и полициклические ароматические углеводороды имеют способность поглощать УФ-лучи в спектральной области $\lambda_{макс} > 250$ нм. Как следствие этих фотохимических процессов, возможны также химические превращения других компонентов нефти в реакциях активных частиц фотолиза вышеуказанных компонентов.

Целью данной работы является исследование фотохимических превращений загрязненной нефтью морской воды под действием УФ-излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для анализа были подготовлены экстракцией из загрязненной морской воды по стандартной методике ISO 93377-2. Согласно методике, образец объемом 1 л подкисляется до pH < 2 добавлением HCl или H_2SO_4 и подвергается экстракции дихлорметаном (25 мл) 3 раза. Полученные экстракты собираются и из этого раствора берут 2 мл для анализа на содержание БТЭК (бензол, толуол, этилбензол, ксилол). Оставшееся количество экстракта используется для разделения полярных и неполярных фаз с помощью колонки, заполненной силикагелем, для анализа на общее количество углеводородов и н-алканов.

Моноароматические углеводороды анализировали на газовом хроматографе Shimadzu GC-2010 PLUS на капиллярной колонке Rxi-5 MS длиной 30 м х 0,25 мм. Температура инжектора 230°C, детектора 300°C. Температурный режим программировался следующим образом: температура 40°C поддерживалась 8 мин, затем проводился нагрев со скоростью 10°C/мин до 120°C. В качестве газа носителя использовали гелий. Скорость газа носителя 6,2 мл/мин, в колонке – 1,6 мл/мин. В качестве регулирующего газа использовали азот (25 мл/мин). Калибровка проводилась по стандартному раствору в дихлорметане.

Обнаружение продуктов фотохимических превращений и идентификацию компонентов нефти проводили хроматографическими методами в соответствии с ISO 11423-2. Результаты показаны в таблицах.

Облучение проводили под действием ртутной лампы ПРК-4 среднего давления. Образцы облучались в кварцевых ампулах объемом 50 мл в

статических условиях при комнатной температуре. Поток излучения определен с помощью ацетоновой дозиметрии по образованию монооксида углерода (квантовый выход $\varphi_{CO} = 1$) [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В составе исходного образца морской воды были идентифицированы следующие органические компоненты: поверхностно-активные вещества (ПАВ), фенолы, нефтяные углеводороды. Их содержание, а также значения химического потребления кислорода (ХПК) и кислотности представлены в таблице 1.

Таблица 1. Углеводородный состав и свойства исходного образца морской воды

Органическое вещество	Количество
ПАВ	23,796 мг/л
Фенолы	2,868 мг/л
Нефтяные углеводороды	25,689 мг/л
ХПК	3,54 мг/л
pH	8,40

Состав неорганических ионов, а также показатели качества морской воды, определенные по стандартным методикам, приведены в таблице 2.

Таблица. 2. Состав неорганических компонентов и показатели качества загрязненной морской воды

Показатели	Количество	Показатели	Количество
Fe	0,011 мг/л	Соленость	10,9 ‰
Al	0,01 мг/л	Запах	5
Ni	0,001 мг/л	мутность	-
Cu	0,002 мг/л	Карбонатный ион	15 мг/л
Zn	0,002 мг/л	Гидрокарбонатный ион	213,5 мг/л
As	0,001 мг/л	Ион хлора	5147,5 мг/л
Cd	0,0001 мг/л	Общая жесткость	72,0 мг/л
Pb	0,0001 мг/л	Ион кальция	300 мг/л
Аммоний	<0,02 мг/л	Ион магния	693,12 мг/л
Нитрат	1,184 мг/л	Сульфатный ион	2785,74 мг/л
Нитрит	0,016 мг/л	$K^+ + Na^+$ ионы	3105,0 мг/л
Электропроводность	$18{,}50 \times 10^3$ μS	Минеральность	12259,86 мг/л

Полученные результаты анализа показывают загрязнение воды не только сырой нефтью, но и веществами, использующимися при разведке, бурении и добыче нефти (ПАВ, органические растворы, соли и др.).

Для выяснения физико-химических превращений в облученных образцах морской воды отслеживали изменение следующих показателей – общее содержание нефтяных углеводородов (ОСНУ), содержание н-алканов и

содержание ароматических соединений - показатель БТЭК (бензол, толуол, этилбензол, ксилол).

На рис. 1 приведены зависимость концентраций компонентов БТЭК в объеме воды при разной длительности облучения образцов загрязненной морской воды.

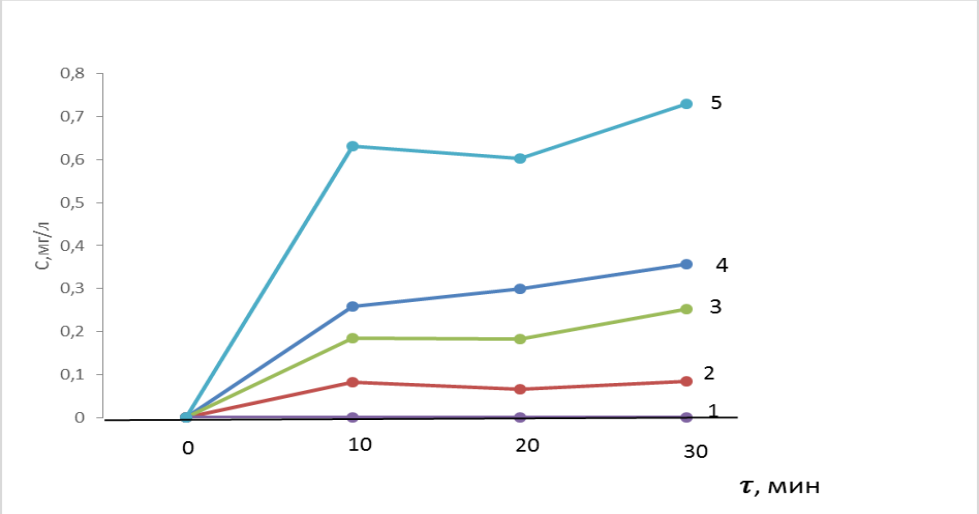


Рис. 1. Зависимость концентрации компонентов БТЭК в объеме воды от времени облучения морской воды: 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – этилбензол, 4 – *м/п*-ксилол, 5 – *о*-ксилол.

В таблице 3 приведена зависимость суммарного количества нефтяных углеводородов, ароматических соединений и н-алканов от времени облучения полным спектром ртутной лампы в интервале 10–30 минут.

Таблица 3. Зависимость суммарного количества различных компонентов загрязненной морской воды от времени облучения

t (мин)	0	10	20	30
ОСНУ (мг/л)	25,689	25,460	15,568	9,989
н-алканы (мг/л)	0,040	0,026	0,021	0,016
БТЭК (мг/л)	0	1,148	1,156	1,425

Примечание: ОСНУ – общее содержание нефтяных углеводородов; БТЭК – бензол, толуол, этилбензол, ксилол

Как видно из таб. 3, суммарные концентрации ОСНУ и н-алканов уменьшаются со временем облучения. В отличие от них концентрации ароматических соединений БТЭК растут с ростом времени облучения, т.е. с увеличением продолжительности облучения наблюдается антибатность в изменении концентраций нефтяных углеводородов и ароматических соединений.

В состав идентифицированных н-алканов входят фракции углеводородов от $C_{10}H_{22}$ до $C_{28}H_{58}$. Облучение образцов приводит к росту концентрации фракций $C_{10}H_{22}$, $C_{26}H_{54}$ и $C_{28}H_{58}$. Концентрация остальных алканов практически не изменяется со временем облучения. Концентрации бензола и этилбензола

растут с повышением время облучения. Концентрации толуола и о-ксилола также слегка увеличиваются.

За изменением концентраций компонентов нефтяных углеводородов и продуктов их фотохимического разложения следили также с помощью метода УФ-спектроскопии. На рисунке 2 представлена зависимость оптической плотности продуктов деградации в области 200–250 нм при различной продолжительности облучения (10–20 мин).

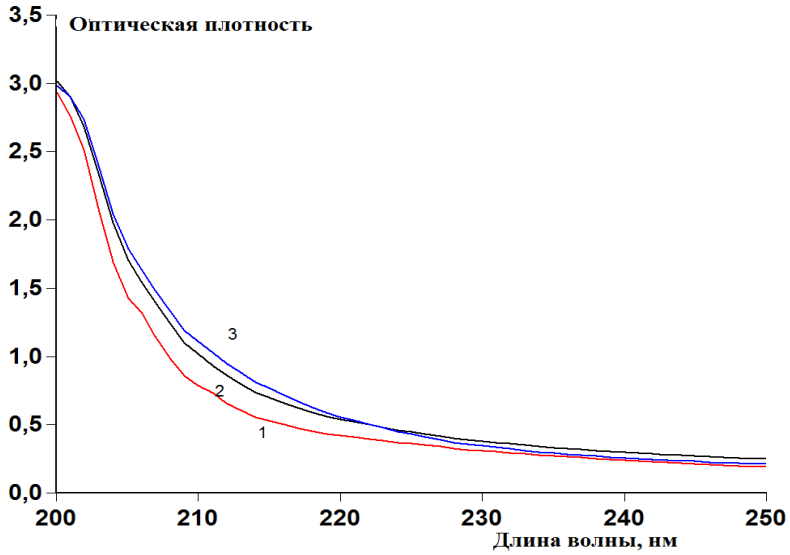


Рис. 2. Поглощение УФ-света образца загрязненной морской воды в области 200–250 нм при различной продолжительности облучения: 1 – исходный, 2 – 10 мин, 3 – 20 мин.

Как видно из рис. 2, с ростом времени облучения поглощение в видимой области УФ-спектра растет. Сравнение этой зависимости с данными таб. 3 подтверждает полученные данные и также свидетельствует об увеличении содержания ароматических соединений (показатель БТЭК) с увеличением времени облучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что воздействие УФ-излучения на загрязненную морскую воду приводит к разложению углеводородных компонентов, имеющих поглощение в УФ-области спектра. Полученные активные частицы, реагируя с другими молекулами загрязняющих веществ, приводят к деградации исходных компонентов (нефтяных углеводородов, ароматических и алифатических соединений). Суммарные концентрации нефтяных углеводородов и н-алканов уменьшаются со временем облучения. В отличие от них концентрации ароматических соединений БТЭК растут с ростом времени облучения, т.е. с увеличением продолжительности облучения наблюдается антибатность в изменении концентраций нефтяных углеводородов и ароматических соединений. Полученные данные могут быть полезными при разработке способов очистки загрязненной морской воды.

Список литературы:

1. *Левелл Д.* Обзор возможных видов воздействия на природную окружающую среду. Семинар: Охрана окружающей среды при разведке и эксплуатации морских нефтяных месторождений. Баку, 1993.
2. *Утебаев У. и др.* // Нефтепереработка. 1990. № 11. С. 21.
3. *Руденко М.Ф., Сурков М.И., Савенкова И.В.* // Вестник АГТУ. 2008. № 6 (47). С. 148.
4. *Наджафова М.А., Мамедов А.П.* Асфальтены и смолы пиролизного происхождения – фотосенсибилизаторы разложения органических соединений // Материалы 6-й Междунар. конф. 5–6 сентября 2006 г. Томск: Изд-во СО РАН, 2006. С. 465.
5. *Салманова Ч.К.* Автореферат дис. … докт.хим.наук. Баку: Ин-т нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, 2011.
6. *Fathalla E.M.* Degradation of Crude Oil in the Environment: Toxicity Arising Through Photochemical Oxidation in the Aqueous Phase. Alexandria, Ägypten, 2007.
7. *Сергеев Г.Б., Романов В.В.* Экспериментальные методы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1980. 375 с.

References:

1. *Levell D.* Overview of potential impacts on the natural environment. Seminar: Environmental Protection in the Exploration and Exploitation of Offshore Oil Fields. Baku, 1993.
2. *Utebayev U. et al.* // Neftepererarabotka [Oil refining]. 1990. No. 11. P. 21 [in Russian].
3. *Rudenko M.F., Surkov M.I., Savenkova I.V.* // Vestnik AGTU [Bulletin of ASTU]. 2008. No. 6 (47). P. 148 [in Russian].
4. *Najafova M.A., Mamedov A.P.* Proceedings of the 6th Intern. Conf. September 5–6, 2006 Tomsk: Publishing House of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2006. P. 465 [in Russian].
5. *Salmanova Ch.K.* Thesis synopsis. Dr. habil. (Chemistry). Baku: Yu. G. Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes of NAS of Azerbaijan, 2011 [in Russian].
6. *Fathalla E.M.* Degradation of Crude Oil in the Environment: Toxicity Arising Through Photochemical Oxidation in the Aqueous Phase. Alexandria, Ägypten, 2007.
7. *Sergeev G.B., Romanov V.V.* Experimental methods of chemical kinetics. M.: Vysshaya Shkola, 1980. 375 p. [in Russian].

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 541.15 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14108

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ 1,2,4-ТРИХЛОРБЕНЗОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

З. И. Искендерова*, М. А. Курбанов

Институт Радиационных Проблем, Национальная Академия Наук Азербайджана, г. Баку, Азербайджанская Республика, *e-mail: zenfira_iskenderova@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2018 г.

Аннотация – Изучено воздействие γ-излучения на изменение показателей pH, химического потребления кислорода и образование перекиси водорода и углекислого газа, а также УФ-спектры поглощения при радиолизе двухфазных систем трансформаторное масло-вода, при этом масло содержало 5–40 м.д. 1,2,4-трихлорбензола (ТХБ). Установлено, что рост начальной концентрации ТХБ приводит к увеличению радиационно-химического выхода перекиси водорода до 4,9 молекул/100 эВ. Рост концентрации ТХБ в масле приводит к снижению выхода CO_2 от 0,97 до 0,11 молекул/100 эВ в интервале концентраций ТХБ 5–40 м.д. в масле. Показано, что с увеличением поглощенной дозы значения оптической плотности в УФ-спектрах увеличиваются от 0,9 до ~3,2 единиц при радиолизе системы, содержащей 5 м.д. ТХБ. Дальнейшее увеличение дозы до 68,4 кГр приводит к уменьшению оптической плотности до ~1,3. В целом, показана существенная деградация молекул 1,2,4-трихлорбензола при радиолизе двухфазных систем, состоящих из трансформаторного масла и воды.

Ключевые слова: 1,2,4-трихлорбензол, γ-излучение, деградация, УФ спектры поглощения, радиационно-химический выход.

RADIATION CHEMICAL DEGRADATION OF 1,2,4-TRICHLOROBENZENE IN AQUEOUS MEDIA

Z. I. Iskenderova* and M. A. Gurbanov

Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Republic of Azerbaijan, *e-mail: zenfira_iskenderova@mail.ru

Received September 20, 2018

Abstract – The study examines an effect of γ-radiation on changes in pH, chemical oxygen consumption values, formation of degradation products (hydrogen peroxide and carbon dioxide), as well as UV absorption spectra resulting from radiolysis of two-phase systems transformer oil-water, given that the transformer oil contained 5–40 ppm of 1,2,4-trichlorobenzene (TCB). An increase in the initial concentration of TCB is found to induce an increase in radiation chemical yield value for hydrogen peroxide (4.9 molecules/100 eV). In contrast, an increase in the concentration of TCB in oil results in a decrease in the yield of CO_2 from 0.97 to 0.11 molecules/100 eV in the TCB concentration range of 5–40 ppm. Consequently, an increase in the absorbed dose provides an increase in the optical density values in UV spectra from 0.9 to ~3.2 units during radiolysis of the system containing 5 ppm of TCB. Further increase in dose up to 68.4 kGy leads to a decrease in optical density to ~1.3. In general, a significant degradation of 1,2,4-trichlorobenzene molecules is observed during radiolysis of two-phase systems consisting of transformer oil and water.

Keywords: 1,2,4-trichlorobenzene, γ-radiation, degradation, UV absorption spectra, radiation chemical yield.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение окружающей среды хлорорганическими соединениями в Азербайджане, связанное с широком использованием пестицидов в сельском хозяйстве и полихлорированных бифенилов в энергетическом секторе, а также с развитием нефтепереработки (полициклические, ароматические соединения, хлорфенолы, бензолы), представляет собой серьезную угрозу для здоровья населения. В период 1958-1981 гг. в республике было использовано примерно 500 000 т ДДТ. В период 1985-1988 гг. было произведено примерно 180 т опасного пестицида гексахлоран (Линдан) [1, 2].

Одними из наиболее химически устойчивых и токсичных органических веществ являются хлорорганические соединения, такие как хлорированные ароматические соединения – хлорфенолы, хлорбензолы, полихлорбифенилы и др. Они попадают в окружающую среду, например, за счет утечек из соответствующего электрического оборудования и как отходы различных химических производств. Особенно опасно их попадание в водную среду – в воды рек и морей, так как они отравляют живую часть природы. Поэтому изучение их деградации в водной среде является актуальной научной задачей.

Известные химические процессы деградации можно разделить на две группы: окислительные и восстановительные процессы. Моделирование окислительных процессов деградации можно проводить путем инициирования активных частиц, таких как радикалы OH, гидратированные электроны, перекисные радикалы, или путем воздействия ионизирующего излучения на водные среды, загрязненные хлорароматическими соединениями.

В этом аспекте представляет интерес изучение процессов радиолитического разложения трихлорбензола в водной среде. Трихлорбензол входит в состав технического трансформаторного масла «Совтол-10», используемого в энергетическом секторе. При длительном использовании трансформаторов это вещество попадает в окружающую среду, в том числе в водную [3, 4].

В данной работе изучены закономерности изменения показателей pH, химического потребления кислорода (ХПК) и образования перекиси водорода и углекислого газа, а также УФ-спектры поглощения при γ-радиолизе двухфазных систем трансформаторное масло-вода, при этом масло содержало 5–40 м.д. 1,2,4-трихлорбензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов использовали 1,2,4-трихлорбензол (далее – ТХБ), полученный от компании EMD Millipore Corporation, Германия (чистота ≥ 98,0% (ГХ), плотность 1,453–1,456 при 20°C/40°C). Использовано также свежее трансформаторное масло Т-1500.

Облучение двухфазных систем масло-вода проводилось под действием γ-излучения от изотопа ^{60}Co в статических условиях в стеклянных ампулах при комнатной температуре. Мощность дозы определяли методом

ферросульфатной дозиметрии, она составляла 0,21 Гр/с. Двухфазные системы готовили добавлением 5 мл масла, содержащего ТХБ, в воду (10 мл).

Спектры поглощения УФ записаны на спектрофотометре Varian-Cary-50 в диапазоне длин волн 200–400 нм.

Измерение pH показателя проводили при помощи pH-метра, химическое потребление кислорода (ХПК) – по методике перманганатной окисляемости углеводородов, анализ CO_2 проводили на газовом хроматографе марки Agilent Technologies-7890 A с детектором TCD для оксида углерода, анализ H_2O_2 проводили титрованием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучены закономерности изменения показателей pH и ХПК в зависимости от поглощенной дозы при радиолизе двухфазных систем из трансформаторного масла, содержащего ТХБ, и воды. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость показателей pH и ХПК от поглощенной дозы при радиолизе двухфазных систем из трансформаторного масла, содержащего ТХБ, и воды

Доза, кГр	**pH**			**ХПК, мг О/л**		
	5 м.д. ТХБ	**15 м.д. ТХБ**	**40 м.д. ТХБ**	**5 м.д. ТХБ**	**15 м.д. ТХБ**	**40 м.д. ТХБ**
0	5,0	5,1	5,1	350	683	767
4,1	4,6	5	4,9	267	600	683
27,4	3,3	4,8	4,8	183	516	600
68,4	3,1	4,6	4,6	100	433	516
136,8	3,0	4,3	4,5	60	350	433

Примечание: Объем трансформаторного масла и воды составлял 5 мл и 10 мл, соответственно.

Как видно из таблицы 1, значения ХПК и pH показателя уменьшаются с увеличением поглощенной дозы, что связано с радиолитическим разложением молекул трихлобензола с образованием соляной кислоты и компонентов трансформаторного масла. Полученные результаты свидетельствуют о дополнительном растворении (диффузии) продуктов радиолиза масла в воде и протекании химических реакций с участием активных частиц радиолиза и воды.

При радиолизе рассматриваемых систем протекают также реакции образования H_2O_2 и CO_2. На рис. 1 представлена зависимость концентрации H_2O_2 от поглощенной дозы при радиолизе системы трансформаторное масло-вода.

Как видно из рис. 1, с ростом поглощенной дозы концентрация H_2O_2 растет и достигает стационарного значения. Дальнейший рост дозы приводит к уменьшению концентрации, что указывает на протекание вторичных реакций расходования H_2O_2. Рассчитаны радиационно-химические выходы H_2O_2, значения которых представлены в таблице 2.

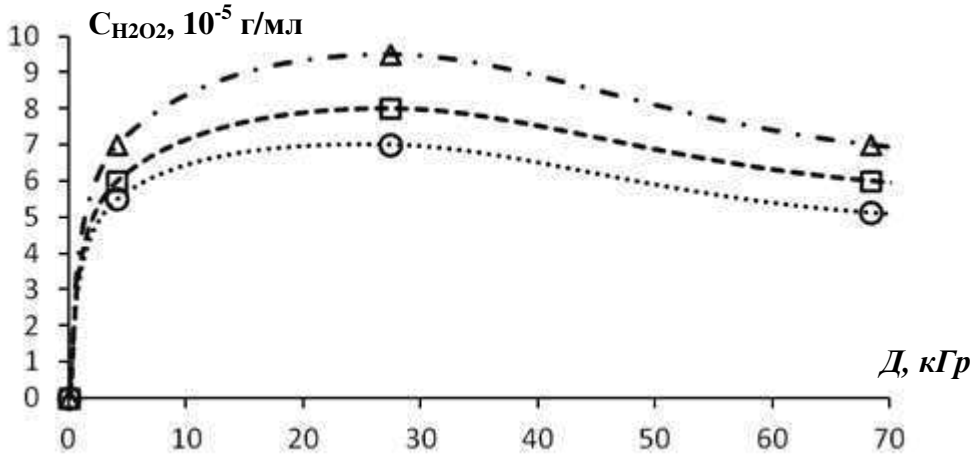


Рис. 1. Зависимость концентрации H_2O_2 от поглощенный дозы (*Д*) при радиолизе двухфазных систем трансформаторное масло (5 мл) – вода (10 мл). Трансформаторное масло содержит 5–40 ppm 1,2,4-трихлорбензола. Обозначения кривых:

○ – 5 м.д. ТХБ, □ – 15 м.д. ТХБ, △– 40 м.д. ТХБ.

Таблица 2. Радиационно-химические выходы (G) H_2O_2 и CO_2 при радиолизе систем трансформаторное масло-вода при различной концентрации ТХБ в трансформаторном масле

$C_{ТХБ}$, м.д.	G, молекул/100эВ	
	H_2O_2	CO_2
5	3,8	0,97
15	4,2	0,33
40	4,9	0,11

Примечание: Объем трансформаторного масла и воды составлял 5 мл и 10 мл, соответственно.

Как видно, рост начальной концентрации ТХБ приводит к увеличению радиационно-химического выхода пероксида водорода. Следует отметить, что полученные значения радиационно-химических выходов в 6–8 раз превосходят радиационно-химические выходы H_2O_2 при радиолизе воды [5], что указывает на наличие дополнительных каналов образования H_2O_2 при радиолизе данной двухфазной системы.

В данной работе были определены также радиационно-химические выходы образования CO_2, значения которых представлены в таблице 2. Как видно, рост концентрации ТХБ в масле приводит к уменьшению выхода CO_2 от 0,97 до 0,11 молекул/100эВ в интервале концентраций ТХБ 5–40 м.д. Представляло интерес сравнить выход H_2O_2 при радиолизе гетерогенной двухфазной системы масло-вода с выходом H_2O_2 при радиолизе гомогенной системы ТХБ-масло. На рис. 2. представлена зависимость радиационно-химического выхода H_2O_2 от концентрации ТХБ в трансформаторном масле при радиолизе гомогенной смеси.

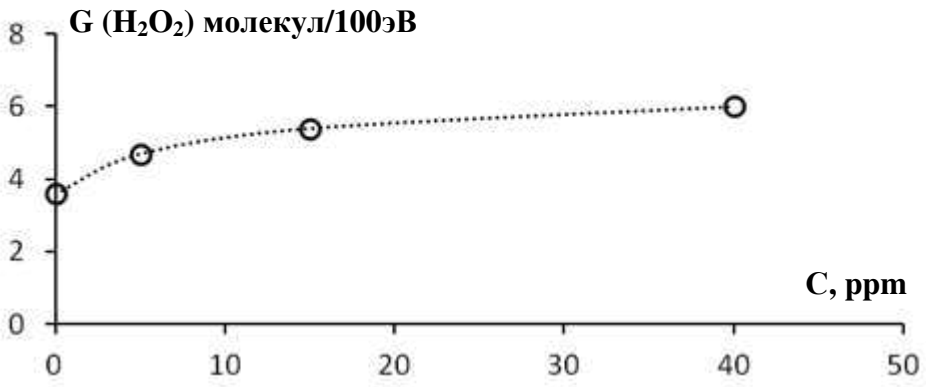


Рис. 2. Зависимость радиационно-химического выхода (G) H_2O_2 от концентрации ТХБ при радиолизе смеси ТХБ-трансформаторное масло (без воды).

Как видно, хотя характер зависимости $G(H_2O_2)$ от концентрации ТХБ аналогичен характеру этой зависимости при радиолизе двухфазной системы масло-вода, но в первом случае наблюдается более сильное влияние концентрации ТХБ на выход H_2O_2.

Для получения дополнительной информации о радиационно-химических превращениях ТХБ в воде использовали метод УФ-спектроскопии. На рис. 3 представлены УФ-спектры поглощения образцов в водной среде для систем трансформаторное масло-вода без ТХБ (кривая 1) и систем трансформаторное масло-вода при содержании ТХБ в масле 5, 15 и 40 м.д. (кривые 2–4). Во всех случаях образцы состояли из 5 мл масла и 10 мл воды.

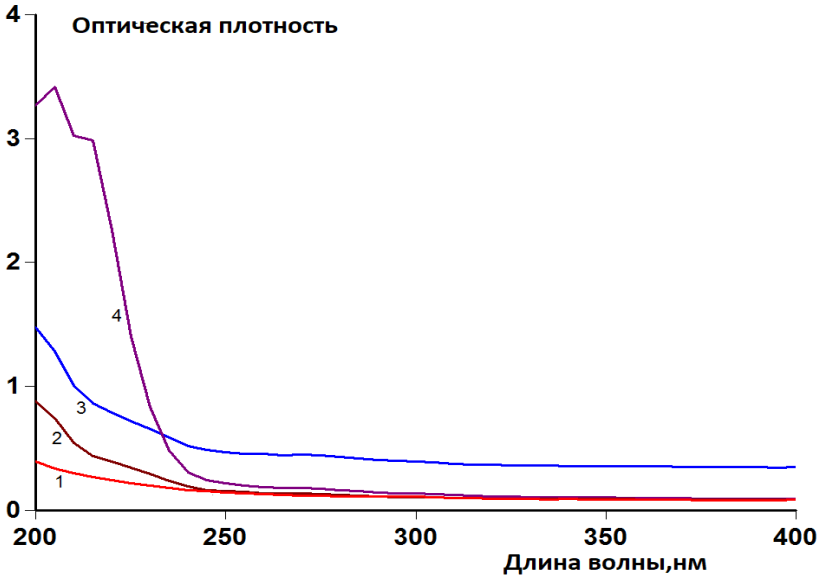


Рис. 3. Спектры поглощения образцов (их водной части) систем трансформаторное масло-вода при содержании ТХБ в масле 0 (*1*), 5 (*2*), 15 (*3*) и 40 м.д. (*4*). Во всех образцах объем масла 5 мл, воды 10 мл.

Как видно, рост содержания ТХБ в двухфазных системах приводит к росту поглощения и смещения поглощения в сторону коротких длин волн. Кроме того, в области $\lambda \leq 220$ нм наблюдается появление полосы поглощения, интенсивность которой увеличиваются с ростом содержания ТХБ в системах.

На рисунке 4 представлены УФ спектры поглощения облученных образцов при разных поглощенных дозах радиации.

Как видно, с ростом поглощенной дозы значения оптической плотности увеличиваются от 0,9 до ~3,2 при радиолизе системы, содержащей 5 м.д. ТХБ. Дальнейшее увеличение дозы до 68,4 кГр приводит к уменьшению оптической плотности до ~1,3. Аналогичная картина наблюдается также при более высоком содержании ТХБ в рассматриваемых системах при изменении дозы.

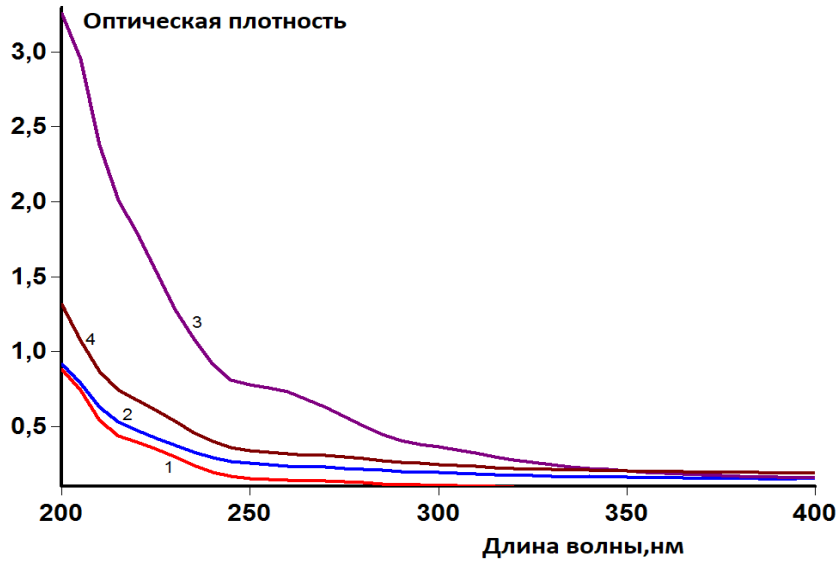


Рис. 4. Спектры поглощения в области 200-400 нм водной части образца системы трансформаторное масло-вода при содержании ТХБ в масле 5 м.д. при облучении различными дозами радиации: 0 (*1*), 4,1 (*2*), 27,4 (*3*), 68,4 (*4*) кГр. Объем масла 5 мл, воды 10 мл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показана существенная деградация молекул 1,2,4-трихлорбензола при радиолизе двухфазных систем трансформаторное масло-вода, содержащих 5–40 м.д. ТХБ в трансформаторном масле.

Установлено, что при увеличении поглощенной дозы значения показателей pH и ХПК указанных смесей уменьшаются, что, по-видимому, связано с радиолитическим разложением молекул ТХБ с образованием соляной кислоты и различных компонентов трансформаторного масла. Рост начальной концентрации ТХБ приводит к увеличению радиационно-химического выхода пероксида водорода и к уменьшению радиационно-химического выхода диоксида углерода. Изучены также изменения УФ-спектров поглощения при радиолизе данных систем. Полученные результаты свидетельствуют о дополнительной адсорбции продуктов радиолиза масла в воде и протекании химических реакций активных частиц радиолиза воды в объеме, а также их диффузии в масляную фазу.

Установленные закономерности радиационной деградации 1,2,4-трихлорбензола, входящего в состав трансформаторного масла, могут внести вклад в разработку способов детоксикации ТХБ, уменьшая его опасность для окружающей среды и здоровья населения.

Список литературы:

1. *Mustafaev I.* Lindan and DDT in the environment and food products in Azerbaijan (in Russian). Project Report. 2005. International POPs Elimination Project (IPEN) and NGO RUZGAR http.www.ecoaccordin.org pop ipep.mustafaev.htm, Baku (дата обращения 20.09.2018).
2. *Avazova M.* Assessment of pesticide contamination in agricultural soils of Azerbaijan in 1983-1992 (unpublished report). 1993. Report of the Research Institute of Hydrometeorology and Melioration of Azerbaijan (now a part of the Ministry of Ecology of and Natural Resources of the Republic of Azerbaijan). In Azerbaijani language. Baku, Azerbaijan.
3. *Tajima N., Hasegawa J., Horioka K.* // Journal of Nuclear Science and Technology. 2008. No. 7. P. 601.
4. *Chaychian M., Silverman J., Al-Sheikhly M. et al.* // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33(14). P. 2461. DOI: 10.1021/es9900914.
5. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1987.

References:

1. *Mustafaev I.* Lindan and DDT in Azerbaijan. Project Report. 2005. International POPs Elimination Project (IPEN) and NGO RUZGAR http.www.ecoaccordin.org pop ipep.mustafaev.htm, Baku (accessed 20.09.2018).
2. *Avazova M.* Assessment of pesticide contamination in Azerbaijan (1983-1992) (unpublished report). 1993. Report of the Research Institute of Hydrometeorology and Melioration of Azerbaijan (now a part of the Ministry of Ecology). Baku, Azerbaijan. [in Azerbaijani].
3. *Tajima N., Hasegawa J., Horioka K.* // Journal of Nuclear Science and Technology. 2008. No. 7. P. 601.
4. *Chaychian M., Silverman J., Al-Sheikhly M. et al.* // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33 (14). P. 2461. DOI: 10.1021/es9900914.
5. *Pikayev A.K.* Modern radiation chemistry. Radiolysis of gases and liquids. M.: Nauka, 1987 [in Russian].

Индикация и идентификация опасных химических веществ

УДК 543.48 + 577.1 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14109

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬБУМИНА ИММУНОСЕНСОРНЫМ МЕТОДОМ С ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ ТИПОМ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

А. В. Лобанов[1,2]*, И. А. Наговицын[1,3], Г. К. Чудинова[3]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: avlobanov@mail.ru
[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», Институт биологии и химии, Москва, Россия
[3]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Центр естественно-научных исследований, Москва, Россия

Поступила в редакцию 02.10.2018 г.

Аннотация – Показана возможность определения альбумина в водной среде иммуносенсорным методом с флуоресцентным типом детектирования. Принцип регистрации основан на переносе энергии между двумя флуоресцентными молекулами, иммобилизованными на антигене и антителе, при взаимодействии последних. Сенсорный элемент реализован в твердофазном варианте с использованием технологии Ленгмюра-Блоджетт. Предел обнаружения альбумина в растворе составляет 10^{-11} М, оптимальное время для анализа 6-8 мин.

Ключевые слова: альбумины, иммуносенсоры, флуоресценция, перенос энергии, тонкие пленки.

DETERMINATION OF ALBUMIN BY IMMUNOSENSOR TECHNIQUE WITH FLUORESCENT TYPE OF DETECTION

A. V. Lobanov[1,2]*, I. A. Nagovitsyn[1,3], and G. K. Chudinova[3]

[1]Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: avlobanov@mail.ru
[2]Moscow State Pedagogical University, Institute of Biology and Chemistry, Moscow, Russia
[3]Prokhorov Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences, Natural Sciences Center, Moscow, Russia

Received October 02, 2018

Abstract – A potentially useful procedure for determining albumin in the aqueous media by immunosensor technique with a fluorescent type of detection has been described. The registration principle is based on energy transfer between two fluorescent molecules immobilized on antigen and antibody interacting with each other. The sensor element is implemented in a solid-phase version using the Langmuir-Blodgett technology. The detection limit for albumin in solution makes up 10^{-11} M with the optimal time for analysis in the range of 6-8 minutes.

Keywords: albumins, immunosensors, fluorescence, energy transfer, thin films.

ВВЕДЕНИЕ

Высокочувствительное обнаружение альбумина крайне важно для диагностики социально значимых заболеваний, таких как онкология, сахарный диабет, патологии печени различного типа, почечная недостаточность. Существенный интерес к определению альбумина связан с выявлением воспалительных процессов на уровне химического отравления и ожогов [1].

Одним из высокочувствительных методов определения белков является иммунохимические реакции. Изучение взаимодействия антиген-антитело на твердых подложках представляет большой практический интерес. Прежде всего, это связано с возможностью создания на основе твердофазной иммунохимической реакции приборов высокоселективного узнавания – иммуносенсоров [2]. Технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) позволяет получать мономолекулярные слои антител и переносить их на твердые поверхности. При этом возможно задавать и контролировать состав и пространственную организацию монослоев [3]. При правильном подборе условий удается создавать ЛБ-слои антител с практически полным сохранением их структуры и функций.

Удобным способом исследования взаимодействия антиген-антитело в ЛБ-слоях является метод двойного маркирования, основанный на использовании двух флуоресцентных молекул-маркеров, между которыми возможен перенос энергии. В первую очередь это обусловлено тем, что в ЛБ-слоях маркированные белки фиксированы и строго ориентированы, что предполагает высокую эффективность переноса энергии [4]. Кроме того, зависимость эффективности переноса от расстояния донор-акцептор в высокой степени может позволить отличать комплементарное связывание белков от неспецифического.

Флуоресцентное исследование белков в ориентированных системах, таких, как ЛБ-слои, сопряжено, однако, с существенной проблемой, – высоким фоновым свечением в видимой области спектра. Поэтому в данной работе использован новый подход, основанный на регистрации возгорания флуоресценции в ближнем ИК-диапазоне вследствие переноса энергии между метками в комплексе антиген-антитело [5]. Известно, что иттербиевые комплексы различных порфиринов обладают флуоресценцией в данной области спектра [6, 7].

Ввиду сказанного, настоящая работа была посвящена применению реакции антиген-антитело в ЛБ-слоях для количественного обнаружения альбуминов в водной фазе с привлечением метода двойного флуоресцентного маркирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Иттербиевый комплекс тетракарбоксифенилпорфирина (Yb(TCPP)) синтезировали по методике [8]. Бензоилтрифтороацетон изотиоцианат (BTA), был предоставлен А.В. Чудиновым (ИМБ РАН). Конъюгаты антител и альбумина с Yb(TCPP) и BTA получали и очищали, как описано в работах [8,9].

Бычий сывороточный альбумин (BSA) и крысиный сывороточный альбумин (RSA) (Sigma, США) – антигены – хранились в лиофилизованном состоянии при +4°C. Моноклональные антитела мыши (IgG) против BSA («КИПКО», НИИВС РАМН) хранили в виде замороженного (-18°C) водного раствора (8,0 мг/мл) с 0,1 % NaN_3.

Рабочие растворы маркированных белков (BTA-IgG, Yb(TCPP)-BSA, Yb(TCPP)-RSA) хранили в замороженном состоянии (-18°C) порциями для однократного применения. Концентрацию растворов белков рассчитывали по методу Варбурга-Кристиана с использованием значений оптической плотности *D* при 260 и 280 нм. Молекулярное соотношение маркер/белок составляло 5-6 молекул Yb(TCPP) на одну молекулу BSA (или RSA) и 19-20 молекул BTA на одну молекулу IgG.

Флуоресцентные спектры измеряли на спектрофлуориметре Shimadzu RF 5000 (Япония) с использованием желтого светофильтра ЖС-16 для отсечения рассеянного света; подложки с монослоями располагали под углом 45° на пути падающего света. Обработку спектров проводили с использованием компьютерной программы Origin (версия 6.1).

Моно- и полислои Ленгмюра-Блоджетт получали с помощью установки молекулярного наслаивания Joyce Loebl (Великобритания) (рисунок 1). Схематически работа установки заключается в следующем. Перемещением подвижного барьера *1* задается требуемое поверхностное давление (регистрируемое электробалансом *5*) для получения плотноупакованного монослоя. Перенос монослоя с поверхности субфазы на подложки *4* осуществляется методом Ленгмюра-Блоджетт (горизонтальный лифтинг) с помощью лифта *3* – закрепленные вертикально пластины проходят сквозь монослой с определенной скоростью (при движении пластинки в мениске жидкости монослой осаждается на твердую поверхность). При этом площадь, занятая монослоем на поверхности субфазы, уменьшается, и барьер автоматически поджимается для сохранения заданной величины давления. Монослой также может быть перенесен на твердую поверхность методом касания (метод Ленгмюра-Шеффера) – перенос монослоя антител в данной работе (см. ниже).

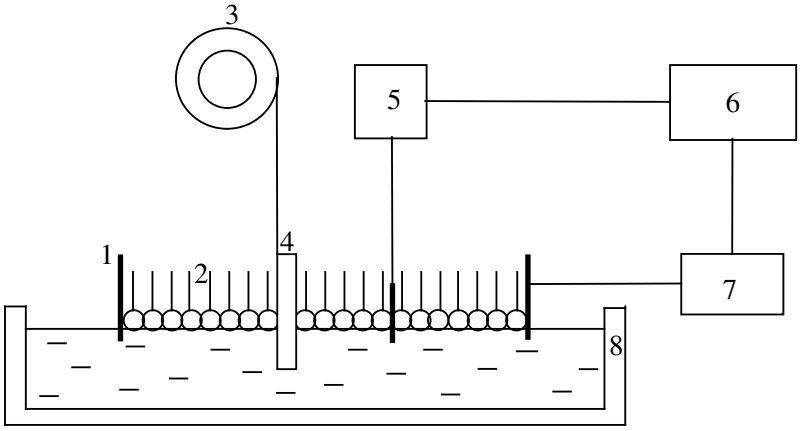


Рис. 1. Схема установки для получения ЛБ-слоев: *1* - барьер; *2* - монослой; *3* - лифт; *4* - подложка; *5* - электробаланс; *6* - блок управления мотором; *7* - мотор, управляющий подвижным барьером; *8* – ванна.

Подготовка подложек для ЛБ-слоев BTA-IgG заключалась в модификации кварцевых пластин 10 × 44 × 1 мм нанесением 10 или 11 слоев стеариновой кислоты (SA), сформированных на поверхности субфазы (тридистиллированная вода, содержащая KCl, 0,05 М, pH 7,2). Таким образом, получали гидрофильную и гидрофобную подложки соответственно (рисунок 2*а*). Для получения монослоя SA на поверхность субфазы наносили микрошприцем 150 мкл 1 мМ раствора SA в хлороформе. Сформированные монослои SA (скорость движения барьера 2,5 мм/с, поверхностное давление 30 мН/м) переносили на твердую поверхность методом Ленгмюра-Блоджетт со скоростью 0,3 мм/с.

Для получения монослоя антител 6 мл смеси DPPC : BTA-IgG (3 : 2) ([BTA-IgG] = $1 \cdot 10^{-7}$ М) наносили по каплям на поверхность той же субфазы так, что капля некоторое время держалась на границе раздела вода/воздух. Спустя 10 мин слой поджимали со скоростью 0,5 мм/с до достижения поверхностного давления 18 мН/м и переносили на гидрофильные и гидрофобные подложки по методу Ленгмюра-Шеффера. При этом получали неполярные и полярные рабочие поверхности (рисунок 2*б*). Температура субфазы во всех случаях была 22°С, влажность воздуха в установке – 50-55%.

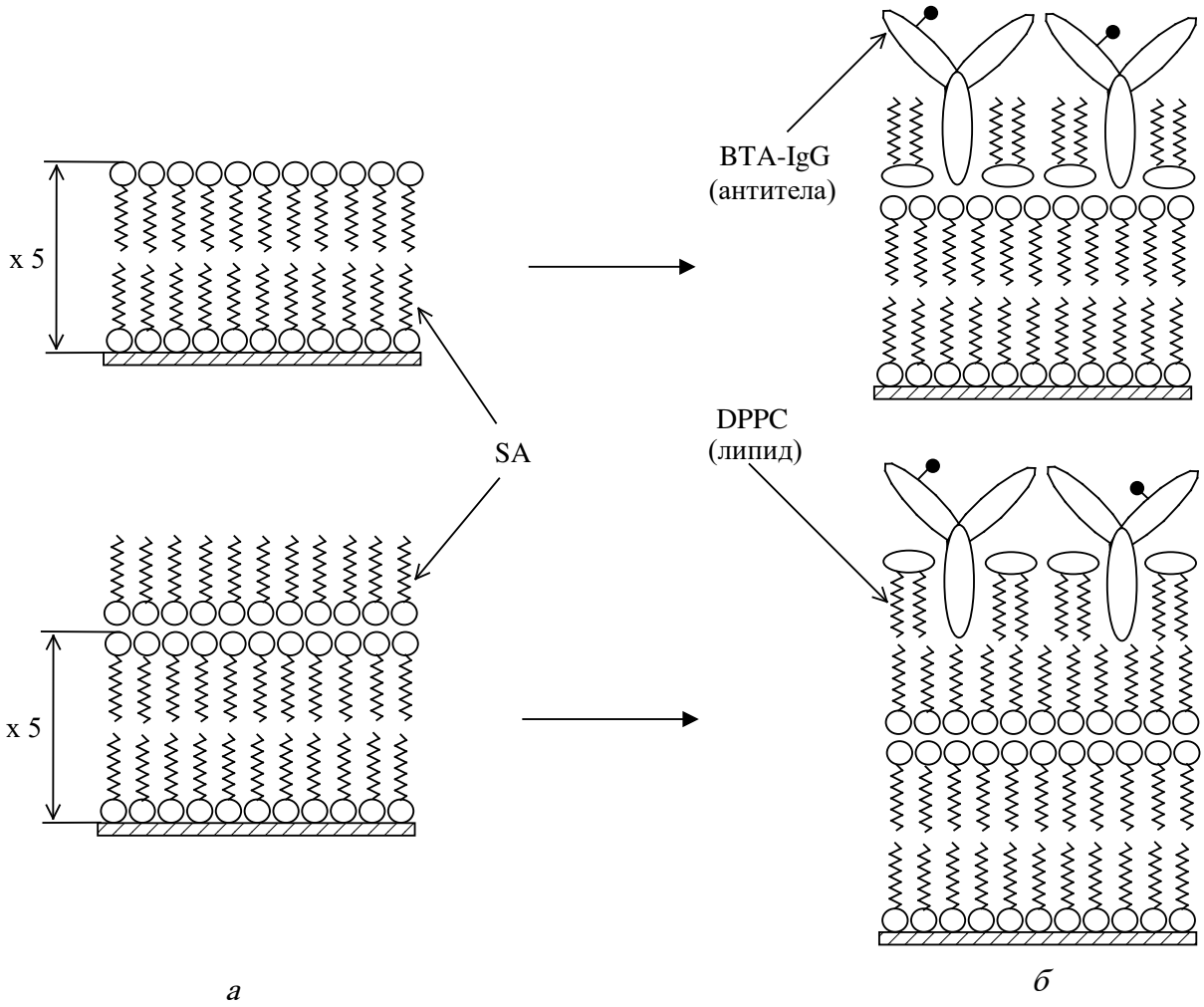


Рис. 2. Схема приготовления подложек из стеариновой кислоты (*а*) и получения ЛБ-монослоя из смеси липид-антитела (гипотетическая структура активного слоя меченых антител) (*б*).

Подложки с монослоями ВТА-меченного IgG – полярные и неполярные рабочие поверхности – погружали в растворы Yb(TCPP)-маркированного BSA (8 мл) известной концентрации так, что размеры области монослоя, контактирующей с раствором, составляли 26 × 10 мм. Температуру растворов в ходе реакции поддерживали равной 37°C

Каждые 2 минуты (2, 4, 6 и 8 минут после начала реакции) пластины извлекали из растворов, промывали тридистиллированной водой, сушили на воздухе. После этого с них снимали спектры флуоресценции в районе 900-1100 нм (свечение Yb(TCPP)) при возбуждении на 330 нм (максимум поглощения ВТА). Измеряя интегральную интенсивность (*I*, площадь под кривой спектра), строили зависимости ее изменения во времени в полулогарифмических координатах (для изучения кинетики взаимодействия) и от начальной концентрации специфического антигена в растворе (для исследования чувствительности метода). Аналогично изучали взаимодействие с RSA (с неспецифическим антигеном).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе в качестве чувствительного элемента иммуносенсора использовались монослои антител, сформированные по методу Ленгмюра-Блоджетт. Данная технология позволяет получать высоко ориентированные надмолекулярные системы (двумерные кристаллы), в которых эффективно протекают процессы внутри- и межмолекулярного переноса энергии. Таким образом, ЛБ-метод может служить не только средством иммобилизации антител, но и способом создания чувствительного элемента флуоресцентного иммуносенсора с системой детектирования, основанной на переносе энергии. Предположение, что данный способ детектирования окажется эффективным, было сделано, исходя из того факта, что и сила комплементарного взаимодействия антиген-антитело, и эффективность переноса энергии сильно зависят от межмолекулярного расстояния. Например, прочность связи зависит от расстояния между атомами в степени –4 в случае диполь-дипольного взаимодействия и водородных связей и в степени –7 для ван-дер-ваальсовых сил. Эффективность переноса энергии возбуждения, как известно, зависит от межмолекулярного расстояния в –6-ой степени.

В отличие от ковалентной пришивки антител к поверхности, в созданном по ЛБ-технологии монослое антител последние сохраняют свою структуру и функции практически полностью. Для получения монослоя иммуноглобулина использовали его смесь с фосфолипидом – 1,2-дипальмитоил-*sn*-глицеро-3-фосфохолином (DPPC) – состава 2 : 3. Данное соотношение является оптимальным с точки зрения стабильности и активности ЛБ-слоя [3].

Изучение взаимодействия антиген-антитело проводили методом двойного маркирования. Монослои антител – IgG, маркированный ВТА (донором энергии) – взаимодействовали с растворами специфического (BSA) или чужеродного (RSA) антигенов, меченных Yb(TCPP) (акцептором энергии). Между метками возможен перенос энергии, так как выполняются условия

резонанса: спектр флуоресценции BTA перекрывается со спектром поглощения Yb(TCPP) (рисунок 3).

При выполнении переноса энергии свет длиной волны 330 нм (максимум поглощения BTA) возбуждает молекулу BTA, после чего энергия мигрирует на порфириновый макроцикл и затем на иттербиевый ион. В результате наблюдается ИК-флуоресценция при 975-985 нм. Отметим также, что при переходе от эквимолярных количеств донор/акцептор к избытку BTA должно происходить усиление ИК-флуоресценции.

Водная смесь DPPC : BTA-IgG, использованная для получения монослоя, содержала 1,5% этанола. Таким образом, смесь представляет собой микроэмульсию, белково-липидные пузырьки которой стабилизированы этанолом, причем происходит постоянный обмен с этанолом в объеме. При распылении смеси на поверхности субфазы этанол распределяется по всему водному объему, в то время как белково-липидным ассоциатам термодинамически выгоднее занять положение на границе раздела вода/воздух. Сильное сродство DPPC-IgG подтверждается также анализом изотерм сжатия монослоя [3].

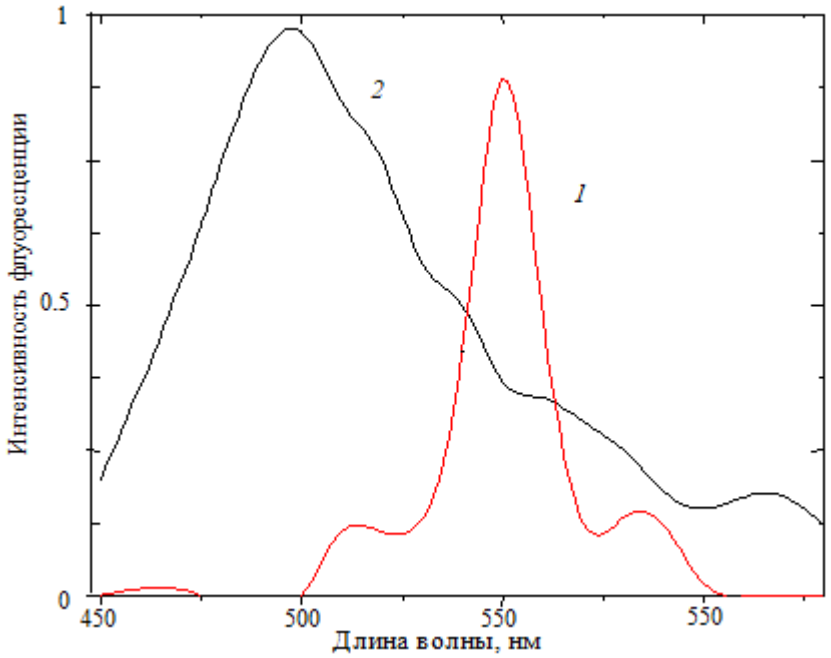
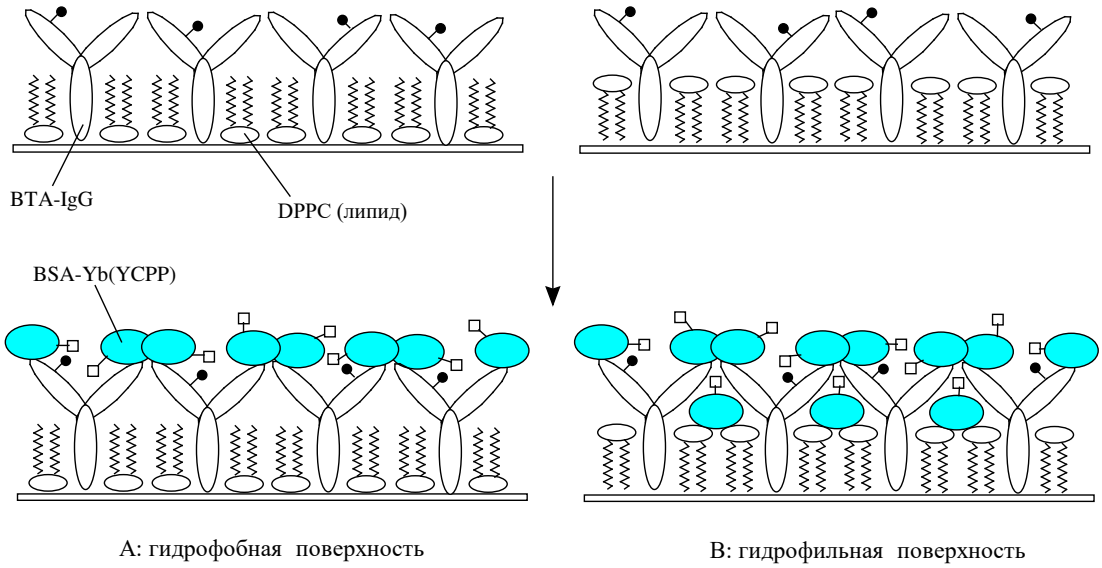


Рис. 3. Условия резонанса: перекрывание спектра флуоресценции BTA (*2*) (при возбуждении на 330 нм) и спектра поглощения Yb(TCPP) (*1*).

Технология ЛБ позволяет создавать два типа слоев из амфифильных молекул: полярные и неполярные. Тип получаемого монослоя зависит от того, полярная или неполярная подложки были использованы. Нанесением на кварцевые пластины четного или нечетного числа монослоев стеариновой кислоты готовили соответственно гидрофильную и гидрофобную подложки. На модифицированных таким образом поверхностях получали затем соответственно неполярный и полярный рабочие ЛБ-слои антител (рисунок 4I).

Подложки с монослоями BTA-IgG погружали в растворы BSA-Yb(TCPP) с концентрацией от $5{,}7\cdot10^{-7}$ до $1{,}4\cdot10^{-11}$ М. Изменение интенсивности ИК-флуоресценции во времени показано на рисунках 4II и 5 (изменение оценивалось относительно сигнала фона). Также приведены временные зависимости изменения фонового свечения ЛБ-слоев BTA-IgG, помещенных в тридистиллированную воду (кривые *1* на рисунке 5A и 5B). Как видно, в контрольных опытах происходит незначительное изменение фоновой люминесценции, по-видимому, из-за удаления из пленки в субфазу остаточного кислорода. Но усиление сигнала в ближнем ИК-диапазоне значительно меньше, чем при переносе энергии в ходе реакции антиген-антитело (кривые *2-9*). Максимальное время взаимодействия составляет 8 мин, так как после этого интервала кинетические зависимости выходят на плато.

I



A: гидрофобная поверхность

B: гидрофильная поверхность

II

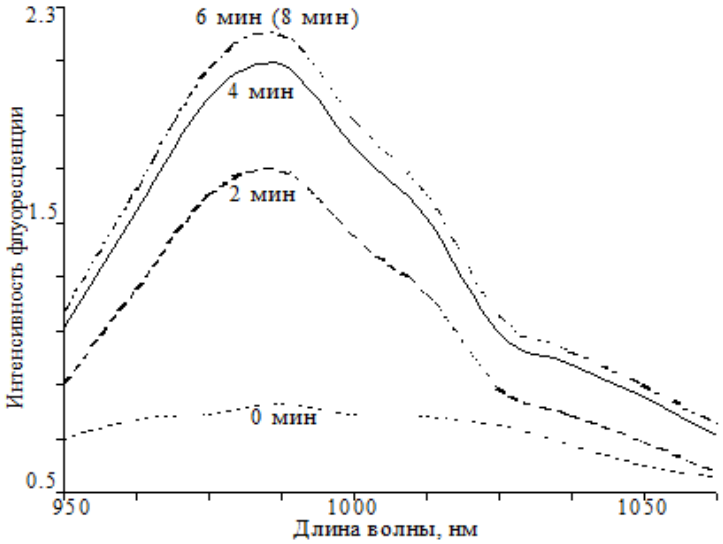
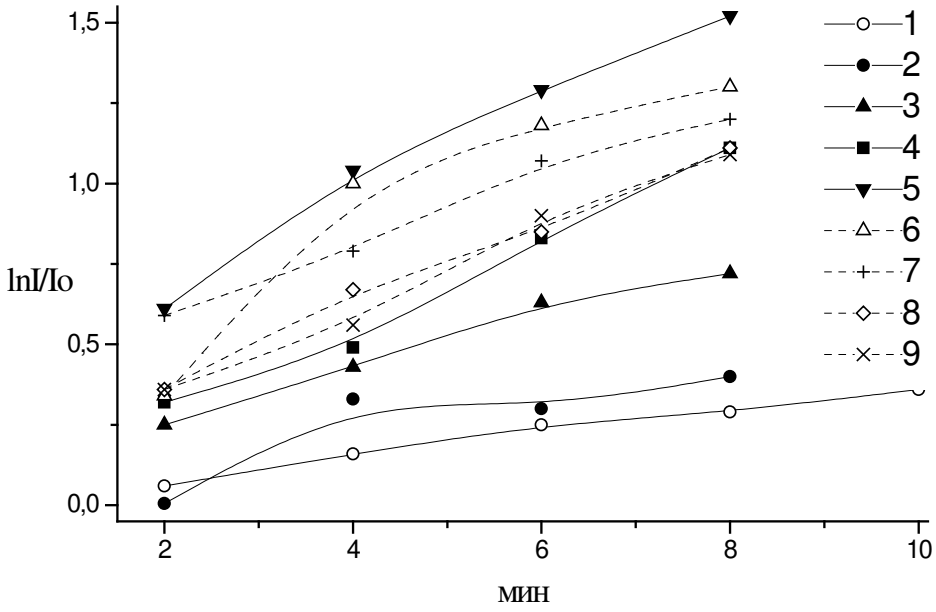


Рис. 4. I: Схема взаимодействия BSA-Yb(TCPP) с IgG-BTA в неполярном (A) и полярном (B) липидном ЛБ-слое. II: Изменение во времени флуоресценции Yb(TCPP) при взаимодействии IgG-BTA с BSA-Yb(TCPP) в ЛБ-пленке (для $[\text{BSA-Yb(TCPP)}]_0 = 8{,}9\cdot10^{-9}$ М).

A



B

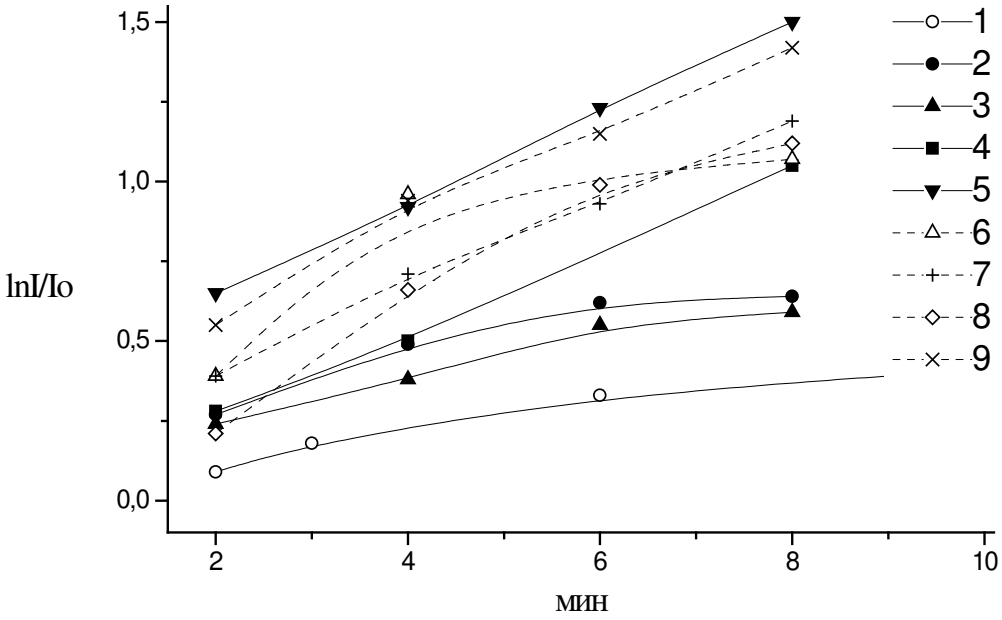


Рис. 5. Кинетика взаимодействия BTA-IgG и BSA-Yb(TCPP) в неполярном (A) и полярном (B) липидном ЛБ-слое при начальной концентрации BSA-Yb(TCPP) в растворе: 0 (1), $1{,}4\cdot10^{-11}$ (2), $1{,}5\cdot10^{-10}$ (3), $8{,}1\cdot10^{-10}$ (4), $1{,}7\cdot10^{-9}$ (5), $8{,}9\cdot10^{-9}$ (6), $1{,}8\cdot10^{-8}$ (7), $2{,}0\cdot10^{-7}$ (8), $5{,}4\cdot10^{-7}$ (9) M.

Изменение интенсивности сигнала ИК-флуоресценции Yb(TCPP) в результате взаимодействия ЛБ-слоев BTA-IgG и BSA-Yb(TCPP) в зависимости от начальной концентрации меченого антигена в анализируемом растворе представлено на рисунке 6.

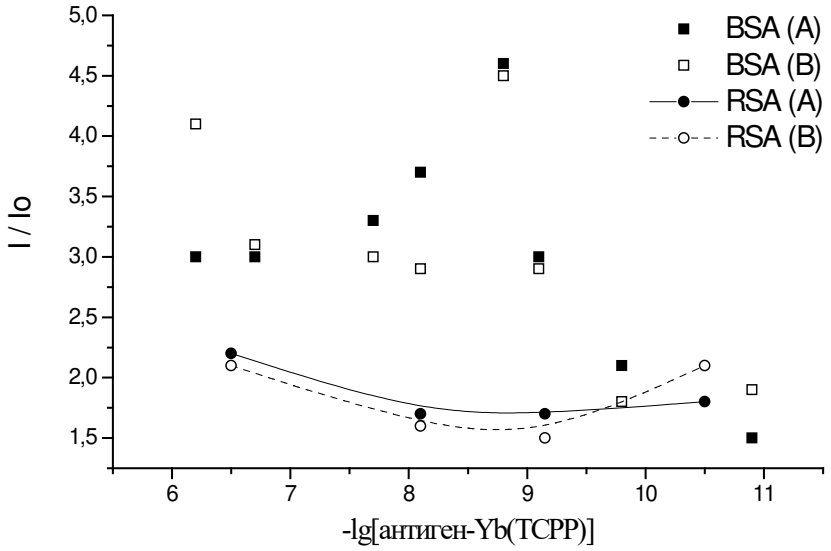


Рис. 6. Изменение интенсивности ИК-флуоресценции Yb(TCPP) в ходе взаимодействия с BTA-IgG в неполярном (A) или полярном (B) липидном ЛБ-слое с Yb(TCPP)-меченным специфическим (BSA) или неспецифическим (RSA) антигенами в зависимости от начальной концентрации антигена в растворе (кривые отклика чувствительного элемента).

Для установления связи эффективности переноса энергии (отклика чувствительного элемента) со взаимным соотношением меток и белков в ЛБ-слое нами была изучена зависимость количества антигена и связанного с ним Yb-порфирина, проникающего в монослой в ходе анализа, в зависимости от концентрации исследуемого раствора (рисунок 7). На том же рисунке показано количество IgG и BTA, конъюгированного с ним, в липидном ЛБ-слое, постоянное от анализа к анализу (линии, параллельные оси абсцисс). Как видно из рисунка 7, в полярный ЛБ-слой антител проникает в 2-5 раз большее количество Yb(TCPP)-меченного антигена по сравнению неполярным монослоем. Связано это с тем, что в случае гидрофильной поверхности BSA-Yb(TCPP) взаимодействует с BTA-IgG с образованием аффинного комплекса (так же, как и на неполярной поверхности), и в то же время дополнительное количество антигена сорбируется на полярном липидном матриксе (рисунок 4I). Но поскольку кривые отклика элемента для обоих типов поверхностей имеют одинаковый характер, можно сделать вывод о неучастии Yb(TCPP), конъюгированного с неспецифически связавшимся BSA, в процессе переноса энергии. Следовательно, метод позволяет регистрировать лишь комплементарные взаимодействия антиген-антитело, что представляет существенное его преимущество.

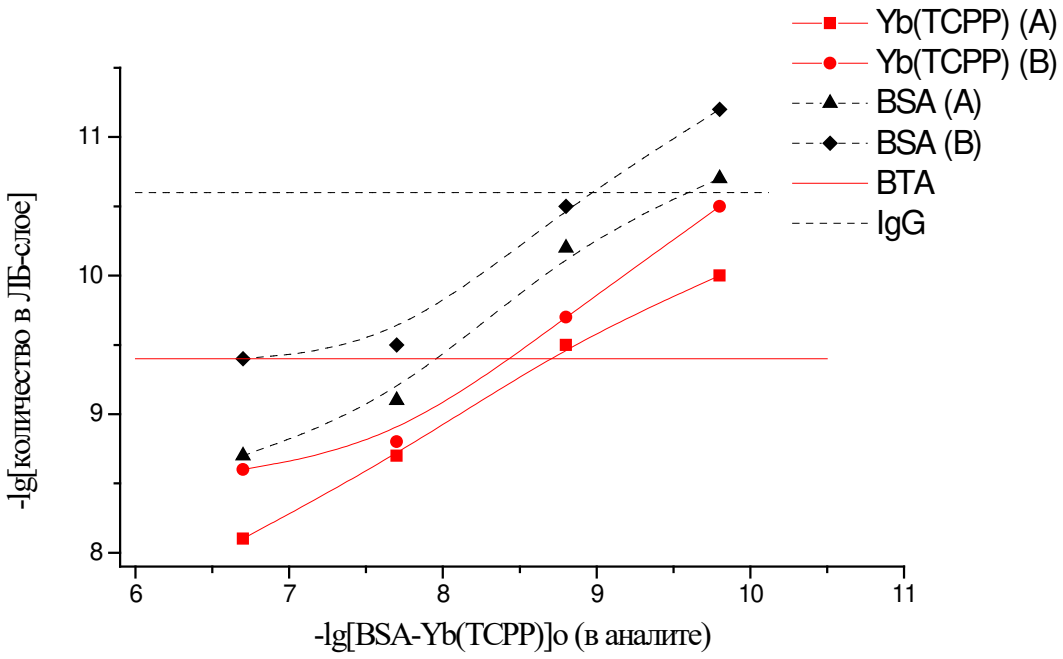


Рис. 7. Количество BSA и Yb(TCPP) (в составе конъюгата), проникшее в неполярный (A) и полярный (B) ЛБ-слой в ходе взаимодействия с BTA-IgG, в зависимости от начальной концентрации меченого антигена (линии, параллельные оси абсцисс, показывают количество антител и связанной с ними донорной метки в ЛБ-слое).

Согласно рисунку 7, когда концентрация BSA-Yb(TCPP) в растворе находится в пределах $1 \cdot 10^{-11}$ – $5 \cdot 10^{-9}$ M, количество Yb(TCPP) в ЛБ-слое ($n_{Yb(TCPP)}$) соответственно меньше или равно количеству BTA (n_{BTA}) (имеется в виду Yb(TCPP) в конъюгате со специфически связавшимся антигеном). При более высоких концентрациях антигена в ЛБ-слой проникает количество Yb(TCPP), превышающее количество BTA. Кривые отклика, как видно из рисунка 6, проходят через максимум. В диапазоне, где $n_{BTA} > n_{Yb(TCPP)}$, эффективность переноса энергии резко возрастает при увеличении доли Yb(TCPP) и достигает максимального значения при соотношении донор/акцептор приблизительно 5/1. При этом происходит образование в липидном ЛБ-слое комплекса антиген-антитело состава 1 : 1 (рисунок 7). С дальнейшим увеличением $n_{Yb(TCPP)}$ эффективность переноса энергии падает, так как снижается соотношение донор/акцептор. На кинетических зависимостях, соответствующих этой ситуации, первоначальный наклон сменяется на более пологий (рис. 5, пунктирные линии *6-9*), поскольку одновременно с иммунохимической реакцией протекают неспецифические белок-белковые и белок-липидные (для полярной поверхности) взаимодействия.

Как уже отмечалось выше, кривые отклика полярной и неполярной рабочих поверхностей в общих чертах напоминают друг друга. Однако кривая отклика неполярного ЛБ-слоя антител, в котором липид не принимает

активного участия, содержит более широкие прямолинейные участки (рисунок 7). Таким образом, неполярная поверхность более интересна в практическом смысле. Можно выделить два рабочих концентрационных интервала: $1 \cdot 10^{-11}$ – $1 \cdot 10^{-9}$ М и $1 \cdot 10^{-9}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ М альбумина. Предел детектирования – концентрация альбумина в растворе 10^{-11} М. Оптимальное время для анализа 6-8 мин, так как при меньшем времени наблюдается отклонение от прямолинейности.

Серией опытов с растворами RSA-Yb(TCPP) (неспецифический антиген) была показана нечувствительность поверхностей антител к присутствию чужеродного антигена во всем рабочем интервале. Этот факт также подтверждает то, что предложенным методом удается различать комплементарное взаимодействие антиген-антитело среди неспецифических белковых контактов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показано, что иммунохимическая реакция на твердых подложках позволяет осуществлять удобное и быстрое обнаружение с высокой чувствительностью альбумина в водной среде. Принцип детектирования, на котором основано обнаружение альбумина, - флуоресценция в ближнем ИК-диапазоне, усиливающаяся при переносе энергии между двумя молекулами, иммобилизованными на белковых молекулах в иммунохимической паре. Полученный иммуночувствительный датчик может служить рабочим элементом в биосенсорных устройствах для определения альбумина. При оптимизации условий эксперимента можно надеяться на увеличение чувствительности соответствующего ИК-флуоресцентного иммуносенсорного устройства и возможность его адаптации к определению других веществ и нанообъектов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема 0082–2018–0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1)

ACKNOWLEDGEMENT
This work was performed in accordance with Government Task No. 0082-2018-0006, Government Registration No. AAAA-A18-118020890097-1.

Список литературы:

1. *Гончаров Н.В., Белинская Д.А., Разыграев А.В., Уколов А.И.* // Биоорганическая химия. 2015. Т. 41. С. 131.
2. *Дубровский Т.Б., Ерохин В.В., Каюшина Р.Л.* // Биологические мембраны. 1992. Т. 9. № 1. С. 88.
3. *Chudinova G.K., Chudinov A.V., Savransky V.V., Prokhorov A.M.* // Thin solid films. 1997. V. 307. P. 294.
4. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 328 с.
5. *Миронов А.Ф., Осин Н.С., Понаморева О.Н., Румянцева В.Д., Чудинов А.В.* // Вестник нов. мед. техн. 1997. Т. 4. С. 45.
6. *Гайдук М.И., Григорьянц В.В., Миронов А.Ф., Ройтман Л.Д., Чиссов В.И., Румянцева В.Д., Сухин Г.М.* // Докл. АН. 1989. Т. 309. С. 980.

7. *Chudinova G., Rumyantseva V., Chudinov A.* // ECOF 7 Proceedings. Germany. 1998. P. 342.
8. *Чудинов А.В., Румянцева В.Д., Лобанов А.В., Чудинова Г.К., Стомахин А.А., Миронов А.Ф.* // Биоорганическая химия. 2004. Т. 30. № 1. С. 99.
9. *Бессчетнова И.А., Чудинов А.В., Калюжный Д.Н., Щелкина А.К., Борисова О.Ф., Токалов С.В., Кузнецова В.Е., Лобанов А.В., Румянцева В.Д., Барский В.Е., Мирзабеков А.Д.* // Биофизика. 2002. Т. 47. № 2. С. 259.

References:

1. *Goncharov N.V., Belinskaya D.A., Razygraev A.V. et al.* // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2015. V. 41. No 2. P. 131. DOI: 10.1134/S1068162015020041.
2. *Dubrovsky T.B., Erokhin V.V., Kayushina R.L.* // Biologicheskiye membrany [Biological membranes]. 1992. V. 9. No 1. P. 88 [in Russian].
3. *Chudinova G.K., Chudinov A.V., Savransky V.V., Prokhorov A.M.* // Thin solid films. 1997. V. 307. P. 294.
4. *Lakovich J.* Fundamentals of fluorescence spectroscopy. M.: Mir, 1986. 328 p. [in Russian].
5. *Mironov A.F., Osin N.S., Ponamoreva O.N. et al.* // Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy [Bulletin of new medical technology]. 1997. V. 4. P. 45 [in Russian].
6. *Gaiduk M.I., Grigor'yants V.V., Mironov A.F. et al.* // Doklady Biophysics. 1989. V. 307-309. P. 188.
7. *Chudinova G., Rumyantseva V., Chudinov A.* // ECOF 7 Proceedings. Germany. 1998. P. 342.
8. *Chudinov A.V., Rumyantseva V.D., Lobanov A.V. et al.* // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2004. V. 30. No. 1. P. 89.
9. *Besschetnova I.A., Chudinov A.V., Kaluzhny D.N. et al.* // Biofizika [Biophysics]. 2002. V. 47. No 2. P. 259 [in Russian].

Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 53.082.722 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14110

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРОВ ГИДРАЗИН-ГИДРАТА В ВОЗДУХЕ ПРИ ПОМОЩИ МДП-СЕНСОРОВ

А. А. Михайлов[1]*, Д. В. Филипчук[1,2], М. О. Этрекова[1,2], А. В. Литвинов[2]

[1]ООО «Научно-производственная фирма «Инкрам», Москва, Россия
*e-mail: mikhailov@inkram.ru
[2]Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

Поступила в редакцию 16.10.2018 г.

Аннотация – Ввиду высокой токсичности гидразин-гидрата требуется вести непрерывный контроль его концентрации в воздухе рабочей зоны. Для измерения концентраций паров гидразин-гидрата предложено использовать МДП-сенсоры. Проведены исследования чувствительности двух сенсоров на основе МДП-структур к концентрациям паров гидразин-гидрата в воздухе. Показано, что минимально обнаружимая концентрация гидразин-гидрата при помощи используемых сенсоров составляет 0,005 мг/м^3 (в лабораторных условиях). Разработана экспериментальная установка для создания концентраций гидразин-гидрата, которая отличается простотой конструкции, надежностью и высокой чувствительностью к парам исследуемого вещества.

Ключевые слова: гидразин, гидразин-гидрат, предельно допустимая концентрация, МДП-сенсор.

MEASURING HYDRAZINE HYDRATE VAPOR CONCENTRATIONS IN AIR USING MIS-SENSORS

A. A. Mikhailov[1]*, D. V. Filipchuk[1,2], M. O. Etrekova[1,2], and A. V. Litvinov[2]

[1]OOO NPF “INKRAM”, Moscow, Russia, *e-mail: mikhailov@inkram.ru
[2]National Research Nuclear University “MEPhI” (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia

Received October 16, 2018

Abstract – Due to the high toxicity of hydrazine hydrate, regular control of its vapor concentration in the air of the working area is required. Measuring the vapor concentrations of hydrazine hydrate can be performed by means of MIS-sensors. The sensitivity of two sensors with MIS-type structures toward vapor concentrations of hydrazine hydrate in the air has been studied. The minimum detectable concentration of hydrazine hydrate using the sensors is found to be 0.005 mg/m^3 (in laboratory conditions). A pilot unit of gas analyzer has been developed which is characterized by simple design, reliability, and high sensitivity for hydrazine hydrate vapors.

Keywords: hydrazine, hydrazine hydrate, maximum permissible concentration, MIS-sensor.

ВВЕДЕНИЕ

Гидразин-гидрат ($N_2H_4 \cdot H_2O$) представляет собой вязкую, бесцветную, токсичную жидкость, которая обладает неприятным запахом. Данное вещество проявляет сильнейшие восстановительные свойства, способно активно поглощать влагу из воздуха. Гидразин-гидрат широко применяется в различных отраслях промышленности: в энергетике, в синтезе пластмасс, при восстановлении чистых металлов, в производстве лекарственных средств для лечения онкологических заболеваний и др. [1].

Это вещество очень токсично для организма человека: предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны (ПДК р.з.) для гидразин-гидрата составляет 0,1 мг/м^3 (первый класс опасности). Пары гидразин-гидрата вызывают раздражение слизистой оболочки глаза, при попадании жидкого гидразин-гидрата на кожу возникают химические ожоги. Ввиду высокой токсичности гидразин-гидрата требуется вести непрерывный контроль концентрации этого вещества в воздухе на предприятиях, где он применяется, на уровне ПДК р.з.

В современных газоанализаторах используется электрохимический [2] или фотоколориметрический [3] метод измерения концентраций гидразин-гидрата в воздухе. К недостаткам этих методов можно отнести очень ограниченный ресурс работы чувствительного элемента (особенно при детектировании больших концентраций) и зависимость показаний от значения относительной влажности окружающего воздуха. Активно продолжается разработка новых электрохимических сенсоров для обнаружения концентраций гидразин-гидрата в воздухе [4, 5].

Для обнаружения концентраций паров гидразин-гидрата в воздухе может быть использован МДП-сенсор в силу его высокой чувствительности к некоторым газам [6] и стабильной работы в условиях больших концентраций. В настоящей статье представлены результаты исследования возможности использования МДП-сенсоров для детектирования паров гидразин-гидрата в воздухе на уровне ПДК р.з.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема устройства МДП-сенсора представлена на рисунке 1. В качестве основы для МДП (металл-диэлектрик-полупроводник) структуры используется пластина кремния КЭФ-15 (4) толщиной 0,4 мм, покрытая пленкой SiO_2 (3), полученной окислением пластины кремния в сухом кислороде. На слой SiO_2 наносится пленка Ta_2O_5 (2) толщиной около 100 нм, а затем пленка каталитического металла Pd (1) толщиной около 30 нм с помощью метода лазерного напыления. Пленка палладия напыляется с обеих сторон пластины. МДП-структура поддерживается при постоянной температуре в интервале 80 – 150°С. Температура измеряется терморезистором (10) и стабилизируется электронной схемой. Стандартные размеры сенсора составляют 1 х 1 х 1 см.

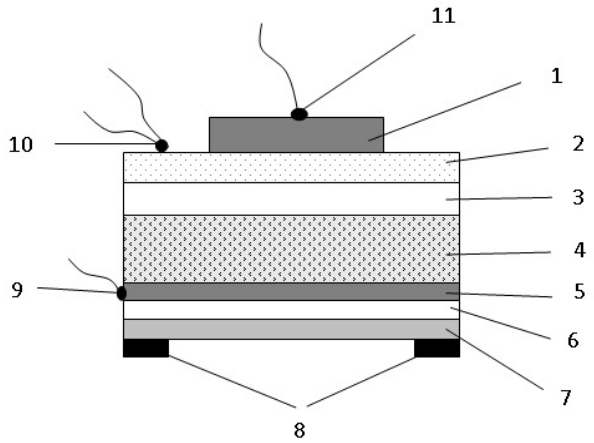


Рис. 1. Схема МДП-сенсора: 1 – пленка Pd; 2 – пленка Ta_2O_5; 3 – слой SiO_2; 4 – пластина кремния; 5 – металлический электрод; 6 – изолирующая пластина; 7 – пленочный нагреватель; 8 – электрические контакты нагревателя; 9, 11 – электрические контакты МДП-конденсатора; 10 – терморезистор.

МДП-структура представляет собой конденсатор, емкость которого зависит от приложенного к нему напряжения $V_{см}$ (напряжения смещения). При появлении концентрации газа над палладиевой пленкой вольт-фарадная (C-V-характеристика) смещается вправо или влево вдоль оси напряжений (рис. 2), и при фиксированном напряжении смещения появляется возможность зарегистрировать изменение емкости МДП-сенсора ΔC, которое прямо пропорционально концентрации газа. Вольт-фарадные характеристики имеют различный вид при различных температурах [7].

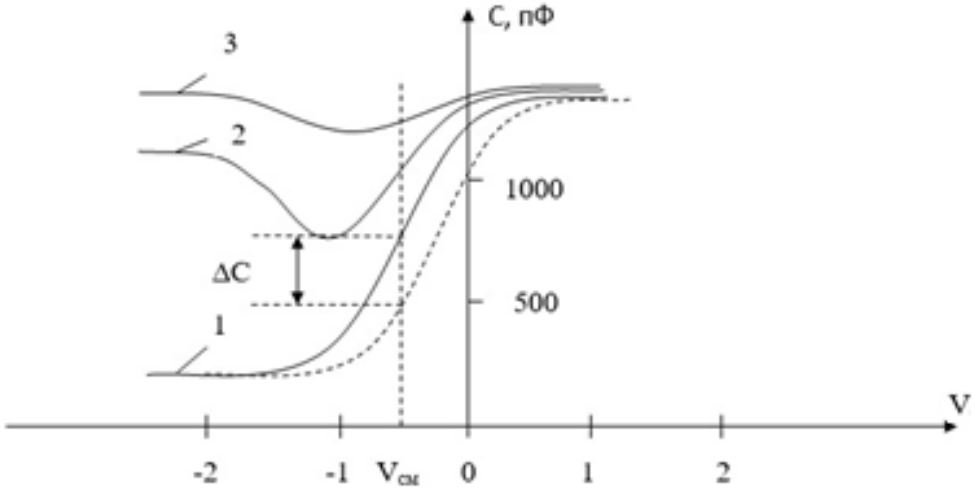


Рис. 2. Вольт-фарадные характеристики сенсоров при различных температурах: 1 – 100°C, 2 – 150°C, 3 – 200°C. Пунктирной линией показан сдвиг вольт-фарадной характеристики при 100°C под действием газа.

Исследование чувствительности МДП-сенсора к парам гидразин-гидрата в воздухе проводилось при помощи экспериментальной установки, блок-схема которой показана на рисунке 3.

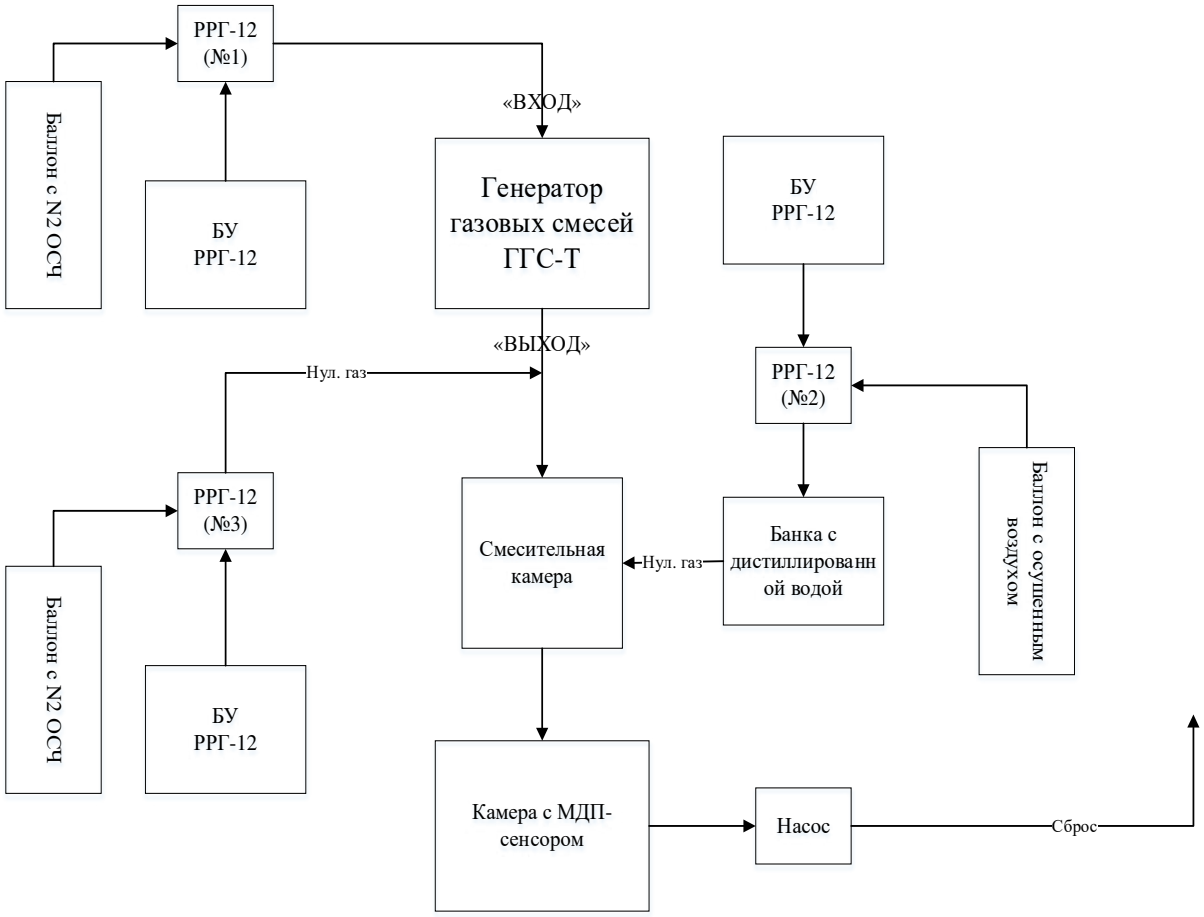


Рис. 3. Блок-схема экспериментальной установки. Пояснения в тексте.

Рассмотрим подробно элементы установки.

1. Генератор газовых смесей ГГС-Т использовался для приготовления поверочной газовой смеси целевого компонента. В основе работы генератора лежит термодиффузионный принцип, основанный на смешении потока газа-разбавителя и потока гидразин-гидрата, создаваемого источником микропотоков (ИМ). Генератор применялся в комплекте с ИМ гидразин-гидрата (ИМ-ГП-179-МА2, производительность – 1,46 мкг/мин, рабочая температура – 100°С). ИМ представляет собой фторопластовую трубку, заполненную жидким гидразин-гидратом.

ГГС-Т оборудован двумя штуцерами: «ВХОД» и «ВЫХОД». На «ВХОД» поступает газ-разбавитель – азот ОСЧ (особой чистоты), на «ВЫХОД» поступает газ-разбавитель, смешанный с потоком гидразин-гидрата, создаваемом ИМ в термостате. Изменяя расход газа-разбавителя, можно получать газовые смеси с различными значениями выходной концентрации целевого вещества.

2. Баллон с азотом ОСЧ и баллон с осушенным воздухом марки Б использовались для создания контролируемой концентрации гидразин-гидрата в газовой смеси. Баллон с азотом ОСЧ также использовался для работы ГГС-Т.

3. Регуляторы расхода РРГ-12 (№ 1-3) применялись для контроля выходного объемного расхода баллонов азота ОСЧ и осушенного воздуха. Управление РРГ-12 осуществлялось при помощи блока управления (БУ).

4. Банка с дистиллированной водой использовалась для приготовления газовой смеси с заданной относительной влажностью.

5. Смесительная камера представляла собой фторопластовую емкость круглого сечения, предназначенную для разбавления газовой смеси, содержащей концентрацию гидразин-гидрата и азот ОСЧ, осушенным воздухом марки Б. Камера имеет три отверстия, два из которых предназначены для подачи газовой смеси, содержащей азот ОСЧ и пары гидразин-гидрата и осушенного воздуха, прошедшего через банку с дистиллированной водой, а третье – для подачи газовой смеси, содержащей концентрации гидразин-гидрата, на входной штуцер камеры МДП-сенсора.

6. Блок МДП-сенсора состоит из камеры с МДП-сенсором и электронной платы, предназначенной для обработки сигнала с МДП-сенсора. Плата подключается к ПК через преобразователь интерфейсов «RS485-USB». Сигнал с электронной платы обрабатывается при помощи ПО Powergraph.

Установка для создания заданного диапазона концентраций гидразин-гидрата работала следующим образом. На штуцер «ВХОД» генератора ГГС-Т подавался азот ОСЧ, причем расход регулировался автоматически при помощи РРГ-12 (№ 1). Тракт генератора продувался азотом ОСЧ в течение 20-30 минут, затем в термостат ГГС-Т устанавливался ИМ.

Ко входным отверстиям смесительной камеры подключались РРГ-12 (№ 2 и № 3), которые регулировали расходы с баллона с азотом ОСЧ и с баллона с осушенным воздухом марки Б, соответственно. Полученная газовая смесь (RH = 60 %, T = 23°C) подавалась на входной штуцер камеры с МДП-сенсором через фторопластовый тройник. Газовая смесь принудительно прокачивалась через камеру при помощи насоса. При этом в ПО Powergraph отображалась зависимость показаний МДП-сенсора от времени.

Когда показания выходили на стабильный уровень, ко входу смесительной камеры вместо РРГ-12 (№ 3) подключался штуцер «ВЫХОД» ГГС-Т. При этом в смесительную камеру поступала газовая смесь, содержащая азот ОСЧ, пары гидразин-гидрата и осушенный воздух. Отклик МДП-сенсора на концентрации гидразин-гидрата записывался в течение 15 минут, затем к смесительной камере снова подключался РРГ-12 (№ 3), и записывалась релаксация сенсора.

Расчет объемных расходов объема газа для создания концентраций гидразин-гидрата в диапазоне от 2,5 до 10 ПДК р.з. производился по формуле 1 согласно рекомендациям по расчету концентраций в руководстве по эксплуатации генератора ГГС-Т [8]:

$$K = \frac{G}{Q_в + Q_{осв}}, \quad (1)$$

где К – концентрация гидразин-гидрата на выходе смесительной камеры, мг/м^3; G – производительность ИМ, мкг/мин; $Q_в$ – выходной объемный расход ГГС-Т на штуцере «ВЫХОД», дм^3/мин; $Q_{осв}$ – расход осушенного воздуха, регулируемый РРГ-12 (№ 2), дм^3/мин.

Полученные расчетные данные представлены в таблице 1. Расчет объемных расходов производился для трех концентраций гидразин-гидрата: 0,25; 0,5 и 1,0 мг/м^3.

Таблица 1. Расчет объемных расходов для создания концентраций гидразин-гидрата

№	К, мг/м^3	$Q_в$, дм^3/мин	$Q_{осв}$, дм^3/мин
1	0,25	3	2,84
2	0,5	2	0,92
3	1	0,7	0,76

Часть газового тракта, по которой проходит газовая смесь, содержащая пары гидразин-гидрата, сделана из фторопласта для предотвращения сорбции этого вещества на внутренних стенках трубок и, соответственно, уменьшения количества гидразин-гидрата, поступавшего в смесительную камеру. Перед началом работы внутренняя полость трубок, составляющих газовый тракт, а также смесительная камера были промыты ацетоном и продуты азотом ОСЧ.

Сброс остаточной концентрации гидразин-гидрата с выхода камеры МДП-сенсора и с тройника, через который газовая смесь поступала на входной штуцер камеры, осуществлялся в вытяжной шкаф.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Используя возможности разработанной установки, на МДП-сенсор подавались газовые смеси, содержащие три различных концентрации гидразин-гидрата в диапазоне от 2,5 до 10 ПДК р.з. Исследования проводились с двумя сенсорами со структурой Pd-SiO_2-Si (73-4 и 73-8, где «73» обозначает номер партии, а «4» и «8» - номер сенсора в партии). Сенсоры были отобраны из одной партии (10 шт.) случайным образом. Были измерены статические характеристики сенсоров (зависимости отклика от подаваемой концентрации), которые показаны на рисунке 4.

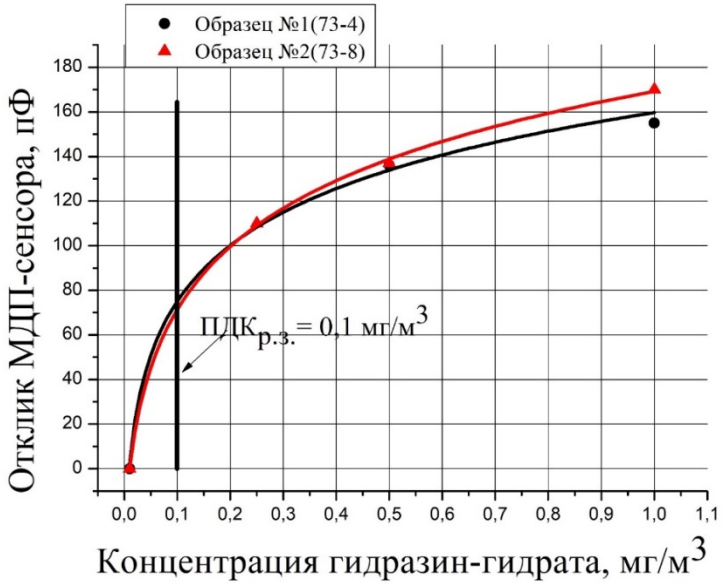


Рис. 4. Статические характеристики исследованных сенсоров.

Как видно из представленных данных, статические характеристики МДП-сенсоров имеют логарифмический вид и в диапазоне от 0 до 1 ПДК р.з. точность измерения концентрации максимальна. При этом статические характеристики практически совпадают для двух используемых сенсоров, что позволяет предположить, что чувствительность сенсоров к парам гидразин-гидрата в пределах одной партии примерно одинакова.

Минимально обнаружимая концентрация гидразин-гидрата при помощи используемых МДП-сенсоров составляет 0,005 мг/м^3 (в лабораторных условиях), что в 20 раз меньше ПДК р.з. Значение минимально обнаружимой концентрации рассчитано как отношение утроенного размаха шумов платы, используемой для измерения емкости МДП-сенсора (1,5 пФ), к измеренному значению чувствительности используемых сенсоров к парам гидразин-гидрата (70 пФ/ПДК р.з.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных экспериментов позволяют утверждать, что концентрации гидразин-гидрата могут быть обнаружены при помощи МДП-сенсора, при этом минимально обнаруживаемая концентрация составляет 0,005 мг/м^3 (в лабораторных условиях), причем максимальная чувствительность достигается в диапазоне от 0,005 до 0,1 мг/м^3.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что на основе МДП-сенсора может быть создан газоанализатор для обнаружения концентраций гидразин-гидрата в воздухе. В дальнейшем планируется разработка и испытания серийного прибора на основе МДП-сенсора для детектирования концентраций паров гидразин-гидрата в воздухе.

Список литературы:

1. *Кузнецов В.В. //* Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 9. С. 1429.
2. Honeywell MSTox 9001 – газоанализатор токсичных газов персональный однокомпонентный. DataSheet.
3. Газоанализаторы СФГ-М. Руководство по эксплуатации. МЕКВ.413322.006.РЭ.
4. *Zuchao M., Bin L., Mao L.* // International Journal of Electrochemical Science. 2017. No.12. P. 10269.
5. *Zhou B. Yang J., Jiang X.* // Mater. Lett. 2015. V. 159. P. 362.
6. *Николаев И.Н., Литвинов А.В., Емелин Е.В. //* Чувствительность МДП-сенсоров к концентрациям различных газов. Научная сессия МИФИ 2005. Сборник научных трудов. Т. 4. С. 197.
7. *Николаев И.Н., Литвинов А.В., Емелин Е.В. //* Датчики и системы. 2006. № 7. С. 66.
8. Рабочие эталоны 1-го разряда – генераторы газовых смесей ГГС модификации ГГС-Р, ГГС-Т и ГГС-К. Руководство по эксплуатации. ШДЕК 418313.009.РЭ.

References:

1. *Kuznetsov V.V.* // Russian Journal of General Chemistry. 2016. V. 86. No. 9. P. 2000. doi: 10.1134/S1070363216090048.
2. Honeywell MSTox 9001 - single-component personal toxic gas monitor. DataSheet.
3. Gas analyzers SFG-M. Manual. MEKV.413322.006.RE [in Russian].

4. *Zuchao M., Bin L., Mao L.* // International Journal of Electrochemical Science. 2017. No.12. P. 10269.
5. *Zhou B. Yang J., Jiang X.* // Mater. Lett. 2015. V. 159. P. 362.
6. *Nikolaev I.N., Litvinov A.V., Emelin E.V.* Sensitivity of MIS-sensors to concentrations of various gases // Scientific session MEPhI, 2005. Collection of scientific papers. 2005. V. 4. P. 197 [in Russian].
7. *Nikolaev I.N., Litvinov A.V., Emelin E.V.* // Sensors and systems. 2006. No. 7. P. 66 [in Russian].
8. The working standards of the 1st category – generators of gas mixtures GGS modification: GGS-R, GGS-T and GGS-K. Manual. ShDEK 418313.009.RE [in Russian].

Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 54.084:621.389 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14111

КОНТРОЛЬ ДОВЗРЫВООПАСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГАЗОВ И ПАРОВ С ПОМОЩЬЮ АКУСТИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА

А. А. Михайлов[1]*, М. О. Этрекова[1,2], А. С. Стороженко[1], Д. Г. Бухаров[3], Т. Б. Соколов[4], Ю. Г. Паршиков[5]

[1]ООО «Научно-производственная фирма «Инкрам», Москва, *e-mail: mikhailov@inkram.ru
[2]Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия
[3]Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия
[4]ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева», Санкт-Петербург, Россия
[5]ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 16.10.2018 г.

Аннотация – Предлагается простой надежный способ измерения довзрывоопасных концентраций горючих газов и паров с помощью акустического детектора. Представлены результаты испытаний детектора по измерению довзрывоопасных концентраций паров горючих смазочных материалов и специальных жидкостей в воздухе в диапазоне от 0 до 60% нижнего концентрационного предела распространения пламени. Результаты показывают, что представленный детектор имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с термокаталитическими и инфракрасными детекторами, традиционно применяемыми для контроля довзрывоопасных концентраций химических веществ в воздухе производственных помещений пожаро- и взрывоопасных объектов.

Ключевые слова: акустический детектор, детектор горючих газов и паров, довзрывоопасные концентрации.

CHECKING OUT PRE-EXPLOSIVE CONCENTRATIONS OF COMBUSTIBLE GASES AND VAPORS BY MEANS OF ACOUSTIC DETECTOR

A. A. Mikhailov[1]*, M. O. Etrekova[1,2], A. S. Storozhenko[1], D. G. Bukharov[3], T. B. Sokolov[4], and Yu. G. Parshikov[5]

[1]OOO NPF “INKRAM”, Moscow, Russia, *e-mail: mikhailov@inkram.ru
[2]National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia
[3]National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, Moscow, Russia
[4]D.I. Mendeleyev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia
[5]Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received October 16, 2018

Abstract – A simple and reliable method for measuring pre-explosive concentrations of flammable gases and vapors using an acoustic detector is proposed. The detector test results are reported for measuring pre-explosive concentrations of a series of vapors of combustible lubricants and special liquids in the air in the range from 0 to 60% of the lower concentration limit of flame propagation. The results indicate that the acoustic detector has a variety of significant advantages over thermal catalytic and infrared detectors, traditionally used to monitor pre-explosive concentrations of hazardous chemicals in the air of industrial fire and explosion hazardous facilities.

Keywords: acoustic gas sensor, combustible gas detector, pre-explosive concentration of flammable gases and vapors.

ВВЕДЕНИЕ

Акустические методы исследования широко распространены сегодня в науке и технике. В силу развития электроники и благодаря накопленным данным о закономерностях распространения упругих волн в различных средах акустический анализ нашел применение в медицине, биологии, неразрушающем контроле, металлургии, сейсморазведке и многих других сферах жизнедеятельности человека.

В конце XIX в. - начале XX в. на шахтах в Европе получил распространение «метановый свисток» - газоструйный излучатель звука, применяемый для сигнализации об опасности скопления горючих газов [1]. Это был первый простейший акустический детектор взрывоопасных газов, принцип действия которого основан на повышении тона (частоты) производимого звука в присутствии метана или водорода в воздухе за счет увеличения скорости звука.

Современные газоакустические детекторы, как правило, состоят из электроакустического или газоструйного генератора звука, резонатора и акустоэлектрического преобразователя [2]. Исследуемый газ подвергается воздействию звуковой волны в резонаторе или сам служит источником звука за счет направления газовой струи на клиновидное препятствие. При изменении состава воздуха, например, появлении примесей горючих газов, скорость звука закономерно изменяется, что соответственно сказывается на регистрируемой частоте звука и позволяет качественно и количественно (для бинарных газовых смесей) контролировать состав анализируемой атмосферы. Коэффициент пропорциональности между изменением скорости и частоты звука однозначно определяется конструкцией резонатора.

Скорость звука в воздухе (в приближении идеального газа) $v_{\text{зв}}$, м/с, можно рассчитать по формуле [3]:

$$v_{\text{зв}} = \sqrt{\frac{\gamma \cdot R \cdot T}{M}}, \quad (1)$$

где $\gamma = C_P/C_V$ – показатель адиабаты; C_P и C_V – соответственно, изобарная и изохорная теплоемкости газа, Дж/(моль·К), причем $C_V = C_P - R$; R – универсальная газовая постоянная 8,31445986 Дж/(моль·К); T – температура газа, К; M – молярная масса газа, кг/моль.

Таким образом, для смеси газов или паров справедливо выражение:

$$v_{\text{зв}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \alpha_i \gamma_i \cdot R \cdot T}{\sum_{i=1}^{n} \alpha_i M_i}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \alpha_i C_{P_i} \cdot R \cdot T}{(\sum_{i=1}^{n} \alpha_i C_{P_i} - R) \sum_{i=1}^{n} \alpha_i M_i}}, \quad (2)$$

где α_i – доля i-го компонента газовой смеси, n – общее количество компонентов. Для случая реальных бинарных газовых смесей можно принять $n = 3$, подразумевая, что для чистого сухого воздуха $i = 1$, для паров воды $i = 2$, для горючего газа или паров $i = 3$. Теплоемкость газов также зависит от температуры.

В настоящее время существует обширная библиотека экспериментальных и расчетных данных по теплоемкости различных газов. Примеры см. на рис. 1.

Рис. 2 иллюстрирует влияние температуры T, давления p и относительной влажности Ф на скорость звука $v_{зв}$ в воздухе по расчетам, выполненным с использованием справочных данных [4–5] и уравнения (2) при условии $\alpha_3 = 0$.

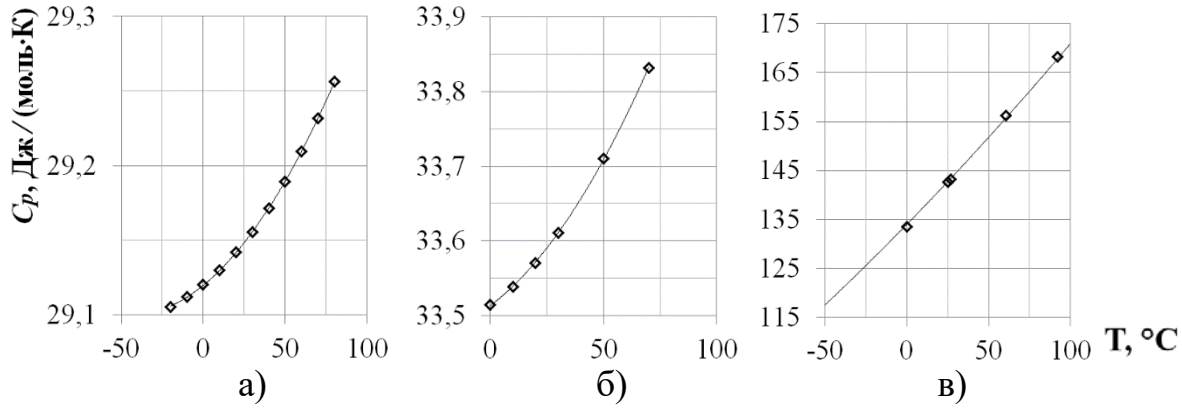


Рис. 1. Зависимость теплоемкости газов C_P от температуры при давлении 100 кПа: а) чистый сухой воздух [4]; б) водяной пар [5]; в) н-гексан [6].

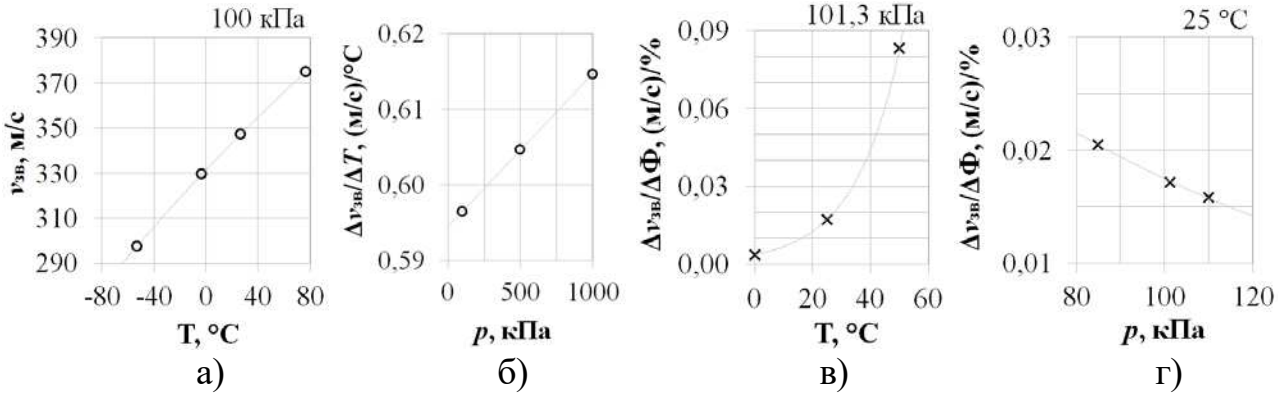


Рис. 2. а) Зависимость скорости звука $v_{зв}$ в сухом чистом воздухе от температуры T при постоянном давлении 100 кПа. **б)** График изменения скорости звука $\Delta v_{зв}$ в сухом чистом воздухе, приходящегося на изменение температуры ΔT, в зависимости от давления p. **в)** График изменения $\Delta v_{зв}$ в чистом воздухе, приходящегося на изменение относительной влажности ΔФ, в зависимости от температуры T при постоянном давлении 101,3 кПа. **г)** График изменения $\Delta v_{зв}$ в чистом воздухе, приходящегося на изменение ΔФ, в зависимости от давления p при постоянной температуре 25°С.

Анализ данных на рис. 2 приводит к следующим выводам:

1) влияние температуры на скорость звука наиболее существенно и соответствует росту $v_{зв}$ на ≈ 0,6 м/с при повышении T на 1°С (рис. 2, а, б);

2) влияние паров воды менее значительно, но зависит от температуры; так, при увеличении относительной влажности воздуха на 5% (p = 101,3 кПа) скорость звука при 25°С увеличится на 0,1 м/с, а при 50°С – на 0,4 м/с (рис. 2, в, г).

3) изменение давления анализируемой среды в широком диапазоне не оказывает существенного влияния на изменение скорости звука, например, изменение давления от 600 до 800 мм. рт. ст. (от 80 до 106 кПа) приведет к изменению скорости звука на 0,005 м/с (рис. 2, б, г).

Итак, скорость звука – хорошо изученная, а, следовательно, предсказуемая физическая величина, зависимость значений которой от состава анализируемой среды (с учетом поправок на изменение ее температуры и влажности), позволяет реализовать метод акустического газового анализа в области измерений объемной доли определяемых компонентов свыше 0,1%.

Основной целью данной работы было комплексное исследование возможностей использования серийно выпускаемого акустического детектора АРП1.0 [7] для контроля довзрывоопасных концентраций паров горючих веществ в воздухе. Согласно [8, 9], довзрывоопасной концентрацией горючего газа (паров) называется концентрация, находящаяся в интервале от нуля до нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акустический детектор

Основой предлагаемого акустического детектора является полый металлический резонатор цилиндрической формы с технологическими отверстиями для сообщения внутреннего объема с окружающей атмосферой [10]. Внешний вид детектора показан на рис. 3.

В противоположных торцах резонатора встроены излучатель, генерирующий бегущую звуковую волну, и приемник звука, регистрирующий давление звуковой волны. Настройка излучателя на резонансную частоту производится микропроцессором в режиме качающейся частоты. Определение точного значения резонансной частоты производится по максимуму давления звуковой волны на приемнике звука. Параметры окружающей среды регистрируются встроенным датчиком влажности и температуры.

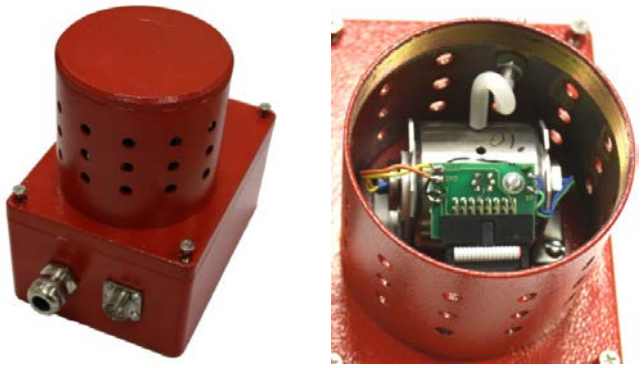


Рис. 3. Внешний вид акустического детектора.

Частота акустического резонанса $F_{\text{рез}}$, Гц, пропорциональна скорости звука $v_{\text{зв}}$, м/с, в исследуемой газовоздушной среде:

$$F_{\text{рез}} = K \cdot v_{\text{зв}}, \quad (3)$$

где K – коэффициент резонатора, м$^{-1}$, определяется конструкцией резонатора и является основным параметром при настройке.

Регистрация текущих параметров относительной влажности и температуры анализируемой газовой смеси позволяет вычислять долю водяных паров α_2, теплоемкость C_P и молярную массу воздуха M для чистого влажного

воздуха. Следовательно, определив значения C_{P3} и M_3 (т. е. выбрав определяемый компонент), можно рассчитать скорость звука как функцию температуры, влажности и содержании детектируемого горючего газа или паров - $v_{зв}(T, \alpha_2, \alpha_3)$.

При этом процедура градуировки АРП, согласно (3), будет заключаться лишь в экспериментальном определении значения коэффициента резонатора K путем подачи на детектор сухого чистого воздуха ($\alpha_2 = \alpha_3 = 0$) и регистрации базового нулевого уровня $F_{рез_0}$ для текущего значения температуры.

Так, в ходе исследований в рамках данной работы при подаче на АРП нулевого воздуха марки Б при 20°С было получено значение $F_{рез_0} = (5790 \pm 0{,}5)$ Гц. Согласно [4], скорость звука в сухом чистом воздухе при 20°С $v_{зв} = (343{,}29 \pm 0{,}05)$ м/с, отсюда $K = (16{,}866 \pm 0{,}005)$ м$^{-1}$.

Полезным сигналом первичного измерительного преобразователя АРП является изменение резонансной частоты стоячей волны в резонаторе при появлении в анализируемом воздушном объеме горючего газа или паров с концентрацией α_3:

$$\Delta F_{рез} = F_{рез} - F_{рез_0}(T, \alpha_2, \alpha_3 = 0) = F_{рез} - K \cdot v_{зв_0}(T, \alpha_2, \alpha_3 = 0), \qquad (4)$$

где $F_{рез}$ – значение резонансной частоты, регистрируемое при текущих параметрах окружающей среды, $v_{зв_0}(T, \alpha_2, \alpha_3 = 0)$ и $F_{рез_0}(T, \alpha_2, \alpha_3 = 0)$ – значения скорости звука и резонансной частоты, рассчитываемые средствами программного обеспечения при текущих параметрах влажности и температуры, но в предположении, что анализируемый объем заполнен чистым воздухом.

Таким образом, согласно (2) и (4) можно экспериментально для каждого конкретного горючего газового компонента (строго – в бинарных газовых смесях) найти градуировочную зависимость $\Delta F_{рез}(\alpha_3)$, т. е. определить набор статических характеристик детектора по различным смесям горючих газов (паров) с воздухом, при этом влияния температуры и влажности будут скомпенсированы.

Однако, если изначально выбрать определяемый компонент для «номинальной градуировки», т. е. определить в (2) значения γ_3 и M_3, то программное обеспечение АРП, в соответствии с (2) и (3), позволит в режиме реального времени с учетом параметров окружающей среды решать функцию $F_{рез} = K \cdot v_{зв}(\alpha_3)$ и рассчитывать выходной сигнал в единицах довзрывоопасной концентрации C, % НКПР, горючего газа (паров). Вид выходного сигнала (аналоговый, цифровой) принципиального значения не имеет и определяется исключительно аппаратной реализацией детектора.

Типовая статическая характеристика детектора, например, по токовому выходу сигнала 4…20 мА описывается уравнением

$$I = 4 + 0{,}32 \cdot C,$$

где I – значение сигнала токового выхода, мА; C – подаваемая концентрация, % НКПР (4 мА соответствует концентрации 0% НКПР, 20 мА – 50% НКПР).

В качестве «номинального» определяемого компонента при проведении исследований был выбран н-гексан.

Итак, в рамках данной работы выходной сигнал детектора - результат преобразования резонансной частоты $F_{\text{рез}}$, Гц, в довзрывоопасную концентрацию C, % НКПР, согласно номинальной статической характеристике по н-гексану, рассчитанной на основании уравнений (2) и (4).

Конструкция резонатора и режимы работы электроакустических преобразователей были подобраны таким образом, чтобы диапазон измеряемых концентраций горючих газов и паров в воздухе составлял не менее 0…100% НКПР с пределом обнаружения не хуже 0,02…0,05% об. д. (200…500 ppm).

Необходимо отметить, что акустический детектор не имеет каких-либо ограничений по верхнему пределу довзрывоопасных концентраций, однако в целях соблюдения мер предосторожности большинство экспериментов проводились с газовыми средами, довзрывоопасная концентрация горючего компонента в которых не превышала 60% НКПР.

Экспериментальные проверки показали, что при изменении температуры и влажности окружающей среды в диапазоне от -50°С до +60°С и от 0 до 100% (без конденсации) отклонение выходного сигнала АРП от значений, полученных при температуре (20 ± 5)°С и относительной влажности (55±5)% не превышает ±5% НКПР.

Таким образом, показано, что, зная только теплоемкость и молярную массу анализируемого вещества, а также условия окружающей среды, можно рассчитать выходной сигнал АРП.

На рис. 4 представлены результаты экспериментальной проверки соответствия значения выходного сигнала АРП номинальной статической характеристике (расчетно-теоретической), которая здесь и далее на графиках показана сплошной линией и закономерно является биссектрисой координатной четверти. Данная проверка была выполнена с использованием стандартных образцов н-гексана для хроматографии (ООО «ЦСОВВ», г. Санкт-Петербург) и образцов ч. д. а. (ООО «Компонент-Реактив», г. Москва) на лабораторной установке, описанной ниже.

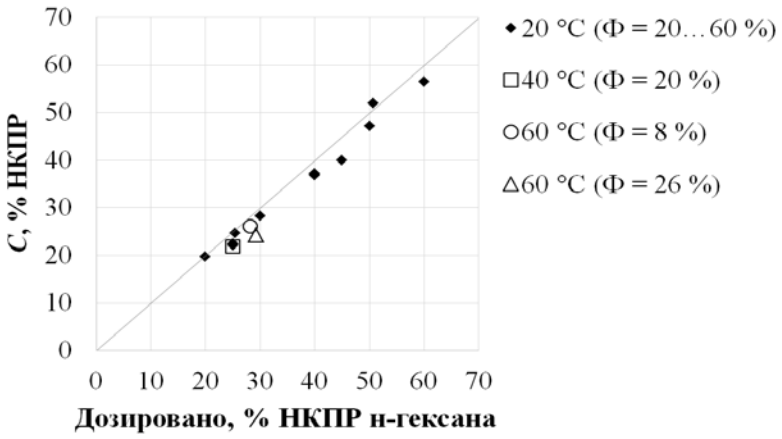


Рис. 4. Номинальная статическая характеристика (прямая линия - биссектриса) и экспериментальные значения (точки) выходного сигнала АРП при различных

значениях температуры и относительной влажности анализируемой газовой смеси.

На рисунке 4 и далее термин «Дозировано» означает «Довзрывоопасная концентрация анализируемого вещества в ГС (по приготовлению), % НКПР».

Экспериментальная установка

Испытания АРП проводились на экспериментальной установке, принципиальная схема и фотография которой показаны на рис. 5.

Парогазовые смеси с требуемым содержанием горючего компонента создавались в стеклянной бутыли объемом 20 л методом дозирования определенного объема горючей жидкости исследуемого вещества с последующим испарением [11-13]. Для дозирования применялся микрошприц Hamilton 1750 (100…500 мкл).

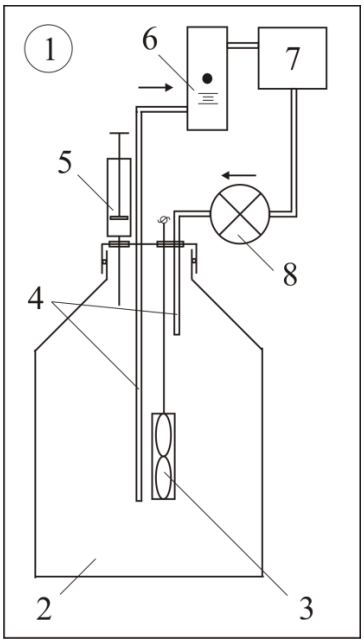


Рис. 5. Принципиальная схема лабораторной установки для проведения испытаний АРП на довзрывоопасные концентрации паров горючих жидкостей: 1 - камера тепла; 2 - бутыль стеклянная; 3 - вентилятор; 4 - фторопластовые трубки; 5 - микрошприц; 6 - ротаметр; 7 - АРП; 8 - насос.

Для более равномерного перемешивания паров целевых веществ внутри стеклянной бутыли использовался вентилятор.

После испарения горючей жидкости пары полученной газовой смеси с помощью насоса принудительно отбирались на детектор в режиме прокачки по замкнутому циклу газового тракта установки с расходом 2 л/мин.

Для удаления паров исследуемых веществ из газового объема экспериментальной установки выходной патрубок из бутыли переключался на сброс в вытяжной шкаф, а отбор воздуха на детектор осуществлялся из окружающей атмосферы.

Описание экспериментов

В ходе экспериментов были исследованы вещества, перечень и характеристики которых приведены в таблице 1.

Первая серия экспериментов была посвящена исследованию оптимальных режимов работы лабораторной установки. С этой целью для ряда веществ были проведены однотипные эксперименты, отличающиеся лишь температурой $T_{уст}$ лабораторной установки: 20°C и 60°C. Результаты представлены на рис. 6.

Эксперименты показали значительное отклонение экспериментальных значений выходного сигнала АРП от расчетных в зависимости от температуры кипения $T_{кип}$ исследуемых горючих жидкостей. Полученная зависимость выходного сигнала АРП от температуры кипения $T_{кип}$ исследуемых веществ показана на на рис. 6, а Значение выходного сигнала детектора на расчетное содержание паров н-гексана в ГС, равное 25% НКПР при температуре $T_{уст}$ = 60°C, условно было принято за 100%. Эксперименты проводились для расчетного содержания паров исследуемых веществ в ГС, равного 25% НКПР.

Таблица 1. Перечень и характеристики некоторых исследованных веществ

№ п.п.	Вещество		M, г/моль	$T_{кип}$, °C	$C_{об.д.=100\%НКПР}$, % об.д.	$V_{гж}$, мл
	Наименование	CAS				
1	Ацетон СО	67-64-1	58,08	56,5	2,5	1,5
2	Бензол СО	71-43-2	78,11	80,1	1,2	0,9
3	н-Гексан СО	110-54-3	86,18	68,7	1	1,1
4	н-Гексан ч.д.а.					1,1
5	Циклогексан СО	110-82-7	84,16	80,74	1,2	1,1
6	н-Декан ч.д.а.	124-18-5	142,30	174,2	0,7	1,1
7	н-Гептан ч.д.а.	142-82-5	100,21	98,42	1,1	1,3
8	н-Пентан ч.д.а.	109-66-0	72,15	36,1	1,4	1,4
9	н-Нонан ч.д.а.	111-84-2	128,20	151	0,7	1,0
10	Толуол ч.д.а.	108-88-3	92,14	110,6	1,1	1,0
11	Триэтиламин	121-44-8	101,20	≈ 90	1,2	1,4
12	Этанол СО	64-17-5	46,07	78,5	3,1	1,5
13	Метанол СО	67-56-1	32,04	64,7	5,5	1,8
14	Пропанол-1 СО	71-23-8	60,09	97,4	2,2	1,4
15	Пропанол-2 СО	67-63-0	60,09	82,4	2,0	1,3
16	Октан СО	111-65-9	114,23	125,52	0,8	1,1
17	о-Ксилол СО	95-47-6	106,17	144,4	1	1,0

Обозначения: СО – стандартный образец; М – молярная масса, $T_{кип}$ – температура кипения горючей жидкости; $C_{об.д.=100\%НКПР}$ – объемная доля паров паров вещества, соответствующая 100% НКПР [9]; $V_{гж}$ – объем горючей жидкости (с исходной концентрацией ≈100% вес.), необходимый для создания довзрывоопасной концентрации 100% НКПР в объеме 20 л при нормальных условиях.

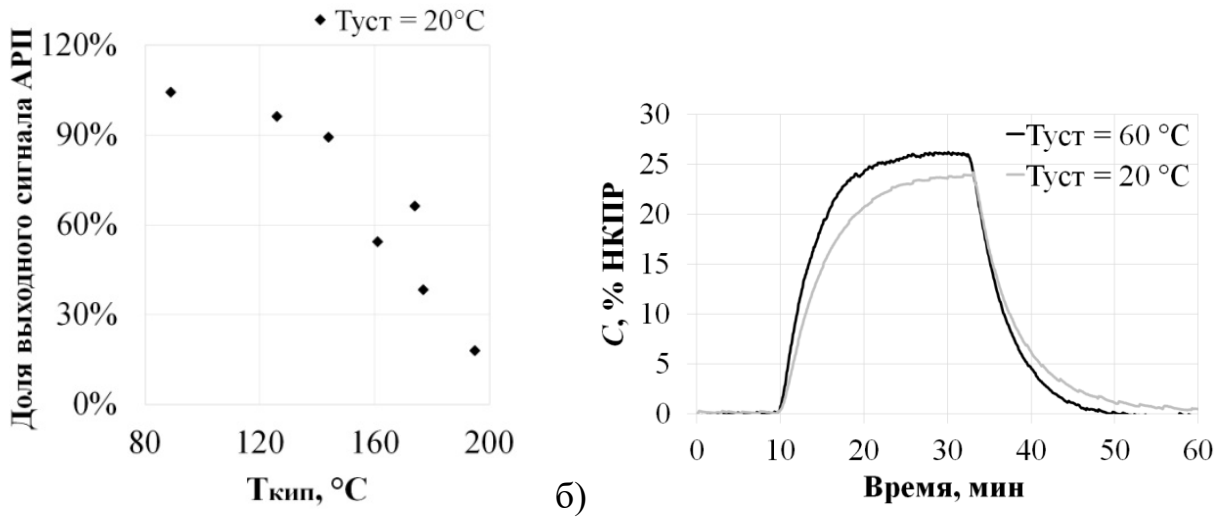


Рис. 6. Влияние температуры лабораторной установки $T_{уст}$ на выходной сигнал АРП в зависимости от $T_{кип}$ горючей жидкости исследуемых веществ (а), на время установления равновесной концентрации в установке (н-гексан) (б).

Далее была поставлена задача сопоставления экспериментальных и номинальных (расчетно-теоретических) статических характеристик детектора для разных веществ. Полученные результаты представлены на рис. 7.

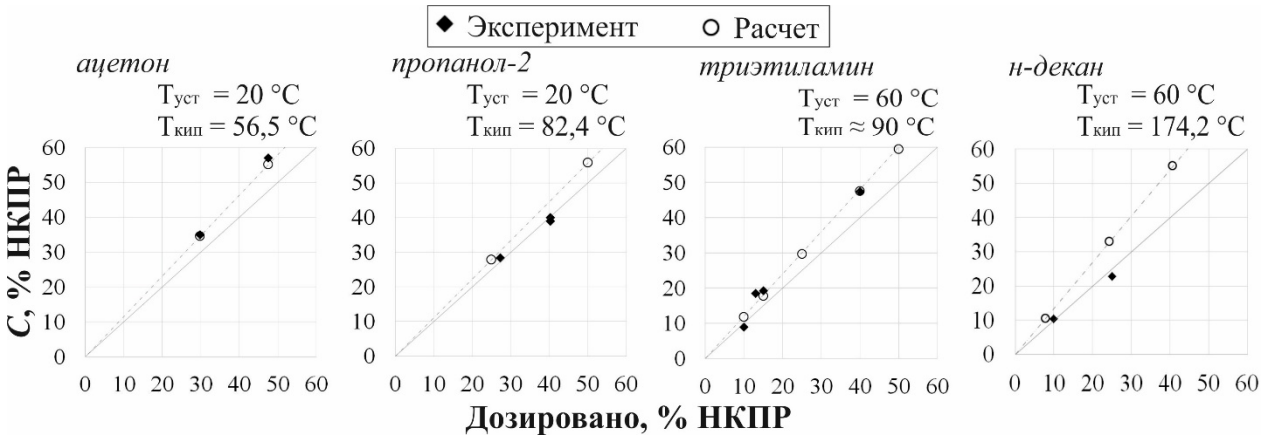


Рис. 7. Сравнение экспериментальных и номинальных (расчетно-теоретических) статических характеристик АРП по соответствующим веществам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рис. 6 а, отклонение экспериментальной статической характеристики от номинальной увеличивается с увеличением температуры кипения горючей жидкости анализируемого вещества. Данный факт объясняется конденсацией паров на внутренней поверхности установки. Также можно заметить, что для веществ с $T_{кип} \leq 120°C$ отклонение экспериментальной статической характеристики от номинальной минимально.

Исходя из указанного выше, было принято решение при работе с веществами, температура кипения которых не более 100°C, проводить исследования в режиме работы стенда с $T_{уст} = 18…25°C$, а в случаях с

$T_{кип} \geq 100°C$ – термостатировать установку при 60°C в камере тепла. Стоит учесть, что даже при $T_{уст} = 60°C$ в испытаниях с веществами, для которых $T_{кип} > 140°C$ (н-декан, ксилол, н-нонан), фактическое содержание паров в ГС, вероятно, было ниже расчетного за счет частичной конденсации паров.

Подобное предположение подтверждается анализом данных, представленных на рис. 7. Пунктирные линии – номинальные статические характеристики АРП для исследуемых веществ, сплошные линии – номинальная статическая характеристика по н-гексану. Как видно, отклонение экспериментальных статических характеристик от номинальных не превышает 5% НКПР в случаях, когда выполняется неравенство $T_{кип} - T_{уст} \leq 50°C$.

Таким образом, в ходе исследований было установлено соответствие экспериментальных и номинальных (расчетно-теоретических) характеристик АРП при условии, что температура кипения анализируемых веществ не превосходит температуру установки более чем на 50°C ($T_{кип} - T_{уст} < 50°C$).

Результаты комплексного исследования статических характеристик АРП на пары веществ представлены на рис. 8.

Как видно, выходной сигнал АРП для подавляющего большинства исследованных веществ хорошо коррелирует с номинальной статической характеристикой по н-гексану. Отклонение выходного сигнала в среднем не превышает ± 10% НКПР и определяется, главным образом, физическими свойствами веществ.

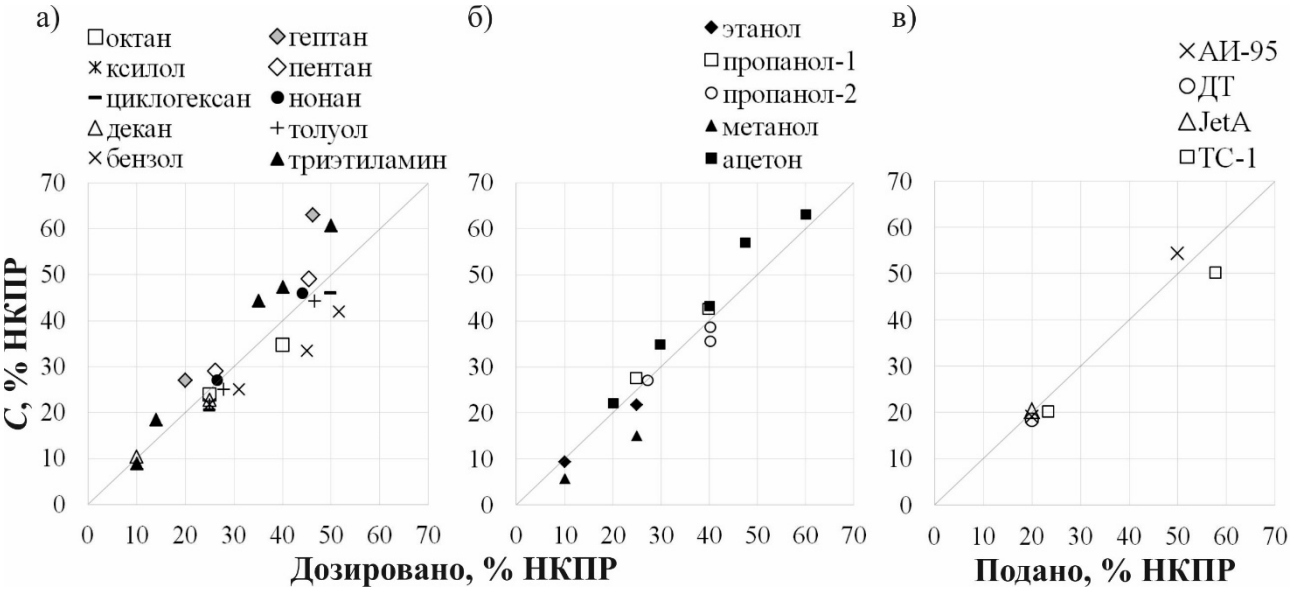


Рис. 8. Сводные экспериментальные данные по испытанию АРП: а) и б) результаты, полученные на экспериментальной установке, описанной в данной работе; в) результаты по топливам, полученные на рабочем эталоне 1-го разряда - комплексе ГГП-1 (ФИФ 48775-11, ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»).

В процессе исследований дрейф нулевых показаний после проведения измерений не превышал ±1% НКПР. Это, на наш взгляд, свидетельствует об

отсутствии влияния конденсации паров горючих веществ на элементах детектора на его работу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время для контроля довзрывоопасных концентраций горючих газов и паров преимущественно используются термокаталитические (ТК) сенсоры, главное достоинство которых – низкая стоимость. Кроме того, все более широкое применение находят инфракрасные (ИК) детекторы, однако их распространение ограничено более высокой стоимостью.

В работе показано, что с помощью акустического детектора можно реализовать простой, недорогой и надежный способ измерения довзрывоопасных концентраций горючих газов и паров, имеющий по сравнению с традиционно используемыми ТК и ИК-детекторами ряд существенных преимуществ:

1) обширная номенклатура определяемых взрывоопасных газов и паров с малым разбросом чувствительности, что позволяет создать универсальный детектор (газосигнализатор) горючих газов и паров;

2) соотношение чувствительности для различных газов и паров имеет постоянное значение во всем диапазоне измерений, что является значительным преимуществом акустического детектора по сравнению с ИК детекторами;

3) широкий диапазон измерения довзрывоопасных концентраций;

4) линейная статическая характеристика с возможностью построения ее расчетными методами для всех горючих газов и паров, по крайней мере, в диапазоне 0…100% НКПР;

5) независимость показаний от давления, температуры и влажности, благодаря как физическому принципу измерений, так и компенсации, реализованной средствами программного обеспечения;

6) простая процедура градуировки.

Список литературы:

1. *Garrett S.L.* // The Journal of the Acoustical Society of America. 2008. V. 123 (5). P. 3372.
2. *Zipser L., Wachter F., Franke H.* // Sensors and Actuators B. 2000. V. 68. P. 162.
3. Акустика: Справочник. Под ред. М.А. Сапожкова. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Радио и связь, 1989. 336 с.
4. *Сычев В.В.*, *Вассерман А.А.*, *Козлов А.Д.*, *Спиридонов Г.А.*, *Цымарный В.А.* Термодинамические свойства воздуха. ГСССД. Серия монографии. М.: Изд. стандартов, 1978. 276 с.
5. http://webbook.nist.gov/chemistry/ (дата обращения 08.09.2018).
6. https://www.chemeo.com/cid/68-275-2/Ethylenediamine#ref-joback (дата обращения 08.09.2018).
7. Свидетельство № 52098 об утверждении типа средств измерений. Преобразователи измерительные акусторезонансные АРП 1.0.
8. ГОСТ Р 56520-2015. Железнодорожный подвижной состав. Методы определения взрывоопасных концентраций газов в аккумуляторных ящиках.
9. ГОСТ Р 51330.19-99 (МЭК 60079-20-96) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатации электрооборудования.
10. Патент на полезную модель 57467 РФ, 2006.

11. *Коллеров Д.К.* Метрологические основы газоаналитических измерений. (Теория и практика получения градуировочных и поверочных газов и газовых смесей). М.: Изд. стандартов, 1967. 395 с.
12. ГОСТ Р ИСО 6144-2008. Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Статический объемный метод.
13. Установка для приготовления парогазовых смесей УГС-2. Технические условия ИБЯЛ.413229.001 ТУ. ФГУП «ВНИИФТРИ», 2015. 42 с.

References:

1. *Garrett S.L.* // The Journal of the Acoustical Society of America. 2008. V. 123 (5). P. 3372.
2. *Zipser L., Wachter F., Franke H.* // Sensors and Actuators B. 2000. V. 68. P. 162.
3. Acoustics: A Handbook. Ed. by M.A. Sapozhkov. 2nd ed. M.: Radio and svayz', 1989. 336 p.[in Russian].
4. *Sychev V.V., Wasserman A.A., Kozlov A.D. et al.* Thermodynamic properties of air. GSSSD. A series of monographs. M.: Izd. Standartov, 1978. 276 p. [in Russian].
5. http://webbook.nist.gov/chemistry/ (accessed 09.08.2018) [in Russian].
6. https://www.chemeo.com/cid/68-275-2/Ethylenediamine#ref-joback (accessed 09.08.2018).
7. Certificate No. 52098 on the type approval of measuring instruments. Acoustic-resonance measuring transducers ARP 1.0.
8. GOST [State Standard] R 56520-2015. Railway rolling stock. Methods for the determination of explosive gas concentrations in battery boxes [in Russian].
9. GOST [State Standard] R 51330.19-99 (IEC 60079-20-96) Explosion-proof electrical equipment. Part 20. Data on combustible gases and vapors related to the operation of electrical equipment [in Russian].
10. Utility model patent 57467, Russian Federation, 2006 [in Russian].
11. *Kollerov D.K.* Metrological basis of gas analytical measurements. (Theory and practice of obtaining calibration gases and gas mixtures). M .: Izd. standards, 1967. 395 p. [in Russian].
12. GOST [State Standard] R ISO 6144-2008. Gas analysis. Preparation of calibration gas mixtures. Static volumetric method [in Russian].
13. Installation for preparation of steam-gas mixtures UGS-2. Standard specification IBAYL.413229.001 TU. FSUE VNIIFTRI, 2015. 42 p. [in Russian].

Идентификация опасных химических веществ

УДК 544.473:547.322 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14112

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АТОМОВ ФТОРА С ПИРИДИНОМ

Н. Д. Волков*, И. И. Морозов, Е. С. Васильев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия
*e-mail: volkovnd@outlook.com

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

Аннотация – Реакции токсичного третичного амина пиридина изучались в основном в жидкой фазе, и только несколько исследований реакций пиридина были выполнены в газовой фазе. По этой причине установление его реакционной способности в газовой среде представляет значительный интерес. В связи с этим методом конкурирующих реакций с применением молекулярно-пучковой масс-спектрометрии была изучена кинетика реакции атомарного фтора с пиридином и 2-фторэтанолом. Впервые была определена константа скорости реакции пиридина с атомарным фтором, которая составила $k = (8.0 \pm 3.0)\cdot10^{-10}$ см^3 молекул$^{-1}$ с$^{-1}$. Установлены основные продукты этой реакции: пиридинил и фторпиридин.

Ключевые слова: токсичность, пиридин, 2-фторэтанол, пиридинил, масс-спектрометрия, атомы фтора, свободные радикалы, константа скорости реакции.

KINETICS OF THE REACTION OF FLUORINE ATOMS WITH PYRIDINE

N. D. Volkov*, I. I. Morozov, and E. S. Vasiliev

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: volkovnd@outlook.com

Received November 11, 2018

Abstract – The majority of reactions of toxic tertiary amine pyridine studied previously were carried out mainly in the liquid phase, and only a few studies investigated pyridine reactions in the gas phase. For that reason, determination of pyridine reactivity in a gaseous medium is of considerable interest. Therefore, the kinetics of the reaction of atomic fluorine with pyridine and 2-fluoroethanol was studied by competing reaction method using molecular-beam mass spectrometry. The rate constant for the reaction of pyridine with atomic fluorine was determined for the first time and was found to be $k = (8.0 \pm 3.0)\cdot10^{-10}$ cm^3 mol^{-1} s^{-1}. The main products of this reaction were identified as pyridinyl and fluoropyridine.

Keywords: toxicity, pyridine, 2-fluoroethanol, pyridinyl, mass spectrometry, fluorine atoms, free radicals, reaction rate constant.

ВВЕДЕНИЕ

Пиридин проявляет свойства, характерные для третичных аминов: образует N-оксиды, соли N-алкилпиридиния, в то же время пиридин обладает и явными свойствами ароматических соединений. Пиридин также характеризуется высокой токсичностью (ПДК = 5 мг/м [1]), негативно воздействуя на здоровье человека и животного мира. Пиридин широко используется в промышленности, в органическом синтезе, в аналитической химии, как растворитель многих органических и некоторых неорганических веществ и в других областях.

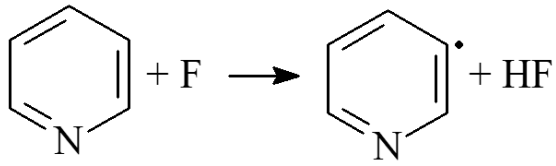
Реакции пиридина изучались в основном в жидкой фазе, и только несколько исследований реакций пиридина были выполнены в газовой фазе. По этой причине установление его реакционной способности в газовой среде представляет значительный интерес. Важная задача состоит в том, чтобы понять, какие продукты могут образоваться в результате элементарных химических реакций с участием пиридина, и не будут ли они токсичны. В настоящей работе для этого была исследована реакция атомарного фтора с пиридином.

Реакция пиридина с атомарным фтором – сложный процесс. Возможны два варианта первый - отрыв атома водорода от кольца и второй разрыв C=C связи. В литературе опубликовано мало данных об атмосферных реакциях с участием пиридина. Реакция $^{\bullet}$F + пиридин ранее не была изучена. В Международной кинетической базе данных NIST [2] мы не обнаружили сведений об этой реакции.

Поэтому нами поставлена задача, изучить реакцию радикалов пиридина с атомарным фтором: определить константу скорости реакции и обнаружить радикалы – продукты реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию пиридина с атомами фтора исследовали методом конкурирующих реакций.



(1)

H= -90 кДж/моль

Метод конкурирующих реакций 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.

В качестве конкурирующей для реакции атомарного фтора с пиридином (реакция 1) была выбрана реакция атома фтора с 2-фторэтанолом (реакция 2), которая достаточно хорошо изучена [3].

$$CH_2FCH_2OH + F \longrightarrow CH_2FCH_2O\bullet + HF \qquad (2)$$

ΔH= -113 кДж/моль

Экспериментальная аппаратура и методика кинетических измерений реакций атомов и радикалов в газовой фазе были подробно описаны в [3].

Предполагается, что пиридин и 2-фторэтанол расходуются только в реакциях с атомами фтора. Измерения концентраций пиридина и 2-фторэтанола проводились по масс-спектральным пикам m/z = 79 для пиридина и m/z = 64 для фторэтанола. Эксперименты проводились с использованием молекулярно-пучкового масс-спектрометра и проточного реактора низкого давления. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

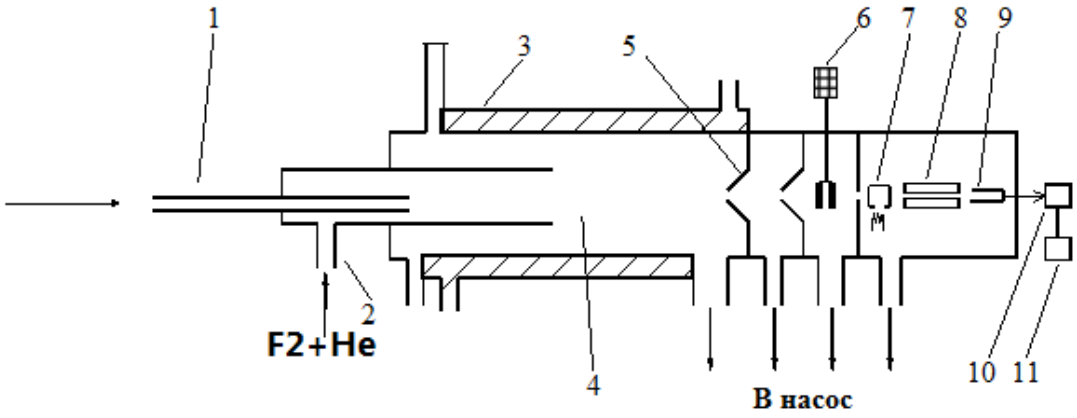


Рис. 1. Проточный реактор с масс-спектрометром: 1 – инжектор, 2 – ВЧ разряд, 3 – охлаждающая жидкость, 4 – зона смешивания реагентов, 5 – напускной конус, 6 – модулятор, 7 – ионный источник, 8 – масс-спектрометр, 9 – электронный умножитель, 10, 11 – система регистрации ионного тока.

Реактор длиной 50 см с внутренним диаметром 2,3 см был изготовлен из стекла Pyrex. Вдоль оси реактора был установлен цилиндрический инжектор диаметром 1,7 см. В качестве газа-носителя использовался гелий (Югра-ПГС, объемная доля гелия не менее 99,996%). Типичная скорость газового потока в реакторе составляла 1-5 м/с, регулировка потока осуществлялась с помощью регулятора массового расхода MKS. Общее давление в реакторе измерялось с помощью манометра MKS Baratron, и составляла 1÷1,5 мм рт. ст. Атомы фтора получали, пропуская 5%-ную смесь молекулярного фтора с гелием через ВЧ разряд. Степень диссоциации молекулярного фтора была ~98-100%. Внутрь разрядной трубки была установлена керамическая трубка из синтетического сапфира (Al_2O_3) для уменьшения образования атомов кислорода в реакции атомов фтора со стенками разрядной трубки.

По инжектору подавались пиридин и 2-фторэтанол с концентрациями 2,7% и 1,5%, соответственно. Газовую смесь, включая свободные радикалы из реактора, отбирали для анализа в ионный источник масс-спектрометра в виде модулированного молекулярного пучка. Молекулярный пучок формировался в системе, состоящей из сопла и сепаратора с дифференциальной откачкой камер. Ионизация отобранных газовых проб осуществлялась в квадрупольном масс-спектрометре MC7303 электронным ударом с энергией электронов 70 эВ. Ионы регистрировались системой, состоящей из вторичного электронного умножителя, синхронного детектора и персонального компьютера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Линии масс-спектра m/z =79 для пиридина и m/z = 64 для фторэтанола не перекрывают друг друга [4] и поэтому были выбраны для проведения кинетических опытов. Интенсивности масс-спектральных пиков пиридина и 2-фторэтанола измерялись в присутствии и отсутствии атомов фтора.

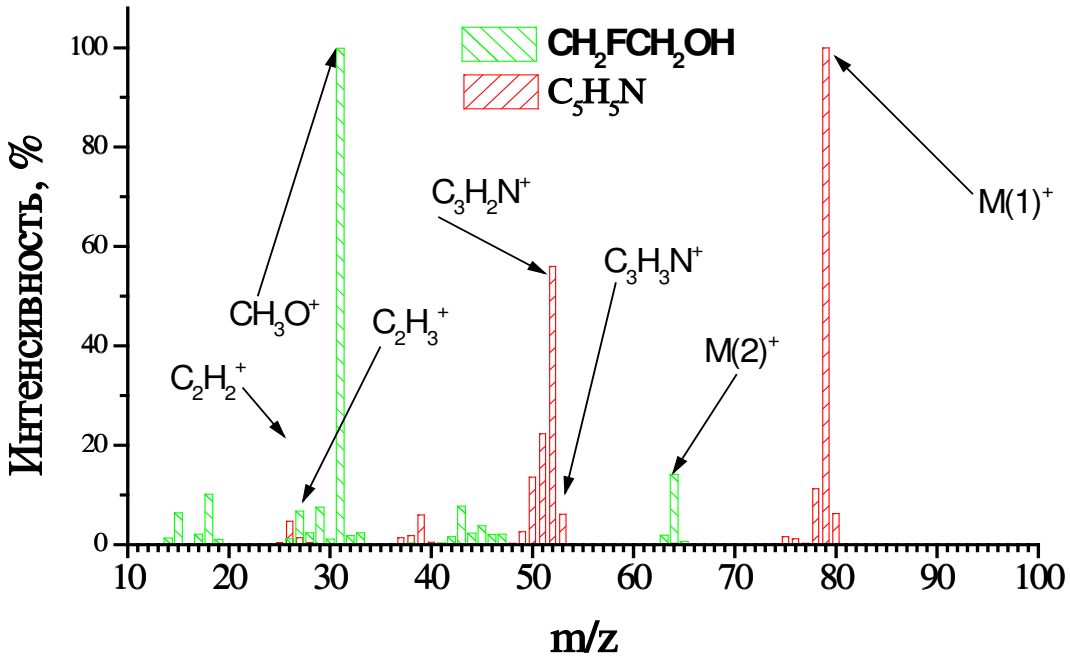


Рис. 2. Совместный масс-спектр пиридина и 2-фторэтанола. Ионы с m/z = 79 для пиридина и m/z = 64 для фторэтанола были использованы в кинетических экспериментах.

На рис. 3 показано отношение расходования пиридина и 2-фторэтанола в реакциях с атомарным фтором при комнатной температуре.

Зная константу скорости реакции 2-фторэтанола с фтором [4] и отношение констант (параметр A), можно вычислить константу скорости реакции пиридина.

$$A = (5{,}8 \pm 0{,}9),\ k_{\text{фторэтанол}} = (1{,}38 \pm 0{,}48)\cdot 10^{-10}\ \text{см}^3\ \text{мол}^{-1}\ \text{с}^{-1}$$

$$k_{\text{пиридин}} = k_{\text{фторэтанол}} \times A = (1{,}38 \pm 0{,}48)\cdot 10^{-10}\cdot 5{,}8 = (8{,}0 \pm 3{,}0)\cdot 10^{-10}\ \text{см}^3\ \text{мол}^{-1}\ \text{с}^{-1}.$$

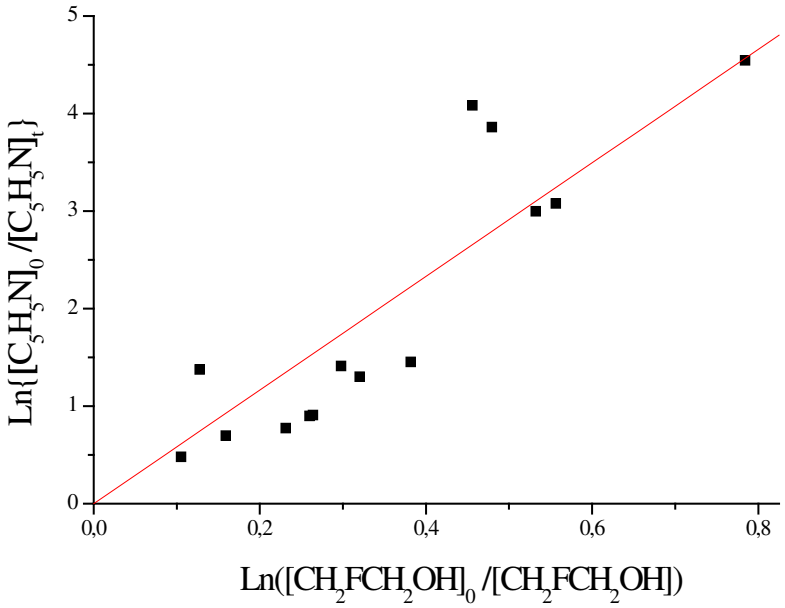
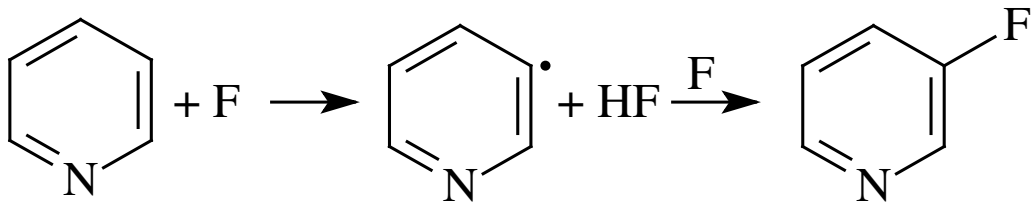


Рис. 3. Соотношение скоростей расходования молекул пиридина и 2-фторэтанола в реакции с атомарным фтором.

В ходе эксперимента в качестве основного продукта была обнаружена частица с молекулярной массой 97, которой является фторпиридин. Предположительно, его образование в реакции происходит по следующему механизму:



Реакция пиридина с фтором приводит к образованию радикала пиридинила, который в свою очередь реагирует с еще одним атомом фтора, образуя фторпиридин.

Проводилось исследование влияния температуры на скорость протекания реакции пиридина с фтором. Регулирование температуры осуществляли посредством термостата Lauda K2R, который прокачивал поток теплоносителя через рубашку реактора. Температура реактора повышалась до 85°C.

В результате нескольких экспериментов была получена зависимость концентрации пиридина от температуры в изучаемой реакции (рис. 4).

График показывает, что с повышением температуры концентрация пиридина уменьшается и достигает своего минимума при 80°C, отличаясь в 4 раза от концентрации при комнатной температуре. При этом при температурах выше 60°C концентрация выходит на постоянный уровень.

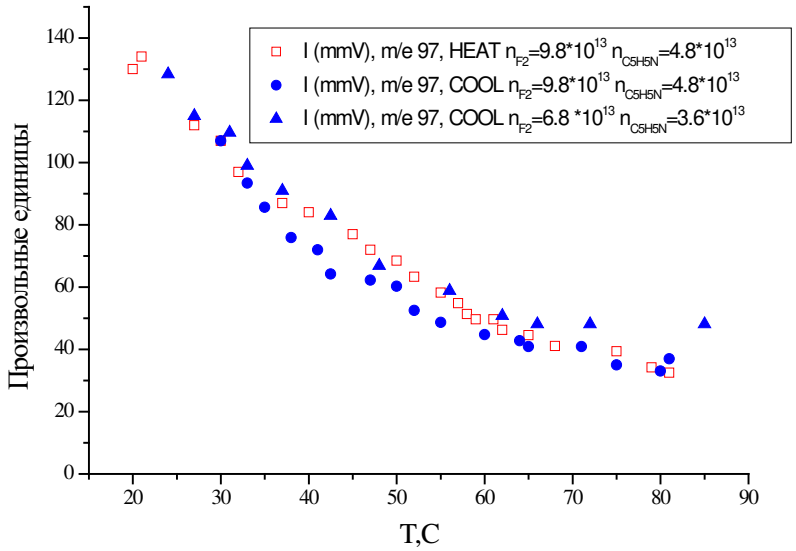


Рис. 4. Зависимость концентрации пиридина от температуры в реакции пиридина и атомарного фтора. Значки ○ относятся к нагреванию, ● и ▲ – к охлаждению.

По данным [5] была построена зависимость давления насыщенного пара пиридина от температуры (рис. 5).

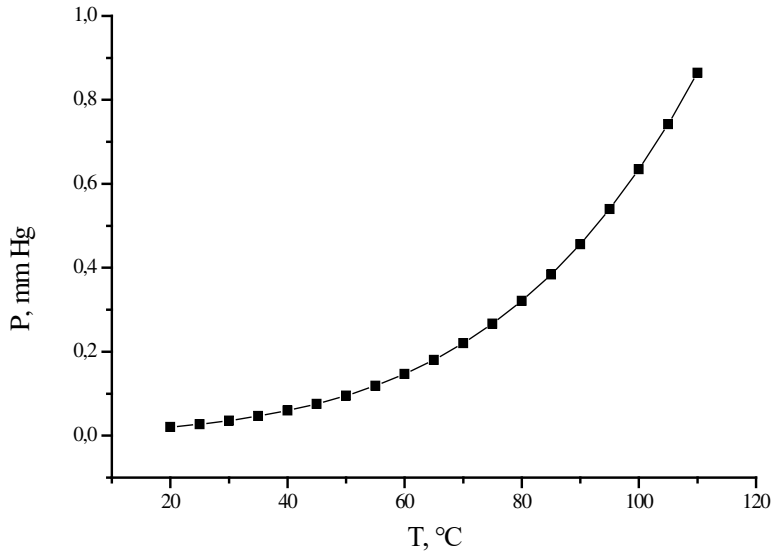


Рис. 5. Зависимость давления насыщенного пара пиридина от температуры.

Как видно из рисунка, при достижении температуры выше 60°C давление насыщенного пара начинает резко возрастать. Обобщая представленные выше графики зависимостей, можно сделать вывод, что при температурах выше 60°C в реакторе происходит увеличение количества газообразного пиридина и уменьшение вклада поверхностных реакций.

ВЫВОДЫ

1. Методом конкурирующих реакций экспериментально определена константа скорости реакции пиридина с атомарным фтором:

1. $k = (8.0 \pm 3.0) \times 10^{-10}$ см^{3}мол$^{-1}$с$^{-1}$.
2. В качестве конкурирующей реакции пиридина с атомами фтора использовалась реакция атомов фтора с 2-фторэтанолом.
3. Среди продуктов реакции был идентифицирован фторпиридин, который, по-видимому, образуется в ходе вторичной реакции радикала пиридинила с атомами фтора. Продуктов характерных для разрыва C=C связи не было обнаружено. Полученные данные и созданный источник радикалов пиридинила будут использованы для дальнейшего выяснения механизма окисления пиридина в атмосфере.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-05-00432/18 и частично в рамках государственного задания (Тема V.45.12, 0082-2014-0012, № АААА-А17-117040310008-5).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the grant of Russian Fund for Basic Research (Project No. 16-05-00432/18) and partly in accordance with Government Task No. 0082-2014-0012, Government Registration No. AAAA-A17-117040310008-5.

Список литературы:

1. ГОСТ 13647-78 «Реактивы. Пиридин. Технические условия».
2. NIST Mass Spec Data Center, S. E. Stein, director, “Mass Spectra” in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. Eds. Linstron, P. J.; Mallard, W. G., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. Doi:10.18434/T4D303 (retrieved October 8, 2018).
3. *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.
4. *Vasiliev E.S., Morozov I.I., Hack W., Hoyermann K.H., Hold M.* // Kinet. Catal. 2006. V. 47. P. 834.
5. *McCullough J.P., Douslin D.R., Messerly J.F. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 4289.

References:

1. GOST [State Standard] 13647-78. Reagents. Pyridine. Technical conditions.
2. NIST Mass Specra Data Center, S. E. Stein, director, “Mass Spectra” in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. Eds. Linstron, P.J .; Mallard, W. G., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 20899. Doi: 10.18434 / T4D303 (retrieved October 8, 2018).
3. *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.
4. *Vasiliev E.S., Morozov I.I., Hack W., Hoyermann K.H., Hold M.* // Kinet. Catal. 2006. V. 47. P. 834.
5. *McCullough, J.P., Douslin, D.R., Messerly, J.F. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 4289.

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 544.723.23 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14101

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ЗАДАЧ ОЧИСТКИ ВОДЫ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ФОРМ

А. В. Кошелев[1,2]*, Е. В. Скиданов[2], Е И. Тихомирова[1]

[1]Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия, *e-mail: koshelevsaratov@gmail.com
[2]ООО Научно-производственное предприятие «ЛИССКОН», г. Саратов, Россия

Поступила в редакцию 30.11.2018 г.

Аннотация – Приведены результаты исследования минералогического, гранулометрического и химического состава усредненных образцов глауконитовых песков из месторождений Саратовской (Белозерское), Тамбовской (Бондаревское) и Челябинской (Каринское) областей; бентонитовой глины Даш-Салахлинского месторождения. Показано, что среднее содержание глауконита в исходном сырье составляет от 30% до 50%. Установлено, что для получения эффективных адсорбентов необходимо добавление в глинистый глауконит бентонита. Предложен подход для оценки адсорбционных характеристик указанных систем в условиях ионного обмена. Описаны технологические аспекты получения гранулированных форм сорбентов на основе глауконита из Белозерского месторождения Саратовской области и бентонитовой глины Даш-Салахлинского месторождения. Исследована морфология поверхности образов сорбентов, определены удельная площадь их поверхности, пористость, объем пор и их распределение по размерам, химическая и механическая стойкость гранул по параметрам измельчаемости и истираемости. Дана оценка адсорбционных свойств полученных сорбентов в статических условиях по отношению к различным химическим элементам и веществам. Обоснованы перспективы использования полученных сорбентов для задач очистки воды.

Ключевые слова: алюмосиликаты, глауконит, бентонит, монтмориллонит, физико-химические свойства, сорбенты, технология гранулирования.

ALUMINOSILICATE ADSORBENTS FOR WATER TREATMENT PURPOSES: PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS AND PREPARARING GRANULATED FORMS

A. V. Koshelev[1,2]*, E. V. Skidanov[2], and E. I. Tikhomirova[1]

[1]Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia,
*e-mail: koshelevsaratov@gmail.com
[2]LLC “LISSKON”, Saratov, Russia

Received November 30, 2018

Abstract – Results are presented for investigating mineralogical, granulometric and chemical composition of averaged samples of glauconite sands from local deposits: Belozerskoe (Saratov region), Bondarevskoe (Tambov region), Karinskoe (Chelyabinsk region), and bentonite clay samples from Dash-Salahlinsk deposit. It is shown that the average glauconite content in the raw material falls in the range from 30% to 50%. Efficient adsorbents have been obtained by adding bentonite to the glauconite clay. The approach is proposed for estimating adsorption characteristics of the examined systems in ion exchange conditions. Technological aspects of preparing adsorbent granules are described for glauconite from Belozerskoe deposit (Saratov region) and bentonite clay from Dash-Salakhlinsk deposit. The results are given for studying sorbent surface morphology and determining specific surface area, porosity, pore volume and their

size distribution, chemical and mechanical resistance in terms of grindability and abrasion capacity of granules. The sorbent adsorption properties are evaluated in static conditions towards various chemical elements and substances. The prospects for using the obtained sorbents for water purification purposes are substantiated.

Keywords: aluminosilicates, glauconite, bentonite, montmorillonite, physical and chemical properties, sorbents, granulation technology.

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционные методы очистки воды от различных загрязнений занимают одно из ведущих мест в практике водоподготовки в связи с доступностью, эффективностью, невысокой стоимостью. Фильтрация воды через зернистые загрузки является наиболее распространенным сорбционным методом, использующимся как в промышленных, так и в индивидуальных системах водоподготовки [1]. Сорбционная очистка основана на способности сорбентов извлекать токсичные примеси из сточных вод с образованием или без образования химических соединений с сорбентами [2, 3].

Преимущество метода заключается в том, что он обладает высокой эффективностью при малой концентрации примесей в воде, т.е. когда использование других методов становится экономически нецелесообразным или вообще невозможным. Сущность метода заключается в концентрировании примесей, содержащихся в воде, на поверхности твердого сорбента. Этот метод может быть использован как самостоятельный для глубокой очистки воды в оборотных и бессточных системах водоснабжения [4, 5]. Эффективность применения сорбентов зависит от их природы, площади удельной поверхности, соотношения микро- и макропор и других факторов, которые определяют их различную адсорбционную способность.

В настоящее время востребованы экологически безопасные сорбенты на основе природных алюмосиликатов с высокой дисперсностью и развитой поверхностью, что придает им большую адсорбционную емкость [6, 7]. Слоистые природные алюмосиликаты не токсичны, имеют кристаллическую структуру с однородными порами молекулярных размеров (наноразмеров), способны к ионному обмену, обладают протонной и апротонной кислотностью. Алюмосиликаты находят широкое применение в качестве наполнителей пластмасс и резин, высокоэффективных систем выделения и очистки нормальных парафиновых углеводородов, разделения смесей различных газов и жидкостей. Перечисленные выше особенности глинистых минералов, совместно с их высокой дисперсностью, а потому и чрезвычайно развитой поверхностью, обусловливают также большую адсорбционную емкость, т.е. способность активно поглощать из растворов различные вещества.

Сдерживающим фактором широкого использования природных сорбентов для очистки питьевой воды и промышленных стоков является отсутствие эффективных технологий гранулирования. Гранулирование необходимо, поскольку глинистые минералы подвержены в водных средах эффекту пептизации, т.е. диспергированию [8].

Целью настоящей работы являлось исследование физико-химических свойств природных и модифицированных глауконитов и бентонита из

различных месторождений, и обоснование технологии получения на их основе комплексных гранулированных сорбентов для задач очистки воды.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования были природные и модифицированные глауконiты месторождений Саратовской, Тамбовской и Челябинской областей, и бентонит Даш-Салахлинского месторождения производства российско-азербайджанского СП «АзРПИ».

Физико-химические исследования образцов глауконита выполнены в ЦКП Института химии Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского и лаборатории НПП «ЛИССКОН»; образцы бентонита и монтмориллонита исследовали в НОЦ «Промышленная экология» СГТУ имени Гагарина Ю.А. с использованием общепринятых методов. Исследование морфологии поверхности образов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA II LMU. Прямое измерение массовой доли (концентрации) химических элементов в исследуемых образцах осуществляли методом неразрушающего энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре EDX-700/8000 Shimadzu. Определение размеров частиц исходных порошков проводили с помощью лазерного дифракционного анализатора Shimadzu SALD-2201 с диапазоном измерения от 0,03 до 1000 микрон.

Гранулированные формы сорбентов различного состава из глауконита Белозерского месторождения Саратовской области и бентонита Даш-Салахлинского месторождения производства российско-азербайджанского СП «АзРПИ» получали в лаборатории НПП «ЛИССКОН» по авторской технологии. Физико-химические исследования образцов гранулированных сорбентов проводили с использованием общепринятых методов. Для определения удельной площади поверхности, пористости (микро-, мезопористость), объема пор, распределения пор по размерам использовали метод сорбции и капиллярной конденсации газов. В качестве прибора для измерения сорбции в настоящей работе использовался анализатор сорбции газов NOVA 4200e фирмы Quantachrome, позволяющий измерять сорбцию различных газов твердофазными материалами, с программным обеспечением для комплексной обработки экспериментальных данных.

Площадь поверхности сорбента вычисляли при помощи ряда классических моделей (BET, метод Ленгмюра и др.) при обработке данных адсорбции газа образцом. Общепринятыми способами описания пористости являются определение общего объема пор и распределение пор по размерам (модель BJH и др.). Наиболее употребительным адсорбатом для этих целей является азот. Исследование сорбции проводили при температуре кипения жидкого азота в диапазоне давлений от минимально возможного до давления насыщенных паров при данной температуре.

Определение химической и механической стойкости гранул полученных сорбентов осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 51641-2000 «Материалы фильтрующие зернистые» на встряхивающем аппарате АВУ-6с. Для

определения химической стойкости материала проводили химический анализ кислотной, щелочной и нейтральной вытяжек после выдержки в течение 1 суток проб в статических условиях. Механическую прочность гранулированного материала определяли по параметрам измельчаемости и истираемости.

Статистическую обработку результатов осуществляли с применением пакета прикладных программ Statistica 6.0 (for Windows; «StatSoftInc.», США), Statgraph (Version 2.6; Coulter), Microsoft Excel 2003 (for Windows XP), а также с использованием общепринятых методик.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства исходных алюмосиликатов. Глауконит (от греч. glaukos – голубовато-зеленый) [9], сложный калийсодержащий водный алюмосиликат, минерал из группы гидрослюд подкласса слоистых силикатов непостоянного и сложного состава, выражающегося усредненной формулой $(K^+,Na^+,Ca^{2+})\cdot(Fe^{3+},Mg^{2+},Fe^{2+},Al^{3+})_2[(Al,Si)Si_3O_{10}](OH)_2\cdot H_2O$. Как самостоятельный минеральный вид известен с 1828 г. по работе Керферштейна, давшего ему название [10]. Глауконит – широко распространенный в природе минерал, общие мировые ресурсы которого оцениваются в 35,7 млрд. тонн. Россия обладает значительными ресурсами глауконит-содержащих пород, наиболее крупные скопления относятся к отложениям третичного периода и мезозойской эры. Наиболее перспективными считаются запасы глауконитов в Центрально-европейской части, Калининградской области, Приазовье, Поволжье, на Южном Урале и Зауралье. Крупные месторождения глауконита обнаружены в Челябинской области. Минералы группы глауконита – это генетическая группа слоистых низкотемпературных железистых гидрогенных слюд. Минералы образуют тонко дисперсные массы зеленого цвета – однородные гидротермальные (вулканогенно-осадочные) или микроконкреционные (диагенетические), по которым обычно они распознаются в породах. Наиболее распространены округлые, каплевидные, овальные, гроздевидные и неправильно-лопастные зерна размером 50-500 мкм (глобулы, пеллеты), представляющие собой микроконкреции, которые часто содержат включения инородного материала.

Из усредненной формулы видно, что в состав этого алюмосиликата обычно входят ионы двух- и трехвалентного железа, кальция, магния, калия, фосфора. Кроме них, однако, могут также присутствовать более двадцати микроэлементов: Cu, Ag, Ni, Co, Mn, Zn, Mo, As, Cr, Sn, Be, Cd и другие. Все они находятся в легко извлекаемой форме сменных катионов. Эта способность в сочетании со слоистой структурой обуславливает высокие сорбционные свойства по отношению к тяжелым металлам, нефтепродуктам, радионуклидам и различным загрязняющим веществам. Глауконит относится к наиболее распространенному и многообразному классу минералов, состоящих из однотипных алюмосиликатных слоев 2 : 1, которые разделяются межслоевыми прослойками не одного, а разных сортов – из катионов K^+, как в слюдах, из молекул воды и обменных катионов – как в монтмориллонитах [11]. Предельное минимальное содержание монтмориллонитовых слоев, которое

возможно установить рентгеновским методом, не намного меньше 5% [12]. Поэтому, строго говоря, минералы, которые практически определяются современными методами как глауконiты, на самом деле являются смешаннослойными минералами глауконит-монтмориллонит.

В Саратовской (Белозерское), Тамбовской (Бондаревское) и Челябинской (Каринское) областях найдены и эксплуатируются крупные месторождения глауконита. В таблице 1 представлены данные по химическому составу усредненных образцов с этих месторождений, данные свидетельствуют о существенных отличиях химического состава.

Алюмосиликаты всех месторождений богаты макро- и микроэлементами, что позволяет использовать глауконiты для восстановления нарушенных почв. На площади одного карьера глауконит обычно характеризуется значительной неоднородностью минералогического и гранулометрического составов. Исследования, выполненные на образцах из Белозерского месторождения, доказывают, что содержание глауконита в образцах с различных точек отбора – от 30% до 50%. Данные по валовому минеральному составу глауконитовых песков Белозерского месторождения из различных скважин представлены в таблице 2. Образцы отбирались с глубин от 0,8 м до 10 м, что указано в таблице.

Определение фракционного состава проводили с помощью просева песка с карьера через сита различного диаметра. Гранулометрический состав пробы 4, скважины 2 (0,8–4 м) представлен в таблице 3, а минеральный состав – в таблице 4.

Таблица 1. Химический состав образцов глауконита различных месторождений (в процентах на сухой остаток)

№ п/п	Химический состав	Белозерское, Саратовская обл.	Бондаревское, Тамбовская обл.	Каринское, Челябинская обл.
1	Fe_2O_3 и FeO	19,800	22,961	29,525
2	SiO_2	43,604	35,531	39,56
3	Al_2O_3	17,436	20,157	13,450
4	K_2O	16,459	18,703	15,994
5	CaO	1,530	1,137	1,084
6	TiO_2	-	0,633	0,321
7	RuO_2	0,325	0,376	-
8	MnO	0,012	0,032	0,075
9	Cr_2O_3	0,062	0,047	0,118
10	V_2O_5	-	0,036	-
11	P_2O_5	0,723	0,294	-
12	SrO	0,010	0,019	0,011
13	Y_2O_3	0,003	0,004	0,007
14	ZrO_2	-	0,048	-
15	Rb_2O	0,020	0,022	0,028
16	ZnO	0,008	-	0,009
17	CuO	0,008	-	-

Таблица 2. Содержание основных минералов в образцах Белозерского месторождения (в процентах на сухой остаток)

Минералы, %	Скважина 1, проба 1 (0,8–4 м)	Скважина 2, проба 4 (0,8–4 м)	Скважина 9, проба 26 (4–7 м)	Скважина 4, проба 10 (1–4 м)
Глауконит	50	54,4	39	31,4
Кварц	49	42,9	55,8	63,7
Полевой шпат	1	2,7	5,2	0,9

Таблица 3. Гранулометрический состав глауконита из Белозерского месторождения (скважина 2) (в процентах на сухой остаток)

> 1 мм	1,0-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	< 0,01
2	2,4	52,4	18,0	3,6	1,8	18,0

Таблица 4. Минеральный состав глауконита из Белозерского месторождения по фракциям (скважина 2)

Минералы, %	Фракции, мм						
	>1 мм	1,0-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	<0,01
Глауконит	0,2	2,0	24,0	63,3	83,4	86,8	90,0
Кварц	1,8	95,0	72,6	34,1	5,6	5,0	1,0
Полевые шпаты			2,8	2,4	5,2	4,0	
Обломки пород	98,0	3,0	0,4		1,5	3,0	9,0
Акцессории			0,2	0,2	0,2	0,3	
Фосфаты					0,4	0,2	
Агрегаты глинистые					3,7	3,7	

Как следует из представленных выше данных, глауконитовый песок содержит более 50% примесей. В основном примеси представлены кварцевым песком, который легко отделяется от глауконита седиментационным методом. Для выделения глауконита из природного сырья необходимо смешать исходный глауконитовый песок и воду в соотношении 1 : 2 или 1 : 4, определяемом концентрацией глауконита. При низкой концентрация глауконита требуется меньшее количество жидкости. В результате перемешивания получается взвесь измельченного глауконитового песка в водном растворе. При отстаивании частицы кварца, имеющие большую плотность, осаждаются, а частицы глинистой фракции глауконита располагаются поверх балластной фракции. Таким образом, происходит расслоение взвеси на слой осажденной балластной фракции, содержащей кварц, и верхний слой глинистого глауконита [13].

В нашей работе глауконитовый песок Белозерского месторождения смешивали с водой в соотношении 1 : 2. Выделенный глауконит за счет глинистой фракции был пригоден для получения гранулированных форм сорбента. Однако гранулы получались хрупкие и не прочные при любом режиме сушки и термообработки. Полученный гранулят не прошел испытания по ГОСТ Р 5164-2000 на механическую прочность. Для получения

эффективных сорбентов в гранулированной форме было решено в глауконитовую фракцию добавить связующий компонент, например, бентонит.

Для стабилизации механической прочности и повышения адсорбционных свойств необходимо было разработать рецептуру исходного сырья. Естественным компонентом такой рецептуры является монтмориллонит. Во-первых, он изначально присутствует в глауконите, во-вторых, обладает высокими вяжущими свойствами, что позволяет стабилизировать механические свойства сорбента, и, в-третьих, имеет хорошие адсорбционные свойства. В таблице 5 приведены данные по емкости катионного обмена различных глин – каолинита, монтмориллонита и иллита.

Таблица 5. Емкость катионного обмена

Минерал	Емкость катионного обмена, мг-экв./100 г
Каолинит	3 – 15
Монтмориллонит	80 – 150
Иллит	10 – 40

В качестве связующего для получения сорбентов в выделенную фракцию глауконита добавляли бентонитовую глину Даш-Салахлинского месторождения, которая соответствует требованиям ГОСТ 28177-89 «Глины формовочные бентонитовые».

Выбранный бентонит содержит более 85% монтмориллонита, в обменном комплексе которого преобладают катионы натрия, кальция и магния. Содержание обменных катионов в среднем составляет 92–98 мг-экв/100 г.

Монтмориллонит – тонкодисперсный минерал монтмориллонитовой группы (смектиты) обладает практически всеми свойствами природных наноразмерных частиц [12, 14]. Кристаллохимическая формула идеальных диоктаэдрических смектитов имеет вид $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$, что отвечает следующему среднему химическому составу (в %): SiO_2 – 66,7; $A1_2O_3$ – 28,3; H_2O – 5. Однако состав природных монтмориллонитов всегда отличается от теоретического состава вследствие изоморфных замещений кремния в тетраэдрической сетке на алюминий и алюминия в октаэдрическом слое на железо, магний, литий и др. [14]. В таблице 6 представлен химический состав бентонитовой глины Даш-Салахлинского месторождения.

Таблица 6. Химический состав бентонитовой глины

Химическое соединение	Доля (%)	Химическое соединение	Доля (%)
SiO_2	58,60	MgO	2,30
Al_2O_3	13,40	P_2O_5	0,11
Fe_2O_3	4,70	SO_3	0,25
FeO	0,18	K_2O	0,39
TiO_2	0,39	Na_2O	2,30
CaO	2,05	Другие соединения	15,33

Для характеристики адсорбционных возможностей образца комплексной алюмосиликатной системы нами предлагается коэффициент σ, учитывающий вклад молекулярно-ситового механизма в общий процесс адсорбции [7]:

$$\sigma = \frac{\Gamma_\infty(A)}{\Gamma_\infty(K)}, \quad (1)$$

где Γ_∞(А) и где Γ_∞(К) – величины предельных адсорбций по иону адсорбтива и по катиону сравнения, соответственно, на данном адсорбенте. В качестве сравнительной адсорбции по катиону в случае алюмосиликатных систем обосновано применение иона Pb^{2+}. Данная характеристика позволяет оценивать вклады ионообменного и молекулярно-ситового механизма в общую картину адсорбции. Величина σ также может быть представлена следующим образом:

$$\sigma = \frac{c_a(A)}{c_a(K)}, \quad (2)$$

где c_a(А) и где c_a(К) – величины предельной равновесной концентрации катиона адсорбтива и катиона сравнения, соответственно. Отсюда соотношение между равновесными концентрациями катиона адсорбтива и катиона сравнения имеет вид:

$$c(A) = c_0(1-\sigma) + c(K). \quad (3)$$

Большинство катионов тяжелых металлов адсорбируются по механизму Ленгмюра, то есть их адсорбция подчиняется следующему уравнению:

$$\Gamma = \beta\Gamma_\infty \frac{Kc}{1+Kc}, \quad (4)$$

где К – константа равновесия процесса адсорбции частицы данного сорта на адсорбенте; *c* – равновесная концентрация адсорбтива в водной фазе раствора, β – коэффициент, учитывающий вклад молекулярно-ситового механизма в общий процесс адсорбции:

$$\beta = \sigma \exp\left(-\frac{\Delta U_м(r) + \Delta U_a(r)}{RT}\right). \quad (5)$$

Здесь $\Delta U_м$(r) и ΔU_a(r) – энергии адсорбции анионов по молекулярно-ситовому и ионному механизмам, соответственно, R – универсальная газовая постоянная, Т – температура. С учетом соотношения (3) и (5) выражение (4) может быть представлено следующим образом:

$$\Gamma(A) = \beta\Gamma_\infty(K)\frac{Kc_0(1-\sigma) + Kc(K)}{1 + Kc_0(1-\sigma) + Kc(K)}, \quad (6)$$

Для того чтобы охарактеризовать кинетику изменения концентрации иона адсорбтива в водном растворе в ходе адсорбции, необходимо задать функцию

ее изменения во времени [1]. В качестве таковой нами предлагается соотношение:

$$\chi = \frac{c(A)_t}{c(A)_0}, \quad (7)$$

где $c(A)_t$ и $c(A)_0$ – значения концентрации иона адсорбтива в водной фазе раствора в момент t адсорбционного процесса и в исходном растворе, соответственно.

Коэффициент K_d межфазного распределения адсорбируемых ионов между водной фазой и фазой адсорбента определяется с учетом соотношения (5) по формуле:

$$K_d = \frac{c_0\sigma - c(K)}{c_0(1-\sigma) + c(K)}\frac{V}{m}, \quad (8)$$

где c_0 и c – начальная и равновесная концентрации адсорбтива в водной фазе, соответственно. Степень сорбции S адсорбируемых ионов определяется следующим образом:

$$S = \frac{c_0\sigma - c(K)}{c_0(1-\sigma) + c(K)} \cdot 100\% . \quad (9)$$

Таким образом, проведенные расчеты показали адсорбционные возможности образца комплексной алюмосиликатной системы, перспективной для задач очистки загрязненных вод.

Гранулы требуемого качества получали при добавлении в глинистый глауконит бентонит до 50% весовых процентов. Гранулы формовали при пропускании хорошо перемешанной глины через лабораторный экструдер с соответствующей фильерной головкой. Для проведения дальнейших исследований получали цилиндрические гранулы диаметром 0,5–2 мм и высотой не более 2 мм. Сушку проводили при невысокой температуре (от 40 до 90^o С) до значений влажности 5–8%. Далее гранулированный материал обжигался в муфельной печи. В работе исследованы свойства гранулята при различных температурах обжига – от 200°С до 800°С. Испытания по ГОСТ Р 5164-2000 показали, что только высокотемпературный режим обжига (температура более 550°С) позволяет получить зернистый материал нормативного качества.

В таблицах 7, 8 для исходных материалов и гранул, полученных при разных температурах обжига (200°С и 600°С), представлены значения удельной площади поверхности, объема пор, распределения пор по размерам.

Анализ полученных данных показал, что гранулы, полученные после обжига при 600°С, обладают значительной удельной поверхностью и, главное, большим объемом пор. По этому показателю полученные алюмосиликатные гранулы превзошли такой адсорбент, как активированный уголь.

Таблица 7. Удельная поверхность и объем пор образцов сорбентов

№ п/п	Образцы	$S_{уд.}$ ($м^2/г$)	Объем пор ($см^3/г$)
1	Бентонит исходный	61,8	0,12
2	Глауконит исходный	40,7	0,048
3	Гранулы, сушка при t = 200°C	87,6	0,077
4	Гранулы, обжиг при t = 600°C	70,9	0,123
5	Уголь активированный	810,7	0,024

Таблица 8. Распределение пор (%) в образцах сорбентов по размерам (Å), метод BJH

№ п/п	15.2-20.2 Å	20.2-26.0 Å	26.0-35.7 Å	35.7-45.8 Å	45.8-82.7 Å	82.7-172 Å	172-476 Å
1	10,54	7,53	13,29	10,00	26,37	22,58	9,69
2	5,47	5,52	6,23	6,49	14,48	25,64	36,17
3	10,04	7,52	4,12	9,69	18,21	28,5	21,82
4	6,80	4,61	3,99	9,29	19,04	25,83	30,42
5	34,72	14,67	8,61	13,78	11,20	10,36	6,66

На рисунках 1, 2 представлены электронные микрофотографии поверхности полученных сорбентов при различном увеличении. Видно, что поверхность гранул имеет вид крупных и мелких чешуек в форме листовых агрегатов. Встречаются агрегаты с хлопьевидными очертаниями, складчатые образования. Видны частицы, отличающиеся по размерам и форме, объединенные в ультрамикроагрегаты и агрегаты со слабо- и высоко-ориентированным в микроблоки расположением. По типу, определяемому составом и условиями образования, микроструктуру исследованных образцов можно отнести к ячеистой, характеризующейся образованием крупных микроагрегатов, контактирующих между собой по типу базис-базис, базис-скол [15, 16]. Наюлюдаются поры: межчастичные, образованные неплотностями прилегания первичных частиц; межмикроагрегатные, в основном щелевидные, различных размеров.

Испытания полученного гранулированного адсорбента на механические и химические свойства выполняли в соответствии с ГОСТ Р 51641-2000. Механические свойства определяли по результатам испытания на встряхивающем устройстве АВУ-6с, работающем с частотой 120 колебаний/мин. Колбы с испытуемым сорбентом размером не менее 0,5 мм, залитым водой, встряхивались в непрерывном режиме 24 часа. После высушивания сорбент рассеивали на ситах 0,5 мм и 0,25 мм. Навески гранулята, оставшиеся на сите № 0,5, использовали в испытаниях на химическую стойкость. Гранулы, прошедшие сито 0,5 мм и оставшиеся на сите 0,25 мм использовали для характеристики измельчаемости, а прошедшие сито 0,25 – истираемости (табл. 9).

Химическую стойкость определяли, помещая испытуемый сорбент на 24 часа в водопроводную воду, растворы поваренной соли, соляной кислоты,

натриевой щелочи. Далее полученные растворы анализировали на сухой остаток (табл. 10), окисляемость по Кубелю (табл. 11) и содержание железа(III) (табл. 12). Вытяжка дистиллированной водой (ДВ) являлась контрольной. Прирост вычисляли как разность между показателями, определенными в растворе и контрольной вытяжке.

Таблица 9. Показатели механической прочности гранул полученного адсорбента

Показатель	Гранулометрический состав, мм	Экспериментальные данные, %	ГОСТ, не более, %
Измельчаемость	0,5 – 0,25	2,9	4,0
Истираемость	менее 0,25	0,4	0,5

Таблица 10. Содержание сухого остатка гранул полученного адсорбента в растворах

Показатель	Р-р NaCl	Р-р NaOH	Р-р HCl	H_2O
Масса СО, мг	25	24	19	17
Масса СО в ДВ, мг	31	38	38	32
Прирост, мг	6	14	19	15

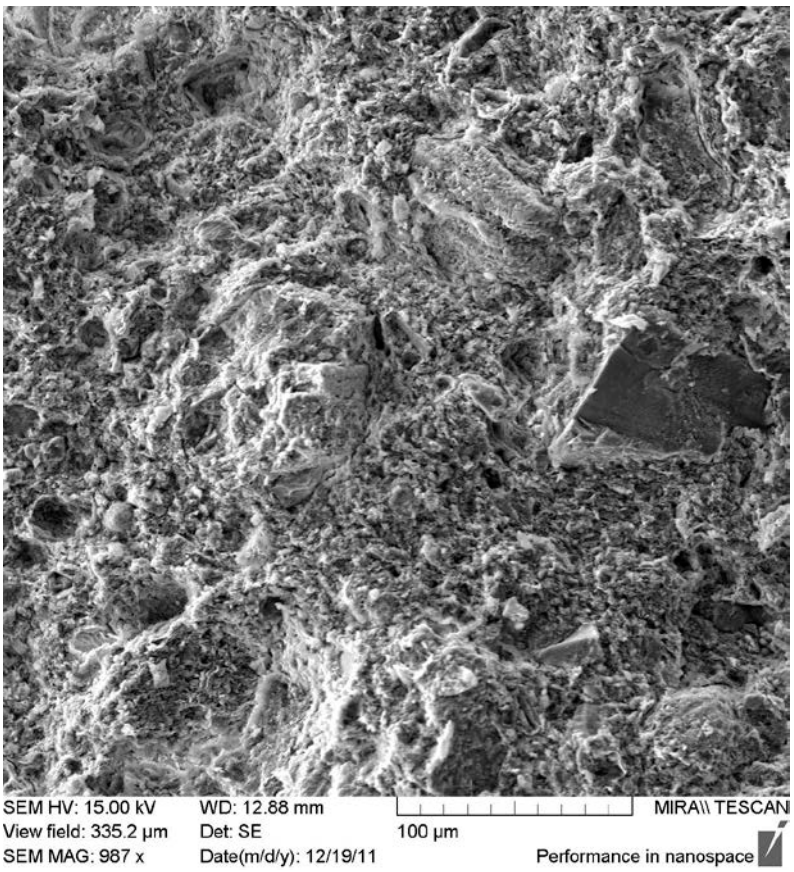


Рис. 1. Поверхность гранулы полученного адсорбента.

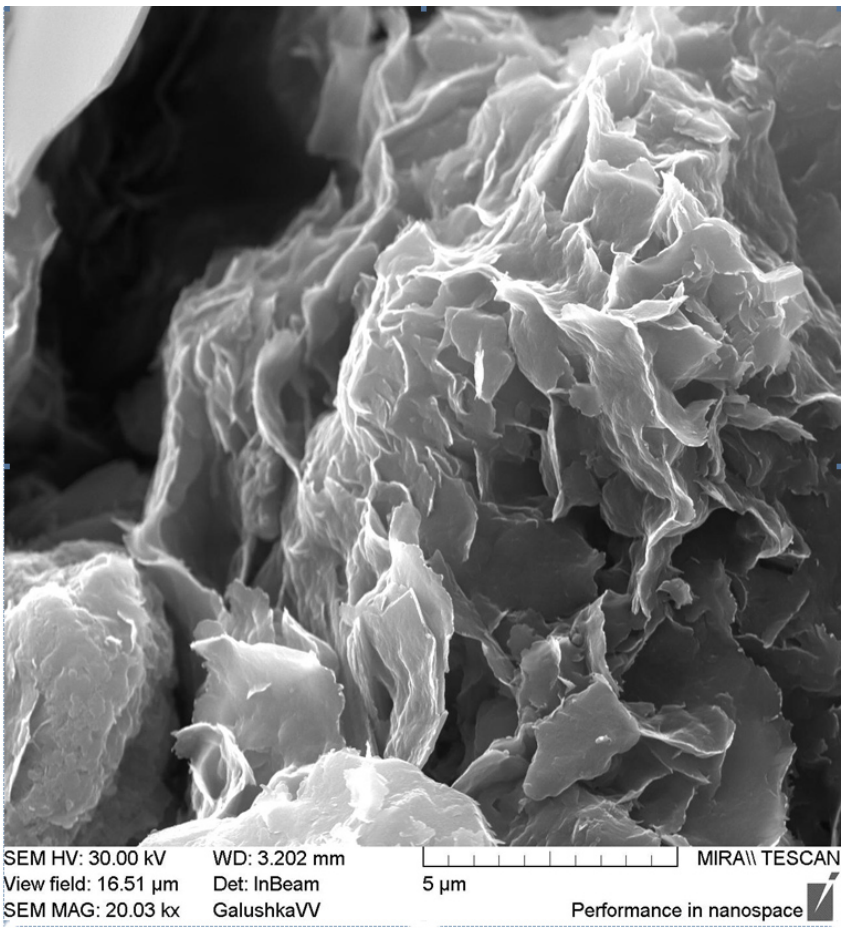


Рис. 2. Поверхность гранулы полученного адсорбента.

Таблица 11. Перманганатная окисляемость гранул полученного адсорбента в растворах

Показатель	P-p NaCl	P-p NaOH	P-p HCl	H_2O
Окисляемость исх. мг O_2/л	2,35	2,31	2,10	2,50
Окисляемость в ДВ, мг O_2/л	1,66	1,91	1,80	6,82
Прирост, мг O_2/л	-0,71	-0,40	-0,30	4,32

Примечание: максимальное значение по окисляемости – 10 мг/дм^3 по O_2

Таблица 12. Концентрация железа(III) в растворах, содержащих гранулы полученного адсорбента

Показатель мг/ дм^3	NaCl	NaOH	HCl	H_2O
Концентрация исх.	0,05	0,06	0,10	0,05
Конц. в ДВ, мг/ дм^3	0,26	0,91	1,93	0,42
Прирост, мг/ дм^3	0,21	0,850	1,83	0,37

Примечание: максимально допустимый прирост – 2 мг/ дм^3 норматив – до 20 мг

Испытания на механическую прочность и химическую стойкость показали возможность использования гранулированного адсорбента в качестве загрузок фильтрующих элементов станций очистки воды.

Гранулированный алюмосиликатный материал прошел адсорбционные испытания в статических условиях по отношению к некоторым химическим элементам и веществам (табл. 13).

Таблица 13. Результаты адсорбционных испытаний гранулированного сорбента

Наименование показателя	Заданная концентрация, мг/л	Остаточная концентрация, мг/л	Эффективность сорбции, %
Стронций	10	0,26	97,4
Цезий	10	0,3	97,0
Марганец (II)	13,19	1,08	91,8
Фенол	18,98	1,8	90,5
Сероводород	0,5	0,2	60,0
Железо (II)	10,16	0,09	99,1
Мышьяк	0,2	0,014	93,0
ХПК*	120	менее 10	более 92,0

*ХПК – Химическое потребление кислорода

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности (от 90 до 99%) их сорбции гранулированным сорбентом и значительном снижении показателя ХПК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в процессе работы были выполнены исследования по минералогическому, гранулометрическому и химическому составу глауконитовых песков различных месторождений. Показано, что среднее содержание глауконита в исходном сырье составляет от 30% до 50%. Для получения эффективных сорбентов в гранулированной форме обосновано добавление в глауконитовую фракцию связующего компонента – бентонита. Представлены расчеты адсорбционных возможностей образца комплексной алюмосиликатной системы, перспективной для задач очистки загрязненных вод. Проведенные исследования показали соответствие полученного гранулированного материала требованиям ГОСТ Р 51641-2000 по механической прочности и химической стойкости, что позволяет его использовать в качестве фильтрующего зернистого материала.

Работа выполнена в рамках НИОКР «Исследование и разработка экспортно-ориентированной продукции – комплексных гранулированных наноструктурированных сорбентов нового поколения на основе природного глауконита» (гос. контракт НПП «ЛИССКОН» № 01201063306, 2010-2012), а также в рамках НИР «Совершенствование технологий мониторинга антропогенно нарушенных территорий, предотвращения и ликвидации их загрязнений» (Госзадание СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2012–2014); 2016–2018.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was performed as part of the research and development activities Research and development of export-oriented products - complex granular nanostructured sorbents of the new generation based on natural glauconite (state contract LCC LISSKON No. 01201063306, 2010-2012), as well as in the framework of the research Improvement of monitoring technologies for anthropogenically disturbed areas, prevention and elimination of their pollution (Gagarin State Technical University, 2012–2014; 2016–2018).

Список литературы:

1. *Онищенко Г.Г., Рахманин Ю.А., Кармазинов Ф.М. и др.* Бенчмаркинг качества питьевой воды. СПб.: Новый журнал, 2010. 464 с. ISBN 978-5-901336-13-7.
2. *Лухнева О.Л., Чикин А.Ю.* // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2010. № 10 (34). С. 16.
3. *Боковикова Т.Н. и др.* // Наука. Техника. Технологии. 2014. № 2. С. 75.
4. *Зуева С.Б., Щербаков В.И.* // Вода и экология: проблемы и решения. 2007. № 3(32). С. 27.
5. *Собгайда Н.А.* // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного ун-та. 2011. № 52. С. 120.
6. *Веденеева Н.В., Заматырина В.А., Тихомирова Е.И.* // Инновационная деятельность. 2014. № 4. С. 27.
7. Совершенствование сорбционных методов очистки загрязненных природных и сточных вод: коллективная монография. Под ред. д.б.н., профессора Е.И. Тихомировой. Саратов: СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2017. 154 с.
8. *Дриц В.А. и др.* Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкодисперсных филлосиликатов. Новосибирск: Наука, 1993. 200 с.
9. *Пленкин А.П.* Природные минеральные сорбенты СССР. М.: Недра, 1981. 260 с.
10. *Николаева И.В.* // Проблемы общей и региональной геологии. 1971. № 2. С. 320.
11. *Кирсанов Н.В., Ратеев М.А., Сабитов А.А.* Генетические типы и закономерности распространения месторождений бентонитов в СССР. М.: Недра, 1981. 214 с.
12. *Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А.* Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 211 с.
13. *Скиданов Е.В., Кошелев А.В. и др.* Исследование и разработка экспортно-ориентированной продукции – комплексных гранулированных наноструктурированных сорбентов нового поколения на основе природного глауконита: заключительный отчет НИОКР по гос. контракт НПП «ЛИССКОН» № 01201063306. Саратов, 2012. 124 с.
14. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
15. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Под ред. Г. Брауна. М.: МИР, 1965. 307 с.
16. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты). Под ред. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1983. 152 с.

References:

1. *Onishchenko G.G., Rakhmanin Yu.A., Karmazinov F.M.* Benchmarking of drinking water quality. St. Petersburg: New Journal, 2010. 464 p. ISBN 978-5-901336-13-7 [in Russian].
2. *Lukhneva O.L., Chikin A.Yu.* // Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie [Water purification. Water treatment. Water supply]. 2010. No. 10 (34). P. 16 [in Russian].
3. *Bokovikova T.N. et al.* // Nauka. Tekhnika. Tekhnologii [Science. Engineering. Technology]. 2014. No. 2. P. 75 [in Russian].

4. *Zueva S.B., Shcherbakov V.I.* // Voda i ekologiya: problemy i resheniya [Water and ecology: problems and solutions]. 2007. No. 3 (32). P. 27 [in Russian].
5. *Sobgayda N.A.* // Vestnik KhGADTU [Bulletin of Kharkiv National Automobile and Highway University]. 2011. No. 52. P. 120 [in Russian].
6. *Vedeneeva N.V., Zamatyrina V.A., Tikhomirova E.I.* // Innovatsionnaya deyatel'nost' [Innovative activity]. 2014. No. 4. P. 27 [in Russian].
7. Improvement of sorption methods of purification of polluted natural and waste waters: a collective monograph. Ed. by E.I. Tikhomirova. Saratov: Yuri Gagarin State Technical University, 2017. 154 p. [in Russian].
8. *Drits V.A. et al.* Problems of determining specific structure of glauconites and related finely dispersed phyllosilicates. Novosibirsk: Science, 1993. 200 p. [in Russian].
9. *Plenkin A.P.* Natural mineral sorbents of the USSR. M.: Nedra, 1981. 260 p. [in Russian].
10. *Nikolaeva I.V.* // Problems of general and regional geology. 1971. No. 2. P. 320 [in Russian].
11. *Kirsanov N.V., Rateev M.A., Sabitov A.A.* Genetic types and patterns of distribution of bentonite deposits in the USSR. M.: Nedra, 1981. 214 p. [in Russian].
12. *Osipov V.I., Sokolov V.N., Rumyantseva N.A.* The microstructure of clay rocks. M.: Nedra, 1989. 211 p. [in Russian].
13. *Skidanov E.V., Koshelev A.V. et al.* Research and development of export-oriented products - new generation complex granular nanostructured sorbents based on natural glauconite: the final R & D report of the State Contract NPP "LISSKON" No. 01201063306. Saratov, 2012. 124 p. [in Russian].
14. *Karnaukhov A.P.* Adsorption. Texture of dispersed and porous materials. Novosibirsk: Science, 1999. 470 p. [in Russian].
15. X-ray investigation methods and structure of clay minerals. Ed. by G. Brown. M.: MIR, 1965. 307 p. [in Russian].
16. X-ray radiography of the main types of rock-forming minerals (layered and frame silicates). Ed. by Frank-Kamenetsky. L.: Nedra, 1983. 152 p. [in Russian].

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 661.182.547.721 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14115

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ФОСФОРНОКИСЛЫМ КАТИОНИТОМ

С. М. Турабджанов, Т. В. Понамарева, Д. А. Юсупова, З. Ш. Назиров, Л. С. Рахимова*

Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, г. Ташкент, Узбекистан, *e-mail: latofat.2011@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2018 г.

Аннотация – Одним из наиболее эффективных способов очистки промышленных сточных вод и водоемов, содержащих ионы тяжелых металлов, является их извлечение с помощью ионообменных сорбентов, что обеспечивает селективное выделение ионов металлов с их последующей утилизацией и возвращением очищенных стоков в оборотную систему водоснабжения. Разработан метод получения нового фосфорнокислого катионита поликонденсационного типа, обладающего избирательными свойствами к ионам меди. Катионит с функциональными фосфорнокислыми группами получают поликонденсацией дифенилоксида и фурфурола с последующим фосфорилированием продукта. Установлен механизм процесса фосфорилирования и проведены квантово-химические расчеты образования комплекса катионита с атомами меди. Определены регенерационная способность, расход промывной воды, а также сорбционные свойства к ионам меди в лаборатории в динамических условиях. Синтезированный катионит обладает избирательными свойствами к ионам меди и позволяет удалять их из растворов до предельно допустимой концентрации.

Ключевые слова: комплексообразование, селективность, избирательность, катионит, регенерация, экотоксикант, сточная вода, ионы меди.

SORPTION OF COPPER(II) IONS FROM WASTE WATER BY MEANS OF PHOSPHORYLATED CATION EXCHANGE POLYMER

S. M. Turabdzhanov, T. V. Ponamaryova, D. A. Yusupova, Z. Sh. Nazirov, and L. S. Rakhimova*

Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, Republic of Uzbekistan, *e-mail: latofat.2011@mail.ru

Received October 11, 2018

Abstract – One of the most effective methods for purifying industrial wastewater and water bodies contaminated with heavy metal ions is an extraction procedure by means of ion-exchange sorbents, which provides selective removal of metal ions followed by their utilization and return of purified effluents into circulating water supply system. A procedure has been developed for synthesis of a novel polycondensation type phosphorylated cation-exchange polymer with relevant selectivity towards copper(II) ions. The cation-exchange polymer is functionalized with phosphoryl groups and can be obtained by polycondensation reaction of diphenyloxide and furfural, followed by product phosphorylation. Mechanism of the phosphorylation process has been established and quantum chemical calculations for formation of a complex of cation-exchanger with copper atoms have been carried out. The sorbent regeneration capacity, consumption of wash water, along with sorption characteristics for copper(II) ions were determined in laboratory under dynamic conditions. The synthesized cation-exchange resin is characterized by high selectivity for copper(II) ions thus enabling their removal from contaminated solutions up to the values of maximum permissible concentration.

Keywords: complexation, selectivity, distinguishability, cation-exchanger, regeneration, ecotoxicant, waste water, copper(II) ions.

ВВЕДЕНИЕ

Такие известные экотоксиканты, как тяжелые металлы являются серьезными загрязнителями окружающей среды, оказывающими неблагоприятное воздействие на человека, животных, растения, а также на процессы самоочищения водоемов и работу очистных сооружений. В связи с этим очистка производственных сточных вод от ионов металлов, в частности, ионов меди остается острой проблемой человечества, несомненно, актуальной и сейчас.

Наиболее рациональный способ уменьшения сбросов меди предприятиями в водоемы – применение технологических процессов с утилизацией металла в производственном цикле и уменьшением содержания меди в сточных водах. Механическая очистка применяется редко из-за ее малой эффективности и сложности использования. Биологическая очистка, применяемая для общегородских стоков, не дает достаточного эффекта. На сооружениях биологической очистки из сточных вод извлекается лишь ~60% меди, поэтому рекомендуется доочистка стоков химическими и физико-химическими методами [1].

Для более полного извлечения из сточных вод тяжелых металлов, являющихся к тому же ценным сырьем, предпочтительно использовать методы ионного обмена. Они применяются для селективного выделения ионов металлов из разбавленных сточных вод, с последующей их утилизацией с возвращением очищенных стоков в оборотную систему водоснабжения. В этом отношении хорошо себя зарекомендовали катиониты.

Фосфорнокислые катиониты в отличие от других катионитов обладают комплексообразующими свойствами. Вследствие повышенной селективности ко многим ионам тяжелых и переходных металлов представляется перспективным их применение в различных отраслях промышленности и научных исследованиях [2].

Нами синтезирован фосфорнокислый катионит реакцией поликонденсации дифенилоксида с фурфуролом и дальнейшим фосфорилированием полученного полимера с целью введения в него функциональных групп [3]. Изучены основные физико-химические характеристики катионита с помощью различных химических и физико-химических методов.

Целью данной работы является изучение сорбции ионов меди из сточных вод с помощью предварительно полученного фосфорнокислого катионита в лаборатории в динамических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фосфорнокислого катионита

Реакцию поликонденсации проводили при 70°С в течение 1,5–2 часов для образования сополимера. Соотношение исходных мономеров – дифенилоксида и фурфурола составляло 1 : 1,5. Полученный продукт подвергали фосфорилированию при 75°С в течение 6 часов путем его обработки треххлористым фосфором в присутствии безводного хлористого алюминия при

мольном соотношении реагентов 1 : 6 : 2 (полимер : PCl_3 : $AlCl_3$). По окончании реакции смесь охлаждали при комнатной температуре, продукт реакции отделяли на фильтре от жидкой фазы и отбрасывали на измельченный лед (под тягой) в стеклянный стакан. После окончания немедленно начавшейся в стакане экзотермической реакции гидролиза обработку полученного сополимера завершали, нагревая его на водяной бане при 90°С в течении 1 часа.

Полученный промежуточный продукт, содержащий группы фосфористой кислоты P(O)(H)(OH), фильтровали и окисляли азотной кислотой. Реакционную смесь выдерживали при 30°С в течение 10 часов. Затем катионит отделяли на фильтре и промывали его 5% раствором соляной кислоты с добавкой 2 г лимонной кислоты до отсутствия реакции промывных вод на Al^{3+} и Fe^{3+}. Полученный катионит стандартизировали, переводили в Na-форму промывкой 5%-ным раствором NaOH, дистиллированной водой и 5%-ным раствором HCl – для перевода в H-форму и снова дистиллированной водой до отсутствия Cl-иона. Затем продукт сушили при 90°С в сушильном шкафу в течение 12 часов.

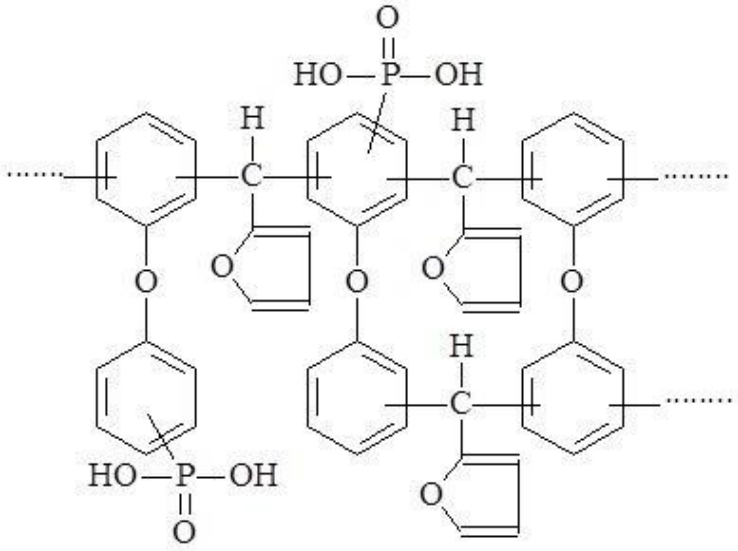
Состав полученного сополимера, а также наличие функциональных – фосфористых групп определяли физико-химическими методами (ИК-спектроскопия, элементный анализ). Исходя из данных анализа, установили предполагаемую структуру катионита. Полученный ионит – черного цвета, гранулы неправильной формы. Для определения прочности использовали термогравиметрический метод. Некоторые свойства полученного катионита приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства полученного фосфорнокислого катионита в оптимальных условиях

Показатели	Ед. изм.	Фосфорнокислый катионит в Н-форме
Влажность	%	15–18
Насыпной вес	г/мл	0,16
Удельный объем набухшего в воде катионита	мл/г	5,6–5,8
Статическая обменная емкость по 0,1н раствору: NaCl NaOH	мг-экв/г	 0,8–1,2 5,8–6,2
Механическая прочность	%	99,8
Термохимостойкость: СОЕ после кипячения в воде в течение 20 ч в 5н растворе HNO_3 30 мин в 5н растворе NaOH 30 мин	мг-экв/г	 5,6–5,8 4,9–5,2 5,4–5,6

Примечание: СОЕ – сорбционная обменная емкость

В структурном звене катионита имеются две фосфорнокислые группы. Данные химических методов анализа в сочетании с ИК-спектроскопией и потенциометрическим титрованием дают возможность представить структуру фосфорнокислого катионита следующим образом:



Определение характеристик катионита и условия испытаний

Физико-химические свойства полученного сополимера определяли с помощью стандартных методик: влажность – по ГОСТ 10898.1-84; насыпной вес – ГОСТ 10898.2-84; плотность катионита в гидратированном состоянии – ГОСТ 10898.3-84; удельный объем набухшего катионита – ГОСТ 10898.4-84.

Для проведения испытаний сорбции ионов меди была отобрана сточная вода, образующаяся в процессе очистки конверсионного газа медно-аммиачным способом, а также рабочий медно-аммиачный раствор. Полученный фосфорнокислый катионит был испытан в технической лаборатории АО «MAXAM CHIRCHIQ».

Сорбцию ионов меди проводили в динамических условиях согласно ГОСТ 20255.2-89 «Иониты. Методы определения динамической обменной емкости». Подготовку используемых сорбентов проводили в соответствии с ГОСТ 10896.

Концентрацию ионов меди в растворе определяли йодометрическим методом. В качестве регенерирующего раствора для перевода в Na-форму использовали 5%-ный водный раствор NaOH, а для перевода в H-форму использовали 5%-ный водный раствор HCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В большинстве случаев сорбция ионов металлов осуществляется с помощью образования комплексов катионита металла с функциональными группами. Фосфорильные группы сорбента, взаимодействуя с кислородом, образуют координационные связи, энергия которых определяет селективность ионита по отношению к компонентам раствора. При этом функциональные

группы катионита обуславливают сорбционные способности ионита, поэтому важно установить механизм появления функциональных групп катионита.

Фосфорилирование сополимера дифенилоксида и фурфурола проводили треххлористым фосфором в присутствии безводного треххлористого алюминия при кипении реакционной смеси. Для установления оптимальных условий проведения реакции фосфорилирования полученного сополимера и достижения высокой степени превращения, нами были проведены исследования влияния на сорбционные свойства катионита продолжительности реакции и концентрации треххлористого фосфора. Реакцию фосфорилирования проводили при соотношении треххлористого фосфора и хлористого алюминия в молях 6 : 2 на 1 моль полимера. При этом треххлористый фосфор являлся не только фосфорилирующим агентом, но и средой, которая обеспечивала набухание полимера. Результаты представлены на рисунке 1.

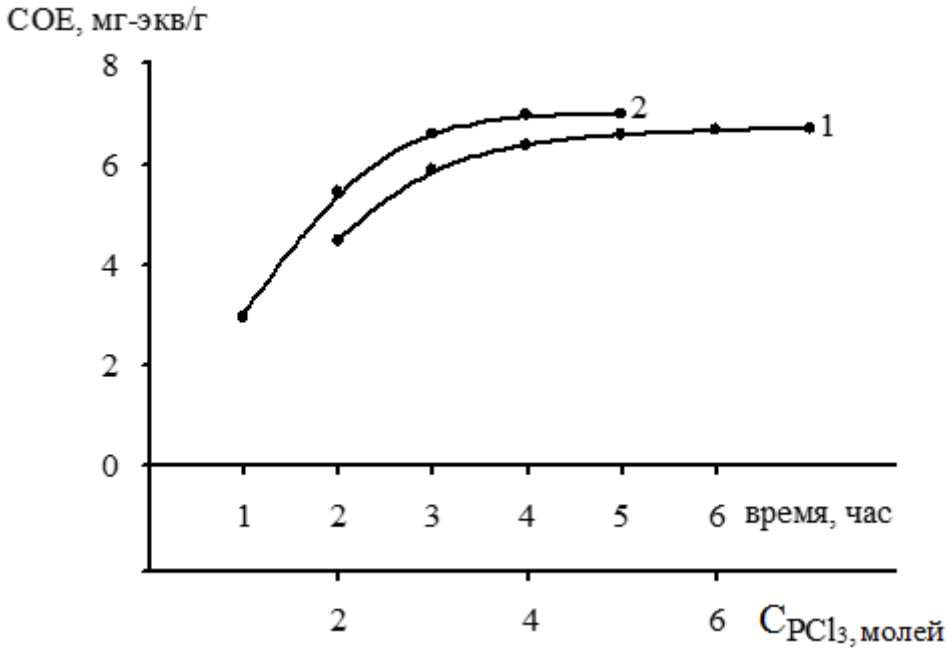


Рис. 1. Кинетика фосфорилирования сополимера дифенилоксида и фурфурола: 1 – от продолжительности, τ; 2 – от концентрации PCl_3.

Из рисунка видно, что процесс фосфорилирования предварительно набухшего в треххлористом фосфоре полимера протекает быстро. Исходя из полученных данных, за оптимальное время фосфорилирования приняли 6 часов.

Исследование кислотной силы ионогенных групп, а также установление природы и степени диссоциации ионогенных групп проводили по результатам построения кривой потенциометрического титрования катионита. Характер кривой титрования полученного фосфорнокислого катионита показывает, что продукт является полифункциональным, содержит кислые фосфиновые и фосфоновые группы, которые диссоциируют в слабокислой, нейтральной и щелочной средах (рис. 2).

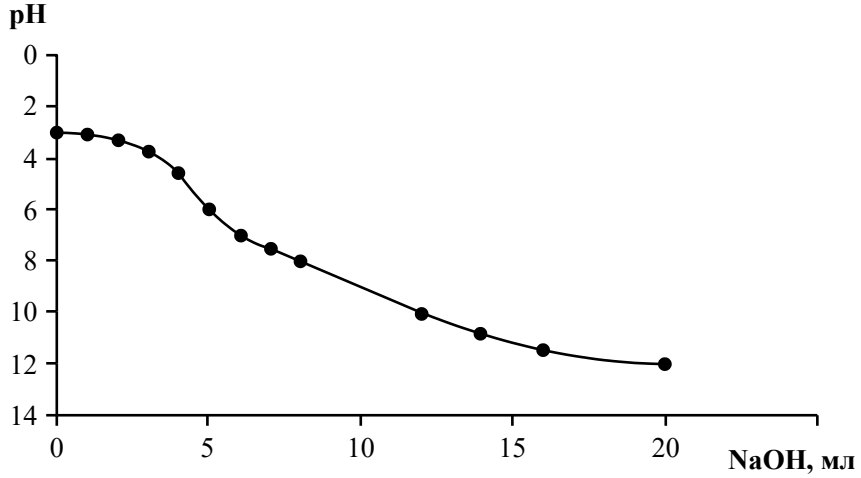
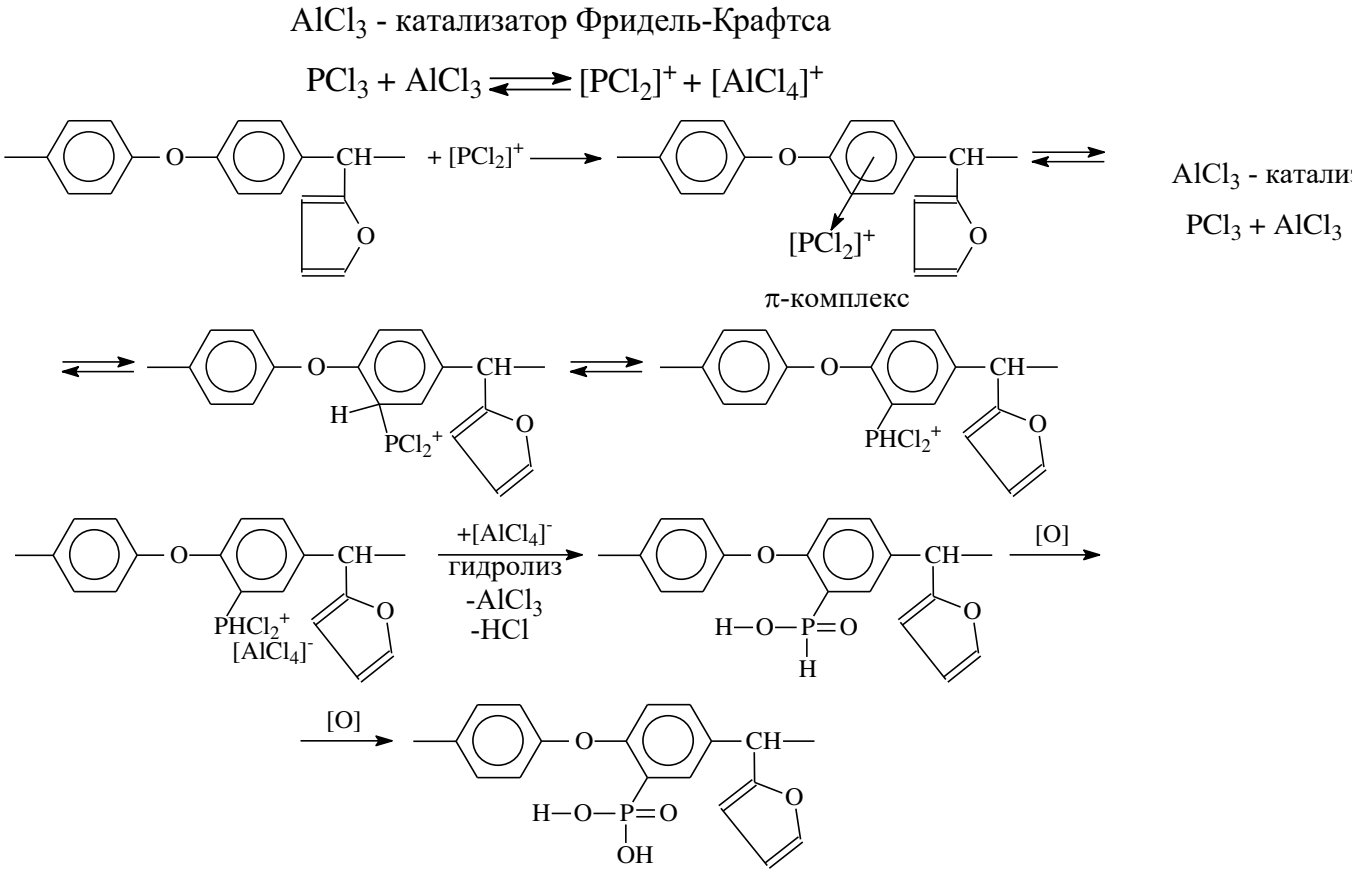


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования фосфорилированного сополимера дифенилоксида и фурфурола.

Предполагаемый механизм реакции фосфорилирования сополимера дифенилоксида и фурфурола представлен на схеме 1 [4-6].

Функциональные группы имеют возможность проникать внутрь сополимера в следующем порядке:



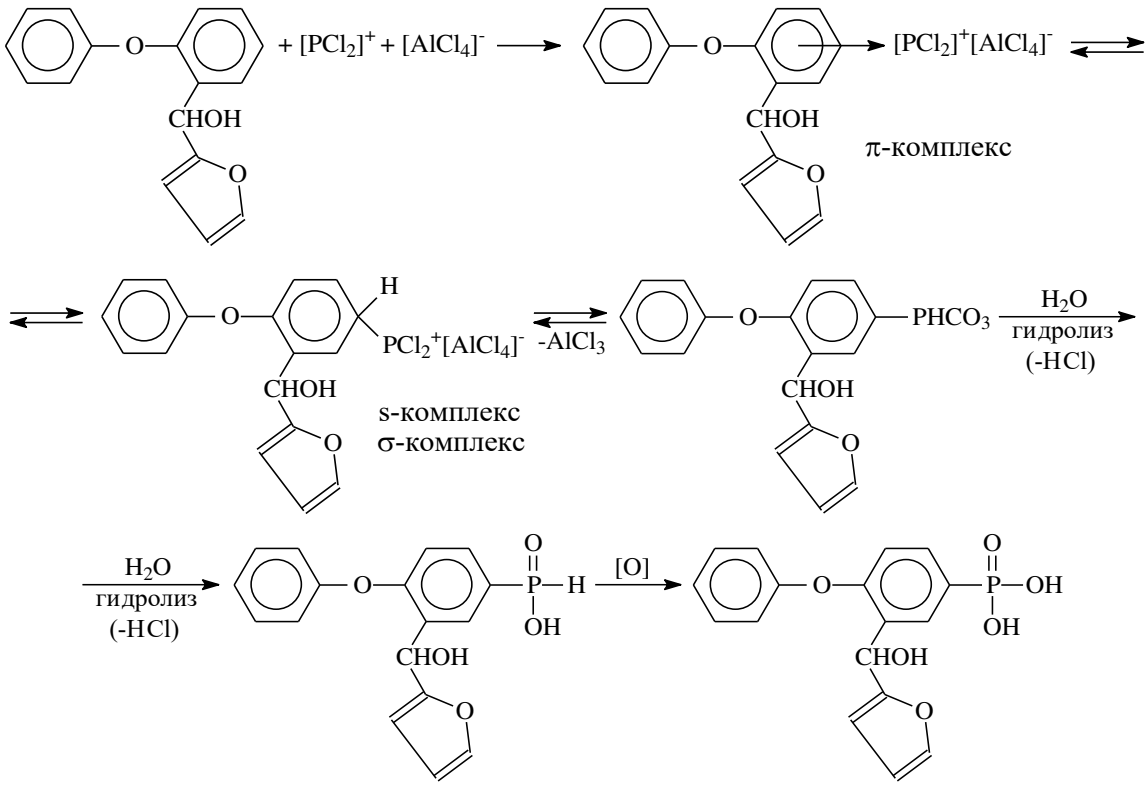


Схема 1. Предполагаемый механизм реакции фосфорилирования сополимера дифенилоксида и фурфурола.

На основании изучения механизма фосфорилирования было принято решение проводить изучение сорбции меди с помощью этого катионита в динамических условиях.

Большинство ионообменных процессов проводятся в динамических условиях при пропускании раствора через неподвижный слой сорбента в периодических процессах или противоточным движением раствора и сорбента в непрерывных процессах. Преимущества динамического способа - глубокая очистка раствора от примесей (благодаря контакту со свежими порциями сорбента) и полное использование обменной емкости слоя (вследствие увода потоком раствора продуктов из зоны реакции). Полученный фосфорнокислый катионит был испытан в процессах очистки воды медно-аммиачного раствора, образующегося в процессе очистки конверсионного газа медно-аммиачным способом от ионов меди. Результаты исследований приведены в таблицах 2 и 3.

Из данных таблиц 2 и 3 видно, что при использовании фосфорнокислого катионита в процессе сорбции ионы меди удаляются до предельно допустимой концентрации (0,001 мг/л).

Для установления механизма комплексообразования ионов меди использовались квантово-химические расчеты в программе OpenMX 3.7. Данные показывают, что катионит образует устойчивые энергетические комплексы с ионами меди. При этом энергия сорбции ионов Cu^{2+} катионитом составляет 1606,19 мэВ (154,97 кДж/моль), средная длина связи в присутствии ионов меди равна 2Å. Значительное влияние на механизм сорбции ионов Cu^{2+} оказывают процессы комплексообразования в растворе благодаря

координационному взаимодействию ионов металла с участием атома кислорода фосфорильной группы (рис. 3).

Таблица 2. Результаты исследований сорбции ионов меди Cu^{2+} на полученном фосфорнокислом катионите из медьсодержащих сточных вод ($C_{исх}$ = 90 мг/л)

Наименование показателей	Ед. изм.	Ионная форма фосфорнокислого катионит	
		H-форма	Na-форма
Внешний вид	-	Зерна неправильной формы черного цвета	
Диаметр зерен	мм	0,25	0,25
Удельный объем	$см^3/г$	6,3	7,5
Насыпной вес	$г/см^3$	0,18	0,20
Массовая доля влаги	%	14	20
Полная динамическая обменная емкость	$моль/м^3$	550	703
Динамическая обменная емкость до проскока	$моль/м^3$	150	185
Фактический расход регенерирующего раствора	г/моль	9531	7527
Расход промывной воды	объем/объем	4	6

Таблица 3. Результаты исследований сорбции ионов меди Cu^{2+} на полученном фосфорнокислом катионите из разбавленного медно-аммиачного раствора ($C_{исх}$ = 5,49 г/л)

Наименование показателей	Ед. изм.	Ионная форма фосфорнокислого катионита	
		H-форма	Na-форма
Внешний вид	-	Зерна неправильной формы черного цвета	
Диаметр зерен	мм	0,25	0,25
Удельный объем	$см^3/г$	6,3	7,5
Насыпной вес	$г/см^3$	0,18	0,20
Массовая доля влаги	%	14	20
Полная динамическая обменная емкость	$моль/м^3$	1350	1672
Динамическая обменная емкость до проскока	$моль/м^3$	775	860
Фактический расход регенерирующего раствора	г/моль	2500	2134
Расход промывной воды	объем/объем	6	8

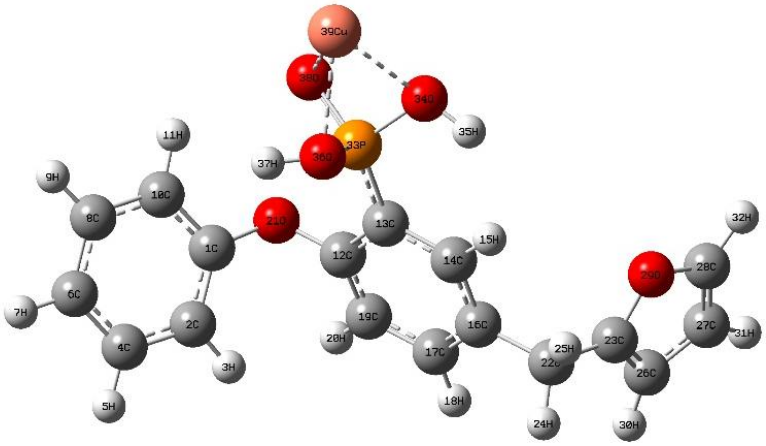


Рис. 3. Электронное изображение процесса комплексообразования при взаимодействии фосфорнокислого катионита с ионами меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных лабораторных исследований можно сделать вывод о том, что полученный фосфорнокислый катионит может быть использован в процессах сорбции ионов меди из медно-аммиачных растворов с большим содержанием меди, а также сточных вод с малым содержанием ионов меди. Результаты исследования показывают, что сорбционные и избирательные характеристики полученного фосфорнокислого катионита к ионам меди зависят от ионной формы катионита и pH среды. Установлено, что сорбционная способность сорбента в форме натриевой соли выше, чем в водородной форме. Показано, что ионы меди сорбируются фосфорнокислым катионитом за счет реакций ионного обмена, реакции комплексообразования и частично за счет образования координационной связи с ионогенными группами катионита.

Список литературы:

1. *Шачнева Е.Ю.* Воздействие тяжелых токсичных металлов на окружающую среду Научный потенциал регионов на службу модернизации. Астрахань: АИСИ, 2012. № 2 (3). 170 с.
2. *Пимнева Л.А.* // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 2 (часть 2). http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=21611 (дата обращения 11.10.2018).
3. *Turobdjonov S.M., Rakhimova L.S.* // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2016. No. 1–2. P. 111.
4. *Турабджанов С.М., Рахимова Л.С., Юсупова Д.А.* Изучение сорбции ионов меди квантово-химическим методом. XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород. С. 353.
5. *Аловитдинов А.Б.* Синтез, исследование свойств и применение фосфорорганических ионообменников. Ташкент: «Фан», 1982. 80с.
6. *Щуревич О.А., Люблинер И.П.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. 1996. н. 2. С. 96.
7. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов меди в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца (ДДК свинца) в четыреххлористом углероде ПНД Ф 14.1:2.48-96. М., 1996. 14 с.

References:

1. *Shachneva E.Yu.* Impact of heavy toxic metals on the environment. Scientific potential of regions on modernization service. Astrakhan': AISI, 2012. No. 2 (3). 170 p. [in Russian].
2. *Pimneva L.A.* // Modern problems of science and education. 2015. No. 2 (part 2). http:// www.science-education.ru/ru/article/view?id=21611 (accessed 11.10.2018) [in Russian].
3. *Turobdjonov S.M., Rakhimova L.S.* // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2016. No. 1–2. P. 111.
4. *Turabdzhanov S.M., Rakhimov L.S., Yusupova D.A.* Studying the sorption of copper ions by the quantum-chemical method. XXI All-Russian Conference of Young Scientists-Chemists (with international participation). Nizhny Novgorod: Izd. Nizhegorod. Univ., 2018. P. 353 [in Russian].
5. *Alovitdinov A.B.* Synthesis, studying properties and use of organophosphorus ion exchangers. Tashkent: Fan, 1982. 80 p. [in Russian].
6. *Shchurevich O.A., Lyubliner I.P.* // Vesci AN Belarusi. Ser. Khim. 1996. No. 2. P. 96 [in Belarusian].
7. Quantitative chemical analysis of water. Methods for measuring mass concentration of copper ions in natural and treated wastewater by photometric method with lead diethyldithiocarbamate in carbon tetrachloride. PND F 14.1: 2.48-96. M., 1996. 14 p. [in Russian].

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 502/504. 631.454(631.427.22) + 579.64 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14114

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ГЛАУКОНИТОВЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОБЪЕКТОВ ОТ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

С. Б. Вениг[1], В. Г. Сержантов[2], Р. К. Чернова[1], Н. Н. Щербакова[1]*, Е. И. Селифонова[1], В. П. Сплюхин[1], З. Ю. Хапцев[3]

[1]Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов, Россия, *e-mail: nn-sar@mail.ru

[2]ООО «ЭкоСорбент», г. Саратов, Россия

[3]Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова, г. Саратов, Россия

Поступила в редакцию 11.10.2018 г.

Аннотация – Рассмотрены разработанные авторами технологии, предназначенные для очистки и восстановления природных и хозяйственных объектов, загрязненных углеводородами нефти, пестицидами, соединениями тяжелых металлов, фармполлютантами и др. загрязняющими веществами, с помощью природного алюмосиликатного материала - глауконита. Эффективная безотходная ресурсосберегающая технология получения сорбента совмещает подготовку глауконитового сырья с активацией его сорбционных свойств. Технология очистки и восстановления загрязненной нефтепродуктами почвы комбинирует применение глауконитовых сорбентов и биоремедиацию почвы микроорганизмами-деструкторами. Разработаны также технологии использования полученных глауконитовых сорбентов для очистки вредных газовых выбросов в воздушную среду, очистки водных растворов, загрязненных сероводородом, а также технология извлечения из водных растворов фармацевтических препаратов и фармполлютантов, обеспечивающая высокую степень извлечения.

Ключевые слова: глауконит, сорбент, очистка водной, воздушной и почвенной сред, биоремедиация, микроорганизмы, фармполлютанты.

DOMESTIC TECHNOLOGIES FOR PREPARATION OF GLAUCONITE SORBENTS AND THEIR APPLICATION FOR CLEANING AND RECOVERING CHEMICALLY POLLUTED MEDIA

S. B. Venig[1], V. G. Serzhantov[2], R. K. Chernova[1], N. N. Shcherbakova[1], E. I. Selifonova[1], V. P. Splyukhin[1], and Z. Yu. Khaptsev[3]

[1]Saratov State University named after N.G. Chernyshevsky, Saratov, Russia, *e-mail: nn-sar@mail.ru

[2]OOO “EkoSorbent”, Saratov, Russia

[3]Saratov State Vavilov Agrarian University, Saratov, Russia

Received October 11, 2018

Abstract – A series of technologies based on natural aluminosilicate material, glauconite are reviewed which have been designed by the authors for cleaning and recovering environmental media and industrial facilities polluted with hydrocarbons, pesticides, heavy metal compounds, pharmaceutical pollutants, etc. An effective waste-free resource-saving technology for producing a glauconite sorbent combines the steps of pretreatment of glauconitic raw materials

and activation of its sorption properties. A technology for cleaning and recovering soils contaminated with oil products combines applying glauconitic sorbents and bioremediation of soil by destructive microorganisms. Technologies have also been developed for applying the obtained glauconitic sorbents for purifying hazardous gas emissions into the air, purifying aqueous solutions contaminated with hydrogen sulfide, as well as a technology for extracting pharmaceutical substances and pharmaceutical pollutants from aqueous solutions at a high recovery degree.

Keywords: glauconite, sorbent, purification of aqueous, air and soil media, bioremediation, microorganisms, pharmaceutical pollutants.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей является разработка современных экологических технологий и средств очистки и восстановления природных и хозяйственных объектов от химических загрязнений различного типа (углеводородов нефти, пестицидов, соединений тяжелых металлов, мышьяка, отходов фармацевтических производств и т.д.). При разработке технологий и материалов экологического назначения необходимо учитывать как степень безопасности используемых средств, так и технологий их производства и использования. При этом важную роль имеет способность материала быстро собирать и нейтрализовать вредное вещество без последующей дорогостоящей утилизации.

Наиболее безопасными в переработке и использовании для очистки от химических загрязнений могут быть сорбенты на основе природного сырья, к которым относятся бентонит, шунгит, глауконит. В отличие от полимерных синтетических волокнистых материалов подобного назначения, получаемых химическим путем, процесс получения глауконитовых сорбентов требует гораздо меньше энергозатрат, при этом исходные и конечные материалы являются негорючими и способствуют уничтожению пламени, а стоимость производства сравнима с производством строительных материалов.

Перспективным сорбентом для указанных выше задач является глауконит - калийсодержащий водный алюмосиликат, глинистый минерал из группы гидрослюд подкласса слоистых силикатов непостоянного и сложного переменного состава с высоким содержанием двух и трехвалентного железа, калия, магния и еще более двадцати элементов. Химическая формула глауконита $(K,H_2O)\cdot(Fe^{3+},Al,Fe^{2+},Mg)_2\cdot[Si_3AlO_{10}](OH)_2\cdot nH_2O$.

Все ионы металлов находятся в форме легко извлекаемых и способных к обмену катионов, которые замещаются находящимися в избытке в окружаемой среде элементами других соединений, например, загрязняющих веществ. Активные центры глауконита представлены находящимися на поверхности гидроксильными группами и избыточным отрицательным зарядом, обусловленным изоморфизмом, связанным с различными структурными позициями и ненасыщенными связями на границе структурных слоев, а также с обменными катионами, компенсирующими избыточный заряд кристаллической решетки. В 1998 г. Подкомитет по слюдам комиссии по новым минералам и названиям минералов международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) ввел вместо гидрослюд термин «слюды с межслойным дефицитом катионов», к ним отнесен и глауконит [1].

Этими свойствами, а также слоистой структурой, объясняются высокие сорбционные свойства глауконита по отношению к нефтепродуктам, тяжелым металлам, радионуклидам, способность избирательного поглощения катионов и долгоживущих радиоизотопов, высокой емкостью к фенолу и пиридину [2]. В то же время для глауконита характерен низкий процент десорбции (удаление из жидкостей или твердых тел веществ, поглощенных при адсорбции или абсорбции) и пролонгированное действие, высокая теплоемкость, пластичность, т.е. хорошие технологические характеристики.

Цель статьи – краткое изложение и обобщение исследований авторов, касающихся разработок технологий получения сорбентов на основе глауконита и их использования для очистки и восстановления от химических загрязнений природных объектов (воды, воздушной среды, почвы).

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ИЗ ГЛАУКОНИТОВОГО СЫРЬЯ

Авторами проведены обширные исследования глауконитовых пород месторождений Саратовской, Челябинской, Тамбовской и Воронежской областей [3-5]. Источником сырья для разработки новых сорбционных материалов, способов их получения, природоохранных технологий использования выбрано месторождение глауконитового песка Белозерского месторождения Саратовской области. Выбор обусловлен легкой доступностью и высоким содержанием минерала глауконита – до 20%, кварцевого песка – до 50-53%, кроме того присутствуют полевые шпаты, мусковит, цеолит, кальцит и другие. В таблице 1 представлены результаты химического анализа выбранного сырья.

Таблица 1. Химический состав усредненной пробы глауконитового песка Белозерского месторождения Саратовской области

Химический состав						
Оксиды	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	CaO	прочие
Содержание, вес. %	19,800	43,604	17,346	16,459	1,530	остальное

При получении глауконитовых сорбентов возникает проблема обогащения сырья, состоящая в том, чтобы отделить балластный кварцевый песок от полезной глауконитовой фракции. Ранее для разделения кварца и глинистых примесей использовались такие операции, как просев и отмучивание, при этом требовалась промывка песка большим количеством воды, далее глауконит отделялся в виде суспензии, которую требовалось просушивать.

Авторы разработали технологию получения глауконитового сорбента, в которой используется воздействие мощного магнитного поля для отделения глауконита, обладающего малой магнитной восприимчивостью, от потока немагнитной кварцевой составляющей сырьевого песка [6]. Это технология сухого магнитного обогащения сырья с предварительным извлечением

сильномагнитной составляющей материала посредством барабанных или стержневых магнитных сепараторов, с последующим выделением слабомагнитной составляющей посредством валковых сепараторов серии СМВИ. В разработанной авторами технологии использована механохимическая активация сырья с получением наноразмерных частиц и предупреждением их агрегации путем применения рассева - воздушной классификации частиц, что позволяет получать необходимый фракционный состав глауконитового порошка (рис. 1).

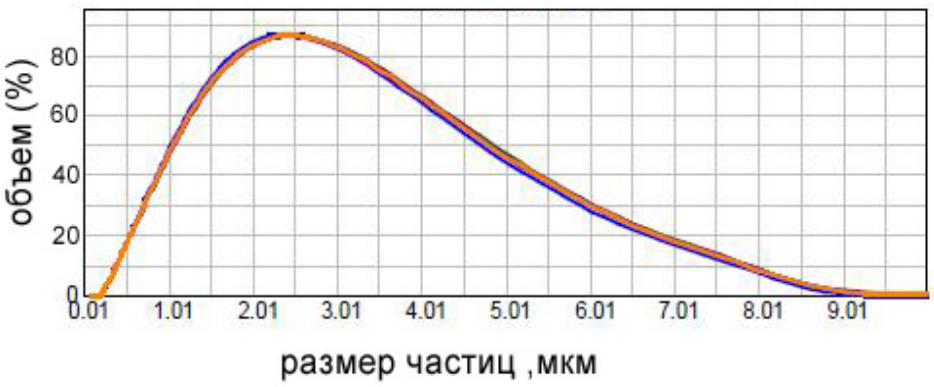


Рис. 1. Кривая рассева мелкой фракции глауконитового порошка, получаемая в процессе приготовления глауконитового сорбента по разработанной авторами технологии.

При разработке технологии получения глауконитового сорбента были применены новые материалы и методы:

- нестандартное оборудование для формирования активной сорбционной поверхности глауконита и получения гранул посредством абразивной обработки их сферической поверхности, сопровождающейся увеличением открытой и канальной пористости;
- новые технологии термообработки глауконита с использованием СВЧ, позволяющие сохранить и приумножить природные сорбционные свойства сырья при производстве гранул с параметрами температурной устойчивости [7, 8].

Главный прием разработанной технологии – совмещение стадий подготовки сырья и активации сорбционных свойств глауконита механическим и химическим способом, а также получение гранул экологически чистым способом по безотходному принципу [9, 10] (в отличие от производства полимерных рулонных сорбентов, получаемых химическим путем), обеспечивает намного меньшее энергопотребление, чем у процессов производства синтетических волокнистых материалов. Стоимость производства низкая, сравнимая с производством строительных материалов. При этом глауконитовые сорбенты являются негорючими, в отличие от сорбентов из растительных волокон, и способствуют уничтожению пламени.

Далее описаны различные технологии применения глауконитов, в которых в качестве сорбента использовали четыре различные формы,

полученные на базе глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области: глауконитовая руда, обогащенный глауконит, обогащенный мелкодисперсный глауконит (до 60 мкм) и обогащенный гранулированный глауконит, а также эти формы в комбинации с различными добавками.

ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОБЪЕКТОВ И СРЕД

Очистка и восстановление почвы от загрязнений нефтепродуктами

На сегодняшний день применяются различные методы утилизации нефтешлама: термические, механические, биологические, химические. У каждого из методов есть свои преимущества и недостатки, поэтому используют комбинации этих методов, при этом основные усилия направлены на отжим товарной нефти [11]. Загрязнение грунта остается при этом весьма значительным и требует больших затрат времени и средств на обеззараживание и восстановление плодородия почв.

Авторами разработана технология восстановления плодородия загрязненных нефтепродуктами почв, ключевым звеном которой является метод био- и фиторемедиации, основанный на функционировании растительно-микробных комплексов и являющийся на сегодняшний день одним из самых перспективных в силу своей экологичности, простоты и невысоких затрат на реализацию. Собранные при помощи глауконитовых сорбентов нефтепродукты являются в таком виде безопасными для окружающей среды и успешно подвергаются уничтожению при помощи бактерий. Технология позволит санировать большие земельные территории, уменьшить заболеваемость населения за счет снижения в почве и урожае уровня токсичных веществ и существенно уменьшить другие негативные воздействия загрязнителей на окружающую среду.

Гранулирование биомассы с глауконитом позволяет создать для консорциума штаммов микроорганизмов-деструкторов благоприятную (комфортную) среду обитания как вокруг глауконита, так и внутри гранул. Биоактивированный глауконит состоит из глауконита и дополнительно содержащегося в нем биопрепарата. Биопрепарат является поликультурой, имеющей в своем составе один или несколько видов микроорганизмов. Так как каждый вид микроорганизмов проявляет наибольшую активность для отдельных фракций нефти, то при использовании достигается наибольшая эффективность, поскольку обрабатываются несколько фракций нефтепродуктов сразу с равномерной скоростью. Наличие калия, влаги, кислорода и собранных нефтепродуктов в гранулированном глауконитовом сорбенте будет являться необходимой подкормкой для интенсификации развития штаммов микроорганизмов, которые, в свою очередь, будут интенсивнее работать, значительно уменьшая время разложения нефтепродуктов. После разложения микроорганизмами нефтепродуктов глауконитовая гранула может повторно сорбировать нефтепродукты, т.е длительно работать [12] на участках, где происходит многократный разлив нефтепродуктов.

На основе проведенных лабораторных и полевых испытаний подобраны эффективные растительно-микробные комплексы, которые могут быть использованы для очистки почв и грунтов, загрязненных поллютантами. На основе разработанных комплексов могут составляться конкретные технологии для каждого случая загрязнения с учетом: климата; состава почв; спектра загрязнителей, их концентраций, распределения по участку и т.д.

Стимулирующие рост растений и защищающие их от патогенов бактерии могут найти применение также в экологически чистой системе земледелия с использованием микробиологических препаратов комплексного действия. Это будет способствовать снижению использования химических средств защиты растений и удобрений и, в конечном счете, появлению на прилавках магазинов экологически безопасных продуктов питания.

В качестве биопрепарата может быть использован известный биопрепарат «Руден», не патогенный для людей, животных и растений, применяемый для биологической очистки водной поверхности, почв и грунтов от загрязнений углеводородами нефти и нефтепродуктами, в том числе после применения механических, адсорбционных и химических методов [13].

Масса биопрепарата в смеси с глауконитом не зависит от его типа (например, биопрепарат «Руден», ПЕТРО-ТРИТ и т.д.). За период времени 5-7 суток биопрепарат, совместно с сорбентом, проводит кумулятивную работу по снижению концентрации нефтепродуктов.

Изучена эффективность использования глауконита в качестве природного сорбента в почвах, загрязненных тяжелыми металлами. Установлено, что добавление глауконита в почву, загрязненную ацетатом свинца и сульфатом цинка, приводит к увеличению численности общего микробного числа, микромицетов, актиномицетов и азотфиксирующих бактерий. Определены основные параметры иммобилизации агробактерий, ризобий и флавобактерий на глауконите для создания сухих препаративных форм биопрепаратов [14]. Так, были проведены исследования по созданию комплексных биопрепаратов путем иммобилизации производственных штаммов *Agrobacterium radiobacter* 204, *Rhizobium leguminosarum* biovar. *trifolii*, *Pseudomonas aureofaciens* BS 1393, *Flavobacterium fulvum* L 30 на частицах глауконита размером 60 мкм.

Получение сухих препаративных форм биопрепаратов в виде порошка осуществлялась путем культивирования микроорганизмов на соответствующих жидких питательных средах с дальнейшей иммобилизацией на глауконите и высушиванием в естественных условиях и при помощи роторно-вакуумного испарителя. В ходе испытаний живучести биопрепаратов и технологичности их изготовления выявлено, что оптимальными соотношениями в системе «биомасса : носитель (глауконит)» являются 1 : 2 и 1 : 4. Было установлено, что порошковая форма биопрепаратов, полученная при высушивании в течении 24 ч при 22-24°С, содержала больше живых микроорганизмов, чем порошок, полученный путем выпаривания на роторно-вакуумном испарителе в течение 40 мин при 40°С. Через 4 месяца хранения при температуре 22-24°С титр микроорганизмов в большинстве образцов,

полученных при высушивании в течении 24 ч при 22-24°С, превышал $1 \cdot 10^9$ КОЕ/г [15, 16].

С учетом полученных данных, было проведено гранулирование предварительно смешанных глауконита и биомассы на пресс-грануляторе, процесс приготовления проходил в течение 10-15 мин. При температуре не более 40°С с последующим высушиванием гранул в течение 24 ч при 22-24°С.

На рисунке 2 представлены глауконитовые гранулы, полученные после предварительного смешивания глауконита с биомассой.



Рис. 2. Глауконитовые гранулы, приготовленные для фиторемедиации загрязненной почвы; соотношение биомасса : носитель (глауконит) = 1 : 4.

Очистка вредных газовых выбросов

Разработан способ очистки вредных техногенных газовых выбросов в атмосферу от различных загрязнителей с помощью сорбента на основе глауконита, который может быть использован для нейтрализации токсичных вредных продуктов при очистке промышленных выбросов, продуктов сжигания промышленных и бытовых отходов, а также выхлопных газов бензиновых и дизельных двигателей. Способ заключается в сорбции и одновременном окислении-восстановлении газов путем последовательного пропускания их через слой сорбента на основе глауконита, за счет чего происходит увеличение скорости реакции разложения или восстановления вредных веществ в результате взаимодействия гранулированного глауконитового сорбента с загрязняющими веществами, то есть глауконит работает как сорбент и одновременно как катализатор [17].

Предварительная очистка топлива с помощью глауконитового сорбента обеспечивает снижение вредных выбросов в атмосферу от его сжигания в двигателе в процессе эксплуатации.

В условиях хранения и эксплуатации дизельные топлива окисляются кислородом воздуха и увеличивается содержание фактических смол: при действии растворенного кислорода накапливаются низкомолекулярные продукты окисления (гидропероксиды, спирты, карбоновые кислоты и др.), которые вступают в реакции уплотнения (этерификации, конденсации, полимеризации) с образованием высокомолекулярных соединений,

вызывающих осадко- и смолообразование в системе. С течением времени первоначальные продукты окисления уплотняются и выпадают в виде вязких смолистых отложений и твердых осадков. В результате хранения недостаточно стабильных дизельных топлив на дне резервуара и топливных баков, в топливной системе двигателя образуются осадки смолистых веществ, воды и продуктов коррозии металлов. Дополнительное количество смол образуется при окислении во впускной системе под воздействием кислорода воздуха повышенной температуры и каталитического влияния металла. Осадки загрязняют топливные фильтры, ухудшают работу топливных насосов. При работе двигателя смолы оседают на горячей поверхности распылителей форсунок и впускных клапанов, вызывая неравномерную подачу топлива и, как следствие этого, увеличение задымленности и токсичности отработавших газов при повышенном расходе топлива [18].

Количество низкотемпературных отложений в двигателе зависит от концентрации фактических смол в бензине и дизельном топливе. ***Концентрация фактических смол*** является стандартным показателем, предельно допустимая величина которого ограничивает сроки хранения топлива и бензинов в различных условиях, и по изменению которого определяются допустимые сроки их хранения.

В таблице 2 приведены результаты определения концентрации фактических смол в дизельном топливе до и после его очистки глауконитовым сорбентом. Нормативные требования к физико-химическим показателям топлива приняты по действующим нормам, указанным в ГОСТ 305-82 (с изменениями и поправками).

Таблица 2. Анализ дизельного топлива до и после очистки глауконитовым сорбентом

Наименование показателей	Нормативная документация, регламентирующая методику испытаний	Значение показателя по нормативной документации ГОСТ 305-82	Фактическое значение показателей
Образец № 1(до очистки)			
Концентрация фактических смол, мг на 100 $см^3$ топлива, не более	ГОСТ 8489	40	82
Образец № 2 (после очистки)			
Концентрация фактических смол, мг на 100 $см^3$ топлива, не более	ГОСТ 8489	40	10

Очистка водных сред

Проведены сравнительные исследования сорбционных свойств глауконита с соответствующими показателями имеющихся на рынке

сорбентов, используемых в настоящее время для водоочистки, а также исследования по водоочистке с помощью разработанных комплексных гранул на основе глауконита [19]. Проведены исследования способности очищать водные растворы от сероводорода комплексными гранулированными сорбентами на основе глауконита: в таблице 3 приведены результаты анализа воды, проведенного ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Саратовской области». Образцы воды для исследования степени очистки с помощью комплексных гранул на основе глауконита, приготовлены с заданной концентрацией загрязнителей по нормативной документации, приведенной в таблице 3.

Таблица 3. Результаты анализа воды после очистки комплексными гранулированными сорбентами различного типа

Наименование адсорбента	Наименование показателя	Концентрация, мг/л		Нормативные документы
		Заданная	Остаточная после очистки	
Глауконитовые гранулы с активированным углем	Сероводород[1]	1,08	0,026	РД 52.24.450-2010
	Водородный показатель (pH)	7,3	6,3	ПНД Ф 14.1:2:3:121-97
Глауконитовые гранулы с шунгитом	Сероводород	1,08	0,041	РД 52.24.450-2010
	Водородный показатель (pH)	7,3	7,0	ПНД Ф 14.1:2:3:121-97
Глауконитовые гранулы	Сероводород	1,08	0,586	РД 52.24.450-2010
	Водородный показатель (pH)	7,3	7,0	ПНД Ф 14.1:2:3:121-97

Примечание. [1]ПДК сероводорода в питьевой воде составляет 0,05 мг/л.

Как видно из таблицы 3, гранулы из глауконита снижают концентрацию сероводорода в воде почти в два раза, а использование комплексного глауконитового сорбента с углеродными добавками позволяет уменьшить эту концентрацию до 40 раз. Разработанные комплексные глауконитовые гранулы с добавкой природного минерала шунгита позволяют обеспечить снижение концентрации сероводорода в воде в 26 раз, до меньшего значения, чем допустимая концентрация для питьевой воды. Полученные результаты указывают на возможность использования данного сорбента для эффективной очистки сточных вод от сероводорода и других поллютантов, а также открывают широкую перспективу использования глауконита различных фракций для нейтрализации запахов от стоков и отстойников сельскохозяйственных ферм, птичников.

Очистка от фармполлютантов

Еще одна из актуальных экологических проблем - загрязнение окружающей среды фармацевтическими веществами (фармполлютантами). Они обнаруживаются в почве, донных отложениях, поверхностных, сточных, грунтовых водах и даже в питьевой воде. Основная причина загрязнения природных экосистем отходами фармацевтических предприятий – несовершенство существующих методов очистки сточных вод (хлорирование, озонирование, сорбирование углем и др.) и их дороговизна.

Антибиотики тетрациклинового ряда, наряду с сульфаниламидами и пенициллинами наиболее часто используются в медицине и ветеринарии благодаря высокой противомикробной активности и низкой стоимости препаратов. Ежегодно в сфере ветеринарии в России используется более 3350 т тетрациклинов, в США – более 3200 т, а в Европе – более 2575 т. С каждым годом все чаще в сточных водах, почвах, грунтовой и питьевой воде регистрируют наличие антибиотиков (в частности, тетрациклина), поэтому возникает необходимость очистки вод различного происхождения от тетрациклиновых антибиотиков. Тетрациклин может повышать устойчивость патогенных микроорганизмов в воде и в организме человека и животных. Доксициклин является одним из широко используемых в современной медицинской практике лекарственных средств. Ежегодное потребление его в развитых странах составляет сотни тонн, что неизбежно приводит к попаданию и аккумуляции доксициклина в окружающей среде. Амброксол также является достаточно распространенным препаратом на отечественном фармацевтическом рынке.

Авторы провели исследования процессов сорбции ряда лекарственных препаратов (амброксола, доксициклина, тетрациклина) с помощью глауконитовых сорбентов [20-26] с перспективой использовать результаты этих исследований для дальнейшей разработки способов очистки сточных вод фармацевтических предприятий от фармполлютантов.

В качестве сорбента использовали четыре различные формы, полученные на базе глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области: 1 - глауконитовая руда, 2 - обогащенный глауконит с низким содержанием кварцевых примесей (ТУ 2322-001-69468254-2013), 3 - обогащенный мелкодисперсный глауконит (менее 60 мкм) и 4 - обогащенный гранулированный глауконит. В обогащенном глауконите повышено содержание минерала глауконита за счет удаления кварцевых примесей из сырьевого глауконитового песка (руды) по разработанной технологии.

Исследования сорбционной способности по отношению к органическому катиону амброксола, доксициклина, тетрациклина проводились в статических условиях при $T = 20–25°C$. Остаточную концентрацию сорбируемого материала ($C_{ост}$) определяли на спектрофотометре Shimadzu UV2550 (при $\lambda = 307$ нм), используя предварительно построенный градуировочный график, по результатам трех параллельных опытов. Для оптимизации технологических параметров глауконита, проводили измерение удельной площади поверхности, общей пористости и распределения пор по

радиусам методом измерения удельной поверхности испытываемых сорбентов (БЭТ).

В таблице 4 приведены результаты исследований.

Таблица 4. Сорбционные характеристики обогащенного глауконита по отношению к фармацевтическим препаратам

Лекарственное вещество	$C_{исх.}$, моль/л	Время сорбции, сек	СЕ, моль/г
Тетрациклин	$5{,}20 \cdot 10^{-5}$	60	$2{,}01 \cdot 10^{-6}$
Доксициклин	$5{,}20 \cdot 10^{-5}$	60	$2{,}66 \cdot 10^{-6}$
Амброксол	3,61·10-5	100	$1{,}06 \cdot 10^{-6}$

Результаты изучения кинетики сорбции дают возможность судить о времени наступления сорбционного равновесия в системе глауконит-лекарственное вещество. Анализируя полученные зависимости, часть которых представлена на рисунке 3, можно заключить, что процесс сорбции тетрациклина глауконитом протекает практически мгновенно. Степень извлечения их глауконитом из растворов составила: для тетрациклина – 77%, доксициклина – 81%, амброксола – 72%.

В течение первых 5 секунд сорбции большая часть растворенного тетрациклина переходит в фазу сорбента (R = 74,4%), а в течение 1 минуты сорбции степень извлечения достигает 90,3%. Дальнейшее увеличение времени сорбции до 20 минут не приводит к существенному увеличению сорбционной емкости, т.е. в системе устанавливается равновесие и происходит насыщение сорбента.

Степень извлечения сорбата R оценивали по формуле:

$$R = \frac{(C_{исх} - C_{ост})}{C_{исх}} \cdot 100\% ,$$

где $C_{исх}$ и $C_{ост}$ - концентрация сорбата до и после сорбции, соответственно.

Исследованные фракции глауконита обеспечивают достаточно полную сорбцию ионов амброксола в водных растворах при исходной концентрации, равной $4{,}344 \cdot 10^{-4}$ моль/л, при этом селективность изменяется в ряду глауконитовых форм следующим образом: обогащенный мелкодисперсный (до 60 мкм) глауконит > обогащенный > обогащенный гранулированный > руда.

Представленные результаты исследований свидетельствуют о высокой сорбционной способности полученных глауконитовых сорбентов по отношению к исследованным фармацевтическим препаратам. Все исследуемые вещества имеют близкие значения молекулярной массы и находятся в растворах в виде положительно заряженных ионов. Выявлена большая эффективность извлечения исследуемых лекарственных веществ обогащенным глауконитом. Поскольку исследуемые вещества имеют разную геометрию молекул, гидрофобность, имеют различные реакционноспособные

центры, можно полагать, что имеет место смешанный механизм сорбции, содержащий физическую и химическую компоненты, который в дальнейшем планируется изучить более подробно.

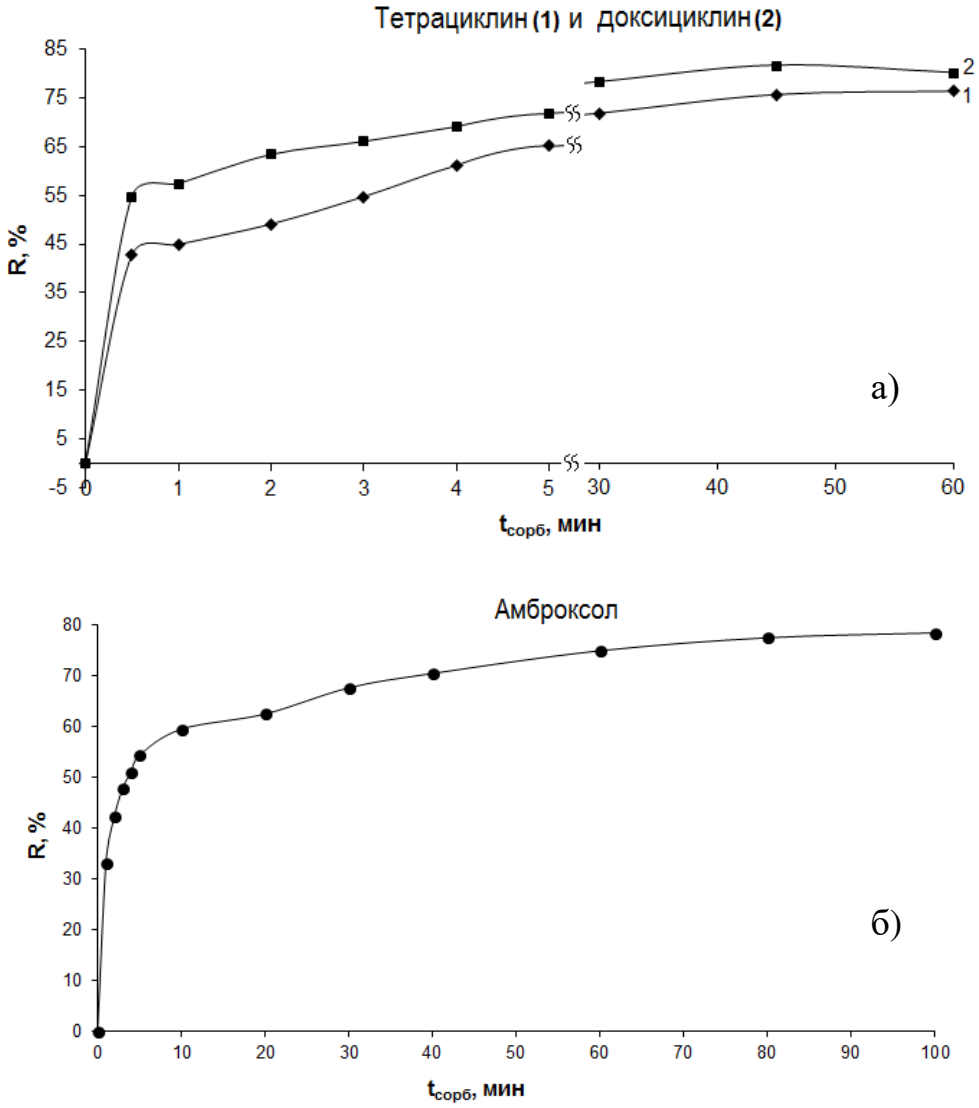


Рис. 3. Кривые сорбции лекарственных веществ глауконитом. R – степень извлечения сорбата (%), $t_{сорб}$ – время до наступления сорбционного равновесия в статических условиях (мин).

Важно отметить, что важнейшей характеристикой, полученных сорбентов на основе Белоозерского глауконита Саратовской области, является определенная универсальность этого природного сорбента, который эффективно взаимодействует с большим количеством разных по природе органических сорбатов [25-30]. Полученные результаты могут быть практически использованы для очистки сточных вод фармацевтических производств.

ВЫВОДЫ

1. Авторами проведены обширные исследования и разработаны не только новые способы получения сорбентов на основе глауконита, но и технологии их использования для очистки и восстановления загрязненных сред.
2. Разработанные отечественные технологии основаны на использовании легкодоступных природных материалов, способных эффективно сорбировать молекулы загрязняющих веществ.
3. Разработана эффективная безотходная ресурсосберегающая технология получения сорбентов, совмещающая стадии подготовки глауконитового сырья и активации его сорбционных свойств.
4. Разработана эффективная, простая и доступная технологии очистки и восстановления загрязненной нефтепродуктами почвы, комбинирующая применение глауконитовых сорбентов и биоремедиацию почвы микроорганизмами-деструкторами; технология очистки вредных газовых выбросов, технология очистки водных растворов от сероводорода, а также технология извлечения фармацевтических препаратов из водных растворов, обеспечивающая достаточную степень извлечения за приемлемый период времени.
5. Преимуществом разработанных способов является многофункциональный способ действия разработанных видов сорбентов: опасный агент связывается не только физически за счет сформированной тонкопористой структуры, но и химически за счет процессов ионообмена, происходящих благодаря природе слоистого силиката глауконита, при этом активная функция глауконита не только сохраняется, но и усиливается.

Список литературы:

1. Номенклатура слюд: заключительный доклад подкомитета по слюдам комиссии по новым минералам и названиям минералов международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) // Записки Всерос. минералогич. об-ва. 1998. № 5. С. 55.
2. *Щербакова Н.Н., Синельцев А.А., Сержантов В.Г.* // Материалы III международной конференции по химии и химической технологии НАН РА. Ереван, 2013. С. 616.
3. *Вениг С.Б., Сержантов В.Г., Чернова Р.К. и др.* // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39. № 8. С. 17**.**
4. *Наумова Г.Н., Селифонова Е.И., Захаревич А.М. и др.* // Сб. научных трудов по материалам Межд. научно-практич. конф. «Наука. Образование, общество: актуальные вопросы и перспективы развития». Москва, 2015. Ч. 1. С. 27.
5. *Падалкина О.А., Вениг С.Б., Сержантов В.Г. и др.* // Вестник научных конференций. 2016. № 4-5(8). С. 161. DOI: 10.17117/cn.2016.04.05.
6. *Щербакова Н.Н., Синельцев А.А.* // Сб. статей по материалам докладов III Росс. семинара по технологич. минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. С. 159.
7. *Рыбков В.С., Стародубов А.В., Захаревич А.М. и др.* // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 6. С. 88.
8. *Сержантов В.Г., Синельцев А.А., Рыбков В.С. и др.* // Седьмой Саратовский салон изобретений, инноваций и инвестиций, 20-22 марта 2012 г. Саратов: Изд-во Сарат. Ун-та, 2012. С. 12. ISBN 978-5-292-04100-9.

9. Патент 2462305 РФ, 2012.
10. Патент 2482911 РФ, 2013.
11. Рынок утилизации нефтешлама в РФ. AT Consulting. http://www.atconsult.ru/images/demo_utilisation.pdf (дата обращения 11.10.2018).
12. Патент 2403103 РФ, 2013.
13. *Вениг С.Б., Сержантов В.Г., Сплюхин В.П. и др.* // Сб. науч. трудов Междун. научно-практич. конф. «Актуальные проблемы развития современной науки и образования». 2015. С. 48.
14. *Горельникова Е.А., Ларионова О.С., Хапцев З.Ю. и др.* // Аграрный научный журнал. 2018. № 5. С. 11.
15. *Хапцев З.Ю.* // Актуальные проблемы ветеринарной медицины, пищевых и биотехнологий: Материалы Межд. научно-практич. конф. Саратов: Издат. центр «Наука», 2017. С. 138.
16. *Хапцев З.Ю.* // Инновации в пищевой технологии, биотехнологии и химии. Материалы Межд. научно-практич. 4 конф. Саратов: ИЦ «Наука», 2017. С. 217.
17. Патент 2617504 РФ, 2017.
18. *Курамшин Э.М., Сайфуллин Н.Р., Имашев У.Б.* Термоокислительная стабильность дизельных топлив. М.: Химия, 2001. 230 с.
19. Патент 2503496 РФ, 2014.
20. *Вениг С.Б., Чернова Р.К., Сержантов В.Г. и др.* // Электронный научный журнал. 2016. № 5(8). С. 19.
21. *Вениг С.Б., Чернова Р.К., Сержантов В.Г. и др.* // Вестник ВГУ. Сер: Химия. Биология. Фармация. 2016. № 4. С. 11.
22. *Чернова Р.К., Вениг С.Б., Наумова Г.Н. и др.* // Научный альманах. Сер. Хим. науки. 2015. № 7. С. 930.
23. *Наумова Г.Н., Селифонова Е.И., Чернова Р.К. и др.* // Сорбционные и хроматографич. процессы. 2017. Т. 17. № 1. С. 141.
24. *Вениг С.Б., Чернова Р.К., Сержантов В.Г. и др.* // Вестник Московского университета. Сер. 2: Химия. 2017. Т. 58. № 5. С. 260.
25. *Наумова Г.Н., Вениг С.Б., Чернова Р.К. и др.* // Сорбционные и хроматографич. процессы. 2017. Т. 17. № 5. С. 716.
26. *Вениг С.Б., Чернова Р.К., Сержантов В.Г. и др.* // Вестник Московского университета. Сер. 2: Химия. 2018. Т. 59. № 3. С. 223.
27. *Venig S.B., Sergantov V.G., Chernova R.K. et al.* // BioNanoScience. 2017. V. 7. No. 4. P. 659.
28. *Venig S.B., Chernova R.K., Sergeantov V.G. et al.* // J. Biomedical Photonics and Engineering. 2016. V. 2. No. 4. P. 40303.
29. *Soldatenko E.M., Doronin S.Yu., Chernova R.K. et al.* // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 6. С. 1.
30. *Швиденко И.Г., Вениг С.Б., Чернова Р.К. и др.* // Изв. Саратовского университета. Новая серия. Сер.: Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. № 1. С. 91.

References:

1. Nomenclature of micas: final report of Mica Subcommittee on Mica of the Commission on New Minerals and Mineral Names of the International Mineralogical Association (CNMMN IMA) // Zapiski Vseros. Mineralog. Ob. [Proc. RMS]. 1998. No. 5. P. 55 [in Russian].
2. *Shcherbakova N.N., Sineltsev A.A., Serzhantov V.G. et al.* // Proceedings of III International Conf. on Chemistry and Chemical Technology of NAS RA. Yerevan, 2013. P. 616 [in Russian].
3. *Venig S.B., Serzhantov V.G., Chernova R.K. et al.* // Butlerovskie soobshcheniya [Butlerov communications]. 2014. V. 39. No. 8. P. 17 [in Russian].

4. *Naumova G.N., Selifonova E.I., Zakharevich A.M. et al.* // Proceedings of Int. Scientific and Practical Conf. “Science. Education, society: current issues and development prospects”. Part 1. Moscow, 2015. P. 27 [in Russian].
5. *Padalkina O.A., Venig S.B., Serzhantov V.G. et al.* // Vestnik nauchnykh konferentsii [Bulletin of scientific conferences]. 2016. No. 4-5 (8). P. 161. DOI: 10.17117 / cn.2016.04.05 [in Russian].
6. *Shcherbakova N.N., Sineltsev A.A.* // Proceedings of III Russian Seminar on Technological Mineralogy. Petrozavodsk: Karelian Research Center of the Russian Academy of Sciences. 2014. P.159 [in Russian].
7. *Rybkov V.S., Starodubov A.V., Zakharevich A.M. et al.* // Fizika i khimia obrabotki materialov [Physics and chemistry of processing materials]. 2012. No. 6. P. 88 [in Russian].
8. *Serzhantov V.G., Sineltsev A.A., Rybkov V.S. et al.* // The Seventh Saratov Salon of Inventions, Innovations and Investments, March 20-22, 2012. Saratov: Saratov Univ. Publishing House, 2012. ISBN 978-5-292-04100-9 [in Russian].
9. Pat. 2462305, Russian Federation, 2012.
10. Pat. 2482911, Russian Federation, 2013.
11. The market for disposal of sludge in the Russian Federation. AT Consulting. http://www.atconsult.ru/images/demo_utilisation.pdf. (accessed 10.12.2018) [in Russian].
12. Pat. 2403103, Russian Federation, 2013.
13. *Venig S.B., Serzhantov V.G., Splyukhin V.P. et al.* // Proceedings of Int. Scientific and Practical Conf. “Actual problems of development of modern science and education”. 2015. P.48 [in Russian].
14. *Gorel’nikova E.A., Larionova O.S., Khaptsev Z.Yu. et al.* // Agrarnyi Nauchnyi Zhurnal [Agrarian Scientific Journal]. 2018. No. 5. P. 11 [in Russian].
15. *Khaptsev Z.Yu.* // Proceedings of Int. Scientific and Practical Conf. “Actual problems of veterinary medicine, food and biotechnologies”. Saratov: Nauka Publishing Center, 2017. P.138 [in Russian].
16. *Khaptsev Z.Yu.* // Proceedings of 4 Int. scientific and practical Conf. “Innovations in food technology, biotechnology and chemistry”. Saratov: Nauka Publishing Center, 2017. P. 217 [in Russian].
17. Pat. 2617504, Russian Federation, 2017.
18. *Kuramshin E.M., Saifullin N.R., Imashev U.B.* Thermal oxidative stability of diesel fuels. M.: Khimia, 2001. 230 p. [in Russian].
19. Pat. 2503496, Russian Federation, 2014.
20. *Venig S.B., Chernova R.K., Serzhantov V.G. et al.* // Elektronnyi nauchnyi zhurnal [Electronic scientific journal]. 2016. No. 5 (8). P. 19 [in Russian].
21. *Venig S.B., Chernova R.K., Serzhantov V.G. et al.* // Vestnik VGU. Ser. Khim. Biol.Farm. [Bulletin of Voronezh State University. Ser.: Chemistry. Biology. Pharmacy]. 2016. No. 4. P. 11 [in Russian].
22. *Chernova R.K., Venig S.B., Naumova G.N. et al.* // Nauchnyi al’manakh. Ser. Khim. Nauki [Scientific almanac. Ser. Chem. Sci.]. 2015. No. 7. P. 930 [in Russian].
23. *Naumova G.N., Selifonova E.I., Chernova R.K. et al.* // Sorbtsionnye i khromatogr. protsessy [Sorption and chromatographic processes]. 2017. V. 17. No. 1. P. 141 [in Russian].
24. *Venig S.B., Chernova R.K., Serzhantov V.G. et al.* // Vestnik Mosk. Univ. [Bulletin of Moscow University]. Ser. 2: Chemistry. 2017. V. 58. No. 5. P. 260 [in Russian].
25. *Naumova G.N., Venig S.B., Chernova R.K. et al.* // Sorbtsionnye i khromatogr. protsessy [Sorption and chromatographic processes]. 2017. V. 17. No. 5. P. 716 [in Russian].
26. *Venig S.B., Chernova R.K., Serzhantov V.G. et al.* // Vestnik Mosk. Univ. [Bulletin of Moscow University]. Ser. 2: Chemistry. 2018. V. 59. No. 3. P. 223 [in Russian].
27. *Venig S.B., Sergantov V.G., Chernova R.K. et al.* // BioNanoScience. 2017. V. 7. No. 4. P. 659. DOI: 10.1007/s12668-017-0409-z.

28. *Venig S.B., Chernova R.K., Sergeantov V.G. et al.* // J. Biomedical Photonics & Engineering. 2016. V. 2. No. 4. P. 40303. DOI: 10.18287/JBPE16.02.040303.
29. *Soldatenko E.M., Doronin S.Yu., Chernova R.K. et al.* // Butlerovskie soobshcheniya [Butlerov communications]. 2015. V. 42. No. 6. P. 1 [in Russian].
30. *Shvidenko I.G., Venig S.B., Chernova R.K. et al.* // Izv. Saratov. Univ. [Bulletin of Saratov University]. (N.S.). Ser.: Chemistry. Biology. Ecology. 2018. V. 18. No. 1. P. 91. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-91-97 [in Russian].

Технологии, методы и средства защиты

УДК 66.074.3; 519.633.2 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14117

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА РЕАКТОРА ХИМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА В ГЕРМЕТИЧНО ОБИТАЕМОМ ОБЪЕКТЕ

Е. И. Акулинин[1]*, М. Ю. Плотников[2], Д. С. Дворецкий[1], С. И. Дворецкий[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов, Россия,
*e-mail: akulinin-2006@yandex.ru
[2]Открытое акционерное общество «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов, Россия

Поступила в редакцию 09.10.2018 г.

Аннотация – Разработана конструкция хемосорбционного реактора с регенеративным продуктом из нанокристаллического надпероксида калия, закрепленного на волокнах и поверхности пор волокнистой матрицы и предназначенного для создания благоприятной атмосферы в герметичном обитаемом объекте в течение заданного времени из расчета присутствия в объекте 4-х человек и свободного объема 6 м^3, приходящегося на одного человека. При этом создаваемая нагрузка на реактор соответствует поглощению 100 дм^3/ч диоксида углерода и выделению 112 дм^3/ч кислорода. С использованием математической модели процесса химической регенерации воздуха разработан алгоритм расчета гарантированных значений конструктивных параметров хемосорбционного реактора и времени защитного действия хемосорбента, в течение которого при заданной нагрузке на реактор в герметичном обитаемом объекте обеспечивается содержание кислорода и диоксида углерода в газодыхательной смеси на комфортном для дыхания человека уровне независимо от нашего незнания (в определенных пределах) части исходных данных для расчета.

Ключевые слова: химическая регенерация воздуха, герметичный обитаемый объект, хемосорбционный реактор, регенеративный продукт, время защитного действия, методика технологического расчета.

ALGORITHM FOR COMPUTING AIR REGENERATION CHEMICAL REACTOR OPERATING IN AIRTIGHT HABITABLE FACILITIES

E. I. Akulinin[1]*, M. Yu. Plotnikov[2], D. S. Dvoretsky[1], and S. I. Dvoretsky[1]

[1]Tambov State Technical University, Tambov, Russia,
*****e-mail: akulinin-2006@yandex.ru
[2]OAO Korporatsiya Roskhimzashchita, Tambov, Russia

Received October 09, 2018

Abstract – A chemisorption air regeneration reactor design was developed for the reactor operating on the basis of nanocrystalline potassium superoxide fixed on the fibers and pore surface of a fibrous polymer matrix. The reactor was designed for providing favorable atmosphere in a sealed habitable volume within a specified time span calculated considering the presence of 4 people with an available free volume of 6 m^3 per person. The resulting calculated load value for the reactor corresponded to the absorption of 100 dm^3/h of carbon dioxide and the release of 112 dm^3/h of oxygen. A mathematical model simulating the process of chemical air regeneration was used for creating an algorithm for calculating both the guaranteed values of the chemisorption reactor design parameters and the protective effect time. The algorithm allows to calculate the oxygen and carbon dioxide content in the gas-breathing mixture which provides a comfortable level for human breathing in a sealed habitable volume at a given reactor load value, regardless of our partial unawareness (within certain limits) of the input data for computations.

Keywords: chemical air regeneration, airtight habitable facilities, chemisorption reactor, regenerative product, protective effect time, technological computing procedure.

ВВЕДЕНИЕ

Регенерация воздуха в герметичных обитаемых объектах представляет собой сложный физико-химический процесс, включающий хемосорбцию надпероксидом калия диоксида углерода, выделяемого при дыхании людей, и поддержание концентрации кислорода в газодыхательной смеси (ГДС) на комфортном для дыхания человека уровне (не менее 19 об. % по кислороду и не более 1% по диоксиду углерода) при температуре (20 ± 5)°С и относительной влажности воздуха (85 ± 10)%.

Регенерация воздуха осуществляется в системах жизнеобеспечения, представляющих собой единый компактный комплекс, в котором реализуются одновременно процессы удаления диоксида углерода и выделения кислорода в герметичных обитаемых объектах с саморегулированием химического состава регенерируемого воздуха без использования средств автоматизации.

Средства химической регенерации воздуха предназначены для восстановления состава воздуха по кислороду и диоксиду углерода в системах жизнеобеспечения герметичных замкнутых объектов.

Основной задачей при разработке системы химической регенерации воздуха для средств дыхания коллективного типа является поддержание в замкнутом помещении требуемых концентраций кислорода O_2 и углекислого газа CO_2. Задача решается путем конструирования хемосорбционных реакторов специальной конструкции и создания оптимальных условий работы регенеративного продукта, обеспечивающих его эффективное использование. При этом более полная отработка регенеративного продукта достигается за счет улучшения условий взаимодействия регенерируемого воздуха с регенеративным продуктом.

За последнее десятилетие в России была создана технология синтеза надпероксида калия путем нанесения щелочного раствора пероксида водорода на индиферентную пористую матрицу из стекловолокна с последующей сушкой пропитанного материала [1, 2]. Достигнутые результаты положили начало новому направлению в технологии создания регенеративных продуктов и систем регенерации воздуха: материал, содержащий в своих порах нанокристаллы KO_2, не пылит, легко поддается обработке в виде зерна, блоков, пластин и т.д. Регенеративный продукт, полученный таким способом, имеет максимально развернутую поверхность, легко доступную к взаимодействию с парами воды и CO_2. Такая структура продукта обеспечивает полное выделение активного кислорода из всего объема продукта и, благодаря высокой газопроницаемости, практически не наблюдается «оплывания» продуктов карбонизации.

Хемосорбционный реактор для регенерации воздуха в герметичных обитаемых объектах содержит патрон с регенеративным продуктом в виде пластин, которые изготовлены из высокопористой стекловолокнистой матрицы с осажденными нанокристаллами KO_2 [3]. Блок химической регенерации воздуха работает в режиме принудительной вентиляции, в качестве побудителя расхода газодыхательной смеси через патрон с регенеративным продуктом используется вентилятор с электроприводом, подключаемый к

хемосорбционному реактору с помощью стыковочного узла. При включении вентилятора газовоздушная смесь проходит в полость специально организованных рукавов с пластинами регенеративного продукта, где происходит поглощение CO_2 и выделение кислорода. Регенерированный воздух выходит из реактора в помещение. Степень отработки регенеративного продукта возможно контролировать визуально - по изменению окраски пластин (от желтого до белого цвета), либо с помощью газоанализатора. При снижении объемной доли кислорода в помещении или при превышении объемной доли CO_2 производят замену отработанных пластин хемосорбента на новые.

В наших работах [4, 5] приводятся результаты экспериментального исследования кинетики хемосорбции надпероксидом калия CO_2 в присутствии паров воды и математическая модель процесса химической регенерации воздуха, которая может быть использована для расчета гарантированных значений конструктивных параметров реактора и времени защитного действия (отработки) хемосорбента, в течение которого при заданной нагрузке на реактор в герметичном обитаемом объекте обеспечивается требуемое содержание кислорода и диоксида углерода в газодыхательной смеси.

Уравнения математической модели включают дифференциальные уравнения в частных производных покомпонентного материального баланса углекислого газа, кислорода, влаги и распространения тепла в газодыхательной смеси и хемосорбенте по высоте пластин, а также дифференциальные уравнения 3-х ячеечной модели гидродинамики для герметичного обитаемого объекта [5].

Целью настоящей работы является разработка методики расчета конструктивных параметров хемосорбционного реактора (объема реактора, размера и числа пластин регенеративного продукта), обеспечивающих регенерацию воздуха и жизнедеятельность 4 человек в герметичном обитаемом объекте в течение 5 часов, и практических рекомендаций по созданию новых конструкций хемосорбционных реакторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При регенерации воздуха протекает несколько совмещенных процессов: *в герметичном обитаемом объекте* – выделение углекислого газа, тепла и потребление кислорода воздуха людьми в результате их жизнедеятельности; *в хемосорбционном реакторе* - 1) процессы диффузии молекул CO_2 и H_2O из потока газодыхательной смеси к кристаллам KO_2, осажденным на волокнах высокопористой матрицы; 2) химическое взаимодействие углекислого газа и воды с надпероксидом калия и выделение кислорода в соответствии с химическими реакциями [5]:

$$2KO_2 + H_2O = 2KOH + 3/2\,O_2 + h_1 = 39 \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O + h_2 = 141 \text{ кДж/моль}; \quad (2)$$

3) диффузия молекул кислорода из рабочего слоя хемосорбента в поток газодыхательной смеси.

Взаимодействие диоксида углерода и воды с надпероксидом калия представляет собой топохимическую реакцию, которая осуществляется на

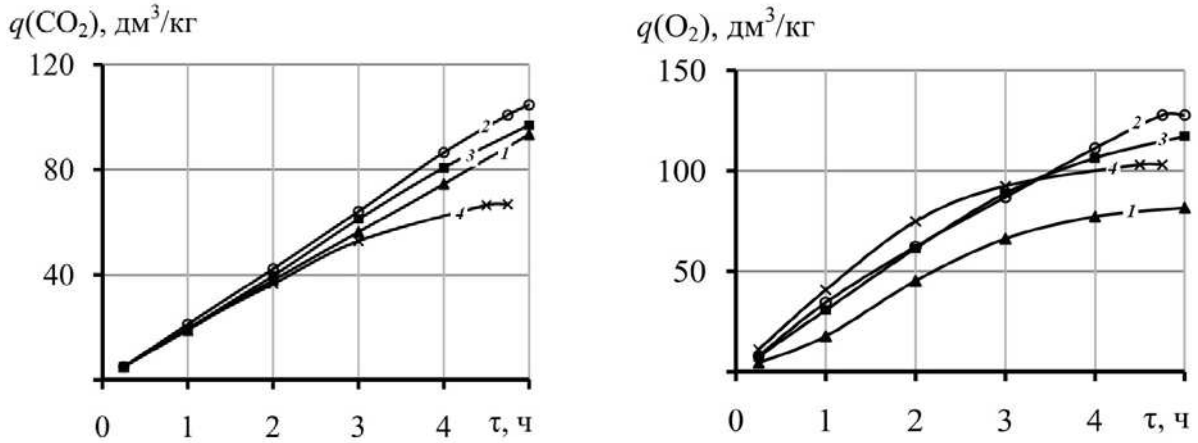
твердой поверхности хемосорбента с участием твердого вещества (кристаллов KO_2, газов (CO_2, O_2), и жидкости (H_2O, KOH). Специфика топохимических реакций в ряду других гетерогенных процессов обусловлена тем, что поверхность раздела фаз возникает в результате самой реакции и изменяется во времени. Кинетика химических реакций (1) и (2) с приемлемой для практики точностью описывается уравнениями второго порядка

$$W_1 = k_{01} \exp(-E_1 / RT_x)\, a_{KO_2} c_{H_2O},$$

$$W_2 = k_{02} \exp(-E_2 / RT_x)\, c_{CO_2} a_{KOH},$$

где $a_{KO_2}, c_{H_2O}, a_{KOH}, c_{CO_2}$ – концентрации KO_2, H_2O, CO_2, KOH, соответственно.

Кинетические коэффициенты k_{01}, k_{02}, E_1, E_2 химических реакций определялись экспериментально-аналитическим методом с использованием математической модели кинетики по экспериментальным данным, полученным при исследовании кинетики хемосорбции надпероксидом калия диоксида углерода и выделения кислорода на экспериментальном стенде «Рубин». Эксперименты проводились при различных значениях температуры T и влажности φ газодыхательной смеси (опыт 1: $T = 5{,}4$°C, φ = 81,9%; опыт 2: $T = 20{,}0$°C, φ = 85,0%; опыт 3: $T = 21{,}2$°C, φ = 80,0%; опыт 4: $T = 39{,}7$°C, φ = 64,0%), в герметичном замкнутом объеме. Кинетические кривые поглощения CO_2 и получения O_2 представлены на рис. 1.



а) б)

Рис. 1. Кинетика поглощения диоксида углерода (*а*) и выделения кислорода (*б*): *1*– опыт 1, *2* – опыт 2, *3* – опыт 3, *4* – опыт 4.

Параметры уравнений кинетики процесса химической регенерации воздуха в герметичном обитаемом объекте определялись путем решения регуляризованной задачи параметрической идентификации с использованием экспериментальных кинетических кривых, полученных в проточном реакторе с хемосорбентом в виде прямоугольных пластин при различной скорости газовоздушного потока в реакторе [4].

Максимальное рассогласование экспериментальных и расчетных данных не превышает 15%, что позволяет с приемлемой для практики точностью использовать математическую модель для проектирования хемосорбционного

реактора с оптимальными ресурсами хемосорбента, обеспечивающими в герметичном объекте заданное время защитного действия.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАСЧЕТА РЕАКТОРА ХИМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА

Задача расчета конструктивных размеров реактора и гарантированного значения времени его защитного действия формулируется следующим образом. При заданных значениях нагрузки (количества укрываемых людей в герметичном объекте) и времени защитного действия $t_{\text{pr}}^{\text{здн}}$ требуется определить геометрические размеры рабочего слоя пластины хемосорбента (ширина b, высота l, толщина γ) и их количество N, при которых концентрации кислорода и диоксида углерода в герметичном объекте будут удовлетворять неравенствам $c_{\text{O}_2}(t_{\text{pr}}) \geq 19$ об. %, $c_{\text{CO}_2}(t_{\text{pr}}) \leq 1$ об. %.

При расчете конструктивных параметров реактора и времени защитного действия хемосорбента необходимо учитывать, что кинетические коэффициенты химических реакций (предэкспоненциальные множители k_{01}, k_{02} и энергии активации E_1, E_2), удельная теплоемкость и плотность хемосорбента, коэффициент теплоотдачи от хемосорбента к потоку газодыхательной смеси в реакторе могут быть известны с недостаточно высокой точностью и задаваться в лучшем случае интервалами, которым принадлежат истинные (точные) значения этих коэффициентов. Будем называть такие коэффициенты неопределенными параметрами и обозначать их через вектор $\boldsymbol{\xi} \in \Xi$, где $\Xi = [\xi_i : \xi_i^L \leq \xi_i \leq \xi_i^U]$ – область неопределенных параметров, задаваемых интервалами их возможных (включая истинные) значений. В этом случае возникает новая и более сложная задача определения гарантированного времени защитного действия t_{pr}, в течение которого концентрации кислорода и диоксида углерода в герметичном объекте будут удовлетворять неравенствам

$$19 - c_{\text{O}_2}(N, b, l, \gamma, \boldsymbol{\xi}) \leq 0,\ c_{\text{CO}_2}(N, b, l, \gamma, \boldsymbol{\xi}) - 1 \leq 0 \qquad (3)$$

независимо от незнания истинных значений неопределенных параметров $\boldsymbol{\xi} \in \Xi$, находящихся в области Ξ. Математическая постановка этой задачи имеет вид:

$$t_{\text{pr}}(\hat{\boldsymbol{\xi}}) = \min_{\boldsymbol{\xi} \in \Xi} \min_{N, b, l, \gamma, t_{\text{pr}}(\boldsymbol{\xi})} (t_{\text{pr}} - t_{\text{pr}}^{\text{здн}})^2 \qquad (4)$$

при наличии уравнений математической модели [5] процесса химической регенерации воздуха и ограничениях (3).

При фиксированном значении $\boldsymbol{\xi} \in \Xi$ задача (4) является задачей нелинейного программирования, для решения которой может быть использован высокоэффективный метод последовательного квадратичного программирования. Покажем алгоритм решения задачи (3), (4).

На первом шаге задаем начальные номера итераций, например, $\lambda = 0$, $\nu = 1$, начальное значение количества пластин $N^{(0)}$ хемосорбента и максимально возможное их число $\lambda_{\text{зад}}$, совокупность так называемых «критических» точек

$S^0 = \{\xi^j : \xi^j \in \Xi, l \in J^0\}$ и начальные приближения конструктивных параметров $b^{(0)}, l^{(0)}, \gamma^{(0)}$.

На втором шаге находим решение вспомогательной задачи для критических точек из множества S^0 методом последовательного квадратичного программирования и определяем значения $t_{\text{pr}}^{(\nu)}(\hat{\boldsymbol{\xi}}) = \min\limits_{\xi^j \in S^0} \min\limits_{N,b,l,\gamma,t_{\text{pr}}(\xi)} (t_{\text{pr}} - t_{\text{pr}}^{\text{здн}})^2$ и вектора конструктивных параметров $b^{(\nu)}, l^{(\nu)}, \gamma^{(\nu)}$.

Далее на третьем шаге решаем две экстремальные задачи: $\max\limits_{\xi \in \Xi} (19 - c_{\text{O}_2}(N^{(\lambda)}, b^{(\nu)}, l^{(\nu)}, \gamma^{(\nu)}, \boldsymbol{\xi}))$ и $\max\limits_{\xi \in \Xi} (c_{\text{CO}_2}(N^{(\lambda)}, b^{(\nu)}, l^{(\nu)}, \gamma^{(\nu)}, \boldsymbol{\xi}) - 1)$ и определяем вектор $\boldsymbol{\xi}^{(\nu)}$, доставляющий максимум записанным в скобках функциям.

На четвертом шаге образуем новое множество критических точек:
$R^{(\nu)} = \{\boldsymbol{\xi}^{(\nu)} : 19 - c_{\text{O}_2}(N^{(\lambda)}, b^{(\nu)}, l^{(\nu)}, \gamma^{(\nu)}, \xi^{(\nu)}) > 0, c_{\text{CO}_2}(N^{(\lambda)}, b^{(\nu)}, l^{(\nu)}, \gamma^{(\nu)}, \xi^{(\nu)}) - 1 > 0\}$.
Если это множество пустое, то решение задачи получено, т.е. $N^* = N^{(\lambda)}, b^* = b^{(\nu)}, l^* = l^{(\nu)}, \gamma^* = \gamma^{(\nu)}$, и в случае исчерпания заданного количества пластин ($\lambda \geq \lambda_{\text{зад}}$) алгоритм заканчивает свою работу, иначе переходим к следующему шагу.

На пятом шаге формируем новое множество критических точек $S^{(\nu)} = S^{(\nu-1)} \bigcup R^{(\nu)}$ и, полагая $\nu := \nu + 1$, переходим к шагу 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Целью технологического расчета является определение для выбранных типов аппаратурного оформления хемосорбционного реактора и хемосорбента значений конструктивных параметров (размеров пластины хемосорбента, количества пластин) и расхода исходной газовоздушной смеси на входе в реактор, при которых достигается заданное время защитного действия $t_{\text{pr}}^{\text{здн}}$.

Вначале формулируются исходные данные и разрабатывается техническое задание на проектирование хемосорбционного реактора регенерации воздуха (блок 1 на рис. 2). Задаются структура хемосорбционного реактора, размеры пластин хемосорбента, расстояние между пластинами и их количество, расход исходной газовоздушной смеси на входе в реактор.

В блоке 2 осуществляется выбор структуры хемосорбционного реактора и аппаратурно-технологического оформления процесса химической регенерации воздуха из множества *U*. Множество *U* вариантов аппаратурно-технологического оформления включает следующие возможные варианты оформления установок: 1) с естественной конвекцией; 2) с принудительными режимами вентиляции; 3) с последовательным, параллельным, комбинированным размещением регенеративных патронов; 4) с автономным или неавтономным энергоснабжением; 5) модульного или монолитного исполнения [6, 7].

Порядок технологического расчета хемосорбционного реактора регенерации воздуха в герметичном обитаемом объекте представлен на рис. 2.

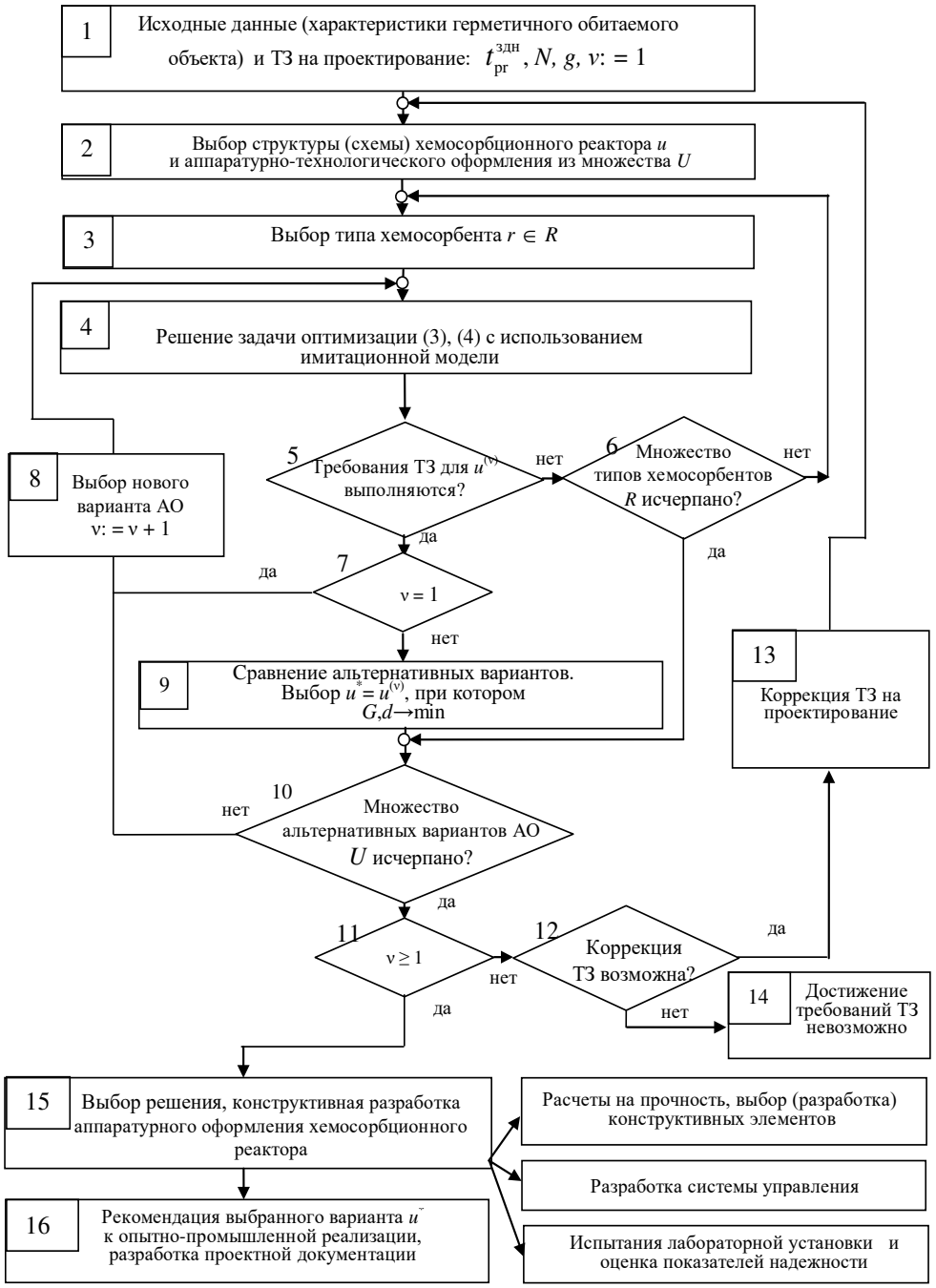


Рис. 2. Схема алгоритма технологического расчета хемосорбционного реактора регенерации воздуха.

В блоке 1 формулируются исходные данные и разрабатывается техническое задание на проектирование хемосорбционного реактора регенерации воздуха. При задании величины дыхательной нагрузки человека g в блоке 1 целесообразно ориентироваться на режим дыхания при волнении или легкой нагрузке [8].

В блоке 2 осуществляется выбор структуры хемосорбционного реактора и аппаратурно-технологического оформления процесса химической регенерации воздуха из множества U. Множество U вариантов аппаратурно-технологического оформления включает следующие возможные типы

аппаратурно – технологического оформления установок: 1) с естественной конвекцией; 2) с принудительными режимами вентиляции; 3) с последовательным, параллельным, комбинированным размещением регенеративных патронов; 4) с автономным или неавтономным энергоснабжением; 5) модульного или монолитного исполнения [8, 9].

В блоке 3 осуществляется выбор типа хемосорбента r из множества R. Множество R включает следующие типы: надпероксид калия, надпероксид натрия и формы хемосорбентов на основе: дисков с перфорацией, пластин и листовых материалов, гранул и таблеток; пористых блоков [6, 7].

В блоке 4 решается задача оптимизации (3), (4) для выбранных типов аппаратурно-технологического оформления $s^{(\nu)} \in S$ и адсорбента $r \in R$. В результате решения задачи оптимизации определяются оптимальные значения ($N^{(\nu)}$, $b^{(\nu)}$, $l^{(\nu)}$, $\gamma^{(\nu)}$) хемосорбционного реактора.

В блоке 5 осуществляется проверка выполнения требований технического задания для выбранного типа аппаратурно-технологического оформления $u^{(\nu)}$. В случае, если требования технического задания выполняются, осуществляется переход к блоку 7, в противном случае – к блоку 6.

В блоке 7 проверяется выполнение условия: «Рассматривается начальный вариант АО, т.е. $\nu = 0$?». Если «Да», то переходим к блоку 9, в противном случае – к блоку 8.

В блоке 8 выбирается новый вариант аппаратурного оформления $u^{(\nu+1)}$ и вновь решается задача оптимизации (3), (4) в блоке 4.

В блоке 6 осуществляется проверка выполнения условия: «Множество типов адсорбентов R исчерпано?». Если «Да», то переходим к блоку 10, в противном случае – к блоку 3.

В блоке 9 осуществляется сравнение альтернативных вариантов аппаратурного оформления $\mathbf{u}$ по величинам расхода исходной газовоздушной смеси G и расстоянию между пластинами d. В качестве оптимального варианта u^* хемосорбционного реактора выбирается тот, где сочетание G и d минимально.

В блоке 10 осуществляется проверка выполнения условия: «Множество R альтернативных вариантов исчерпано?». Если «Да», то переходим к блоку 11, в противном случае – к блоку 8.

В блоке 11 осуществляется проверка выполнения условия: «Хотя бы один вариант аппаратурного оформления удовлетворяет требованиям ТЗ, т.е. ($\nu \geq 1$)?». Если «Да», то переходим к блоку 15, в противном случае – к блоку 12.

Поскольку не было получено ни одного варианта аппаратурно-технологического оформления, удовлетворяющего требованиям ТЗ, то в блоке 12 осуществляется проверка выполнения условия: «Коррекция ТЗ возможна?». Если «Да», то в блоке 13 осуществляется изменение ТЗ и осуществляется переход к блоку 2, в противном случае – к блоку 14.

В блоке 15 осуществляется конструктивная разработка аппаратурного оформления хемосорбционного реактора.

В блоке 16 конструктивная разработка оптимального варианта хемосорбционного реактора рекомендуется к опытно-промышленной реализации и разрабатывается проектная документация на его изготовление.

Следует отметить, что на рис. 1 приведен общий алгоритм проектирования хемосорбционных реакторов. При использовании данного алгоритма требуется разработка математических моделей, описывающих различные формы адсорбентов и регенеративных патронов и соответствующие им варианты аппаратурно – технологического оформления. Часто, на основе предварительных исследований или по условиям технического задания известен тип используемого хемосорбционного реактора, а также тип и форма хемосорбента. В таком случае технологический расчет существенно упрощается за счет исключения блоков 6, 12, 13 (рис. 2).

Проиллюстрируем приведенный на рис. 2 алгоритм на примере технологического расчета хемосорбционного реактора регенерации воздуха, предназначенного для защиты людей, находящихся в герметичном обитаемом объекте. Исходные данные на проектирование представлены в табл. 1 (в соответствие с блоком 1).

Таблица 1. Исходные данные и техническое задание на проектирование хемосорбционного реактора регенерации воздуха

Параметр	Значение
Техническое задание	
Время защитного действия хемосорбционного реактора $t_{\text{pr}}^{\text{здн}}$, мин	300
Количество людей, находящихся в помещении *n,* чел	4
Режим дыхания людей, *g,* л/час	40
Энергозатраты установки *E*, не более Вт	50
Масса установки *M*, не более кг	80
Исходные данные (Характеристики герметичного обитаемого объекта)	
Концентрация в помещении в начальный момент времени: углекислого газа $c_{CO_2}(0)$, % об. кислорода $c_{O_2}(0)$, % об.	 0,4 20,8
Объем помещения *V*, м^3	24
Температура воздуха в начальный момент времени $T_g(0)$, К	296,15
Суммарная мощность источников тепла Q_Σ, Вт	43

В рассматриваемом примере на основании данных по эффективности функционирования реакторов различного типа [7] выбираем хемосорбционный реактор с принудительной вентиляцией (согласно блоку 2, рис. 2). В качестве хемосорбента выбираем надпероксид калия, как наиболее распространенный и удовлетворительный по стоимости материал (согласно блоку 3, рис. 2) [2].

Решается задача оптимизации (3), (4) (блок 4). В результате решения и сравнения альтернативных вариантов аппаратурного оформления определены оптимальные значения конструктивных параметров ($N^{(\nu)}$, $b^{(\nu)}$, $l^{(\nu)}$, $\gamma^{(\nu)}$), также значения $G_S^{(\nu)}$ и *d*. (Блоки 5-11). Рассчитанные в ходе реализации алгоритма значения оптимальных параметров представлены в табл. 2.

Из анализа данных табл. 2 видно, что вариант $\nu = 3$ обеспечивает наименьшее сочетание G и d при обеспечении заданного времени защитного действия $t_{\text{pr}}^{\text{здн}}$, поэтому в ходе сравнения он был выбран в качестве оптимального (блок 15).

Таблица 2. Результаты решения задачи оптимизации

ν	$N^{(\nu)}$	$b^{(\nu)}$, м	$l^{(\nu)}$, м	$\gamma^{(\nu)}$, м	$d^{(\nu)}$, м	$G_S^{(\nu)}$, л/мин	$t_{\text{pr}}^{(\nu)}$, мин
1	48	0,10	0,20	0,004	0,03	63	300
2	52	0,12	0,21	0,006	0,04	56	300
3*	56	0,14	0,22	0,008	0,04	50	300
4	58	0,14	0,21	0,006	0,04	47	300

После нахождения оптимальных параметров хемосорбционного реактора осуществляется конструктивная разработка аппаратурного оформления хемосорбционного реактора (блок 15).

Конструкция хемосорбционного реактора представлена на рис. 3 [9].

Хемосорбционный реактор содержит основание 1, к которому примыкает блок из поглотительных патронов 2, скрепленных между собой и основанием 1 винтами 3 (условно не показаны), к входным штуцерам которых примыкают патрубки 4, соединенные через электромагнитные клапаны 5, управляемые блоком контроля и индикации 6, канал подачи исходной газовоздушной смеси 7 с коленами 8, фильтр воздушный 9, соединительный канал 10 с электровентилятором 11, питание которого осуществляется от стандартной электрической сети 220 В переменного тока блоком питания 12 или блоком аккумуляторных батарей 13, а к выходным штуцерам примыкают патрубки 4, соединенные через канал отвода очищенного потока 14, глушитель 15 с герметичным обитаемым объектом.

Исходная газовоздушная смесь из герметичного обитаемого объекта электровентилятором 11 подается через фильтр воздушный 9 в канал подачи исходной газовоздушной смеси 7, откуда она поступает в соответствующие поглотительные патроны 2, где в результате химических превращений воздух избавляется от углекислого газа и обогащается кислородом. Очищенный поток отводится в герметичный обитаемый объект через глушитель 15. При этом поток воздуха подается постоянно (кроме запуска установки, когда весь поток поступает в первый поглотительный патрон) в два соседних поглотительных патрона 2, в одном из которых осуществляется основная стадия хемосорбционного процесса, в другом - стадия использования остаточной стехиометрической емкости хемосорбента. Переключение между поглотительными патронами 2 осуществляется, когда концентрации углекислого газа или кислорода в герметичном обитаемом объекте, измеренные датчиками, находящимися в блоке контроля и индикации, выходят за пределы установленных уровней. Подача исходной смеси одновременно в два поглотительных патрона позволяет: с одной стороны, обеспечить высокую эффективность очистки газовоздушной смеси за счет полного использования

стехиометрической емкости химического поглотителя по углекислому газу и кислороду в одном из поглотительных патронов, с другой стороны, обеспечить приемлемые концентрации кислорода и углекислого газа в герметичном обитаемом объекте за счет реализации основной очистки в другом поглотительном патроне.

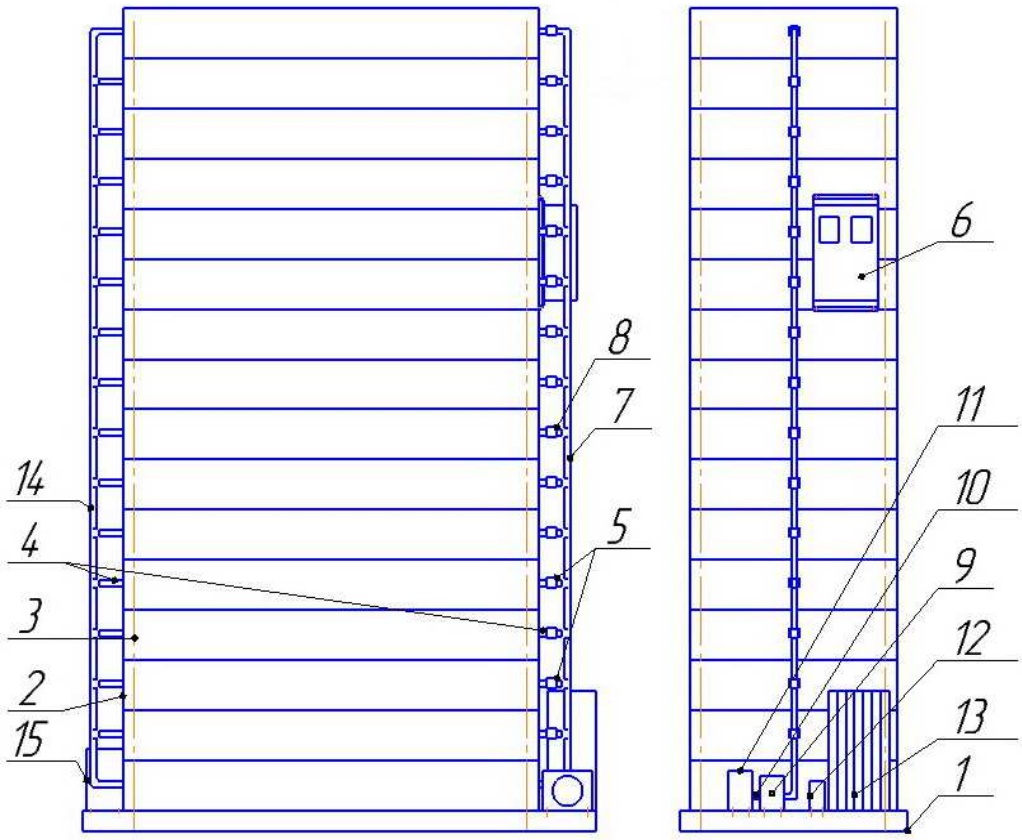


Рис. 3. Конструкция хемосорбционного реактора регенерации воздуха.

Каждый поглотительный патрон 2 [10] содержит (рис. 4): корпус 1**,** к которому через прокладку 2 примыкает держатель 3, установленный неподвижно в углубление корпуса 1, через круглую прокладку 4 примыкает подвижный держатель 5, установленный в углубление корпуса 1 с возможностью перемещения с помощью регулировочного винта 6, расположенного в резьбовом отверстии 7 подвижного держателя 5, при этом на резьбовые оси 8, расположенные в резьбовых отверстиях 9 держателей, установлены блоки пластин 10, с зажатыми между ними листами хемосорбента 11, закрепленными неподвижно на резьбовых осях 8 с помощью шайб 12, контргаек 13, гаек 14, с одной стороны соединенный входным штуцером 15, расположенным в резьбовом отверстии 16, со входом загрязненного потока, с другой стороны соединенный выходным штуцером 17, расположенным в резьбовом отверстии 18 с выходом продукционного газа, и примыкающим через уплотнительный канал 19 с прокладкой 20 к крышке 21 посредством винтов 22, вкручиваемых в отверстия 23 корпуса 1.

Подаваемый воздух поступает через входной штуцер 15 в поглотительный патрон. Далее через отверстия, создаваемые пластинами 10, проходит между листами хемосорбента 11, где в результате химических превращений воздух

избавляется от углекислого газа и обогащается кислородом. Далее проходя через отверстия, создаваемые пластинами 10, очищенный воздух подается потребителю через выходной штуцер 17. Работа поглотительного патрона осуществляется до исчерпывания стехиометрической емкости хемосорбента 11.

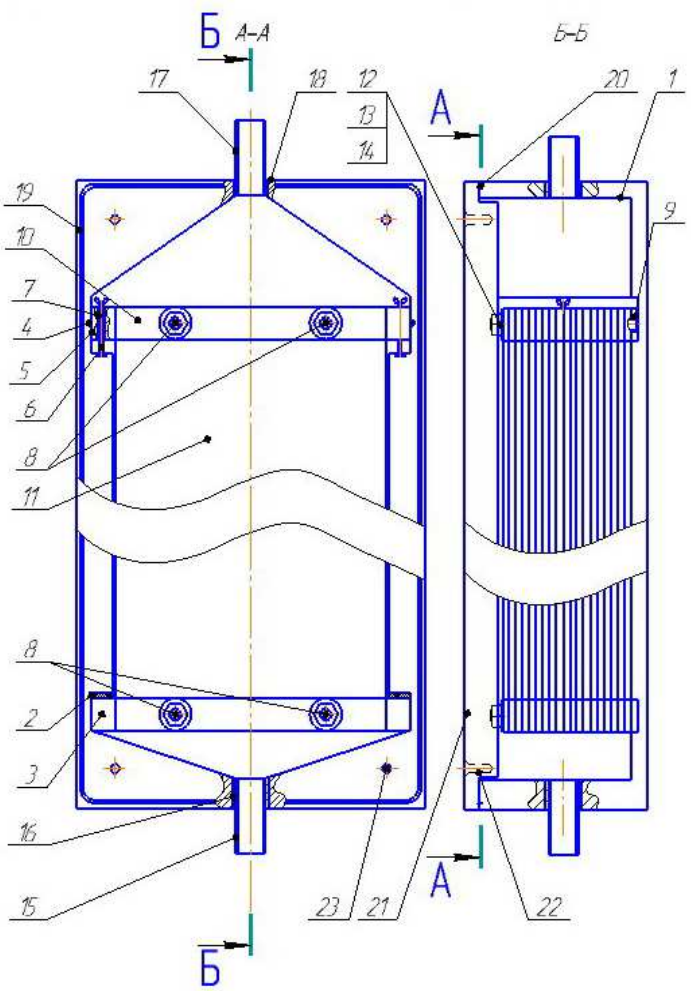


Рис. 4. Конструкция поглотительных патронов хемосорбционного реактора регенерации воздуха.

Разработанный вариант (блок 16) хемосорбционного реактора рекомендуется к опытно-промышленной реализации и подготовке проектной документации на его изготовление.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика технологического расчета хемосорбционного реактора, позволяющая для выбранных типов аппаратурного оформления реактора и регенеративного продукта определить оптимальные значения конструктивных параметров и режимных переменных, при которых обеспечивается заданное время защитного действия. Выполнен технологический расчет хемосорбционного реактора регенерации воздуха, предназначенного для защиты 4-х человек, находящихся в герметичном обитаемом объекте. Определены размеры пластин хемосорбента и их количество, необходимое для обеспечения регенерации воздуха в герметичном обитаемом объекте в течение 300 минут. На основе результатов расчетов

разработаны конструкции хемосорбционного реактора и поглотительных патронов, обеспечивающих требуемую степень очистки газового потока от газообразных примесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части (ГЗ № 10.3533.2017/ПЧ).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the Russian Ministry of Education in the framework of the project part (Government Task No. 10.3533.2017/PP).

Список литературы:

1. *Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И.* Нанокристаллический регенеративный продукт. М.: Изд. дом «Спектр», 2014. 120 с.
2. *Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Дворецкий С.И. и др*. Регенеративные продукты нового поколения: технология и аппаратурное оформление. М.: Машиностроение-1, 2007. 156 с.
3. Пат. 2568578 РФ, 2015.
4. *Дворецкий С.И., Плотников М.Ю., Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В.* // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2014. Т. 20. № 2. С. 292.
5. *Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И., Толстых С.Г.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 61.
6. *Радоуцкий В.Ю. и др.* Радиационная, химическая и биологическая защита. Учеб. пособие. Белгород: Изд-во БГТУ, 2007. 185 с.
7. *Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Дворецкий С.И.* Системы и средства регенерации и очистки воздуха обитаемых герметичных объектов. М.: Изд. дом «Спектр», 2016. 204 с.
8. *Дворецкий Д.С., Акулинин Е.И., Толстых С.Г., Плотников М.Ю., Дворецкий С.И.* // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 133.
9. Пат. 176066 РФ, 2017.
10. Пат. 166146 РФ, 2016.

References:

1. *Gladysheva T.V., Gladyshev N.F., Dvoretsky S.I.* Nanocrystalline regenerative product. M.: Izd. dom “Spektr”, 2014. 120 p. [in Russian].
2. *Gladyshev N.F., Gladysheva T.V., Dvoretsky S.I. et al.* Regenerative Products of New Generation: Technology and Instrumentation. M.: Mashinostroenie-1, 2007. 156 p. [in Russian].
3. Pat. 2568578, Russian Federation, 2015.
4. *Dvoretsky S.I., Plotnikov M.Yu., Gladyshev N.F., Gladysheva T.V.* // Vestnik TGTU [Bulletin of the Tambov State Technical University]. 2014. V. 20. No. 2. P. 292 [in Russian].
5. *Dvoretsky D.S., Dvoretsky S.I., Akulinin E.I., Tolstykh S.G* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2017. V. 11. No. 4. P. 594.
6. *Radoutsky V.Yu. et al.* Radiation, Chemical and Biological Protection:. Manual. Belgorod: Izd. BGTU, 2007. 185 p. [in Russian].
7. *Gladyshev N.F., Gladysheva T.V., Dvoretsky S.I.* Systems and Means of Air Regeneration and Purification in Airtight Habitable Facilities. M.: Izd. dom “Spektr”, 2016. 204 p. [in Russian].
8. *Dvoretsky D.S., Akulinin E.I., Tolstykh S.G. et al.* // Him. bezop. [Electronic Journal of Chemical Safety]. 2017. V. 1. No. 1. P. 133. doi: 10.25514/CHS.2017.1.11439 [in Russian].
9. Pat. 176066, Russian Federation, 2017.
10. Pat. 166146, Russian Federation, 2016.

Технологии, методы и средства защиты

УДК 541.15+533.9 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14118

ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА С ПОМОЩЬЮ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

А. З. Понизовский*, С. Г. Гостеев, О. С. Кужель, А. С. Смирнов

Филиал АО «Объединенная Двигателестроительная Компания» «Машиностроительное Конструкторское Бюро «Горизонт», г. Дзержинский Московской обл., Россия, *e-mail: horizontl56@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.10.2018 г.

Аннотация – Описаны промышленные установки для очистки воздуха от экологически вредных газообразных примесей, принцип действия которых основан на низкотемпературной неравновесной плазме газового разряда. На основе этой технологии ФМКБ «Горизонт» на протяжении 5 лет серийно выпускает линейку модульных промышленных установок под общей маркой «Корона» с производительностью в диапазоне $1–15\cdot10^3$ н. $м^3$/час. Представлены физические принципы работы этих установок. Описана конструкция установок и их технико-экономические показатели. Представлены результаты по очистке выбросных газов промышленных и коммунальных предприятий, подтверждающие эффективность технологии при очистке выбросов канализационных насосных станций и крупногаборитных очистных сооружении от запахов и мелкодисперсного тумана. Предложены пути оптимизации установок и перспективные направления их использования.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, очистка воздуха, импульсная высоковольтная техника.

INDUSTRIAL FACILITIES FOR AIR CLEANING WITH THE USE OF LOW TEMPERATURE NON-EQUILIBRIUM GAS-DISCHARGE PLASMA

A. Z. Ponizovsky*, S. G. Gosteev, O. S. Kuzhel', and A. A. Smirnov

Affiliated Branch of Joint-Stock Company "United Engine Corporation" "Horizont" Design and Engineering Bureau, Dzerzhinsky, Moscow region, Russia, *e-mail: horizontl56@rambler.ru

Received October 16, 2018

Abstract – Industrial installations for air purification from environmentally harmful gaseous emissions are described, the principle of action of the installations is based on using low-temperature non-equilibrium gas-discharge plasma. By applying this technology, Design and Engineering Bureau "Horizont" has been serially manufacturing a line of modular industrial units for air cleaning under the trademark "Korona" operating with a capacity in the range of $(1–15)\cdot10^3$ m^3/hours, in the last 5 years. Physical operation principles of this equipment are given. The design of installations and their technical and economic parameters are considered. The results of purification of exhaust gases from a variety of industrial and municipal enterprises are presented, confirming the effectiveness of this technology for cleaning emissions of sewage pumping stations and large-scale sewage treatment plants from odors and fine mist. Possible ways of optimization of the equipment work and promising trends of its usage are proposed.

Keywords: low temperature plasma, air purification, pulsed high-voltage equipment.

ВВЕДЕНИЕ

Очистка выбросов от газообразных загрязнений является важнейшей задачей охраны воздушной среды, в том числе воздуха рабочей зоны. Один из путей решения этой проблемы – внедрение электрофизического метода очистки газов с помощью наносекундной низкотемпературной плазмы.

Физический принцип такой очистки заключается в использовании наносекундного импульсного стримерного коронного разряда (НСКР) положительной полярности в качестве инструмента для конверсии газообразных примесей в жидкие и твердые продукты [1–3]. В импульсном коронном разряде образуется неравновесная низкотемпературная плазма (ННТП), в которой ионы имеют температуру окружающей среды, а электроны обладают энергией в 5–15 эВ, достаточной для возбуждения, диссоциации и ионизации молекул газов, а также для образования радикалов и химически активных частиц. Радикалы и активные частицы взаимодействуют с органическими и газообразными примесями, окисляя, разлагая или преобразуя их в жидкие, твердые и газообразные продукты, которые впоследствии удаляются стандартными методами [3].

Теоретические расчеты и результаты экспериментов показывают, что энергетическая цена очистки газа от органических и неорганических примесей составляет не менее 20 эВ на молекулу загрязнителя [2]. Соответствующие плотности энергий могут быть достигнуты и в стандартных электрофильтрах, в которых самостоятельный разряд реализуется в виде короны постоянного тока. Однако распределение энергии электронов в короне постоянного тока имеет максимум при значениях порядка 1 эВ, что не позволяет осуществить эффективную конверсию газообразных примесей.

Несмотря на большое количество работ, связанных с этой тематикой, в них описываются результаты опытных или опытно-промышленных исследований [1, 4–6], насколько нам известно, установки для очистки воздуха посредством НСКР серийно производятся только нашей организацией.

Основными элементами очистных установок ННТП являются частотный высоковольтный генератор импульсных напряжений (ГИН) и реакторные камеры, в которых посредством наносекундной стримерной короны образуется ННТП. Ранее было показано [7], что передача энергии в ННТП определяется конструктивными характеристиками реакторной камеры и параметрами ГИН. Однако детального анализа влияния этих параметров на передачу энергии от ГИН к нагрузке не проводилось. Поэтому, несмотря на то, что в ФМКБ «Горизонт» уже в течение 5 лет выпускаются серийные установки под общим названием «Корона» для очистки выбросных газов от экологически вредных газообразных и мелкодисперсных примесей с помощью ННТП, постоянно проводятся исследования, связанные с оптимизацией установок.

Цель данной работы – обобщение информации о разработанных промышленных установках «Корона» и результатах их применения для очистки

различных выбросных газов. Большое внимание также уделено методикам и результатам исследований по оптимизации работы таких очистных установок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для удобства изложения в таблице 1 приведен список обозначений, используемых в данной статье.

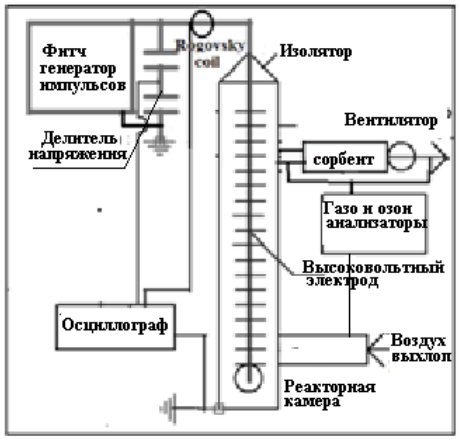
Таблица 1. Список обозначений, используемых в статье

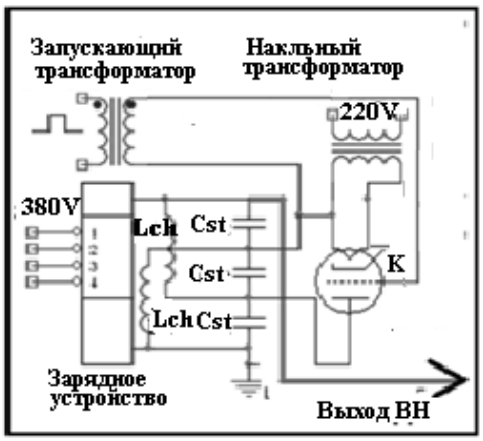
Обозначение		Расшифровка
U_{id},	[kV]	Импульсное напряжение на выходе ненагруженного генератора
U_p	[kV]	Импульс напряжения на нагрузке
I_p	[A]	Импульс тока в нагрузке
$P_p = U_p \cdot I_p$	[MW]	Импульсная мощность в нагрузке
$W_p = \int P_p dt$	[J]	Рассчитанная по осциллограммам внедряемая в газ энергия
$A_f = (U_{id} / t_f)$	kV/μs	Крутизна фронта импульса ненагруженного генератора
$W_{id} = 3 \cdot C \cdot U_{ch}^2/2$	[J]	Энергия, запасаемая в ГИНФ
L	mH	Эквивалентная индуктивность переворотного контура ГИНФ
C_{O3}	mg/m^3	Концентрация озона в потоке воздуха
G_{O3}	g/h	Часовая наработка озона
w	m^3/h	Расход воздуха или выхлопа

Все установки типа «Корона» имеют одинаковую конструктивную схему. На рис. 1а приведена блок-схема таких установок. Они состоят из ГИН, собранного по схеме Фитча (ГИНФ) с нечетным количеством ступеней, реакторной камеры с коаксиальным расположением многосерийного высоковольтного электрода и заземленной трубы и деструктора озона, заполненного активированным углем. Установки также имеют систему промывки внутренних поверхностей РК оборотной водой.

Эксперименты, результаты которых представленные в данной работе, проводились на стендовых и штатных установках типа «Корона» с применением систем измерения электрических и газовых параметров.

а)



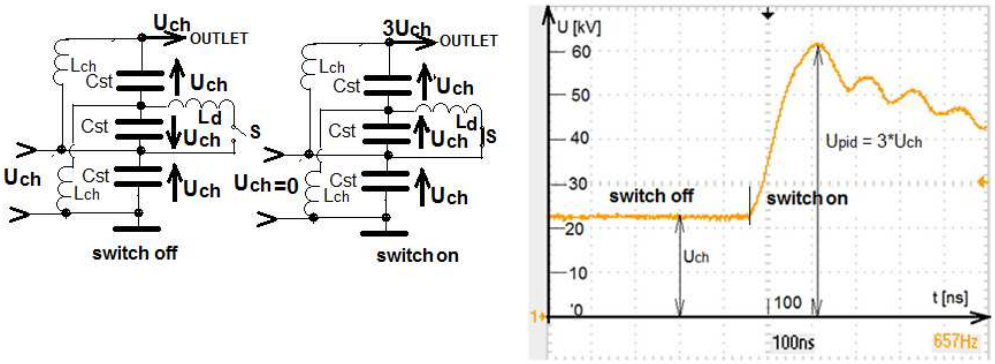


б)

Рис. 1. (а) Блок-схема схема установок «Корона». (б) Принципиальная схема Фитч генератора импульсов.

Принципиальная схема ГИНФ представлена на рис. 1б. Генератор состоит из высоковольтного зарядного устройства, трех последовательно соединенных конденсаторных блоков (Cst), двух зарядных индуктивностей (Ld) и коммутатора К, в качестве которого используется тиратрон, накального и запускающего трансформаторов.

Принцип действия ГИНФ иллюстрируют рис. 2 а, б.



(а) (б)

Рис. 2. Принцип работы трехступенчатого ГИНФ.

Согласно рис. 2 а, в режиме разомкнутого коммутатора (switch off) зарядка конденсаторов трехступенчатого ГИНФ происходит таким образом, что полярность зарядки конденсаторов крайних ступеней противоположена таковой для средней ступени. В результате в фазе зарядки на выходе ГИНФ «дежурит» напряжение, равное зарядному напряжению (Uch). При замыкании коммутатора (switch on) происходит индукционный переворот средней ступени, в результате чего напряжения на всех трех ступенях складываются, и на выходе генерируется импульс напряжения с амплитудой (U_p), равной $U_p \approx 3 \cdot U_{ch}$. Сказанное иллюстрирует осциллограмма, представленная на рис. 2 б.

Преимущество использования трехступенчатого генератора Фитча состоит в том, что при его работе энергия из конденсаторов непосредственно передается в нагрузку, минуя коммутатор, что при одном коммутаторе дает возможность получить на холостом ходу $U_p \approx 3 \cdot U_{ch}$, а в паузе между импульсами поддерживать на высоковольтном электроде напряжение, равное U_{ch}. Поэтому в момент срабатывания тиратрона устройство типа «Корона» работает как генератор ННТП, а в паузе между импульсами – как стандартный трубчатый электрофильтр. Использование тиратрона в качестве коммутатора позволяет довести частоту следования импульсов до 1 кГц.

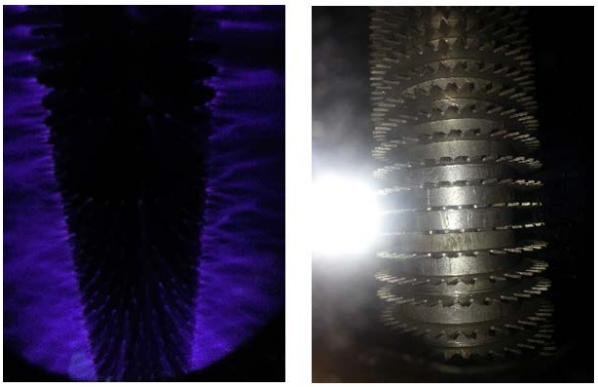
Газовые параметры измерялись в режиме online: концентрация озона озонометром Циклон 7.5, концентрации общей органики и сероводорода газоанализатором «Колион 1В», NO и NO_2 и NO_x ($NO_x = NO + NO_2$) O_2 газоанализатором TESTO 335, NO и NO_2, CO_2, SO_2, C_xH_x, H_2 и O_2 газоанализатором TESTO 350 и скорость потока газа - анемометром

TESTO 405. Показания приборов регистрировались визуально, чеками или в режиме on-line на PC.

Для измерения высокого постоянного и импульсного напряжения использовался смешанный делитель ДВН – 80И, импульсного тока – токовый трансформатор СТ-3-0.1. Электрические параметры регистрировались осциллографом Tektronix 2042 с записью на съемный флеш-накопитель.

Одной из главных проблем при разработке плазменных установок для очистки воздуха от газообразных примесей является вопрос максимально возможной передачи энергии от генератора импульсов к нагрузке, в качестве которой выступают реакторные камеры с многоточечными коронирующими электродами (рис. 3). Поэтому оптимизация параметров ГИНФ и реакторной камеры, соответствующая максимальной передаче энергии, являлась целью исследований в данной работе.

Нами было установлено, что радиус экранирования стримеров в НСКР составляет порядка 5 мм. Поскольку в качестве элементов составного высоковольтного электрода используется n–лучевые тонкие звездообразные диски и кольцевые проставки высотой d = 5 мм, то количество коронирующих точек (N) на 1 м длины высоковольтного электрода $N \approx 200n$. Для электрода (рис. 3) при n = 36 N = 7000.



(а) (б)

Рис. 3. Фотографии высоковольтного электрода в момент подачи импульса (а), в паузе между импульсами (б).

На рис. 4 представлены типичные осциллограммы U_{id}, ,I_p, U_{ch} и $P_p = U_p \cdot I_p$ при $U_{ch} = 20$ кВ. Можно видеть, что под действием U_p в реакторной камере генерируется I_p, являющийся суммой токов всех коронирующих точек. В результате в газ внедряется энергия W_p, соответствующая импульсу мощности P_p. При этом импульс напряжения деформируется по сравнению с режимом ХХ, что свидетельствует об эффективной передаче энергии от ГИНФ в НТП.

Установлено, что W_p является функцией от U_{ch}, следовательно, и A_f – чем выше эти величины, тем больше энергии передается в плазму. Это иллюстрируют рис. 5 и 6, на которых представлены графики зависимости U_{id}, , I_p, U_p, W_p, W_{id} от U_{ch} и A_f.

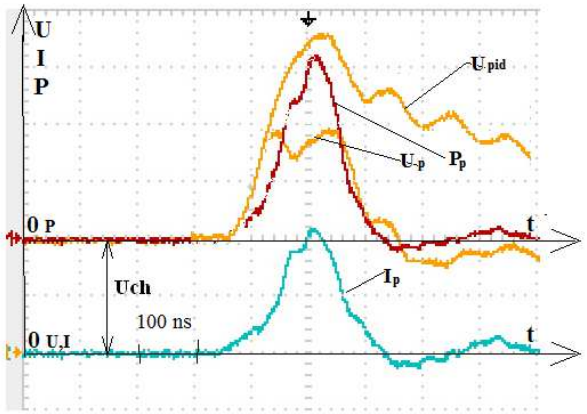


Рис. 4. Типичные осциллограммы U_{id}, , I_p, U_{ch} и $P_p = U_p \cdot I_p$ при $U_{ch} = 20$ кВ. Масштабы U–10kV/div I–200A/div P–5MW/div.

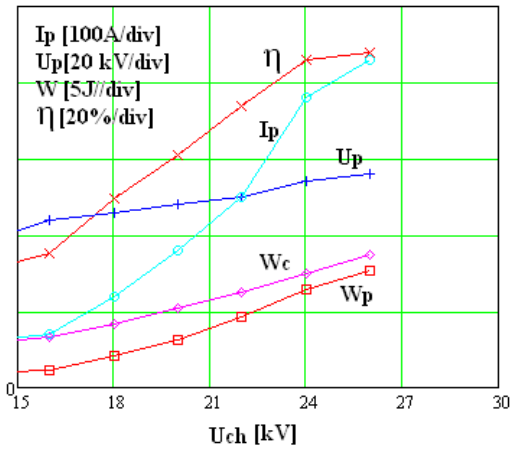


Рис. 5. Зависимости I_p, U_p, W_p, W_{id}, η от U_{ch}.

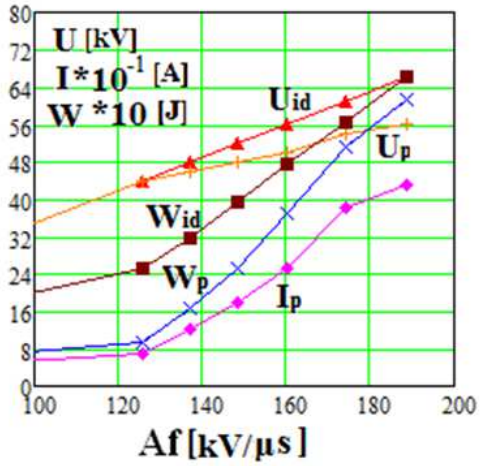


Рис. 6. Зависимости U_p, U_{id}, I_p, W_p, W_{id} от A_f.

Из рис. 6 следует, что с увеличением A_f наблюдается резкий рост как I_p, так и W_p, причем при значениях $A_f = 150\text{-}200$ кВ/μs эффективность передачи энергии в газ ($\eta = W_p / W_{id}$) $\eta \rightarrow 1$.

Результаты экспериментов, как настоящей работы, так и работы [8] дали

возможность определить при $\eta \approx 100\%$ как оптимальное значение A_f, так и среднюю энергию стримеров, развивающихся от одной коронирующей точки (W_1). Это позволило составить достаточно простую систему уравнений (А), которые позволяют для заданной конструкции реакторной камеры определить оптимальные значения ГИНФ - U_{ch} и Cst. По нашим экспериментальным данным для оценочных расчетов установок «Корона» можно принять $W_1 = 3 \cdot 10^{-4}$ Дж и $A_f = 200$ кВ/μs (U_{ch} в [В], Cst в [Ф] L в[Гн]).

$$\begin{cases} \left[2 \cdot \frac{Uch}{\pi \cdot (L\,Cst)^{0.5}}\right] = Af \\ 1.5 \cdot Uch^2 \cdot Cst = W1 \cdot N \end{cases} \qquad (A)$$

В качестве примера в таблице 2 представлены расчетные данные оптимальных значений U_{ch} и C для двух стендовых установок «Корона» с различной длиной реакторной камеры (N = 7000 и 54000) и сравнение с экспериментальными результатами.

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные параметры установок «Корона»

			Расчет			Эксперимент			
Установка	N	L мкГн	Uch кВ	C нФ	W_p Дж	Uch кВ	C нФ	W_p Дж	W_{id} Дж
«Корона М»	7000	1	22	4,2	2,8	21	4,4	2,8	2,9
«Корона М2»	54000	1,5	30	8	11	24	6,6	5,75	5,8

Из таблицы следует, что из стендовых установок только «Корона М» работает в оптимальном режиме. Для установки «Корона М2» возможно использование более мощных генераторов.

Оптимизация работы установок путем повышения U_{ch} свыше 25–30 кВ ограничивается, главным образом, параметрами основных комплектующих ГИНФ – частотными конденсаторами, тиратронами и зарядными блоками, не способными при таких параметрах работать с необходимым ресурсом.

Вторым фактором, ограничивающим U_{ch}, является стримерный пробой в реакторной камере [8].

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАБОТЫ УСТАНОВОК «КОРОНА»

При поступлении в реакторную камеру загрязненного воздуха, под действием ННТП происходят следующие основные плазмохимические реакции.

Реакции образования атомарного кислорода и озона:

$$O_2 + e^- = 2O \qquad (1)$$

$$O_2 + O = O_3\,. \qquad (2)$$

В случае нахождения в воздухе оксидов азота, очистка происходит по

приведенной ниже схеме реакций [6], причем для реальных выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания превалируют реакции (3–5). В результате большая часть оксидов азота превращаются в аэрозоль азотной кислоты.

$$NO + O \rightarrow NO_2 \quad (3)$$

$$H_2O + e^- \rightarrow OH + H \quad (4)$$

$$NO_2 + OH^- \rightarrow HNO_3 \quad (5)$$

$$N_2 + e^- (9{,}8\ эВ) \rightarrow 2\,N + e^- \quad (6)$$

$$N + NO \rightarrow O + N_2 \quad (7)$$

Сказанное подтверждает рис. 7, на котором представлена временная диаграмма очистки с помощью установки «Корона М» выхлопа дизельного двигателя объемом 2 л при 800 об/мин.

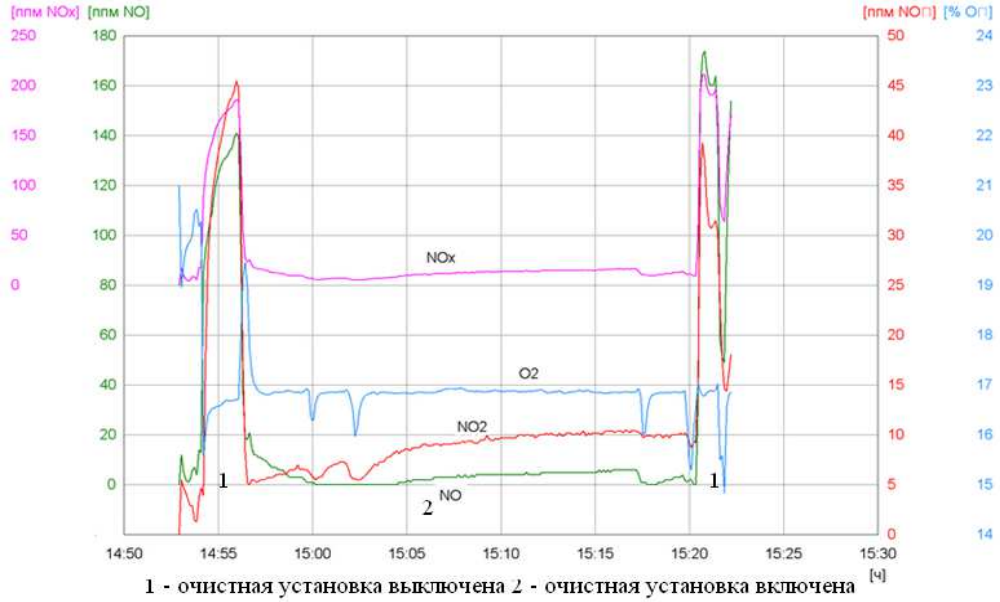


Рис. 7. Временная диаграмма очистки с помощью установки «Корона М» выхлопа дизельного двигателя объемом 2 л при 800 об/мин.

При наличии в выбросных газах окислов серы (SO_2) или сероводорода под действием ННТП происходят следующие реакции:

$$SO_2 + O \rightarrow SO_3 \quad (8)$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \quad (9)$$

$$H_2S + 4O \rightarrow H_2SO_4\,. \quad (10)$$

В результате реакций происходит конверсия газообразной окиси SO_2 или H_2S в аэрозоль серной кислоты.

Гораздо сложнее идут многочисленные реакции по разрушению органических соединений в ННТП. Наиболее простой случай – это преобразование в ННТП газообразного формальдегида в аэрозоль муравьиной кислоты:

$$H_2O + e^- = OH + H^- \quad (11)$$
$$CH_2O + e^- (3{,}6\ эВ) = H^- + HCO \quad (12)$$
$$HCO + OH = HCOOH \quad (13)$$

Как указывалось в выше, установки «Корона», использующие в качестве генератора импульсов схему Фитча, в паузе между импульсами работают как стандартные трубчатые электрофильтры. В результате образовавшиеся в ННТП аэрозоли кислот отбрасываются на внутренние стенки реакторной камеры, откуда смываются оборотной водой.

Необходимо отметить, что при концентрациях NOx и SO_2 в несколько объемных процентов в плазме начинаются, по-видимому, цепные реакции, которые приводят к резкому уменьшению удельных энергозатрат на очистку, по сравнению с очисткой воздуха с низкой концентрацией указанных веществ [10, 11].

КОНСТРУКЦИЯ УСТАНОВОК «КОРОНА»

На рис. 8 представлена фотография установки «Корона М2», установленной на канализационной насосной станции (КНС) «Перово», г. Москва. Элементы конструкции установки, представленные на рис. 8, имеются и у остальных установок типа «Корона». Установки имеют модульную структуру.

Установка содержит следующие модули. Очистной модуль, состоящий из нижней (НГК) (1) и верхней (ВГК) (2) газораспределительных камер, блока реакторной камеры (3), деструктора озона (ДО) (4) и каплеотделителя (КО) (5). Высоковольтный модуль, состоящий из генератора импульсных напряжений (ГИНФ) (8), блока управления ГИНФ (6), стабилизатора питания накала тиратрона (10), высоковольтного зарядного устройства ИП-704 (7). Питание высоковольтных электродов реакторных камер осуществляется по кабелю 11. Система оборотного водоснабжения собрана в модуле 9.



Рис. 8. Установка «Корона М2». Обозначение узлов: 1 – нижняя газораспределительная камера; 2 – верхняя газораспределительная камера; 3 – реакторные камеры; 4 – деструктор озона; 5 – каплеотделитель; 6 – блок управления; 7 – высоковольтный источник; 8 – генератор высоковольтных импульсов; 9 – блок обеспечения оборотной водой.

На рис. 9–13 приведены фотографии установок, размещенных на производстве и различных объектах АО «Мосводоканал», а также блочная установка «Корона М2», изготовленная по заказу ОКР «Сверхкрит», г. Пенза.



(а)



(б)

Рис. 9. Установки «Корона 3» для очистки выбросов металлургических печей.

(а) Установка для компании MSE (США). 1 – ГИНФ, 2 – реакторные камеры, 3 – пульт управления, 4 – зарядное устройство.

(б) Установка для АО «Салют». 1 – ГИНФ, 2 – реакторные камеры, 3 – зарядное устройство, 4 – плавильная печь.



Рис. 10.

Парная установка «Корона М2» в цехе сброженного осадка на Курьяновских очистных сооружениях.
1 – высоковольтные модули,
2 – очистные модули,
3 – деструкторы озона,
4 – модули оборотной воды.



Рис. 11.

Многомодульная установка «Корона М 2» в контейнерном исполнении на Люберецких очистных сооружениях:
1 – высоковольтные модули,
2 – очистные модули,
3 – деструкторы озона,
4 – модули оборотной воды.





Рис. 12.

(а) Установка «Корона М3» канализационной насосной станции «Строгино».
1 – высоковольтные модули,
2 – очистные модули,
3 – модуль оборотной воды,
4 – деструктор озона.

(б) Монтаж парной установки «Корона М3» канализационной насосной станции «Люблино».



Рис. 13. Установка «Корона М1» в моноблочном исполнении для очистки выбросных газов пиролизной установки ОКР «Сверхкрит» г. Пенза. Обозначение узлов: 1-3 – блок реакторной камеры, 4 – вход выбросов, 5 – высоковольтный модуль (ГИНФ), 6 – блок управления, 7 – высоковольтное зарядное устройство.

В таблице 3 представлены характеристики промышленных установок типа «Корона».

Таблица 3. Характеристики промышленных установок типа «Корона»

		«Корона М2»	«Корона М2у»	«Корона 3»	«Корона 3М»
Количество действующих установок		14	27	1	3
Параметры установок					
Расход выбросных газов	$м^3$/ч	3000	5000	5000	15000
Емкость ступени, [C]	нФ	6	6	10	12
Коммутатор		Тиратрон ТГИ 1-25/1000		ТПИ1-10k/50	ТГИ 2-5k/50
Зарядное напряжение [U_{ch}]	кВ	22	22	32	28
Мощность	кВт	4	6	8	8
Временные параметры импульсов τ_f/τ_p, xx	нс	120/300	120/500	250/700	300/700
Частота импульсов [f], макс.	Гц	700	1000	300	500
Реакторная камера					
Количество камер		4	4	4	6
Длина [L]	м	1.5	2	4	3
Внутренний диаметр [D]	мм	212	212	273	273
Диаметр коронирующего электрода [Dc]	мм	56	56	120	120
Межэлектродное расстояние [s]	мм	78	78	77	77
Количество коронирующих точек N	10^3	54	72	192	216
Масса	кг	650	700	1 200	1300
Габариты	м	2,5 × 1 × 3	2,5 × 1 × 3,5	2,5 × 1 × 5,2	2,5 × 1 × 6

Все установки имеют модульную структуру. В табл. 3 представлены параметры и технические характеристики высоковольтных и очистных модулей установок серии «Корона», применяемых для очистки выбросов от фторидов на заводе «Салют», запахов и мелкодисперсных загрязнений на канализационных насосных станциях (КНС), Курьяновских и Люберецких очистных сооружениях.

ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ УСТАНОВОК «КОРОНА»

За время эксплуатации установок корона был накоплен обширный материал по способности установок очищать самые разнообразные газообразные и мелкодисперсные примеси. Некоторые результаты, полученные

при промышленном использовании установок, представлены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4. Результаты очистки выбросных газов на установках «Корона»

Вещество	Входная концентрация макс.	Расход газа макс.	Эффективность	Выходная концентрация	Энергозатраты	Тип установки
	мг/м^3	м^3/ч	%	мг/м^3	Втч/ мг$*$м^3	
NOx	600	50	90	60	0.016	Корона М1
Сажа	1500	50	95	75	0.0001	Корона М1
H_2S	15	15000	90	1,5	0.03	Корона М3
H_2S	10	5000	90	1		Корона М2
Аэрозоль CrO_3	20	500	99	0,01	0.2	Корона М
SO_2	5000	600	70	1500	0,002	Корона М1
SO_2	34	100	99	1500	0.002	Корона М
Толуол	100	100	95	5	0.3	Корона 3
HF	30	5000	95	1,5	006	Корона 3

Таблица 5. Результаты измерений «Мосэкомониторинга» по очистке воздуха от пахучих веществ на объектах АО «Мосводоканал»

Загрязнители		Эффективность, %	Энергозатраты, Втч/м^3
Наименование	Концентрация, мг/м^3		
SO_2*	33,6	99,9	1,5
Фенол**	0,37	86,4	0,9
Аммиак**	0,55	89,8	1,4
Формальдегид**	0,18	66,7	1,5
Метилмеркаптан***	0,0052	83,3	0,8
H_2S****	16,2	95,4	1
* Протокол № 747 от 27.04.2012 КНС «Нагатино-2» ** Протокол № 2571-2572-в от 09.01.2014 «Нагатино-2» *** Протокол № 1055-1056-в от 19.06.2013 КНС «Паведники-1» **** Протокол № 990-в от 22.08.2014 КНС «Коммунарка»			

Практическая значимость применения установок выражается не только в уменьшении количества выбрасываемых в воздушный бассейн большой Москвы вредных веществ, но и в сокращении количества жалоб жителей на неприятные запахи, например, рядом с КНС «Нагатино-2». При этом средняя органолептическая чувствительность человека по сероводороду находится на уровне норм предельно допустимых концентраций (ПДК) атмосферного воздуха населенных мест.

Данные прямых измерений концентрации сероводорода демонстрируют ее зависимость от цикла работы очистных сооружений, времени года и часа суток, что ставит задачу координации моментной мощности установки от степени загрязненности воздуха, которая в ближайшее время будет решена

посредством микропроцессорного управления частотой импульсов и зарядным напряжением.

При эксплуатации установок в помещениях с повышенным содержанием сероводорода наибольшие трудности возникают в связи с ускоренным разрушительным электрохимическим воздействием последнего на гальванические цепи и электронные блоки, особенно в цепях, находящихся под высоким напряжением. Для нейтрализации проникновения аэрозольных частиц электротехническое и электронное оборудование размещается в герметичном вентилируемом корпусе и обеспечивается регулярной заменой фильтрующих элементов.

Следует отметить, что установки «Корона» являются активными устройствами по степени воздействия на загрязненный поток воздуха, однако они не требуют присутствия оперативного персонала, а их обслуживание в соответствии с регламентом работ осуществляется подготовленными работниками.

Особое внимание на очистных сооружениях уделяется проблеме концентрации озона в выбросах после установки и метана в аспирационном воздухе. Избыточный озон конвертируется в кислород в деструкторе **4** (рис. 8). При вероятности наличия концентрации метана во взрывоопасных концентрациях, установки комплектуются проточными датчиками концентрации метана, настроенными на мгновенное отключение установки в случае превышения концентрации свыше 0,4 об.%.

Опыт эксплуатации установок показывает, что средняя продолжительность наработки на отказ составляет более 2000 часов непрерывной работы. На случай отказа установки оснащаются системой дистанционного контроля, которая позволяет сервисной службе оперативно проводить технические мероприятия по восстановлению их работоспособности.

СРАВНЕНИЕ УСТАНОВОК КОРОНА С ДРУГИМИ ТИПАМИ ОЧИСТНЫХ УСТАНОВОК

На рынке современного оборудования для очистки воздуха от вредных и, в первую очередь, газообразных веществ имеются установки с применением, в том числе, плазмокаталитической технологии. Несмотря на явную привлекательность метода для потребителя, в действительности это обыкновенные сорбционные устройства с предварительным облучением газа тем или иным типом разряда.

В таблице 6 приведены сравнительные характеристики установок типа «Корона» с зарубежными и отечественными установками этого типа.

Все приведенные в таблице 6 очистные установки позиционируются как плазменные очистные установки. И хотя все указанные установки имеют близкие значения основных характеристик, принцип очистки газов в установках «Plazmair standart ПЛАЗКАТ-аэро и «Корона М», существенно отличаются.

Таблица 6. Сравнение характеристик установок типа «Корона» с характеристиками зарубежных и отечественных установок

Наименование установки		Plazmair standart	«Корона М»	ПЛАЗКАТ-аэро
Изготовитель		Plazmair	ФМКБ «Горизонт»	PLAZKAT
Параметры	Размерность	Значение	Значение	Значение
Расход очищаемого газа	$м^3/ч$	1000	Модули 1000-5000-20000	Модуль 10000
Влажность очищаемого воздуха	% макс.	75	90	75
Температура очищаемого воздуха	^oC	18-90	5-70	50-130
Удельный расход электроэнергии	$Втч/м^3$	0,3	0.5	
Установленная мощность	кВт	0,3	4	
Напряжение	В	220-240	380 ± 10%	380
Степень очистки	%	50-95	75-99	70-90

В первых двух установках используются газоразрядные ячейки барьерного или скользящего разряда, которые могут только конверсировать часть газообразных примесей, но не удаляют их из потока воздуха. В результате в этих установках основная нагрузка по очистке как газообразных примесей, так и наработанных продуктов, ложится на сорбент-катализатор, масса которого достигает нескольких тонн при расходе воздуха порядка 10^4 $м^3/ч$. Из-за ограниченной сорбционной способности требуется весьма частая замена достаточно дорогостоящего сорбента-катализатора. Кроме того, используемые в этих установках газоразрядные ячейки барьерного или скользящего разряда из-за загрязнения их поверхности требуют постоянной чистки с остановкой работы установок.

В то же время в установках типа «Корона» очистка происходит в реакторных камерах за счет полной конверсии газообразных примесей в аэрозоли, главным образом, аэрозоли кислот. Полученные продукты, а также аэрозоль, находящийся в выбросах, оседают на внутренних стенках реакторной камеры, откуда непрерывно смываются либо оборотной водой, либо слабым раствором щелочи, который нейтрализует кислоты. Этот процесс осуществляется без остановки работы оборудования. Используемое для деструкции избыточного озона устройство содержит не более 100 кг активированного угля, который требует замены не чаше, чем 2 раза в год.

Важным показателем очистных установок является удельные капитальные затраты и эксплуатационные расходы. В установках «Корона» удельные капитальные затраты равны 1000 руб/м^3 очищаемого воздуха. Эксплуатационные расходы за год, включая затраты электроэнергию, на воду и расходные материалы и обслуживание не превышают 10% от стоимости установки. К сожалению, произвести ценовое сравнение установок «Корона М» с установками Plazmair standart и ПЛАЗКАТ-аэро не представляется возможным, так как производители открыто не сообщают их цену и затраты на эксплуатацию. Однако тот факт, что установки «Корона М» различных модификаций покупаются, говорит о конкурентной цене наших установок.

ВЫВОДЫ

1. Низкотемпературная неравновесная плазма, генерируемая наносекундным коронным разрядом высокого напряжения, является эффективным средством очистки воздуха от экологически вредных газообразных и мелкодисперсных примесей.
2. На основе этой технологии в ФМКБ «Горизонт» разработаны и серийно выпускаются промышленные установки «Корона» производительностью по очистке воздушных потоков объемом 1–15 тысяч нормальных м^3/час.
3. Приведено подробное описание конструкции установок, включая устройство для генерации высоковольтных импульсов.
4. Показано, что регулируя параметры высоковольтного генератора импульсов, можно управлять энергией, вводимой в низкотемпературную плазму.
5. Проведен анализ опыта эксплуатации установок «Корона», который показал достаточно высокую надежность их работы и относительно низкие эксплуатационные расходы.

Список литературы:

1. *Masuda S., Nakao H.* // IEEE-IAS Annual Conference. 1986. Denver. P. 1173.
2. *Валуев А.А.* // Теплофизика высоких температур. 1990. Т. 28. № 5. С. 995.
3. *Понизовский А.З.* // Экологические системы и приборы. 2007. № 11. С. 14.
4. *Dinelli G., Civitano L., Rea M.* // IEEE-IAS Annual Meeting. Pittsburg, 1988.
5. *Fridman A.A., Kennedy L.A.* Plasma Physics and Engineering. Routledge: Taylor & Francis, 2004. P. 841.
6. *Kuwahara T., Yoshida K., Kuroki T. et al.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2014. V. 34. No. 1. P. 65.
7. *Понизовский А.З., Абрамов А.А., Гончаров В.А. и др.* // Электротехника. 1993. № 3. С. 52.
8. *Понизовский А.З., Гостеев С.Г.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2016. Т. 7. № 5. С. 462.
9. *Понизовский А.З., Гостеев С.Г., Локтев Г.В. и др.* // Тезисы 31 Всерос. семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии». Москва, 2-3 июня 2010. М., 2010. С. 90.
10. *Harris G., Ponizovsky A.Z., Shvedchicov A.P. et al.* // Inter. Symp. on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry. Cork, Ireland. August 31 - September 2, 1998. P. 68.
11. *Абрамов А.А., Александрова Т.С., Гончаров В.А. и др.* // Материалы 2 семинара «Применение электронных пучков и импульсных разрядов для очистки отходящих газов». М., 1993. С. 30.

References:

1. *Masuda S., Nakao H.* // IEEE-IAS Annual Conference. 1986. Denver. P. 1173.
2. *Valuev A.A.* // Teplofizika vysokykh temperatur [High Temperature]. 1990. V. 28. No. 5. P. 995 [in Russian].
3. *Ponizovsky A.Z.* // Ekologicheskie systemy i pribory [Ecological systems and devices]. 2007. No. 11. P. 14 [in Russian].
4. *Dinelli G., Civitano L., Rea M.* // IEEE-IAS Annual Meeting. Pittsburg, 1988.
5. *Fridman A.A., Kennedy L.A.* Plasma Physics and Engineering. Routledge: Taylor & Francis, 2004. P. 841.
6. *Kuwahara T., Yoshida K., Kuroki T. et al.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2014. V. 34. No. 1. P. 65.
7. *Ponizovsky A.Z., Abramov A.A., Goncharov V.A. et al.* // Elektrotekhnika [Electrical Engineering]. 1993. No. 3. P. 52 [in Russian].
8. *Ponizovsky A.Z., Gosteev S.G.* // Yadernaya fizika i inzhiniring [Nuclear physics and engineering]. 2016. V. 7. No. 5. P. 462 [in Russian].
9. *Ponizovsky A.Z., Gosteyev S.G., Loktev G.V. et al.* // Abstracts 31 All-Russian seminar “Ozone and other environmentally friendly oxidants. Science and technology”. Moscow, June 2-3, 2010. M., 2010. P. 90 [in Russian].
10. *Harris G., Ponizovsky A.Z., Shvedchicov A.P. et al.* // Inter. Symp. on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry. Cork, Ireland. August 31 - September 2, 1998. P. 68.
11. *Abramov A.A., Aleksandrova T.S., Goncharov V.A. et al.* // Proceedings of 2nd seminar “Use of electron beams and pulsed discharges for cleaning exhaust gases”. M., 1993. P. 30 [in Russian].

Технологии, методы и средства защиты

УДК 632.95 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14119

СНИЖЕНИЕ ПЕСТИЦИДНОЙ НАГРУЗКИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ С ПОМОЩЬЮ РЕГУЛЯТОРА РОСТА РАСТЕНИЙ ФИТОВИТАЛ

В. М. Гончарук[1]*, Т. М. Булавина[2], Л. А. Булавин[2]

[1]Государственное научное учреждение «Институт биоорганической химии НАН Беларуси», г. Минск, Республика Беларусь, *e-mail: happyletta@gmail.com
[2]Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр НАН Беларуси по земледелию», Жодино, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 01.10.2018 г.

Аннотация – Показано, что применение регулятора роста растений Фитовитал в сочетании с различными приемами обработки и защиты растений позволяет не только улучшить урожайность сельскохозяйственных культур, но также уменьшить норму расхода пестицидов и снизить их фитоксичность, что имеет важное экологическое значение. Препарат, в состав которого входит янтарная кислота и сбалансированный комплекс из 12 микроэлементов, обладает свойствами как регулятора роста растений, так и синергиста, антидота, стимулятора прорастания семян сорняков, индуктора болезнеустойчивости растений, что обуславливает его положительный вклад в экологизацию сельского хозяйства.

Ключевые слова: пестициды, фитотоксичность, Фитовитал, регулятор роста растений, антидот, синергист, антистрессант, снижение нормы расхода.

MITIGATION OF PESTICIDE LOAD ON THE ENVIRONMENT BY APPLYING PLANT GROWTH REGULATOR FITOVITAL

V. M. Goncharuk[1]*, T. M. Bulavina[2], and L. A. Bulavin[2]

[1]Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus, *****e-mail: happyletta@gmail.com
[2]Republican Unitary Enterprise “Research and Practical Center of National Academy of Sciences of the Republic of Belarus for Arable Farming”, Zhodino, Republic of Belarus

Received October 01, 2018

Abstract – The results of the study show that the use of plant growth regulator Fitovital in combination with a series of common methods for treating and protecting plants provides not only improvements in crop yields, but can also reduce a consumption rate of pesticides along with mitigating pesticide phytotoxicity, which is of great environmental importance. The plant protecting agent applied in this study, comprises succinic acid and a balanced complex of 12 trace elements and exhibits properties of not only plant growth regulator, but also a synergist, antidote, stimulator of weed seed germination, and inducer of plant disease-resistance. Accordingly, all that contributes significantly in enhancing environmental safety of agriculture.

Keywords: pesticides, phytotoxicity, Fitovital, plant growth regulator, antidote, synergist, antistressant, reducing consumption rate.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное использование пестицидов не только способствует повышению урожайности сельскохозяйственных культур, но и вызывает усиление экологической напряженности и способствует загрязнению окружающей среды, поэтому в настоящее время одной из наиболее актуальных проблем в земледелии Беларуси является экологизация защиты растений с целью научно-обоснованного снижения расхода пестицидов без уменьшения продуктивности пашни. Добиться этого можно в результате более широкого применения агротехнических способов защиты растений, совершенствования основных элементов технологии возделывания сельскохозяйственных культур с целью повышения устойчивости растений к неблагоприятным факторам внешней среды и вредным организмам, а также научно-обоснованного применения пониженных норм расхода пестицидов совместно с поверхностно-активными веществами, усиливающими их токсическое действие на сорные растения, возбудителей болезней и вредителей.

Опыт применения пестицидов показывает, что полный отказ от их использования нецелесообразен. Так, влажный и умеренно-теплый климат Беларуси благоприятствует распространению и развитию более 65 опасных видов вредителей, 100 видов болезней и около 300 видов сорняков. В таких условиях при отказе от применения средств защиты растений урожайность зерновых культур может снижаться на 30-40%, технических культур – на 60-70%, а овощных и сада может быть потеряна полностью. Поэтому для получения высоких и стабильных урожаев в почвенно-климатических условиях республики необходимо использовать пестициды и другие средства интенсификации земледелия. В настоящее время в Беларуси объем применения пестицидов в стоимостном выражении составляет 200-215 млн. долларов в год. Из всех применяемых в республике средств защиты растений гербициды в последние годы составляют 66,4%, фунгициды – 17,4%, протравители семян – 10,2%, инсектициды – 2,3%, прочие препараты – 3,7% [1].

В почвенно-климатических условиях Беларуси для увеличения продуктивности сельскохозяйственных культур применяются комплексные препараты, используемые в качестве регуляторов роста растений, содержащие физиологически активные вещества и микроэлементы [2, 3]. Применение указанных соединений улучшает рост и развитие сельскохозяйственных культур, их устойчивость к неблагоприятным погодным условиям, болезням, вредителям, повышает эффективность минеральных удобрений, прежде всего, азотных, что способствует увеличению урожайности и повышению качества продукции [4, 5]. На почвах с низким содержанием микроэлементов внесение микроудобрений с учетом указанных выше факторов может повысить урожайность на 10-15% и более.

РЕГУЛЯТОР РОСТА РАСТЕНИЙ ФИТОВИТАЛ

В настоящее время в Беларуси большое внимание уделяется применению вышеуказанных препаратов [6, 7]. В связи с этим несомненный интерес представляет разработанный в 2006-2009 годах в Государственном научном

учреждении «Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси» регулятор роста растений Фитовитал, действующим веществом которого является этан-1,2-дикарбоновая кислота. В качестве сопутствующих компонентов в препарат входит сбалансированный комплекс из 12 микроэлементов.

Биологическая эффективность препарата активно исследовалась в Беларуси на сельскохозяйственных культурах [8], регулятор роста растений прошел апробацию и в Молдове [9].

Целью настоящей работы было изучить использование этого препарата на некоторых агрокультурах, существенно различающихся по своим биологическим особенностям, и выяснить его влияние на повышение продуктивности сельскохозяйственных культур и одновременно возможность снижения пестицидной нагрузки на окружающую среду при его применении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение эффективности различных способов применения регулятора роста Фитовитал проводили в 2003-2013 гг. в Смолевичском районе Минской области на среднеокультуренной дерново-подзолистой легкосуглинистой почве (гумус – 2,0-2,1%, P_2O_5 – 140-250 мг/кг, K_2O – 110-200 мг/кг почвы, pH_{KCl} – 5,9-6,2) методом закладки полевых опытов, сопутствующих наблюдений и лабораторных анализов. Препарат Фитовитал, в.р.к. (водорастворимый концентрат) использовали в качестве источника микроэлементов, регулятора роста, синергиста, антидота, стимулятора прорастания семян сорняков, индуктора болезнеустойчивости растений при возделывании люпина узколистного, гречихи, яровой пшеницы, озимого и ярового тритикале в соответствии со схемами опытов, которые приведены ниже. Общая площадь делянки не превышала 50 $м^2$, повторность – 3-4-кратная. Технология возделывания указанных выше культур в опытах за исключением изучаемых факторов осуществлялась в соответствии с отраслевыми регламентами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комбинация приема полупаровой обработки почвы с применением регулятора роста растений Фитовитал

Снижению потребности в применении гербицидов способствует полупаровая обработка почвы, которая очищает ее верхний слой от жизнеспособных семян сорняков [10]. Гербистатный эффект полупаровой обработки почвы можно усилить за счет сочетания этого приема с использованием физиологически активных веществ, способных нарушить состояние покоя семян сорняков и вызвать появление их всходов, которые затем уничтожаются последующей культивацией. Нами показана возможность использования в этих целях препарата Фитовитал в качестве стимулятора прорастания семян сорных растений [11]. Как видно из полученных результатов (таблица 1), применение Фитовитала (1,2 л/га) сразу после

проведения вспашки с заделкой в почву культиватором увеличило количество всходов сорняков на поверхности почвы на 66%.

Таблица 1. Влияние полупаровой обработки почвы и регулятора роста Фитовитал на засоренность посевов и урожайность зерна гречихи

Вариант	Численность сорняков, шт./м^2	Сырая масса сорняков, г/м^2	Урожайность, ц/га
$В_{20}$	63	164,0	12,9
$В_{20} + К_{10} + К_{10}$	39	107,1	14,6
$В_{20} + К_{10} + К_{10}$ + Фитовитал, 1,2 л/га	18	57,6	16,0

$НСР_{05} = 1,2$

Примечание: $В_{20} + К_{10}$ – вспашка и культивация, проводимые на глубину (см), указанную в виде индекса; $НСР_{05}$ − наименьшая существенная разность при 5%-ном уровне значимости.

Снижение запаса жизнеспособных семян сорняков в почве способствовало уменьшению засоренности посевов гречихи и увеличило урожайность зерна на 3,1 ц/га, что в 1,8 раза больше по сравнению с традиционным полупаром. Использование Фитовитала при проведении полупаровой обработки почвы позволяет получить урожайность зерна гречихи на уровне технологии возделывания этой культуры с применением в период ее вегетации гербицида Агрибит (2,0 л/га) [12].

Использование Фитовитала как синергиста действия гербицидов против злаковых сорняков

Компоненты, входящие в состав препарата Фитовитал, при его внесении в период вегетации культурных растений не только оказывают положительное влияние на рост и развитие последних, но и обладают свойствами синергистов. Это можно использовать для увеличения интенсивности поступления гербицидов в сорные растения при проведении химической прополки, что позволяет уменьшить норму расхода препаратов без снижения их эффективности. Особенно актуальным считается использование синергистов при применении граминицидов, т.е. гербицидов, уничтожающих злаковые сорняки. Это связано с тем, что ассортимент синергистов при использовании граминицидов ограничен по причине несовместимости препаратов этого класса со многими поверхностно-активными веществами на основе масел и некоторых других соединений из-за возникновения явления антагонизма между компонентами смеси и снижения эффективности химической прополки [13].

Результаты наших исследований свидетельствуют о том, что для решения этой проблемы можно применять Фитовитал (таблица 2).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование в фазу 4-5 листьев люпина узколистного Фитовитала (0,6 л/га) в сочетании с уменьшенной на 12,5% нормой гербицида Фюзилад Супер (1,75 л/га) оказывает примерно такое же влияние на засоренность пыреем ползучим посевов люпина

узколистного и его урожайность, как и рекомендованная норма этого гербицида (2,0 л/га) [14].

Таблица 2. Влияние гербицида Фюзилад Супер и регулятора роста Фитовитал на засоренность посевов и урожайность зерна люпина узколистного

Вариант	Засоренность пыреем ползучим		Урожайность, ц/га	Прибавка	
	надземные побеги, шт./м^2	корневища, м.п./м^2		ц/га	%
Контроль	78	32,0	20,0	–	–
Фюзилад Супер, 2 л/га (эталон)	–	6,0	24,4	4,4	22,0
Фюзилад Супер, 1,75 л/га	1	10,1	23,3	3,3	16,5
Фюзилад Супер, 1,5 л/га	2	12,0	22,4	2,4	12,0
Фюзилад Супер, 1,25 л/га	8	15,1	21,3	1,3	6,5
Фюзилад супер, 1,75 л/га + Фитовитал, 0,6 л/га	–	6,3	24,5	4,5	22,5
Фюзилад Супер, 1,5 л/га + Фитовитал, 0,6 л/га	1	10,2	23,2	3,2	16,0
Фюзилад Супер, 1,25 л/га + Фитовитал, 0,6 л/га	4	13,1	21,9	1,9	9,5

$НСР_{05}$ = 1,6–2,6

Примечание: м.п. - метр погонный, величина измерения длины корневища

Комбинация использования гербицидов и Фитовитала для защиты зерновых культур

Актуальным вопросом в Беларуси является также защита от пырея ползучего и других многолетних сорняков посевов зерновых культур. Для решения этой проблемы обычно в послеуборочный период применяют гербициды на основе глифосата. Установлено, что использование после уборки предшественника и отрастания сорняков смеси гербицида на основе глифосата Шквал (3,0 л/га) и регулятора роста Фитовитал (0,6 л/га) обеспечивает практически такую же гибель пырея ползучего в посевах озимых зерновых культур и их урожайность, как и рекомендованная норма расхода этого гербицида (4,0 л/га). Следовательно, норму можно уменьшить на 25% за счет совместного использования с препаратом Фитовитал [15].

Несомненный интерес может представлять применение Фитовитала не только совместно с граминицидами и производными глифосата, но и с другими гербицидами. Установлено, что добавление в рабочий раствор полиметаллического водного концентрата (2,5 л/га), содержащего комплекс микроэлементов, позволяет уменьшить норму расхода гербицидов Агритокс, Базагран, Диален на 25-50% при возделывании ячменя без снижения эффекта от проведения химической прополки [16].

При проведении мероприятий по защите растений широкое распространение получило смешивание в баке опрыскивателя различных пестицидов или пестицидов и удобрений. Полученные таким способом *баковые*

смеси гербицидов позволяют снизить кратность обработок, уменьшить норму расхода препаратов за счет эффекта синергизма, а также расширить спектр их действия. Однако в ряде случаев при совместном экономически целесообразном применении различных средств химизации земледелия отмечались и негативные явления, связанные с повышением фитотоксичности используемых препаратов по отношению к культурным растениям. Обычно это наблюдается при включении в баковые смеси с гербицидами повышенных доз жидких азотных удобрений (КАС), при применении их в более поздние фазы развития растений, дефиците влаги в почве и т.д. [17].

Для предотвращения фитотоксичности баковых смесей на основе гербицидов рекомендуется включать в их состав специальные препараты – антистрессанты (антидоты), которые ускоряют разрушение действующего вещества гербицидов в культурных растениях, не влияя на его метаболизм в сорняках [18]. Результаты наших исследований показали (таблица 3), что с этой целью можно использовать препарат Фитовитал [19].

Таблица 3. Влияние гербицида Гранстар и его баковых смесей с КАС и регулятором роста Фитовитал на засоренность, урожайность и биометрические показатели яровой пшеницы

Вариант	Численность сорняков, шт./м^2	Сырая масса сорняков, г/м^2	Урожайность зерна, ц/га	Продуктивный стеблестой, шт./м^2	Длина колоса, см	Количество зерен в колосе, шт.	Масса 1000 зерен, г
$N_{60}P_{60}K_{90} + N_{30}$ (КАС) – фон	150	294,7	39,4	417	8,6	32,0	33,4
Фон + Гранстар, 10 г/га*	39	52,2	41,9	431	8,5	30,4	34,5
Фон + Гранстар, 7,5 г/га**	38	61,5	42,1	437	8,5	30,5	34,4
Фон + Гранстар, 7,5 г/га + Фитовитал, 0,6 л/га**	45	72,4	43,3	440	9,0	32,3	34,0

$НСР_{05}$ = 1,0–3,1

Примечания: * - раздельное внесение КАС и гербицида Гранстар, ** - совместное внесение КАС и гербицида Гранстар

Наибольшую урожайность зерна яровой пшеницы (43,3 ц/га) обеспечило применение баковой смеси, в которую наряду с уменьшенной на 25% нормой расхода гербицида Гранстар (7,5 г/га), КАС (N_{30}) дополнительно включали Фитовитал (0,6 л/га). Прибавка в этом случае составила в среднем 3,9 ц/га, что на 1,2 ц/га, т.е. в 1,4 раза больше по сравнению с двухкомпонентной баковой смесью без Фитовитала.

Защита зерновых культур от болезней с помощью комбинации фунгицидов и Фитовитала

Обработка растений регулятором роста Фитовитал способствует повышению их болезнеустойчивости [20, 21]. Установлено, что при защите

зерновых культур от болезней перспективным приемом является совместное применение фунгицидов и регулятора роста Фитовитал (таблица 4).

Таблица 4. Влияние фунгицида Эхион и регулятора роста Фитовитал на урожайность зерна ярового и озимого тритикале

Вариант	Урожайность, ц/га	Прибавка	
		ц/га	%
Яровое тритикале			
Контроль	35,3	-	-
Эхион, 0,35 л/га	41,0	5,7	16,1
Эхион, 0,35 л/га + Фитовитал, 0,6 л/га	42,0	6,7	19,0
Эхион, 0,5 л/га	42,4	7,1	20,1
Озимое тритикале			
Контроль	51,1	-	-
Эхион, 0,35 л/га	54,6	3,5	6,8
Эхион, 0,35 л/га + Фитовитал, 0,6 л/га	56,0	4,9	9,6
Эхион, 0,5 л/га	57,2	6,1	11,9

$НСР_{05}$ = 1,3–2,0

Применение на посевах ярового тритикале Фитовитала совместно с фунгицидом Эхион позволило снизить норму расхода последнего на 30%. Аналогичная закономерность отмечалась и при использовании указанных выше препаратов на посевах озимого тритикале [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований подтверждают, что регулятор роста растений Фитовитал обладает свойствами синергиста, антидота, стимулятора прорастания семян сорняков, индуктора болезнеустойчивости растений. Добавление Фитовитала (0,6 л/га) в рабочий раствор позволило уменьшить норму расхода применяемого на посевах люпина узколистного гербицида Фюзилад Супер на 12,5%, а используемого в послеуборочный период гербицида Шквал на 25% без снижения фитотоксического действия на сорняки и продуктивности возделываемых культур. Применение этого препарата в баковой смеси, включающей уменьшенную на 25% норму гербицида Гранстар и КАС, устраняет ее угнетающее действие на яровую пшеницу. Использование Фитовитала (1,2 л/га) при проведении полупаровой обработки почвы под гречиху обеспечивает такую же урожайность зерна этой культуры, как применение на ее посевах гербицида Агрибит (2,0 л/га). Совместное использование Фитовитала (0,6 л/га) с фунгицидом Эхион дает возможность уменьшить норму его расхода на 30% при возделывании озимого и ярового тритикале.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что применение Фитовитала представляет несомненный интерес для снижения

пестицидной нагрузки на окружающую среду, что будет способствовать экологизации сельскохозяйственного производства.

Список литературы:

1. *Сорока С.В., Якимович Е.Я.* // Земледелие и защита растений. 2013. № 6. С. 46.
2. *Рак М.В. и др.* Применение жидких комплексных гуминовых удобрений с микроэлементами ЭлеГум: рекомендации. Минск: РУП «Ин-т почвоведения и агрохимии», 2013. 28 с.
3. *Барашкова Е.Н., Рак М.В.* // Почвоведение и агрохимия. 2011. № 2. С. 96.
4. *Вильдфлуш И.Р.* Рациональное применение удобрений. Горки: БГСХА, 2002. 324 с.
5. *Дубиковский Г.П.* Дис. … докт.с.-х.наук. Каунас, 1975.
6. *Благовещенский А.В.* Биохимическая природа повышения урожайности с помощью янтарной кислоты. М.: Изд. Моск. ун-та, 1970. 62 с.
7. Клочкова Н.М. Дис. … канд.биол.наук. М., 2004.
8. *Гончарук В.М. и др.* // Сборник научных трудов «Сельское хозяйство − проблемы и перспективы». Гродно: УО «Гродненский государственный аграрный университет», 2017. С. 54.
9. *Быховец А.И. и др.* // Фитогормоны, гуминовые вещества и другие биорациональные пестициды в сельском хозяйстве. Сб. материалов VII Междунар. конф. Radostim. Минск: Ин-т биоорг. химии НАН Беларуси, 2011. С. 29.
10. *Белов Г.Д., Расолько Я.А.* Полупаровая обработка почвы. Минск: Ураджай, 1982. 60 с.
11. Патент 11543 Респ. Беларусь, 2009.
12. *Небышинец С.С. и др.* // Защита растений: сб. науч. тр. Несвиж: Несвижская укруп. тип. им. С. Будного, 2007. Вып. 31. С. 69.
13. Wall D.A. // Weed Technol. 1994. V. 8. No. 4. P. 673.
14. Патент 11064 Респ. Беларусь, 2008.
15. *Белановская М.А. и др.* // Производство растениеводческой продукции: резервы снижения затрат и повышения качества. Матер. межд. науч. конф., Жодино, 10-11 июля 2008 г. Минск, 2008. С. 15.
16. *Булавин Л.А.* Агроэкологические аспекты адаптивной интенсификации земледелия. Учеб. пособие. Минск: Изд. Тов-во «Хата», 1999. С. 182.
17. *Цыганов А.Р. и др.* // Земляробства іаховараслін. 2003. № 1. С. 11.
18. *Злотников А.К. и др.* // Земледелие. 2006. № 1. С. 34.
19. Патент 11518 Респ. Беларусь, 2008.
20. *Полякова Н.В. и др.* // Регуляция роста, развития и продуктивности растений: материалы VI Междунар. науч. конф., Минск, октябрь 2009 г. Минск, 2009.
21. *Шуканов В.П. и др.* // Ботаника: сб. науч. тр. ГНУ «Институт экспериментальной ботаники. Минск: Право и экономика, 2008. Вып. XXXVI. С. 496.
22. Булавина, Т.М. Дис. … докт. с.-х. наук. Жодино, 2009.

References:

1. *Soroka S.V., Yakimovich E.Ya.* // Zemledelie i zashchita rastenii [Arable farming and Plant Protection]. 2013. No. 6. P. 46 [in Russian].
2. *Rak M.V. et al.* Use of liquid complex humic fertilizers with EleGum microelements: recommendations. Minsk: Republican Unitary Enterprise Institute of Soil Science and Agrochemistry, 2013. 28 p. [in Russian].
3. *Barashkova E.N., Rak M.V.* // Pochvovedenie i agrokhimia [Soil science and agrochemistry]. 2011. No. 2. P. 96 [in Russian].
4. *Wildflush I.R.* Rational Use of Fertilizers. Gorki: BGSKhA, 2002. 324 p. [in Russian].
5. *Dubikovsky G.P.* Dr. habil. Thesis (Agriculture). Kaunas, 1975 [in Russian].

6. *Blagoveshchensky A.V.* Biochemical nature of increasing crop yield with succinic acid. M.: Izd. Mosk. Univ., 1970. 62 p. [in Russian].
7. *Klochkova N.M.* Ph.D. Thesis (Biology). M., 2004 [in Russian].
8. *Goncharuk V.M. et al.* // Collection of research papers "Agriculture - problems and prospects". Grodno: UO Grodnensky State Agr. Univ., 2017. P. 54 [in Russian].
9. *Bykhovets A.I. et al.* // Proceedings of VII Intern. Conf. Radostim. Minsk: Inst. Bioorg. Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, 2011. P. 29 [in Russian].
10. *Belov G.D., Rasolko Ya.A.* Bastard fallow tillage. Minsk: Urajay, 1982. 60 p. [in Russian].
11. Patent 11543, Rep. Belarus, 2009 [in Russian].
12. *Nebyshynets S.S. et al.* // Zashchita rastenii [Plant Protection]: Sb. Nauch. tr. Nesvizh: Nesvizhskaya ukrup. tip. S. Budyonogo, 2007. V. 31. P. 69 [in Russian].
13. *Wall D.A.* // Weed Technol. 1994. V. 8. No. 4. P. 673 [in Russian].
14. Patent 11064, Rep. Belarus, 2008 [in Russian].
15. *Belanovskaya M.A. et al.* // Crop production: reserves to reduce costs and improve quality: Proceedings Int. Conf., Zhodino, July 10-11, 2008. Minsk, 2008. P. 15 [in Russian].
16. *Bulavin L.A.* Agroenvironmental aspects of adaptive intensification of agriculture. Manual. Minsk: Izd. Tov-vo "Khata", 1999. P. 182 [in Russian].
17. *Tsyganov A.R. et al.* // Earthwork habits. 2003. No. 1. P. 11 [in Belarusian].
18. *Zlotnikov A.K. et al.* // Zemledelie [Arable farming]. 2006. No. 1. P. 34 [in Russian].
19. Patent 11518, Rep. Belarus, 2008 [in Russian].
20. *Polyakova N.V. et al.* // Regulation of Plant Growth, Development, and Productivity. Proceedings of VI Intern. Conf., Minsk, October 2009. Minsk, 2009 [in Russian].
21. *Shukanov V.P. et al.* // Botanica: Collection of research papers GNU Institute of Experimental Botany. Minsk: Law and Economics, 2008. V. XXXVI. P. 496 [in Russian].
22. Bulavina T.M. Dr. habil. Thesis (Agriculture). Zhodino, 2009 [in Russian].

Утилизация и биодеградация отходов

УДК 504.05 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14130

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОЛИГОНОВ ТБО

Ю. И. Скурлатов[1]*, Е. В. Штамм[1], В. О. Швыдкий[2], Л. Н. Шишкина[2], Л. В. Семеняк[3]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия,
*e-mail: yskurlatov@gmail.com
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия
[3]Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии, Москва, Россия

Поступила в редакцию 30.11.2018 г.

Аннотация – Предложен новый подход к решению вопросов безопасного хранения отходов на полигонах ТБО, основанный на предотвращении образования в теле полигона дурнопахнущих газов и растворимых в воде токсичных веществ. В основе подхода лежат результаты многолетних токсикологических исследований, проведенных авторами как на городских и производственных сточных водах, так и на природных водных объектах. Показано, что основную роль в формировании токсических свойств и природных, и сточных вод играют нерегистрируемые обычными аналитическими методами контроля водорастворимые соединения восстановленной серы (производныеH_2S), образующиеся в анаэробных условиях в сточных водах с высоким содержанием органических веществ и в толще донных отложений водоемов. Эти вещества инертны к O_2, но эффективно взаимодействуют с H_2O_2. При обработке сточных вод, в данном случае – дренажных вод полигона ТБО, стехиометрическими добавками пероксида водорода достигается практически полная их детоксикация.

Ключевые слова: полигоны ТБО, отходы, детоксикация, фильтрат, сточные воды, пероксид водорода, водорастворимые соединения восстановленной серы.

POSSIBLE WAYS TO SOLVE PROBLEM OF SAFE EXPLOITATION OF MUNICIPAL SOLID WASTE LANDFILLS

Yu. I. Skurlatov[1]*, E. V. Shtamm[1], V. O. Shvydkii[2], L. N. Shishkina[2], and L. V. Semenyak[3]

[1]Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: yskurlatov@gmail.com
[2]Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[3]All-Russian Research Institute of Fish Industry and Oceanography, Moscow, Russia

Received November 30, 2018

Abstract – A new approach for solving issues of safe storage of wastes at municipal solid waste landfills is proposed, which is focused on preventing formation of foul-smelling gases and water-soluble toxic substances in the landfill body. The approach is based on the results of long-term toxicological studies conducted by the authors on both municipal/industrial wastewater and natural water bodies. It is shown that formation of toxic properties of both natural aquatic systems and waste waters is governed by water-soluble compounds of reduced sulfur (H_2S derivatives). These

compounds are formed under anaerobic conditions in waste waters with high organic matter levels and in the bottom sediments of water bodies and are undetectable by conventional analytical control methods. These substances are inert towards O_2, but are susceptible to interact effectively with H_2O_2. When treating sewage, in our case, drainage waters of landfill, stoichiometric additives of hydrogen peroxide achieve can provide their almost complete detoxification.

Keywords: municipal solid waste landfills, waste, detoxification, filtrate, wastewater, hydrogen peroxide, water-soluble compounds of reduced sulfur.

ВВЕДЕНИЕ

С переходом человечества в индустриальную эпоху, когда стала стремительно расти доля городского населения, обострилась проблема ликвидации больших объемов отходов производства и потребления. К началу 70-х годов XX века до 90% отходов депонировали на свалках и полигонах. Однако по мере роста численности населения, формирования общества потребления и развития мегаполисов, дальнейшее наращивание массы отходов становится одной из наиболее актуальных угроз для среды обитания человека. Не обходит данная проблема стороной и Российскую Федерацию.

События, развернувшиеся в марте 2018 года на полигоне твердых бытовых отходов (ТБО) «Ядрово» вблизи г. Волоколамска, обнажили существующие в нашей стране проблемы в области обращения отходов. Суть проблемы заключается не только в нарастающем объеме отходов (от 18,8 млн. т в 1980 г. до 60 млн. т в 2013 г.) и связанных с этим ростом экологических проблем, но и в слишком малой степени промышленной переработки и рециркуляции отходов. В среднем по стране 97% отходов вывозятся из городов в пригороды на несанкционированные свалки либо на специально оборудованные полигоны ТБО, которых в России эксплуатируется более 1300, и только 8% из них отвечают санитарным требованиям.

В целом по стране полигоны занимают свыше 40 тыс. га земли, ежегодно для строительства новых полигонов захоронения ТБО отчуждается около 1 тыс. га земли под строительство 10-30 средних и малых полигонов.

В современном городе накапливается в среднем 250-300 кг твердых отходов на одного жителя в год, причем эта цифра ежегодно увеличивается на 4-6%. В составе ТБО, характерном для крупных городов России, преобладают макулатура (38,8%), пищевые отходы (26,8%), пластик (7%), текстиль (5%), стекло (4,4%), металлы (3,7%), дерево (1,0%).

В Москве, например, ежегодно образуется около 3,7 млн. т твердых бытовых отходов, в том числе 2,6 млн. т – в жилом секторе. До 92% отходов вывозятся в Московскую область на свалки и полигоны, общее число которых достигло ~300, из них 126 являются несанкционированными свалками. Остальные 8% отходов в основном сжигаются и только около 50 тыс. тонн используются как вторсырье.

Со всей очевидностью можно считать, что, полигоны еще длительное время останутся в России основным способом переработки ТБО. Основная задача – обустройство существующих полигонов, продление их жизни, уменьшение их вредного воздействия. Однако без системного, комплексного подхода к решению проблем сбора, хранения, переработки, обезвреживания, утилизации, захоронения отходов на государственном уровне все локально

предпринимаемые меры по снижению уровня негативного воздействия отходов на объекты окружающей среды окажутся в итоге малоэффективными.

Цель настоящей статьи – обобщение информации по проблемам утилизации отходов на полигонах ТБО и предложение способа детоксикации дренажных вод, образующихся на этих полигонах, с использованием пероксида водорода в качестве экологически чистого окислителя.

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ СБОРА, ПЕРЕРАБОТКИ И ХРАНЕНИЯ ОТХОДОВ НА ПОЛИГОНАХ ТБО

Пока что значительная часть образовавшихся/образующихся отходов поступила/поступает на полигоны ТБО. По большому счету, на данный момент должны быть решены две основные задачи:

1) обеспечить превышение скорости продвижения отходов по «цепочке» сбор-сортировка-переработка-вторичное использование над скоростью образования и складирования отходов на действующих полигонах ТБО;

2) обеспечить безопасность хранения отходов на действующих полигонах ТБО как потенциальных источников загрязнения воздушной среды, подземных и поверхностных водных объектов.

Если решение первой задачи требует формирования целой отрасли по раздельному сбору и переработке отходов, состоящей из множества предприятий – поставщиков отходов/переработчиков/потребителей вторсырья, то решение второй задачи сводится к необходимости разработки наиболее эффективных и безопасных для окружающей среды и населения способов эксплуатации/обслуживания действующих/законсервированных полигонов.

Данная задача должна решаться конкретно для каждого полигона с учетом его местонахождения, технологии формирования и «возраста» - этапа биохимической деструкции органического вещества, жизненного цикла полигона, условий складирования, предварительной обработки отходов и пр. Необходимое условие – мотивация владельцев полигонов в соблюдении требований экологической безопасности с применением передовых технологий эксплуатации и рекультивации полигонов.

Одним из реальных путей сокращения затрат на транспортировку отходов и повышения экологической безопасности при их хранении является прессование бытовых отходов, компактное складирование прессованных брикетов.

Загрязнение окружающей среды отходами производства/потребления можно в разы уменьшить, если перед захоронением выбрать из отходов вторсырье: макулатуру, пластмассу, текстиль, черные и цветные металлы и др.

В самом общем виде собираемые централизованно отходы могут быть условно разделены на 3 группы:

1. Отходы, пригодные к вторичному использованию после *механической переработки*. Это в основном отходы, образующиеся в результате реконструкции, разборки и строительства зданий и сооружений – преимущественно твердые минеральные отходы.

2. Твердые и гетерофазные, преимущественно, органические отходы, пригодные к вторичному использованию после их *химической или биологической переработки*. Это – и промышленные отходы, вторичное использование которых на предприятии нерентабельно, и бытовые отходы, отходы сферы ЖКХ и сферы обслуживания.
3. Отходы, не поддающиеся рециклизации или переработке и *подлежащие захоронению*.

На этапе формирования/сбора отходов необходимо в максимальной степени избегать смешения разных групп отходов, должны быть отлажены процедуры раздельного сбора отходов и сортировки смешанных отходов. В значительной мере это – задачи организационного плана, их решение требует как направленного образовательно-просветительского воздействия с целью повышения экологического сознания населения и работников предприятий, так и создания необходимой инфраструктуры для раздельного сбора, сортировки и временного складирования отходов.

Первый этап – сбор и сортировка *отходов производства*.

Это – основной источник образования отходов первой и третьей групп (бой и остатки строительных материалов, железные конструкции, отходы бетона, грунты, шламы и пр.) и частично – второй группы (отходы древесины, иловые осадки очистных сооружений и прочие отходы, которые могут быть переработаны для дальнейшего использования или сожжены). Обязанность раздельного сбора образующихся отходов производства должна быть вменена предприятиям законодательно.

Второй этап – сбор и сортировка *отходов потребления*.

На данном этапе отходы разделяются на потенциальные источники вторичного сырья (отходы второй группы)– изделия из черных и цветных металлов, из стекла, из пластмассы, бумажно-картонные изделия, пищевые отходы и пр. и отходы, которые подлежат дальнейшей переработке, сжиганию или захоронению. По каждому виду отходов, которые являются потенциальными источниками вторичного сырья или энергии, должны создаваться цеха/предприятия по их переработке в доступные для дальнейшего использования продукты потребления. Образующиеся при работе данных предприятий отходы поступают в общий цикл обращения с отходами производства.

Ключевой момент по завершении стадии сортировки отходов производства/потребления связан с организацией дальнейшей «судьбы» отсортированных отходов. В отсутствие потребителя продуктов переработки этих отходов они рано или поздно попадут на полигоны ТБО, хотя и в переработанном виде. Решение данной проблемы невозможно без участия государства. Речь идет о создании заинтересованности действующих, либо специально создаваемых предприятий в использовании вторичного сырья. В мотивации нуждаются как переработчики вторичного сырья, так и потенциальные потребители их продукции. Фактически стоит задача создания целой отрасли по переработке/утилизации отходов, организации

производственной цепочки: сбор-сортировка-переработка-сбыт/использование продукции.

В настоящее время в разрозненном, практически невостребованном виде существует множество технологий переработки органических отходов с получением полезных продуктов, в частности – их механическая и последующая термическая обработка с образованием горючих жидкостей: биологические методы с образованием горючих газов (метана), либо сельскохозяйственных удобрений.

В России в последние годы внимание концентрируется на строительстве мусоросжигательных заводов (МСЗ), поскольку несортированная часть бытовых отходов, имеющих преимущественно органическую природу, является источником энергии при их сжигании. К началу реформы системы обращения с отходами (2015 г.) в России официально работали 6 МСЗ, из них 3 в Москве и по одному в Мурманске, Пятигорске и Владивостоке. Последние три завода – ветераны российского мусоросжигания, отходы на них сжигаются без какой-либо предварительной сортировки; с экономической точки зрения эти заводы не могут жить без дотаций.

В ближайшее время в рамках национального проекта «Чистая страна» планируется строительство трех МСЗ в Подмосковье и одного – в Татарстане. В год на каждом заводе будет сжигаться до 300 тыс. т отходов и вырабатываться 12 МВт электроэнергии. Следует, однако, отметить, что при сжигании отходов стоимость одного МВт электроэнергии установленной мощности(14 млн. руб.) примерно в 20 раз превышает существующие нормы для энергоустановок. При этом до 70–80% стоимости МСЗ составляют расходы на очистку дымовых газов.

При сжигании органических отходов без глубокой очистки продуктов горения неизбежно загрязнение воздушной среды, в том числе и такими опасными веществами, как диоксины. Кроме того, при сжигании каждых 45 тыс. т ТБО в атмосферу выбрасывается 1 т мелкодисперсных частиц. В свете выявленных проблем, связанных с образованием токсичных продуктов сгорания бытовых отходов, в январе 2017 г. Еврокомиссия выпустила коммюнике о необходимости отказа от строительства мусоросжигательных заводов там, где их нет, и о сокращении их использования там, где они существуют. На повестке дня – отказ ЕС от мусоросжигания в пользу предотвращения образования отходов и их максимального рециклинга.

В условиях недостатка кислорода органические отходы, складированные на полигоне ТБО (свалке), подвергаются анаэробному брожению, что приводит к формированию в толще полигона (свалочном теле) ***биогаза*** – называемого также «свалочным газом».

Химический состав, интенсивность и продолжительность эмиссии биогаза индивидуальны для каждого полигона, зависят от качественного и количественного состава складированных отходов, местных природных условий, возраста объекта.

Процесс разложения ТБО, на 55-70% состоящих из органических соединений, протекает во многом идентично процессу сбраживания сильно

загрязненных сточных вод или осадка очистных сооружений городской канализации. В результате этого процесса образуется биогаз, имеющий теплоту сгорания 18900–25100 кДж/м^3 (4500–6000 ккал/м^3) и следующий усредненный состав: метан – 50–65%, диоксид углерода – 30–45%, водород – 0,7%, сероводород – 1–2%, ароматические углеводороды – 0,5%, галогено-ароматические углеводороды – 0,2%, сложные эфиры – до 1%. Средняя влажность биогаза – 35–40%.

«Свалочный газ» обладает выраженным токсичным действием и неприятным раздражающим запахом. После прекращения эксплуатации полигона и его перекрытия анаэробное разложения отходов с выделением биогаза продолжается еще около 10 лет.

Для последующего рассмотрения вопросов обеспечения безопасной эксплуатации полигонов ТБО важно отметить, что «свалочный газ» содержит сероводород, который может образовывать множество производных – летучих и водорастворимых соединений восстановленной серы.

Для использования биогаза в энергетических целях, в частности, для производства электричества, требуется его достаточное количество и стабильное давление. Обычно образование биогаза на полигонах характеризуется непостоянством объема и низким давлением (30–40 мм вод. ст.). В среднем, при разложении 1 м^3 ТБО в первые 15–20 лет выделяется до 1,5 м^3/год биогаза, после чего интенсивность выделения биогаза резко сокращается. Количество электроэнергии, которое можно получить с 1 м^3 биогаза составляет 1,8 кВт/ч.

При концентрации биогаза в воздухе свыше 15% он может самовозгореться и взорваться. Во избежание накопления больших объемов пожаро-, взрывоопасных газов в толще свалочного тела полигона должно быть предусмотрено устройство дренажной системы для сбора и удаления биогаза через специальные вертикальные выпуски (перфорированные трубы), встроенные в тело полигона.

Помимо свалочного газа, в результате протекания в недрах полигона биохимических процессов разложения органических веществ, сопровождающихся образованием воды, слеживания и отжимания воды из влажных отходов, а также фильтрации атмосферных осадков через свалочное тело образуется ***фильтрат***, представляющий собой коричнево-бурую жидкость, имеющую смешанный запах ароматических углеводородов, аммиака, гнилостных соединений и пр.

Свалочный фильтрат является основным фактором негативного воздействия полигонов ТБО на водные объекты окружающей среды. Защита горных пород зоны аэрации, подземных и поверхностных вод от загрязнения фильтратом в период эксплуатации полигона достигается благодаря наличию естественного геохимического барьера или искусственно создаваемому защитному экрану, устраиваемому в основании полигона, а также системы выполнения послойной изоляции ТБО грунтом.

Сбор и удаление фильтрата осуществляется с помощью дренажной системы, обеспечивающей отведение фильтрата по дну котлована в

изолированные водоприемные емкости, расположенные за пределами площадки складирования отходов.

Для крупного полигона московского региона в среднем количество фильтрата составляет от 300 до 800 $м^3$/сут. Высокая токсичность фильтрата делает необходимым создание для его обезвреживания очистных сооружений. Процесс очистки значительно осложняется тем, что состав фильтрата не стабилен, зависит от этапа жизненного цикла полигона и при хранении отходов претерпевает значительные изменения.

На ранних стадиях эксплуатации полигона отходы подвергаются аэробной деструкции – под действием аэробных микроорганизмов разлагаются, главным образом, легкоокисляемые фракции ТБО (пищевые отходы) с образованием жирных кислот, углекислого газа и воды. Со временем содержание отдельных классов органических соединений в составе фильтрата уменьшается в последовательности: летучие кислоты жирного ряда, низкомолекулярные альдегиды, аминокислоты, углеводы, пептиды, гуминовые кислоты, фенолы и полифенолы, фульвокислоты.

Объем фильтрационных (дренажных) вод в зависимости от влажности отходов и климатических условий обычно составляет 25-50% от массы складируемых отходов. Существенным отличием фильтрата от других типов сточных вод является неравномерность их накопления в течение года за счет сезонных колебаний уровня атмосферных осадков. Наибольший объем фильтрата образуется в паводковый и осенний периоды.

Фильтраты ТБО содержат биологически трудноокисляемую органику, в частности, галогенорганические соединения (ГОС), азотсодержащие органические соединения, обладают высокими значениями показателя химического потребления кислорода (ХПК). Их санитарно-эпидемиологическая опасность усугубляется содержанием патогенных микроорганизмов.

Переход ионов металлов в фильтрат, как в аэробных, так и в анаэробных условиях, составляет не более 0,1%, при этом концентрация ионов металлов в фильтрате может изменяться в широких пределах в зависимости от их начального содержания в ТБО.

Компоненты фильтрата можно объединить в следующие четыре группы:

- основные элементы и ионы: кальций, магний, железо, натрий, аммоний, карбонаты, сульфаты, хлориды:
- рассеянные металлы: марганец, хром, никель, свинец, кадмий;
- органические соединения, измеряемые химическим (ХПК) и биохимическим (БПК) потреблением кислорода, различные индивидуальные органические вещества;
- микроорганизмы
- взвешенные вещества.

На практике принято различать так называемый «молодой» и «старый» фильтрат. «Молодой» фильтрат образуется на начальной стадии эксплуатации полигона после 2–7 лет складирования и захоронения ТБО и длится 5–10 лет. Этот фильтрат характеризуется значением pH 6,0–7,2, высокими значениями ХПК (900–40000 мг O_2/$дм^3$) и $БПК_5$ (600–27000 мг O_2/$дм^3$), содержанием цинка

2,0–16,0 мг/дм^3; состав органических соединений представлен летучими органическими кислотами жирного ряда (1400–6900 мг/дм^3). Факт преобладания низкомолекулярных кислот среди идентифицированных органических соединений указывает на то, что в твердой и жидкой фазах толщи бытовых отходов аэробная деструкция органических веществ протекает относительно быстро.

«Старый» фильтрат формируется в основном по окончании активной эксплуатации полигона и характеризуется значениями pH 7,5–8,5, пониженным содержанием как трудноокисляемых (ХПК = 450-9000 мг O_2/дм^3), так и легкоокисляемых органических соединений ($БПК_5$ = 20–700 мг O_2/дм^3) и органических кислот (5–1100 мг/дм^3), а также цинка (0,09–3,5 мг/дм^3). Содержание других регистрируемых в фильтрате веществ – аммонийного азота (27–5000 мг/дм^3), ГОС (195–6200 мг/дм^3), железа (3–500 мг/дм^3), кальция (50–2300 мг/дм^3), магния (25–600 мг/дм^3), марганца (0,3–32 мг/дм^3), сульфат-ионов (25–950 мг/дм^3), хлорид-ионов (300–12500 мг/дм^3) меняется в течение жизненного цикла полигона незначительно и определяется, в основном, разбавлением фильтрата.

ТЕХНОЛОГИИ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЛИГОНОВ ТБО

Большинство предлагаемых технологий очистки фильтрата полигонов ТБО представляют собой не результаты внедрений технологий или установок в практику, а результаты теоретических расчетов и экспериментальных работ. Комплексная технология включает следующие блоки очистки:

1) предварительная обработка – обработка реагентами, отстаивание, электрохимическое окисление, ультрафильтрационная очистка;
2) глубокая очистка и обессоливание сточных вод с использованием 2-х ступенчатого обратного осмоса и с последующей утилизацией концентрата обратного осмоса в тело полигона;
3) сорбционная очистка от низкомолекулярной органики;
4) дезинфекция очищенной воды ультрафиолетом.

В процессе электрохимического окисления происходит обеззараживание воды образующимся в воде активным хлором, что актуально для органолептических показателей, учитываемых при эксплуатации установки (убирается гнилостный запах фильтрата).

Мембранная обратноосмотическая технология обеспечивают высокую степень очистки фильтрата полигона от химического загрязнения, полное удаление микробного, вирусного, паразитарного загрязнения.

Утилизация концентрата путем возврата/закачки его в тело полигона исключает такие типовые решения, как выпаривание, сжигание или сгущение жидкого продукта реагентами.

ПЕРОКСИД ВОДОРОДА КАК КЛЮЧ К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПОЛИГОНОВ ТБО

Наш многолетний опыт работы на очистных сооружениях и на природных водных объектах показал, что в анаэробных условиях, будь то в

трубопроводах и отстойниках сточных вод, или в иловых осадках и донных отложениях с большим содержанием органических веществ, наряду с сероводородом и его летучими (дурнопахнущими) производными, образуются ***водорастворимые соединения восстановленной серы***, которые эффективно взаимодействуют с H_2O_2 и в то же время инертны к O_2 [1]. Эти вещества не задерживаются очистными сооружениями аэробной биологической очистки (аэротенками) и, поступая в поверхностные водные объекты, приводят к интоксикации природной водной среды [2] – вода становится токсичной для гидробионтов с интенсивным водообменном с водной средой, в водоеме-приемнике сточных вод формируются условия, благоприятные для размножения патогенной микрофлоры, «цветения» сине-зеленых водорослей.

Добавление стехиометрических количеств H_2O_2 к сточной или природной воде, содержащей токсичные вещества восстановительной природы, приводит к их ***детоксикации*** [3], что открывает возможность использования H_2O_2 для обезвреживания сточных вод в качестве экологически чистого окислителя, более эффективного, чем O_2.

В качестве модели многокомпонентного химического состава фильтрата мы использовали так называемый «черный щелок», образующийся в процессе сульфатной варки целлюлозы. Частично, на уровне долей процента, черный щелок попадает в состав сточных вод целлюлозно-бумажного производства (ЦБП). Оказалось, что даже при 5000-кратном разбавлении чистой водой черный щелок проявляет токсическое воздействие на гидробионтов различного трофического уровня [4]. В частности, разбавленные растворы черного щелока и сточные воды ЦБП оказываются токсичными в отношении рыб, вызывая у них эффект увеличения активности монооксигеназных ферментов (МФО-индукцию) печени рыб [5], что приводит к нарушению репродуктивной функции и гибели рыб. Попытки очистить сточные воды ЦБП с применением наиболее распространенных методов очистки не привели к снижению их токсических свойств, детоксикация сточных вод достигалась лишь при их нанофильтрации [6]. В то же время малые добавки пероксида водорода устраняли эффект МФО-индукции, вызываемый растворами черного щелока у рыб, приводили к детоксикации сточных вод ЦБП [7, 8]. Аналогичный эффект детоксикации под действием малых добавок пероксида водорода установлен и в случае городских сточных вод [3]. Оказалось, что токсические свойства и черного щелока, и сточных вод ЦБП или городских сточных вод, обусловлены появлением в воде водорастворимых соединений восстановленной серы, которые эффективно окисляются пероксидом водорода. Эти соединения не обладают выраженными аналитическими свойствами, содержание их в воде законодательно не контролируется, да и токсический эффект их становится значим на уровне крайне низких концентраций – порядка 10^{-7} М [9]. Метод их определения основан на титровании проб воды пероксидом водорода.

При оценке фактического воздействия сточных вод полигона ТБО на водные экосистемы необходим контроль не только обычно контролируемых токсикантов, но и содержания в фильтрате веществ, титруемых пероксидом водорода, при этом главным интегральным показателем является токсичность

сточных вод, определяемая методами биотестирования [10, 11]. Соответственно, при оценке опасности фильтрата для водных экосистем необходим токсикологический контроль сточных вод полигона на разных стадиях их очистки. С большой степенью вероятности, в случае фильтрата, как и в случае черного щелока, значительный эффект его детоксикации будет достигнут при воздействии H_2O_2.

В силу двойственной природы молекулы H_2O_2, пероксид водорода может служить и донором, и акцептором восстановительных эквивалентов {2H}. В результате пероксид водорода склонен к диспропорционированию, когда одна молекула H_2O_2 служит донором, другая – акцептором:

$$H_2O_2 + H_2O_2 = O_2 + 2\ H_2O.$$

Во внутриклеточных процессах данная реакция катализируется ферментом каталазой – самым «быстрым» из известных биологических катализаторов. В неферментативных процессах реакция катализируется ионами переходных металлов, из которых в нейтральной водной среде наиболее эффективны катализаторы на основе ионов и комплексов меди, железа и марганца.

Поскольку в многокомпонентном составе складированных на ТБО отходах присутствуют и биологические, и неорганические катализаторы распада H_2O_2, в условиях затрудненной диффузии атмосферного кислорода в теле полигона пероксид водорода может использоваться в качестве источника (переносчика) O_2. Тем самым, с целью предотвращения развития анаэробных процессов может быть рекомендована закачка в тело полигона разбавленных растворов пероксида водорода. Поскольку при растворении атмосферного кислорода концентрация O_2 в воде составляет около $2 \cdot 10^{-4}$ М, присутствие в водной фазе ТБО пероксида водорода даже на уровне 10^{-4} М предотвратит развитие анаэробных процессов, сопровождающихся образованием горючих газов и H_2S.

Основные вопросы, на которые предстоит ответить при анализе эффективности предлагаемого подхода применительно к конкретному полигону ТБО – какова скорость потребления O_2 и какова скорость распада H_2O_2 в тела полигона. От ответа на эти вопросы зависит требуемый объем и концентрация закачиваемого в толщу полигона раствора H_2O_2. Отдельный вопрос – как быстро происходит каталитический распад пероксида водорода в фильтрате после окисления реакционноспособных соединений восстановленной серы. Если этот процесс достаточно медленный, можно рассмотреть возможность использования для закачки в тело полигона фильтрата, обработанного избыточным по отношению к титруемым веществам количеством пероксида водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В основе предлагаемых способов безопасной эксплуатации полигонов ТБО лежит предположение о том, что основной вклад в токсичность фильтрата вносят, как и в случае городских сточных вод или сточных вод ЦБП,

водорастворимые соединения восстановленной серы, которые эффективно взаимодействуют с пероксидом водорода при полной инертности по отношению к O_2. Из известных примеров столь «избирательной» реакционной способности можно привести аминотиольные комплексы одновалентной меди состава 1 : 1 [12, 13] и наночастицы сульфида железа FeS [14]. Возможно, существуют и другие, пока не установленные водорастворимые соединения восстановительной серы, избирательно взаимодействующие с H_2O_2. Во всяком случае, образование и аминотиольных комплексов меди, и кластеров/наночастиц сульфида железа в фильтрате вполне вероятно.

Если предположение о присутствии в фильтрате высокотоксичных соединений с избирательной по отношению к H_2O_2 реакционной способностью подтвердится, открывается возможность резко снизить затраты на его детоксикацию, а возврат фильтрата после его обработки пероксидом водорода в тело полигона будет способствовать насыщению толщи свалочного тела кислородом.

Остается пока открытым вопрос о возможном масштабе практической реализации предлагаемого подхода. Этот вопрос касается, прежде всего, необходимого объема пероксида водорода для детоксикации фильтрата и для поддержания аэробной среды в теле полигона. Без проведения натурных исследований ответы на поставленные вопросы носят умозрительный характер. В качестве ориентировочной оценки можно привести пример детоксикации сточных вод [3]. При содержании водорастворимых веществ-восстановителей в фильтрате, как и в сточных водах, на уровне 10^{-4} М на детоксикацию фильтрата (стехиометрическое окисление веществ-восстановителей) в объеме 1000 $м^3$/сутки суточная потребность пероксида (x), поставляемого потребителям в концентрации 10 М (33%), составит 10 л (10 М·x л = 10^{-4} М·10^6 л). При оптовой стоимости пероксида водорода порядка 15 тыс. руб./т стоимость 10 л составит 150 руб. Даже если концентрация восстановителей в фильтрате окажется в 100 раз выше и суточный расход составит не 10 л, а тонну; затраты на детоксикацию фильтрата составят 15 тыс. рублей в сутки. В любом случае необходима экспериментальная проверка применимости предлагаемого подхода к решению проблемы безопасной эксплуатации полигонов ТБО.

ВЫВОДЫ

1. Проведенный анализ состояния проблемы сбора, переработки и хранения отходов на полигонах ТБО показал необходимость применения системного подхода к решению задач по увеличению доли отходов, участвующих в рециклизации, и снижению уровня негативного воздействия полигонов ТБО на окружающую среду и здоровье населения.
2. На основе результатов многолетних исследований в области очистки городских и промышленных сточных вод с параллельным токсикологическим контролем эффективности очистных сооружений установлено, что основной вклад в токсичность сточных (и природных) вод вносят неконтролируемые традиционными аналитическими методами водорастворимые соединения восстановительной природы, отличительной

особенностью которых является высокая эффективность взаимодействия с пероксидом водорода при полной инертности по отношению к молекулярному кислороду.

3. Опираясь на имеющийся опыт по детоксикации природных и сточных вод, предложен малозатратный способ очистки/детоксикации дренажных вод полигонов ТБО (фильтрата) с использованием пероксида водорода в качестве экологически чистого окислителя, эффективно взаимодействующего с сероводородом и его неконтролируемыми токсичными водорастворимыми производными.
4. Возвращение обработанного избытком пероксида водорода фильтрата в тело полигона позволит затормозить или даже остановить протекание в толще полигона анаэробных процессов, сопровождающихся образованием взрыво-, пожароопасных, токсичных и дурнопахнущих газов.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0082-2014-0005. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4.

ACKNOWLEDGEMENT
This work was performed in accordance with Government Task No. 0082-2014-0005, Government Registration No. AAAA-A17-117091220076-4.

Список литературы:

1. *Фрог Б.Н., Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В., Вичутинская Е.В.* // Вестник МГСУ. 2012. № 6. С. 105.
2. *Дука Г.Г.* Экологическая химия сточных вод. В кн.: Экологическая химия водной среды (под ред. Ю.И.Скурлатова). Материалы II Всес. школы (Ереван, 1988), М.: ИХФ АН СССР, 1988, с. 271.
3. А.с. 1464432 СССР, 1986.
4. *Скурлатов Ю.И., Гусельникова Н.Е., Штамм Е.В. и др.* // Водоснабжение и санитарная техника. 1998. № 2. С. 24.
5. *Munkittrick K.R., Van der Kraak G.J., McMaster M.E., Portt C.B.* // Environ. Toxicol.Chem. 1992.V. 11. P.1427.
6. *Hewitt L.M., Carey J.H., Dixon D.G., Munkittrick K.R.* Examination of bleached kraft mill effluent fraction for potential inducers of mixed function oxygenase activity in reinbow trout. In: Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents(Ed. Servos M.R., Munkittrick K.R., Carey J.H., van der Kraak G.J.). DelrayBeach, Florida: St. LuciePress, 1996. P. 79.
7. *Максименко П.Ю., Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В. и др.*// Вестник РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. 2000. № 4. С. 63.
8. *Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Швыдкий В.О. и др.*// Хим. физика. 2015. Т. 34. № 6. С. 22.
9. *Штамм Е.В.*Редокс-состояние водной среды и вопросы воспроизводства рыбных ресурсов. В кн.: Экологическая химия водной среды. Материалы I Всес. школы (Кишинев, 1985). Под ред. Ю.И. Скурлатова. М.: ЦМП ГКНТ, 1988. С. 278.
10. *Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Козлова Н.Б. и др.* // Водные ресурсы. 2011. Т. 38. № 2. С. 232.
11. *Штамм Е.В., Шишкина Л.Н., Козлова Н.Б. и др.* // Водоснабжение и санитарная техника, 1997. № 10. С. 18.
12. *Багиян Г.А., Королева И.К., Уфимцев А.В. и др.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 6. С. 51.

13. *Дятчина О.В., Семеняк Л.В., Скурлатов Ю.И.* // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 9. С. 1255.
14. *Байкова И.С., Штамм Е.В., Вичутинская Е.В., Скурлатов Ю.И.* // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 4. С. 86.

References:

1. *Frog B.N., Skurlatov Yu.I., Shtamm E.V., Vichutinskaya E.V.* // Vestnik MGSU [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2012. No. 6. P. 105 [in Russian].
2. *Duka G.G.* Ecological chemistry of waste waters. In: Ecological chemistry of aquatic environment. Ed. by Yu.I. Skurlatov. Proceedings of II All-Russian School, Yerevan, 1988. M.: ICP RAS of the USSR, 1988. P. 271 [in Russian].
3. Author certificate 1464432, USSR, 1986 [in Russian].
4. *Skurlatov Yu.I., Gusel'nikova N.E., Stamm E.V. et al.* // Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika [Water supply and sanitary technique]. 1998. No. 2. P. 24 [in Russian].
5. *Munkittrick K.R., Van der Kraak G.J., McMaster M.E., Portt C.B.* // Environ. Toxicol.Chem. 1992.V. 11. P.1427.
6. *Hewitt L.M., Carey J.H., Dixon D.G., Munkittrick K.R.* Examination of bleached kraft mill effluent fraction for potential inducers of mixed function oxygenase activity in reinbow trout. In: Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents. Ed. by Servos M.R., Munkittrick K.R., Carey J.H., van der Kraak G.J. DelrayBeach, Florida: St. LuciePress, 1996. P. 79.
7. *Maksimenko P.Yu., Skurlatov Yu.I., Stamm E.V. et al.* // Vestnik RUDN. Ser. Ekologiya i bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti [RUDN Journal of Ecology and Life Safety]. 2000. No. 4. P. 63 [in Russian].
8. *Stamm E.V., Skurlatov Yu.I., Shvydky V.O. et al*. // Russian J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9. No. 3. P. 421. DOI:10.1134/S1990793115030197.
9. *Stamm E.V.* Redox-state of aquatic environment and issues of reproduction of fish resources. In: Ecological chemistry of aquatic environment. Proceedings I All-Rusian School. Chisinau, 1985. Ed. by Yu.I. Skurlatov. M.: TsMP GKNT, 1988. P. 278 [in Russian].
10. *Stamm E.V., Skurlatov Yu.I., Kozlova N.B. et al.* // Vodnye resursy [Water Resources]. 2011. V. 38. No. 2. P. 232 [in Russian].
11. *Stamm E.V., Shishkina L.N., Kozlova N.B. et al.* // Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika [Water supply and sanitary technique]. 1997. No. 10. P. 18 [in Russian].
12. *Bagiyan G.A., Koroleva I.K., Ufimtsev A.V. et al.* // Khimicheskaya fizika. 2005. V. 24. No. 6. P. 51 [in Russian].
13. *Dyatchina O.V., Semenyak L.V., Skurlatov Yu.I.* // Khimicheskaya fizika. 1992. V. 11. No. 9. P. 1255 [in Russian].
14. *Baikova I.S., Stamm E.V., Vichutinskaya E.V., Skurlatov Yu.I.* // Russian J. Phys. Chem. B. 2009. V. 3. No. 2. P. 251. DOI: 10.1134/S1990793109020122.

Утилизация и биодеградация отходов

УДК 628.38:615.9 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14120

ПРОБОПОДГОТОВКА И БИОТЕСТИРОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ИЛОВЫХ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

А. В. Игнатенко

Белорусский государственный технологический университет, кафедра биотехнологии, г. Минск, Республика Беларусь, e-mail: ignatenko_av@tut.by

Поступила в редакцию 23.11.2018 г.

Аннотация – Рассмотрены достоинства и недостатки физико-химического и биологического подходов к оценке химической безопасности осадков сточных вод городских очистных сооружений. Представлены результаты пробоподготовки и биотестирования токсичности иловых осадков с помощью теста на выживаемость клеток микроводоросли *E. gracilis*. Проведен анализ токсичности гидрофильных и гидрофобных веществ, выделенных из осадков водной экстракцией, обработкой гексаном и желчью. Предложена последовательная схема термообработки осадков при 20°С, 100°С, 270°С, 550°С для анализа содержания свободных и связанных форм токсичных веществ. Оценка текущей и потенциальной химической опасности осадков сточных вод позволит правильно выбирать способы их детоксикации и переработки.

Ключевые слова: осадки сточных вод, химическая безопасность, токсичность, пробоподготовка, токсичные вещества, тяжелые металлы, биотестирование, тест на выживаемость, клетки *E. gracilis*.

SAMPLE PREPARATION AND BIOTESTING TOXICITY OF SEWAGE SLUDGE WASTES

A. V. Ignatenko

Belarusian State Technological University, Department of Biotechnology, Minsk, Republic of Belarus, e-mail: ignatenko_av@tut.by

Received November 23, 2018

Abstract – Potential benefits and drawbacks of physicochemical and biological approaches for evaluating toxicity of sewage sludge are considered. A procedure for sample preparation and biotesting of sewage sludge toxicity by survival test with *Euglena gracilis* cells has been developed. The toxicity analysis of hydrophobic and hydrophilic substances isolated from sediments by hexane and bile extraction has been carried out. A sequential scheme of water extraction followed by stepwise heat treatment of sewage sludge at 20°C, 100°C, 270°C, and 550°C is proposed for analysis of free and bound forms of heavy metals. The proposed approach for assessment of current and potential chemical hazard of sewage sludge wastes will allow to estimate their safety and select an appropriate procedure for their detoxification and subsequent treatment.

Keywords: sewage sludge, chemical safety, toxicity, sample preparation, toxic substances, heavy metals, biotesting, survival test, *Euglena gracilis* cells.

ВВЕДЕНИЕ

Осадки сточных вод – крупнотоннажный отход городских очистных сооружений, который обладает высокой биологической и энергетической ценностью и одновременно представляет высокую опасность для окружающей среды.

Переработка и использование осадков сточных вод очистных сооружений является актуальной эколого-биотехнологической задачей, решение которой позволяет не только защитить от загрязнений окружающую среду, но и дополнительно получить энергоносители, кормовые добавки, органоминеральные удобрения и др. [1–3].

В связи с существующей практикой объединения бытовых и промышленных сточных вод на городские очистные сооружения поступают стоки с непостоянным химическим составом, которые могут содержать токсичные вещества органической и неорганической природы.

В общей сложности в осадках сточных вод могут одновременно присутствовать сотни наименований различных веществ. Наиболее часто встречаемыми и одними из опасных загрязнителей осадков являются тяжелые металлы. Они не подвергаются химическому разрушению, а переходят из свободного в связанное состояние и обратно, накапливаясь в биоценозах и мигрируя по пищевым цепям, угрожая здоровью человека и животных [4].

На городских очистных сооружениях сложилась парадоксальная ситуация: почти все предприятия, сбрасывающие сточные воды в городскую канализацию, укладываются в нормативные требования по содержанию тяжелых металлов, а в осадках сточных вод очистных сооружений их содержание намного превышает нормативные требования. Такая ситуация не объясняется разовыми залповыми выбросами металлов с предприятий в результате нарушений технологических процессов и связана с сильной аккумулирующей способностью микроорганизмов активного ила, накапливающих данные вещества в десятки тысяч раз больше, чем их содержится в сточных водах [5].

Практика использования осадков сточных вод в качестве удобрений в сельском хозяйстве, широко применявшаяся до середины 1990-х годов, привела к загрязнению почв тяжелыми металлами и показала, что без обработки и без контроля безопасности осадки для этой цели использовать нельзя.

В результате принятия СанПиН 2.17.573 – 96 и других нормативных документов бесконтрольное применение осадков сточных вод в качестве удобрений в РФ было запрещено, и регламентированы требования к их химической и биологической безопасности, допустимые нормы содержания тяжелых металлов и других веществ при использовании осадков в качестве удобрений в сельском хозяйстве, в лесопитомниках и садоводческих хозяйствах, для ремедиации почв [6–8].

В настоящее время в РФ перерабатывается около 10% осадков сточных вод, а в качестве удобрений используют не более 4–6%, в то время как за рубежом – более 30% [9].

Для контроля химической безопасности сточных вод и осадков существует два основных подхода: физико-химический и биологический [10].

Наиболее широко используется физико-химический подход. Он основан на проведении полного химического и минералогического анализа сточных вод и осадков, обнаружении в них отдельных опасных химических веществ и оценки их концентраций инструментальными физико-химическими методами анализа. К основным недостаткам физико-химического подхода относятся: отсутствие сведений о ПДК большинства веществ, высокая трудозатратность и стоимость полного химического и минералогического анализа, необходимость высокой квалификации сотрудников, невозможность проконтролировать опасность всех чужеродных веществ и их комбинаций. Поэтому физико-химический контроль целесообразнее применять не на стадии обнаружения опасных веществ, а на стадии идентификации их природы.

Для гарантированного контроля безопасности осадков очистных сооружений и одновременного снижения стоимости анализа целесообразнее использовать биологический подход, который основан на способности живых организмов реагировать на присутствие любых опасных веществ в различных комбинациях. Данный подход может быть реализован в виде биоиндикации, биотестирования, биосенсорного анализа.

Наиболее часто на практике применяют метод биотестирования, который определяет безопасность среды по изменению интегральных показателей жизнедеятельности отобранных тест-культур в лабораторных условиях, проявляющих высокую чувствительность к опасным ксенобиотикам.

В связи с запретом на использование высших форм живых организмов для контроля химической безопасности веществ, основными тест-организмами служат низшие одноклеточные прокариотические и эукариотические гидробионты (бактерии, микроводоросли, простейшие, ракообразные), не требующие высоких затрат на их содержание [11–13].

Контроль химической безопасности осадков биологическим методом проводится по показателям токсичности, мутагенности, канцерогенности и др. Одним из наиболее часто и широко используемых показателей химической безопасности являются результаты тестов на токсичность [14–16].

О степени опасности различных веществ можно судить по их влиянию на функции жизнедеятельности живых организмов: выживаемость, размножение, дыхание, подвижность и др. По данным EPA (Environmental Protection Agency) США, в настоящее время существует более 100 тест-объектов, и известно около 5000 их тест-реакций на опасные вещества [17].

Биотестирование широко применяется для оценки токсичности сточных вод, однако, оно еще недостаточно часто используется на практике для анализа безопасности осадков, что связано со сложностью процесса пробоподготовки.

Существующие способы пробоподготовки предназначены в основном для оценки безопасности осадков с помощью физико-химического подхода и не подходят для биотестирования из-за использования в них агрессивных сред, нарушающих процессы жизнедеятельности тест-культур.

Для биотестирования токсичности осадков необходимо использовать нейтральные химические реагенты или физические воздействия, способствующие выделению связанных токсичных веществ, но не

оказывающих дополнительного влияния на используемые тест-культуры. Это ограничивает число доступных способов пробоподготовки.

Знание уровня, природы токсичности осадков сточных вод и форм связи веществ в осадках позволит целенаправленно подбирать технологии их детоксикации.

Целью данной работы являлась разработка схемы пробоподготовки и биотестирования химической безопасности иловых осадков сточных вод и определения природы и уровня токсичности их отдельных фракций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Объектом исследования служили осадки сточных вод Минской очистной станции после илоуплотнителей. Для биотестирования использовали трехсуточную культуру клеток микроводоросли *E. gracilis* из коллекции кафедры биотехнологии БГТУ, выращенную на свету в среде Лозино-Лозинского [18].

В работе применяли следующее оборудование: муфельную печь – СНОЛ-1.6 2.5 1/1, термостат суховоздушный ТС-80М-2, спектрофотометр SPEKOL-1300, центрифугу Hettich модель EBA-2, микроскоп ЛОМО ЕС Р11, аналитические весы Sartorius CPA225D, дистиллятор А-10, мембранную установку Ключ-М и мембранные фильтры Nerox, ЗАО НПП «Симпекс», цифровую камеру Canon Power Shot A3300 IS, а также программное обеспечение Adobe Photoshop CS3, СВЧ-печь Samsung CE935GR, автоматические дозаторы жидкости AW-2-2000 наконечники пластмассовые для автоматических дозаторов HTL DISPOSABLE TIPS. Измерение pH растворов выполняли на pH-метре Hanna pH 211.

В качестве реагентов служили: этилендиамин N,N,N,N-тетрауксусной кислоты динатриевая соль двухводная (ЭДТА), х.ч.; желчь КРС сухая очищенная по ТУ 10.02.01.112-89 (РФ); $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (ос. ч); $FeSO_4$ (х.ч.); $CuSO_4$ (х.ч.); $K_2Cr_2O_7$ (х.ч.); Cr_2O_3 (х.ч.), $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (х.ч).; $CoCl_2$ (х.ч.).

Приготовление водных вытяжек осадков осуществляли с учетом методических рекомендаций [19, 20].

Для получения сырого осадка 1 л иловой смеси помещали в коническую колбу Бунзена, отстаивали в течение 2 ч. Надосадочную жидкость центрифугировали 10 мин при 6000 об/мин и использовали для биотестирования. Нижнюю часть (сырой осадок) сливали и делили на 3 равные части.

Первую часть сырого осадка подвергали водной экстракции при 20°С в течение 2 ч, затем центрифугировали при 6000 об/мин, 10 мин. Надосадочную жидкость и использовали для биотестирования токсичности водной вытяжки. Осадок взвешивали, часть его заливали нагретой дистиллированной водой, а часть 0,1% раствором желчи в соотношении 1 : 10, выдерживали 1 ч на водяной бане при 100°С в закрытых бюксах при перемешивании, после чего фильтровали через бумажный фильтр (белая лента), центрифугировали при 6000 об./мин в течение 10 мин и биотестировали токсичность надосадочной жидкости.

Вторую часть сырого осадка высушивали на воздухе в чашке Петри до постоянной массы при 20°С, 1 сут. и определяли его влажность стандартным гравиметрическим методом [21]. Далее навеску высушенного осадка, в пересчете на абсолютно сухую массу, заливали свежеприготовленной дистиллированной водой в соотношении 1 : 10 и проводили водную экстракцию веществ на магнитной мешалке в закрытых емкостях в течение 2 ч при 20°С, а затем водой и 0,1% желчью при 100°С, как описано выше.

Далее осадок после водной экстракции при 100°С высушивали до постоянной массы в СВЧ печи и помещали в муфельную печь на 1 ч при 270°С.

После охлаждения из части образца готовили водную вытяжку для биотестирования ее токсичности. Оставшуюся часть осадка минерализовали при 550°С, 2 ч, после чего приготавливали водную вытяжку и биотестировали ее токсичность.

Дополнительно проводили минерализацию исходного высушенного ОСВ при 550°С в течение 2 ч с последующим получением водной вытяжки для анализа ее токсичности.

Третью часть сырого осадка сушили в СВЧ-печи до постоянной массы при f = 2450 МГц, P = 600 Вт и подвергали последовательной водной экстракции и термообработке при 20°С, 100°С, 270°С, 550°С, как описано выше. Полученные водные вытяжки использовали для измерения токсичности проб методом биотестирования.

Высушенный осадок сточных вод использовали также для оценки токсичности гидрофобных веществ. Для этого к 1 ч сухого растертого в фарфоровой ступке осадка добавляли 1 ч гексана и выдерживали смесь в закрытых емкостях в течение 1 ч при встряхивании. Отбирали гексановый экстракт и упаривали его в роторном испарителе под вакуумом в течение 4–24 ч. После этого к сухому экстракту добавляли 10 мл 0,1% раствора желчи, взбалтывали и отбирали образцы для биотестирования их токсичности.

Биотестирование токсичности приготовленных водных вытяжек осуществляли по изменению выживаемости клеток *E. gracilis*. Для этого к 0,5 мл анализируемой вытяжки (рабочий образец) или дистиллированной воды (контрольный образец) добавляли по 0,5 мл тест-культуры клеток и выдерживали в течение 1 сут. при 20°С.

Подсчет числа клеток тест-культуры осуществляли микроскопированием образцов в камере Горяева при увеличении 15×10. Определение количества подвижных и неподвижных клеток микроводоросли проводили видеосъемкой в течение 0,5–1 мин с помощью цифровой фотокамеры. Перед заполнением камеры Горяева образцы разбавляли водой в соотношении 1 : 1 для подсчета живых клеток или этиловым спиртом 1 : 1 для подсчета общего количества убитых клеток.

Подсчитывали клетки в 10 больших квадратах сетки, перемещая их по диагонали. Общее количество подсчитанных клеток было не менее 600. Количество клеток в 1мл суспензии рассчитывали по формуле

$$N = (a \cdot 1000 \cdot n) / (h \cdot S), \quad (1)$$

где N – количество клеток в 1 мл суспензии; a – среднее количество клеток в квадрате сетки, мм^2; h – глубина камеры, мм; S – площадь квадрата сетки, мм^2; n – кратность разведения исходной суспензии.

Количество клеток в образцах находилось в интервале $10^2 – 10^3$ кл/мл. Доля живых клеток в контрольной пробе составляла (95–100)%.

Для определения токсичности исследуемых водных вытяжек, рассчитывали процент погибших клеток в тестируемой и контрольной пробах по формуле:

$$T = (N_k – N_t) / N_k \cdot 100\%, \quad (2)$$

где N_k – количество выживших клеток в контроле; N_t – количество выживших клеток в исследуемой пробе.

За результат измерений принимали среднее арифметическое значение трех определений, при $P = 0{,}95$. Приемлемость результатов оценивали с учетом критерия [19]:

$$|x_{max} – x_{min}| / (x_1 + x_2 + x_3) \leq 1{,}1 \cdot s_r, \quad (3)$$

где x_{max}, x_{min} – максимальное и минимальное значения из трех результатов параллельных определений измеряемой величины $(x_1 – x_3)$; s_r – среднеквадратичная ошибка среднего значения.

При различии показаний между исследуемой и контрольной пробами, равном 0–10%, осадки считались не загрязненными токсичными веществами. При отличии на 10–20% – считались слабо загрязненными; на 20–50% – средне загрязненными; на 50–100% – сильно загрязненными.

Для идентификации тяжелых металлов среди других токсичных веществ использовали обработку образцов комплексоном ЭДТА. Для этого к 2,7 мл контрольной или рабочей проб добавляли по 0,3 мл растворов ЭДТА ($C = 1 \cdot 10^{-3}$М) и биотестировали их токсичность.

Полученные результаты обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Оценка возможности использования тест-культуры клеток E. gracilis для биотестирования токсичности тяжелых металлов

Для определения степени опасности веществ в токсикологии используются величины: LC_{100}, LC_{50}, LC_{20}, LC_{10} и LC_0, характеризующие концентрации веществ, вызывающие гибель 100%, 50%, 20%, 10% особей живых организмов и минимальное разведение проб чистой водой, не вызывающее их гибель [22].

На первом этапе работы была проверена возможность использования клеток *E. gracilis* для биотестирования токсичности осадков на модельных растворах тяжелых металлов (рис. 1).

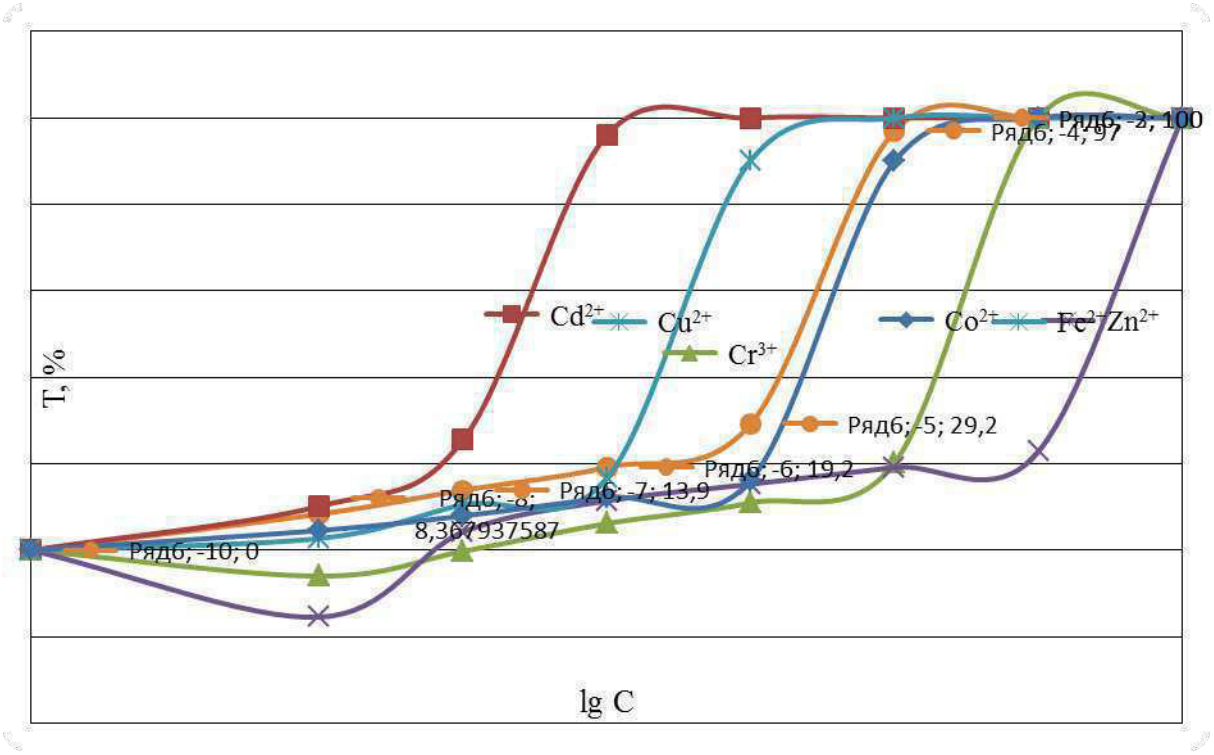


Рис. 1. Биотестирование токсичности ионов Co^{2+}, Fe^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+} по выживаемости клеток *E. gracilis*.

На рис. 1 показаны зависимости показателя токсичности от lgC ионов тяжелых металлов Co^{2+}, Fe^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+} для клеток *E. gracilis*. Как видно из рис. 1, зависимости носят нелинейный характер. На них можно выделить 2 области: с низкой и высокой токсичностью.

Пороговой величиной перехода между двумя областями является значение LC_{20}. При концентрации выше LC_{20} наблюдается скачкообразное увеличение токсичности проб в пределах изменения концентрации тяжелых металлов на один порядок, что указывает на однородность тест-культуры.

Как следует из рис. 1, действие тяжелых металлов на клетки *E. gracilis*. носит селективный характер. Наибольшую чувствительность клетки микроводоросли проявляли к ионам Cd^{2+}. Остальные ионы тяжелых металлов можно расположить в ряд по степени их влияния на выживаемость клеток *E. gracilis*:

$$Cd^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+}.$$

Для отдельных ионов тяжелых металлов (Zn^{2+}, Fe^{2+}) наблюдались отрицательные значения показателя токсичности при концентрациях на уровне $5 \cdot 10^{-9}$–$5 \cdot 10^{-8}$ М, что указывает на стимулирующее действие низких концентраций данных металлов на размножение тест-культуры клеток.

О чувствительности клеток *E. gracilis* к тяжелым металлам можно судить по достоверно наблюдаемому изменению величины LC_{10} (таблица 1).

Таблица 1. Биотестирование выживаемости клеток *E. gracilis* в присутствии тяжелых металлов и величины их ПДК для водоемов различного назначения

Ионы тяжелых металлов	Значения ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого назначения, мг/л	Значения ПДК для водоемов рыбо-хозяйственного назначения, мг/л	Биотестирование выживаемости клеток *E. gracilis* LC_{10}, мг/л
Fe^{3+}	0,3	0,1	0,1
Zn^{2+}	1,0	0,01	0,06
Cr^{3+}	0,5	0,07	0,005
Cd^{2+}	0,001	0,005	0,0005
Co^{2+}	0,1	0,01	0,01
Cu^{2+}	1	0,001	0,001

Полученные результаты указывают на то, что тест-культура клеток *E. gracilis* обладает достаточно высокой чувствительностью к ионам тяжелых металлов. Это позволяет использовать клетки микроводоросли *E. gracilis* и данный метод анализа для выбора режимов пробоподготовки и биотестирования токсичности водных вытяжек осадков сточных вод.

2. Проблемы пробоподготовки осадков сточных вод для биотестирования токсичности водных вытяжек

Иловые осадки сточных вод являются сложной мультикомпонентной системой со своим химическим составом и структурой. Они образуют зооглей, состоящий на 70% из живых организмов и около 30% твердых неорганических веществ, покрытых общей слизистой оболочкой [5].

Ключевым аспектом биотестирования химической безопасности ОСВ является их пробоподготовка. Существуют общие и частные проблемы подготовки проб к анализу.

Общая проблема заключается в том, что нет универсального способа одновременного выделения всех опасных веществ, поскольку они по свойствам относятся к противоположным группам веществ: органические/неорганические, водорастворимые/гидрофобные, свободные/связанные и др.

Для пробоподготовки почв и осадков для физико-химического анализа были предложены схемы: SCE (sequential chemical extraction) [23, 24]; PAT (progressive acidification technique) [25]; SES (simultaneous extraction scheme) [26], каждая из которых имеет свои достоинства и недостатки.

Наиболее широкое применение получила SCE схема. Она основана на геохимическом подходе и последовательном применении реагентов с увеличивающейся агрессивностью воздействия для выделения отдельных форм тяжелых металлов с разной степенью их силы связи с матрицей.

Было выделено шесть основных форм тяжелых металлов в почвах и ОСВ: водорастворимая, обменная; карбонат связанная; связанная с окислами железа и марганца; связанная с органическими веществами и остаточная. В зависимости от

силы связи их еще называют: несвязанная; слабо связанная; адсорбированная, связанная гидроксидными связями; связанная с органическими компонентами; связанная с матрицей.

В 3-х стадийной последовательной схеме (BCR), предложенной European Community Bureau of References выделяются четыре формы тяжелых металлов: обменная; восстанавливаемая; окисляемая: остаточная [27].

Для последовательного выделения различных форм тяжелых металлов из образцов используется ряд экстрагентов, в частности [23]:

- обменная фракция удаляется за счет использования солевых растворов NH_4Ac, $MgCl_2$, KNO_3 и др., при pH = 7, t = 1 ч, 20°C;
- карбонат-связанная форма выделяется ацетатом натрия и кислотной экстракцией при pH = 5, t = 5 ч, 20°C;
- тяжелые металлы, адсорбированные на окислах железа и марганца, обычно освобождаются в восстановленных условиях среды: NH_2OH, HC1, pH = 2-4, t = 6 ч, 96°C;
- удаление тяжелых металлов, связанных с органикой и сульфидами, проводят при их окислении H_2O_2 в HNO_3, pH 2,0 , t = 2–3 ч, 85°C;
- для выделения тяжелых металлов из остаточной фазы, включающей наиболее прочно связанные металлы с кристаллической решеткой первичных и вторичных минералов, требуются сильные кислоты, чтобы разрушить их силикатную основу. Для этого используются HF, HNO_3, HC1, микроволновая обработка при 150°C, 30 мин.

Применение последовательной схемы обработки иловых осадков сточных вод показало [28], что распределение, например, меди по фракциям составило: водорастворимая – 3,2%; обменная – 15,2%; органическая – 39,7%; карбонатная – 16,6%; гидроксидная – 14,2%; остаточная – 11,1%.

Все предложенные за прошедшее время многочисленные модификации SCE схемы [29–32] отличались небольшими вариациями условий экстракции, видом экстрагентов, но сохранили общий принцип процедуры разрушения отдельных фракций и выделения из них тяжелых металлов.

В общем случае, при нахождении токсичного вещества в прочно связанном состоянии, не выделяемом при кипячении, в физико-химическом анализе используют процессы кислотного и щелочного гидролиза. В случае биотестирования они не подходят, так как требуют дополнительной процедуры раскисления, расщелачивания и обессоливания проб.

Основными недостатками всех рассмотренных выше методов выделения тяжелых металлов являются [24]:

- неспецифичность и неселективность используемых экстрагентов, в результате чего при экстракции основной формы выделяются и другие формы тяжелых металлов, поэтому их необходимо дополнять процедурами, повышающими селективность метода экстракции;
- при использовании сильных реагентов, разрушающих матрицу почв и осадков, нарушаются их физические, химические и биологические свойства, протекают процессы реадсорбции и перераспределения тяжелых металлов

между разными фракциями. В результате это ведет к снижению доли 1–3 фракций и увеличению доли 4–5 фракций;

– на пробоподготовку влияют многие факторы: pH, T, O_2, время, концентрации экстрагентов, природа и химический состав веществ и т. д., которые играют важную роль в распределении тяжелых металлов по фракциям, что приводит к плохо воспроизводимым результатам.

Следует добавить, что в геохимическом и физико-химическом подходах не рассматривается роль биологической части осадков и как источника собственных токсичных веществ и как биосорбента тяжелых металлов, участвующего в их связывании и высвобождении.

Предложенные схемы предназначены только для анализа тяжелых металлов и не позволяют оценить общую токсичность осадков, вызванную присутствием других классов токсичных веществ.

Общим недостатком данных схем пробоподготовки является также то, что они предназначены только для физико-химического анализа и не подходят для биотестирования, поскольку в них используются агрессивные для биообъектов реагенты. Поэтому поиск эффективных схем пробоподготовки для оценки химической безопасности почв и осадков сточных вод продолжается.

Метод биотестирования ориентирован на анализ токсичности водорастворимых веществ, которые могут находиться в свободном и связанном состояниях, тогда как водонерастворимые вещества в водной среде находятся преимущественно в связанном состоянии.

На практике возникает потребность в знании: реальной и потенциальной опасности осадков; идентификации природы токсичных веществ и форм их нахождения в осадках для выбора лучшего способа пробоподготовки, детоксикации или переработки осадков сточных вод.

Органические и неорганические вещества в зависимости от размера их частиц могут находиться в водных средах во взвешенном, коллоидном и растворенном состояниях. Изучение распределения тяжелых металлов по фракциям сточных вод на примере Fe^{2+} показало, что на свободную ионную форму приходилось не более 15% от их общего содержания, в то время как основная часть Fe^{2+} находилась в связанном состоянии, причем большую долю (59%) составляла коллоидно-связанная форма [33].

Одна из частных проблем пробоподготовки осадков сточных вод для биотестирования заключается в переводе токсичных веществ из связанного в свободное состояние.

Существующая нормативно-техническая документация рекомендует определять безопасность осадков сточных вод методом биотестирования на основе анализа их водных вытяжек, получаемых при 20°C. При этом не допускается нагрев и сушка осадков, поэтому определение их влажности и безопасности проводятся отдельно на разных образцах [20]. Это связано с тем, что карбонатная форма тяжелых металлов, малорастворимая в воде, при нагревании осадков может распадаться и образовывать бикарбонатную форму, которая хорошо растворима в воде. Это должно привести к увеличению токсичности осадков при их тепловой обработке.

Для проверки возможного влияния термообработки на изменение токсичности осадков сточных вод было проведено измерение индекса токсичности водных вытяжек, полученных из сырых и высушенных до постоянной массы осадков при экстракции водой в течение 1 ч при 20°С и 100°С. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Изменение токсичности водных вытяжек из сырого и высушенного осадков сточных вод, обработанных при 20°С и 100°С

Виды осадков сточных вод	Экстракция водой, Т, °С, 1 ч	Токсичность (%) при 20°С
Сырой осадок	20	21,8 ± 1,7
	100	31,0 ± 1,9
Высушенный осадок	20	22,4 ± 1,6
	100	21,7 ± 1,3

Как видно из табл. 2, токсичность водных вытяжек, полученных из высушенного и влажного осадков при 20°С, была примерно одинакова, в пределах погрешности измерений. Это не подтверждает возможную роль карбонатной составляющей в повышении токсичности осадков при высушивании.

Водная экстракция высушенного осадка при 100°С также не привела к изменению токсичности полученных экстрактов.

Достоверное увеличение индекса токсичности водной вытяжки в 1,5 раза по сравнению с водной экстракцией при 20°С наблюдалось только после обработки сырого осадка при 100°С. Это может быть связано с увеличением количества десорбированных опасных веществ в водной вытяжке при повышении температуры обработки осадков.

Полученные данные указывают на важную роль воды в выходе водорастворимых токсичных веществ из осадков при термообработке.

Любое вещество в осадках сточных вод, в том числе и токсичное, может находиться в свободном и связанном состояниях. Распределение веществ между свободной и связанной формами зависит от их свойств и концентрации, а также от связывающей способности осадков.

Для характеристики связанного состояния П.А. Ребиндер выделил несколько основных форм связи воды с материалами, отличающиеся энергией связи: физико-механическую, физико-химическую и химическую [34]. Учитывая универсальность энергетического подхода, аналогичные формы связи должны действовать и для других веществ при межмолекулярных взаимодействиях [35].

В зависимости от энергии связи (Е) веществ с материалом можно выделить:

1) несвязанную (свободную) форму веществ, для которой Е = 0;

2) физико-механически связанные вещества, которые удерживаются в капиллярной влаге в макро- и микропорах матрицы, где они наименее прочно

закреплены (E = 0–10 кДж/моль) и могут быть легко выделены, как и свободная форма, пробоподготовкой при 20°C;

3) физико-химически связанные вещества (адсорбированная форма) имеют энергию связи E = 10–100 кДж/моль. К различным видам физико-химических взаимодействий относятся: ионные связи (E = 40–400 кДж/моль), ионно-дипольные (E = 4–40 кДж/моль), диполь-дипольные (E = 4–40 кДж/моль), гидрофобные (E = 4–8,5 кДж/моль), гидрофильные (водородные связи) (E = 8–25 кДж/моль) [36]. Термообработка при 100°C может приводить к выделению физико-химически связанных веществ в свободном состоянии, и в случае их токсичности эта форма связанных веществ, как и формы 1 и 2, представляют реальную опасность;

4) химически связанные вещества со средним значением энергии связи E = 100–400 кДж/моль. Данная форма токсичных веществ доступна биологическому высвобождению и способна с течением времени переходить из связанного в свободное состояние, что представляет потенциальную опасность, вызываемую жизнедеятельностью живых организмов;

5) химически связанные вещества с энергией связи E = 400–1000 кДж/моль. Эта форма токсичных веществ высвобождается при агрессивных химических воздействиях и недоступна прямому биологическому высвобождению, поэтому она может представлять потенциальную химическую опасность.

Следует отметить, что низкомолекулярные вещества с молекулярной массой до 1500 способны при термообработке переходить из твердого и жидкого в газообразное состояние, что может вызвать их потери. Поэтому для учета вклада летучих форм в токсичность получение водных вытяжек следует проводить при 20°C.

Для оценки вклада связанных форм веществ в токсичность осадков сточных вод в процедуру их пробоподготовки следует также включить получение водных вытяжек при 100°C.

3. Пробоподготовка осадков сточных вод для биотестирования токсичности гидрофобных и гидрофильных веществ

Загрязненные осадки сточных вод редко содержат только один тип токсичных веществ, поэтому наряду с гидрофильными соединениями в них содержатся и гидрофобные токсичные вещества. Для выделения гидрофобных веществ из почв и осадков используют различные органические растворители (гексан, ацетон, петролейный эфир и др.) или их сочетания, однако эти вещества сами токсичны для тест-культур живых организмов, поэтому требуют дополнительной операции их удаления и контроля. В [37] предложен способ экстракции гидрофобных токсичных веществ с использованием природного эмульгатора – желчи.

На данном этапе работы был проведен сравнительный анализ токсичности экстрактов, выделенных при обработке гексаном и желчью из высушенного и сырого осадков. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3. Характеристика токсичности экстрактов иловых осадков сточных вод, обработанных разными экстрагентами, t = 1 ч

№ п.п.	Вид осадка сточных вод	Экстрагент	T, °C	T, %
1	сырой	гексан (1 : 1), желчь 0,1%	20	14,6 ± 0,8
2	высушенный	гексан (1 : 1), желчь 0,1%	20	23,1 ± 0,7
3	сырой	желчь, 0,1%	20	25,6 ± 1,2
4	сырой	желчь, 0,1%	100	35,9 ± 1,4

Обработка гексаном высушенного и сырого осадков показала, что присутствие воды в сыром осадке затрудняет экстракцию гидрофобных веществ и снижает их выход, тогда как предварительное высушивание осадков увеличивало выход гидрофобных веществ, и токсичность проб возрастала в 1,6 раза по сравнению с влажным образцом. В этой связи для анализа осадков сточных вод на присутствие гидрофобных токсичных веществ с применением органических растворителей лучше использовать только высушенные осадки.

Наряду с экстракцией гексаном, осадки одновременно обрабатывали 0,1% водной суспензией желчи, которая не оказывает токсичного действия на тест-культуру при данной концентрации, но позволяет эмульгировать гидрофобные вещества осадков и перевести их в доступную для взаимодействия с клетками форму, а также одновременно экстрагирует водорастворимые вещества.

Как видно из табл. 3, максимальный выход токсичных веществ в водную вытяжку наблюдался при термообработке осадков 0,1% желчью при 100°C. Токсичность полученной вытяжки была выше, чем при обработке гексаном или водой при 100°C (табл. 2).

Достоинством данного варианта, по сравнению с обработкой гексаном, является значительное сокращение длительности пробоподготовки и замена токсичного для клеток реагента, каким является гексан, на природный сурфактант – желчь, используемую в организмах животных при переработке жировых веществ.

Экстракция осадков 0,1% желчью позволяет одновременно выделять и гидрофобные и гидрофильные вещества.

4. Пробоподготовка осадков сточных вод и идентификация тяжелых металлов

Одним из существенных недостатков всех методов биотестирования по сравнению с физико-химическими методами анализа является неселективность определения ими природы токсичности веществ.

Для увеличения селективности методов биотестирования и обнаружения тяжелых металлов среди других токсичных веществ могут быть использованы комплексоны металлов, такие, как органические кислоты [29], ЭДТА [38].

На рис. 2 приведена зависимость изменения индекса токсичности водных растворов ионов хрома для клеток *E. gracilis* в зависимости от соотношения концентраций ЭДТА/Cr^{6+} в полулогарифмических координатах.

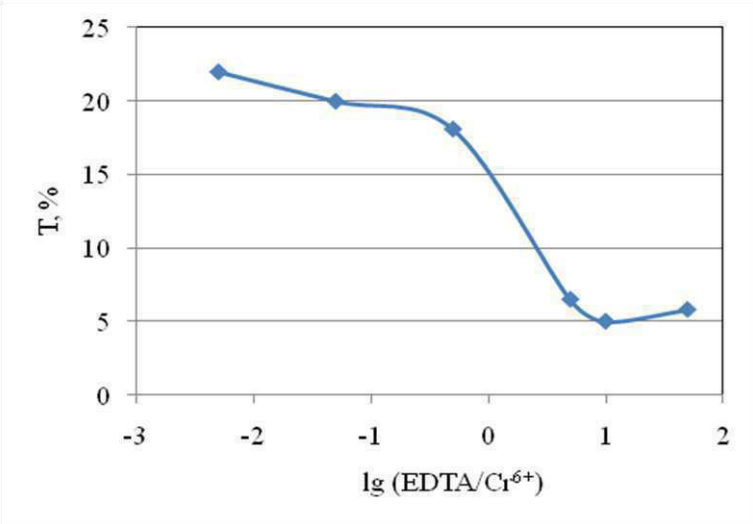


Рис. 2. Изменение индекса токсичности ионов Cr^{6+} ($C = 10^{-4}$ М) для клеток *E. gracilis* в зависимости от соотношения концентраций ЭДТА/Cr^{6+} в полулогарифмических координатах.

Как видно из рис. 2, увеличение концентрации ЭДТА снижает индекс токсичности ионов Cr^{6+}, особенно быстро в области эквимолярных соотношений. Это указывает на то, что токсичность комплекса Cr^{6+}–ЭДТА ниже, чем исходного металла. Комплексон ЭДТА не оказывал токсичного действия на тест-культуру клеток до концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ М.

На рис. 3 приведена оценка влияния ЭДТА на изменение индекса токсичности водных вытяжек из осадков сточных вод.

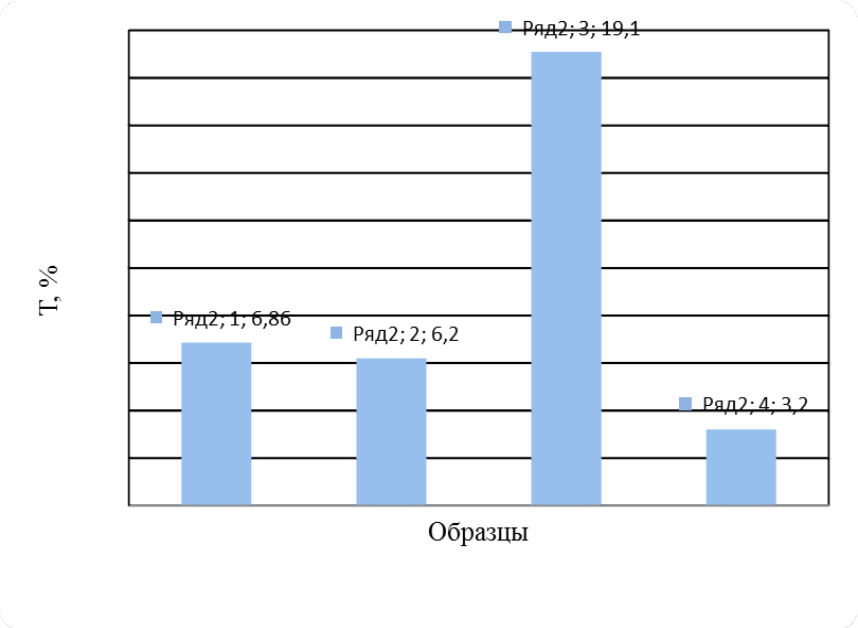


Рис. 3. Изменение токсичности водной вытяжки осадков сточных вод, полученной при 20°С, в присутствии ЭДТА (10^{-4} М) для клеток *E. gracilis:*
1 – исходная вытяжка; *2* – после обработки ЭДТА; *3* – исходная вытяжка с добавкой 10^{-5} М Co^{2+}; *4* – образец (*3*), после добавки ЭДТА.

Невысокое значение индекса токсичности водной вытяжки, полученной при 20°С, и незначительное его снижение в присутствии ЭДТА указывают, на

то, что данная фракция осадка слабо загрязнена токсичными веществами и доля тяжелых металлов в ней мала.

Искусственное загрязнение водной вытяжки ионами Co^{2+} (10^{-5} М) показало (рис. 3), что такое загрязнение хорошо обнаруживается и выявляется добавкой ЭДТА.

Это указывает на возможность идентификации тяжелых металлов с помощью ЭДТА и их селективного определения в водных вытяжках осадков.

5. Общая схема пробоподготовки для биотестирования токсичности осадков сточных вод

В работе предложена последовательная схема пробоподготовки для биотестирования токсичности осадков сточных вод (рис. 4). В основу схемы была положена комбинация последовательной термообработки осадков при 20°С, 100°С, 270°С, 550°С и их водной экстракции [39].

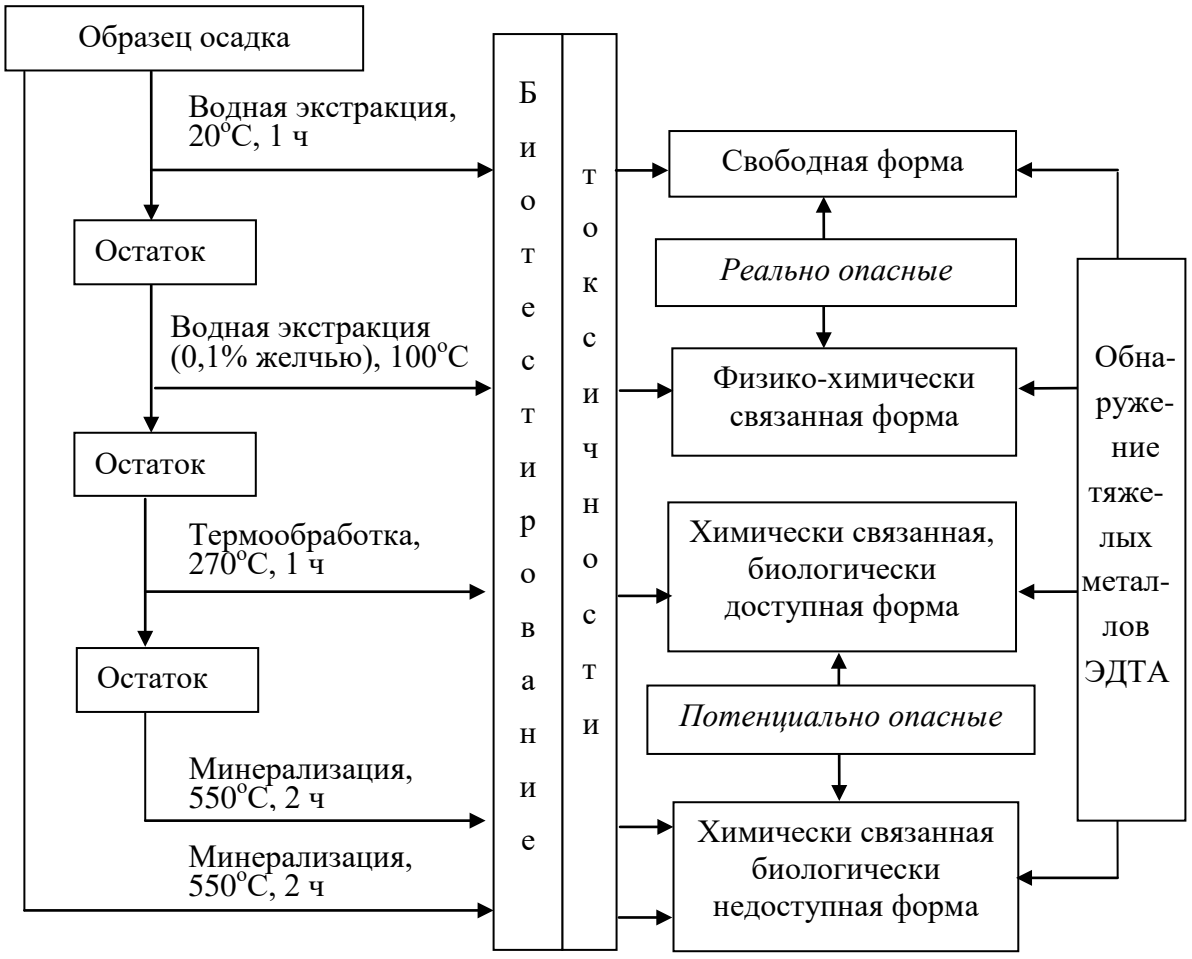


Рис. 4. Схема последовательной пробоподготовки для биотестирования токсичности осадков сточных вод.

Получение водной вытяжки экстракцией водой при 20°С. Данный режим использован для биотестирования токсичности свободной формы органических, неорганических и биоорганических веществ – T_{20}. Такой режим

пробоподготовки необходим в случае, если в осадках содержатся летучие и легко разрушаемые органические и неорганические вещества (H_2S, NH_3, фенолы и др.), а также для учета биоорганических токсикантов и исключения их потерь при сушке и экстракции.

Экстракция осадков водой (или 0,1% желчью) при 100°С. Такая обработка способствует выделению слабо- и среднесвязанных органических и неорганических гидрофильных и гидрофобных веществ и используется в последовательной схеме термообработки для оценки токсичности – T_{100}.

Термообработка при 270°С. Данный режим термообработки был использован для удаления легко разрушаемых азот-, фосфор- и серосодержащих токсичных органических соединений, а также связанных с ними металлов с образованием их нитратов, фосфатов и сульфатов, составляющих уровень токсичности –T_{270} .

Термообработка при 550°С. Этот режим использован для минерализации проб с образованием золы и определения ее токсичности – T_{550}. Минерализация исходного осадка дает возможность определить токсичность его неорганической части – T^{o}_{550}, представленной в основном окислами и солями тяжелых металлов.

На рис. 5 приведены результаты анализа токсичности водных вытяжек осадков сточных вод, полученных при их последовательной водной экстракции и термообработке.

Как видно из рис. 5, осадок сточных вод по показателю T_{20} относится к среднему уровню токсичности.

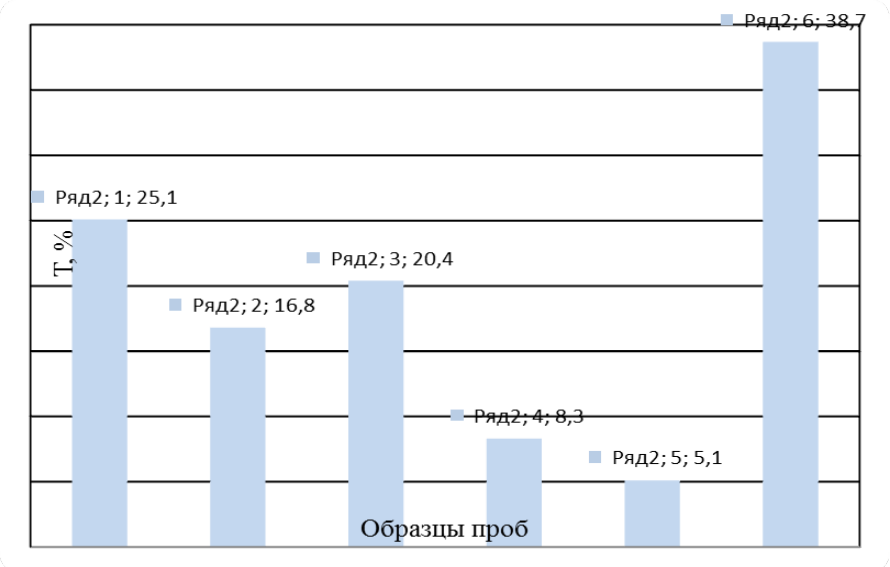


Рис. 5. Изменение уровня токсичности водных вытяжек, полученных по схеме последовательной пробоподготовки для биотестирования осадков сточных вод:
1 – при 20°С; *2* – при 100°С; *3* – в присутствии 0,1% желчи при 100°С; *4* – после (*2*) и термообработки при 270°С; *5* – после (*4*) и термообработки при 550°С; *6* – после минерализации высушенного осадка при 550°С.

В процессе биотестирования водных вытяжек, полученных последовательной обработкой и экстракцией осадка сточных вод при 20°С, 100°С, 270°С, 550°С, уровень токсичности проб снижался.

В случае использования желчи вместо воды для экстракции при 100°С токсичность ее вытяжек была выше по сравнению с водой. Это может быть связано с дополнительным выделением гидрофобных веществ, эмульгируемых желчью.

Общий уровень токсичности осадков сточных вод ($T_{общ}$) определяется токсичностью биоорганических и органических ($T_{орг}$), неорганических ($T_{н/орг}$) веществ и в первом приближении характеризуется суммой токсичности всех выделенных фракций осадка в процессе последовательной экстракции.

$$T_{общ} = T_{орг} + T_{н/орг} = T_{20} + T_{100} + T_{270} + T_{550} \quad (4)$$

Величина $T_{н/орг}$ определяется фракцией *6* (рис. 5). В этой связи долю $T_{орг}$ можно найти как разность показателей $T_{общ}$ и $T_{н/орг.}$

В случае, приведенном на рис. 5, токсичность анализируемого осадка составила: $T_{общ.}$= 55,3 ± 6,0%, $T_{орг}$ = 16,6 ± 3,5%, $T_{н/орг}$ = 38,7 ± 2,1%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены достоинства и недостатки физико-химического и биологического подходов для оценки уровня безопасности осадков и предложен способ биотестирования уровня токсичности и природы токсичных веществ в осадках сточных вод.

Показано, что тест-культура клеток микроводоросли *E. gracilis* обладает чувствительностью к отдельным токсичным тяжелым металлам на уровне их ПДК и выше, что позволяет использовать ее для биотестирования химической безопасности водных вытяжек осадков сточных вод.

Проведенное исследование пробоподготовки сырых и высушенных иловых осадков для биотестирования их токсичности показало, что водорастворимые токсичные вещества лучше экстрагировать из влажного осадка при 100°С, в то время как для выделения гидрофобных токсичных веществ с помощью органических растворителей осадки необходимо предварительно высушивать. Для одновременной экстракции и гидрофобных и гидрофильных токсичных веществ лучше использовать 0,1% водную суспензию желчи.

При выборе режимов пробоподготовки для биотестирования химической безопасности осадков сточных вод необходимо руководствоваться критериями максимального увеличения выхода токсичных веществ из осадков при условии отсутствия дополнительного влияния на тест-культуру клеток. Для этого лучше подходят безреагентные способы пробоподготовки, а также применение реагентной обработки, не оказывающей дополнительного токсичного действия на тест-культуры.

В работе предложена последовательная схема термообработки и выделения токсичных веществ из осадков сточных вод для биотестирования их химической безопасности. В основу схемы заложен энергетический принцип связи веществ с матрицей осадка, а также принцип различия свойств противоположных групп веществ.

Пробоподготовка осадков к биотестированию включает режим водной экстракции при 20°С для учета летучих, легко разрушающихся при сушке и экстракции органических и неорганических токсичных веществ и теряющих свою активность при нагревании биоорганических токсикантов. Кроме того, в нее входит водная (или водно-желчная) экстракция токсичных веществ из осадков сточных вод при 100°С. Это позволяет определить реальную опасность осадков сточных вод, зависящую от доли токсичных веществ, связанных с матрицей и высвобождаемых при данной термообработке.

Для учета потенциально опасных токсичных веществ используются режимы термообработки при 270°С и 550°С, позволяющие определить токсичные вещества доступные высвобождению в результате жизнедеятельности микроорганизмов или выделяемые при агрессивных химических воздействиях.

ЭДТА-комплексообразование может быть использовано для дополнительной идентификации природы токсичных веществ и определения присутствия среди них тяжелых металлов, что представляет интерес для выбора способа детоксикации осадков сточных вод.

Достоинствами предлагаемой схемы пробоподготовки являются:

- безреагентность (за исключением воды (желчи);
- характеристика реальной опасности осадков, обусловленной токсичными веществами, экстрагируемыми водой (или 0,1% желчью) при 20°С и при 100°С;
- относительная селективность разделения веществ в зависимости от их энергии связи с матрицей осадков: при 20°С (подвижные), 100°С – слабо связанные, 270°С – среднесвязанные, 550°С – сильносвязанные.
- учет природы токсичности осадков, вызванной органическими, неорганическими и биоорганическими веществами, содержащимися и аккумулируемыми в биомассе микроорганизмов;
- предотвращение перераспределения тяжелых металлов между различными их формами в осадках в результате последовательного удаления выделяемых фракций тяжелых металлов на каждой стадии пробоподготовки;
- возможность дополнительной идентификации присутствия тяжелых металлов среди выделенных токсичных веществ методом комплексометрии с ЭДТА.

Предложенная схема пробоподготовки и биотестирования токсичности осадков сточных вод позволяет определить общий уровень их токсичности, а также содержание органических/неорганических токсичных веществ, что представляет интерес для выбора способа детоксикации осадков сточных вод.

Список литературы:

1. *Панцхава Е.С.* // Новости теплоснабжения. 2007. № 2. С. 26.
2. *Пахненко Е.П.* Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения: учебное пособие. М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2013. 311 с.
3. *Никовская Г.Н., Калиниченко К.В.* // Biotechnologia Acta. 2014. V. 7. No. 3. P. 21.

4. *Давыдова С.Л., Тагасов В И.* Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века. М.: РУДН, 2002. 140 с.
5. *Жмур Н.С.* Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.
6. СанПиН 2.1.7.573-96 «2.1.7. Почва. Бытовые и промышленные отходы. Санитарная охрана почвы. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения». М.: Стандартинформ, 1997. 28 с.
7. ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 «Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений». М.: Стандартинформ, 2001.
8. ГОСТ Р 54534-2011 «Ресурсосбережение. Осадки сточных вод. Требования при использовании для рекультивации нарушенных земель». М.: Стандартинформ, 2012.
9. *Чемерис М.С.* Экологические основы утилизации осадков городских сточных вод на примере мегаполиса г. Новосибирска. Автореферат дис… д.б.н., 2006.
10. *Игнатенко А.В.* // Водные ресурсы и климат: материалы докладов V Международного Водного Форума: в 2 ч. Минск: БГТУ, 2017. Ч. 2. С. 151.
11. Методическое руководство по биотестированию воды: РД 118-0290. Под ред. А.Н. Крайнюковой. М., 1991. 48 с.
12. Методические указания. Методические основы биотестирования и определения генетической опасности отходов, поступающих в окружающую среду. РД 64-085-89. Москва, 1990. 45 с.
13. *Жмур Н.С.* Государственный и производственный контроль токсичности вод методами биотестирования в России. М.: МДС, 1997. 168 с.
14. *Бубнов А.Г., Буймова С.А., Гущин А.А., Извекова Т.В.* Биотестовый анализ – интегральный метод оценки качества окружающей среды. Иваново: ИГХТУ, 2007. 112 с.
15. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование. Под ред. О.П. Мелеховой, Е.И. Егоровой. 3-е изд. М.: Изд. центр «Академия», 2010. 288 с.
16. *Терехова В.А.* // Почвоведение. 2011. № 2. С. 190.
17. *Лотош В.Е.* Переработка отходов природопользования. Екатеринбург: Полиграфист, 2007. С. 364.
18. *Сазановец М.А., Игнатенко А.В.* // Труды БГТУ. Сер. 2. Химия, технология орган. в-в и биотехнология. 2014. № 4. С. 179.
19. Биологические методы контроля. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. ФР.1.39.2007.03222. М.: Акварос, 2007.
20. *Симаков Ю.Г.* Биотестирование природных и сточных вод. Учебно-практическое пособие для студентов. Модуль 1. М: МГУТУ, 2009. 92 с.
21. ГОСТ 26713-85. Метод определения влаги и сухого остатка. М.: Изд-во стандартов,1985.
22. *Куценко С.А.* Основы токсикологии. М.: Фолиант, 2004. 570 с.
23. *Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.* // Analytical Chemistry. 1979. V. 51. No. 7. P. 844.
24. *Veeken A.H.M.* Removal of Heavy Metals from Biowaste. PhD thesis. Wageningen: Wageningen University, The Netherlands, 1998.
25. *Rudd T., Lake D.L., Mehrotra I. et al.* // Sci. Total Environ. 1988. V. 74. P. 149.
26. *Gupta S., Mehrotra I., Singh O.V.* // Environmental Technology. 1990. V. 11. P. 229.
27. *Rauret G., Lopez-Sanchez J., Sahuquillo A. et al.* // J. Environment Monitoring. 1999. V. 1. P. 57.
28. *Зыкова И.В.* Дис. … д. х. н. С.-Пб., 2008.
29. *Veeken A.H.M., Hamelers H.V.M.* // Water Science and Technology. 1999. V. 40. No. 1. P.129.
30. *Yoshizaki S., Tomida T.* // Environmental Science and Technology. 2000. V. 34. P. 1572.
31. *Bacon J.R., Davidson C.M.* // Analyst. 2008. V. 133. P. 25.
32. *Hass A., Fine P.* // Environmental Science and Technology. 2010. V. 40. P. 365.
33. *Игнатенко А.В.* // Труды БГТУ. Химия, технология орган. веществ и биотехнология. 2015. № 4. С. 262.

34. *Кузнецов А.Е.* Прикладная экобиотехнология: учебное пособие: в 2 т. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. Т. 1. 629 с. Т. 2. 485 с.
35. *Каплан И.Г.* Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 394 с.
36. *Владимиров Ю.А., Рощупкин Д.И., Потапенко А. Я, Деев А.И.* Биофизика. Учебник. М.: Медицина, 1983. С. 68.
37. Патент 2482478 РФ, 2013.
38. *Lestan D., Luo Chun-ling, Li Xiang-dong* // Environ. Pollut. 2008. V. 153, No. 1. P. 3.
39. *Игнатенко А.В.* // Труды БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. Минск: БГТУ. 2017. № 2 (199). С. 10.

References:

1. *Pantskhava E.S.* // Novosti teplosnabzheniya [News of heat supply]. 2007. No. 2. P. 26 [in Russian].
2. *Pakhnenko E.P.* Sewage sludge and other unconventional organic fertilizers. Manual. M.: BINOM: Lab. znanii, 2013. 311 p. [in Russian].
3. *Nikovskaya G.N., Kalinichenko K.V.* // Biotechnologia Acta. 2014. V. 7. No. 3. P. 21 [in Russian].
4. *Davydova S.L., Tagasov V.I.* Heavy metals as superecotoxicants of the 21st century. M.: RUDN, 2002. 140 p. [in Russian].
5. *Zhmur N.S.* Technological and biochemical processes of wastewater treatment at facilities with aeration tanks. M.: AKVAROS, 2003. 512 p. [in Russian].
6. Hygienic Requirements for Surface Water Protection, SanPiN 2.1.7.573-96.“2.1.7. Soil. Household and industrial waste. Sanitary protection of soil. Hygienic requirements for use of wastewater and their sludge for irrigation and fertilization”. M.: Standardinform, 1997. 28 p. [in Russian].
7. GOST [State Standart] R 17.4.3.07-2001. Protection of environment. Soils. Requirements for properties of sewage sludge when used as fertilizers. M .: Standardinform, 2001.
8. GOST [State Standart] R 54534-2011. Resource Saving. Sewage sludge. Requirements for use for reclamation of disturbed lands. M.: Standardinform, 2012 [in Russian].
9. *Chemeris M.S.* Ecological bases of utilization of urban sewage sludge using as exemplified by megapolis of Novosibirsk. Doct. habil. Thesis synopsis (Biology), 2006 [in Russian].
10. *Ignatenko A.V.* // Water resources and climate: materials of reports of the V International Water Forum: at Part1-2. Minsk: BSTU, 2017. Part 2. P. 151 [in Russian].
11. Methodological manual on water biotesting. RD 118-0290. Ed by A.N. Krayniukova. M., 1991. 48 p. [in Russian].
12. Methodical instructions. Methodological bases of biotesting and determining genetic hazard of waste entering the environment. RD 64-085-89. M., 1990. 45 p. [in Russian].
13. *Zhmur N.S.* State and industrial monitoring of water toxicity using biotesting methods in Russia. M.: MDS, 1997. 168 p. [in Russian].
14. *Bubnov A.G., Buymova S.A., Gushchin A.A., Izvekova T.V.* Biotest analysis -an integral method for assessing environmental quality. Ivanovo: IGKhTU, 2007. 112 p. [in Russian].
15. Biological environmental control: bioindication and biotesting. Ed. by O.P. Melekhova, E.I. Egorova. 3rd ed. M.: Izd. Center Akademia, 2010. 288 p. [in Russian].
16. *Terekhova V.A.* // Pochvovedenie [Soil Science]. 2011. No. 2. P. 190 [in Russian].
17. *Lotosh V.E.* Recycling of environmental waste. Yekaterinburg: Polygraphist, 2007. P. 364 [in Russian].
18. *Sazanovets M.A., Ignatenko A.V.* // Trudy BGTU. Ser. 2. Khimiya, tekhnol. organ. v. i biotekhnol. [Proceedings of BSTU. Ser. Chemistry, technology of organic substances and biotechnology]. 2014. No. 4. P. 179 [in Russian].

19. Biological control methods. Methods for determining toxicity of water and water extracts from soil, sewage sludge and wastes basing on mortality and changes in fertility of daphnias. FR.1.39.2007.03222. M.: Aquaros, 2007 [in Russian].
20. *Simakov Yu.G.* Biotesting of natural and waste waters. Manual for students. Module 1. M.: MGUTU, 2009. 92 p. [in Russian].
21. GOST [State Standart] 26713-85. Method for determination of moisture and dry residue. M.: Izd. standartov, 1985 [in Russian].
22. *Kutsenko S.A.* Fundamentals of toxicology. M.: Foliant, 2004. 570 p. [in Russian].
23. *Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.* // Analytical Chemistry. 1979. V. 51. No. 7. P. 844.
24. *Veeken A.H.M.* Removal of Heavy Metals from Biowaste. PhD thesis. Wageningen: Wageningen University. The Netherlands, 1998.
25. *Rudd T., Lake D.L., Mehrotra I. et al.* // Sci. Total Environ. 1988. V. 74. P. 149.
26. *Gupta S., Mehrotra I., Singh O.V.* // Environmental Technology. 1990. V. 11. P. 229.
27. *Rauret G., Lopez-Sanchez J., Sahuquillo A. et al.* // J. Environment Monitoring. 1999. V. 1. P. 57.
28. *Zykova I.V.* Doct. habil. Thesis (Chemistry). S.-Pb., 2008 [in Russian].
29. *Veeken A.H.M., Hamelers H.V.M.* // Water Science and Technology. 1999. V. 40. No. 1. P.129.
30. *Yoshizaki S., Tomida T.* // Environmental Science and Technology. 2000. V. 34: P. 1572.
31. *Bacon J.R., Davidson C.M.* // Analyst. 2008. V. 133. P. 25.
32. *Hass A., Fine P.* // Environmental Science and Technology. 2010. V. 40. P. 365.
33. *Ignatenko A.V.* // Trudy BGTU. Ser. 2. Khimiya, tekhnol. organ. v. i biotekhnol. [Proceedings of BSTU. Ser. Chemistry, technology of organic substances and biotechnology]. 2015. No. 4. P. 262 [in Russian].
34. *Kuznetsov A.E.* Applied ecobiotechnology. Manual in 2 vol. M.: BINOM, Lab. znanii, 2010. V.. 1. 629 p.; V. 2. 485 p. [in Russian].
35. *Kaplan I.G.* Intermolecular interactions. Physical interpretation, computer calculations and model potentials. M.: BINOM, Lab. znanii, 2012. 394 p. [in Russian].
36. *Vladimirov Yu.A., Roshchupkin D.I., Potapenko A.I, Deev A.I.* Biophysics. Manual. M.: Meditsyna, 1983. P. 68 [in Russian].
37. Patent 2482478, Russian Federation, 2013.
38. *Lestan D., Luo Chun-ling, Li Xiang-dong* // Environ. Pollut. 2008. V. 153, No. 1. P. 3.
39. *Ignatenko A.V.* // Trudy BGTU. Ser. 2. Khim. tekhnol., biotekhnol., geoekologiya [Proceedings of BSTU. Ser. 2. Chemical technologies, biotechnology, geoecology]. 2017. No. 2 (199). P. 10 [in Russian].

Утилизация и биодеградация отходов

УДК 504.064.47+621.454.3 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14121

ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОПАСНОСТИ ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СЖИГАНИИ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. Ю. Мелешко[1]*, Ю. Л. Краснобаев[2,3], В. С. Кочелаевская[3], А. М. Червякова[3]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия,
*e-mail: vladmelva@rambler.ru
[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), Москва, Россия
[3]Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования Военная академия Ракетных войск стратегического назначения имени Петра Великого, Балашиха, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 21.10.2018 г.

Аннотация – Предложен новый подход к уточнению класса опасности отходов, образующихся в результате утилизации (ликвидации) энергонасыщенных материалов (ЭМ) путем сжигания (взрыва). Подход имеет два направления – в первом уточнение класса опасности ведется с учетом известного исходного состава утилизируемого (ликвидируемого) ЭМ, во втором – выполняется прогнозирование компонентного состава отхода на основе данных об элементном составе. В последнем случае на основе полученных аналитических данных проводится «проектирование» химических реакций с последующим рассмотрением продуктов полного окисления в качестве компонентов отхода. Предложен алгоритм определения состава отхода, в соответствии с которым определение компонентного состава происходит по упрощенному механизму, приведены примеры расчетов класса опасности отходов ЭМ. Использование предложенного подхода позволит повысить точность оценки опасности отходов и тем самым существенно снизить затраты на утилизацию (ликвидацию) ЭМ, а также уменьшить затраты на размещение данных видов отходов на полигоне.

Ключевые слова: сжигание, энергонасыщенные материалы, опасные отходы, класс опасности, утилизация.

APPROACH TO DETERMINING CLASS OF HAZARD FOR WASTES GENERATED FROM INCINERATION OF ENERGETIC MATERIALS

V. Yu. Meleshko[1]*, Yu. L. Krasnobaev[2,3], V. S. Kochelaevskaya[3], and A. M. Chervyakova[3]

[1]Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*****e-mail: vladmelva@rambler.ru

[2]Moscow State Automobile and Road Technical University (MADI), Moscow, Russia
[3]Military Academy of the Strategic Missile Forces named after Peter the Great, Balashikha, Moscow region, Russia

Received October 21, 2018

Abstract – A new approach has been proposed to redefine the hazard class of wastes generated from utilization (disposal) of energetic materials (EM) by incineration (explosion). The approach provides two routine procedures: the first one involves revision of hazard class basing on the known elemental

composition of the utilized (eliminated) EM, while the second procedure performs prediction of waste composition basing on data on its elemental composition. In the latter case, analytical data on waste composition are summarized and a “designing procedure” of chemical reactions is carried out with the subsequent analysis of complete oxidation products of waste ingredients. An algorithm for determining waste composition is proposed, which provides a simplified mechanism for determination of waste composition with representative, examples of calculations of hazard classes of EM wastes. The proposed approach will improve the accuracy of hazard assessment for EM wastes along with significant reducing the cost of utilization (disposal) of EM, as well as reducing the cost of storing these wastes at waste landfills.

Keywords: combustion, high power materials, hazardous waste, class of hazard, utilization.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время больше внимания уделяется вопросам обеспечения экологической безопасности. В Российской Федерации экологическая безопасность признана составной частью национальной безопасности. В соответствии со Стратегией экологической безопасности РФ на период до 2025 года, состояние окружающей среды на территории РФ, где сосредоточена большая часть населения, оценивается как неблагополучное по экологическим параметрам [1]. В перечень внутренних вызовов экологической безопасности входит увеличение объема образования отходов производства и потребления при низком уровне их утилизации. Важно отметить, что в приоритетные направления реализации государственной политики в сфере обеспечения экологической безопасности включено повышение уровня утилизации отходов производства и потребления.

В этой связи перед промышленными предприятиями стоит задача активизировать деятельность в области обращения с опасными отходами, в том числе это касается промышленных объектов, занимающихся утилизацией (ликвидацией) энергонасыщенных материалов (ЭМ), к которым относят взрывчатые вещества и твердые топлива.

Для достижения целей, поставленных Стратегией экологической безопасности России, необходимо выполнение комплексных организационных, технических и технологических мероприятий, сопряженных с большими затратами ресурсов. Между тем, существует возможность добиться целей, поставленных государством, за счет совершенствования методического аппарата оценки негативного воздействия на объекты окружающей среды.

Оценку состояния экологической безопасности обычно осуществляют путем определения объема образованных отходов и их градации по классам опасности на единицу валового внутреннего продукта. При этом возможно назначение меньшего класса опасности отходов, получаемых в результате утилизации (ликвидации) ЭМ путем сжигания или взрыва. Такой подход может привести к снижению затрат на размещение отходов на специализированных полигонах.

ОБОСНОВАНИЕ ПОДХОДА К УТОЧНЕНИЮ КЛАССА ОПАСНОСТИ ОТХОДОВ

В результате утилизации (ликвидации) энергонасыщенных материалов методом сжигания (взрыва) образуются как газообразные, так и конденсированные вещества, которые впоследствии превращаются в отходы. В

частности, при сжигании 1 тонны алюминизированных ЭМ образуется до 370 кг твердого остатка.

Данные отходы можно после предварительной очистки вернуть в производство для повторного применения, однако из-за относительно малого суммарного количества образующихся веществ, интерес в промышленности к ним незначителен.

Перед размещением отходов на полигонах определение степени их опасности выполняют либо расчетным, либо экспериментальным (аналитическим) методом [2]. С учетом того, что качественный и количественный состав образующихся при ликвидации энергетических веществ отходов непостоянен, класс опасности отходов назначается по результатам анализа состава в специализированной (аккредитованной) лаборатории. Применяемые методы физико-химического анализа направлены на обнаружение в отходах химических элементов.

При этом для определения класса опасности необходимо знание компонентного состава. При сжигании (взрыве), как правило, образуются отходы, состоящие, в основном, из продуктов полного окисления исходных веществ, характеризующихся более низкими показателями опасности, чем показатели опасности определенных в анализах исходных элементов, условно считаемых простыми веществами [3].

В таблице 1 представлены данные гигиенических нормативов для некоторых веществ, образующихся при сжигании ЭМ (т.е. отходов). Для сравнения представлены данные по опасности исходных элементов, первоначально входящих в состав данных ЭМ, определенных аналитическими методами [4, 5].

Таблица 1. Гигиенические нормативы исходных компонентов ЭМ и продуктов сжигания ЭМ, входящих в состав отходов [4, 5]

Вещество	$ПДК_{РЗ}$, мг/м^3	$ПДК_{В}$, мг/л	Класс опасности по воздуху	Класс опасности по воде
Элементы, первоначально входящие в состав ЭМ, определенные аналитически				
Алюминий	2	0,2	3	3
Хлор	1	-	2	3
Вещества, образующиеся при сжигании ЭМ после нейтрализации газообразных опасных веществ				
диАлюминий триоксид (Al_2O_3)	6	-	4	не установлен
Кальций дихлорид ($CaCl_2$)	2	350	3	4

Примечания: $ПДК_{РЗ}$ – ПДК в воздухе рабочей зоны, $ПДК_{В}$ – ПДК в воде

Представленные данные показывают, что класс опасности отходов по некоторым веществам (продуктам сжигания ЭМ) может быть ниже

назначенного по результатам экспериментального анализа (определенного по исходным компонентам ЭМ). Так, для оксида алюминия в воздухе рабочей зоны снижение класса опасности составит 1 пункт, по воде такое снижение может быть и больше, так как опасность Al_2O_3 не установлена (он практически не растворим в воде). Для хлорида кальция, получаемого в результате нейтрализации выделяющегося при сжигании хлороводорода, понижение составляет 1 пункт, как по воздуху, так и по воде.

Назначение более высокого класса опасности отхода может привести к значительному увеличению величины экологического ущерба, который должно компенсировать юридическое лицо, проводящее утилизацию, путем внесения экологических платежей в различные уровни бюджета, а также к увеличению затрат на захоронение отходов [6].

В таблице 2 представлены данные по возможным величинам платежей за возмещение экологического ущерба, определенным на основании использования системы платы за негативное воздействие на окружающую среду в зависимости от назначения класса опасности.

Таблица 2. Экологический ущерб при сжигании 1 тонны ЭМ, руб.

Варианты определения	Предполагаемый класс опасности отхода			
	1 класс	2 класс	3 класс	4 класс
минимальный уровень	11 550	4 950	3 300	1 650
максимальный уровень	57 750	24 750	16 500	8 250
максимальный уровень с 2019 г.	1 155 000	495 000	330 000	165 000

При назначении 3 или 4 класса опасности отхода (наиболее распространенных классов) разница в размере ущерба составляет 100% (т.е. увеличение платежей в 2 раза при повышении класса опасности). Экономическая сторона вопроса существенно актуализируется с 2019 года, когда вступят в силу поправки в законодательство о 100-кратном повышении экологических платежей при неиспользовании наилучших доступных технологий, механизм определения которых еще несовершенен.

ПОДХОД К УТОЧНЕНИЮ КЛАССА ОПАСНОСТИ ОТХОДОВ И ПРИМЕРЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Можно выделить два направления подхода к уточнению класса опасности отхода: с учетом известного исходного состава утилизируемого (ликвидируемого) ЭМ и прогнозирование компонентного состава отхода на основе данных о его элементном составе.

а) с учетом известного исходного состава утилизируемого (ликвидируемого) ЭМ

Данный подход применим в случае, когда известен исходный состав вещества, подлежащего утилизации или ликвидации.

Полная номенклатура продуктов сгорания (ПС) ЭМ насчитывает более 200 наименований газообразных и конденсированных веществ, ионов, радикалов и т.п. Необходимо выделить вещества, образующие твердую фазу, либо косвенно участвующие в образовании твердой фазы. При этом учитываются вещества, содержание которых в продуктах сгорания по результатам термодинамического расчета превышает 10^{-6} моль/кг ЭМ.

Содержание некоторых ПС в критическом сечении и на срезе сопла камеры сгорания, рассчитанное при различных значениях давления в камере сгорания, определяется путем проведения термодинамических расчетов по программе «Терра» [7]. Однако этот расчет больше подходит при использовании технологий «открытого сжигания», которые из-за постоянно ужесточающихся экологических требований к технологиям утилизации (ликвидации) ЭМ малоприменимы.

На практике, как правило, используются технологии «закрытого сжигания» с применением различных стадий нейтрализации опасных веществ. С учетом широкого спектра утилизируемых (ликвидируемых) ЭМ, а также применяемых нейтрализующих агентов и разнообразия технических и технологических решений технологий способа «закрытого сжигания» применяется подход с определением механизма основных химических реакций.

Например, для алюминизированного ЭМ в случае применения стадии нейтрализации образующегося при сжигании хлористого водорода определение ПС удобнее всего проводить с учетом составления усредненной брутто-формулы продукта. Например, для ЭМ с брутто-формулой $C_{7,30}H_{36,02}Al_{7,41}O_{23,83}N_{5,96}Cl_{5,96}$, к ПС относят оксид алюминия (Al_2O_3), хлористый водород (HCl). Хлористый водород участвует в образовании твердого остатка хлоридов на стадии нейтрализации.

При отсутствии данных термодинамических расчетов необходимо определить механизм основных химических реакций. В данном случае, прежде всего, это – реакция, приводящая к образованию основного вещества твердой фазы - оксида алюминия:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

Кроме того, возможно образование твердых остатков реакций алюминия с другими элементами ЭМ. Однако образование твердого остатка Al_2Cl_3 в данных условиях маловероятно и, если возможно, то краткосрочно. Незначительные количества образующегося хлорида алюминия подвержены гидролизу на стадии нейтрализации опасных газов водными щелочными растворами, в результате чего выделяется HCl.

При высоких температурах Al взаимодействует с азотом и углеродом с образованием нитридов и карбидов алюминия [8]. Однако данные соединения окисляются всеми веществами, способными отдать кислород, и обычно восстанавливаются до оксида.

Кроме того, образование твердого остатка может произойти на стадии нейтрализации хлористых соединений. В этом случае исследуется механизм реакций данных веществ. Анализ продуктов реакций перхлората аммония,

входящего в состав ЭМ, указывает на наличие сложного ряда процессов, но приближенно его можно записать следующим образом [9]:

$$10NH_4ClO_4 = 6O_2 + 4N_2O + 2NOCl + 2Cl_2 + HClO_4 + 3HCl + 18H_2O.$$

Также в области пламени идет разложение окислителя с образованием следующих продуктов [10]:

$$NH_4ClO_4 = NH_3 + HClO_4.$$

Если рассмотреть более подробно реакции, в которых участвуют продукты разложения окислителя, то выяснится, что все они нестабильны.

Так, хлорная кислота $HClO_4$ неустойчива и разлагается:

$$4HClO_4 = 4ClO_2 + 3O_2 + 2H_2O.$$
$$2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2.$$

Остатки окислителя также могут разлагаться на стадии нейтрализации при температурах ниже 300°C, хотя вероятность этого мала:

$$4NH_4ClO_4 = 3O_2 + 2N_2O + 2Cl_2 + 8H_2O.$$

Выше 350°C идет процесс разложения:

$$2NH_4ClO_4 = O_2 + 2NO + Cl_2 + 4H_2O.$$

Равновесие реакции $Cl^- + Cl^- = Cl_2$ при температурах выше 1400°C смещено влево [11]. Следовательно, количество молекул хлора будет незначительно.

В свою очередь, в ходе нейтрализации продуктов сгорания, например, кальциевыми соединениями будут идти реакции:

$$Ca(OH)_2 + 2\,HCl \leftrightarrow CaCl_{2\,(тв)} + 2H_2O$$
$$CaCO_3 + 2\,HCl \leftrightarrow CaCl_{2\,(тв)} + 2H_2O + CO_2$$
$$CaO + 2\,HCl \leftrightarrow CaCl_{2\,(тв)} + H_2O$$
$$Ca + 2ClO_2 = Cl_2O_3 + CaO\ (900–950°C)$$
$$Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2O_3 \leftrightarrow Ca(ClO_2)_{2\,(тв)} + 2H_2O.$$

При высоких температурах (более 500°C) возможны реакции:

$$CaCO_3 \leftrightarrow CaO_{\,(тв)} + 2H_2O + CO_2$$
$$Ca(OH)_2 \leftrightarrow CaO_{\,(тв)} + H_2O.$$

Аналогичные реакции будут происходить при нейтрализации ПС натриевыми соединениями.

Таким образом, обобщив все эти данные и используя стехиометрические соотношения, определяем приблизительные количества образующихся твердых остатков (таблица 3).

Таблица 3. Количество твердых остатков, образующихся в результате утилизации (ликвидации) одного заряда ЭМ (кг)

Характеристики	Ступени		
	1	2	3
Всего после сжигания, в том числе:	9 938	3 996	1 601
Оксид алюминия	9 255	3 622	1 436
Другие твердые вещества	683	374	165
При нейтрализации хлористых соединений, в зависимости от типа нейтрализующего реагента			
$CaCl_2$	5244	2051	814
NaCl	5518	2158	856

В таблице 3 представлены также данные по другим твердым остаткам, полученные в результате анализа элементного состава твердой фазы. Оценить компонентный состав данного остатка можно с помощью второго подхода.

б) прогнозирование компонентного состава отхода на основе данных по его элементному составу

В соответствии с нормативными документами в области обращения с опасными отходами, смешение различных (неоднотипных) отходов, полученных на различных стадиях технологического процесса, не предусматривается. Однако на практике такие ситуации возможны. В этом случае определение компонентного состава возможно по упрощенному механизму, учитывающему активность химических элементов.

На рисунке 1 представлена последовательность предлагаемой процедуры определения уточненного класса опасности отхода.



Рис. 1. Последовательность определения уточненного класса опасности отхода.

В настоящее время существует ряд аттестованных методик по аналитическому определению состава отхода. Однако все они основаны на

обнаружении в отходах отдельных элементов или частиц, чаще всего катионов, с помощью методов физико-химического анализа. По результатам аналитического контроля в специализированных лабораториях с аккредитацией могут определяться как катионы, так и анионы, например, катионы Al, Ba, Be, V, Fe, Cd, Co, Li, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Pb, Sr, Ti, Cr, Zn [12].

Учитывая, что продукты, получаемые после сжигания ЭМ и нейтрализации образующихся выбросов, это в основном продукты полного окисления, предлагается применение следующего алгоритма определения состава отхода (рис. 2).

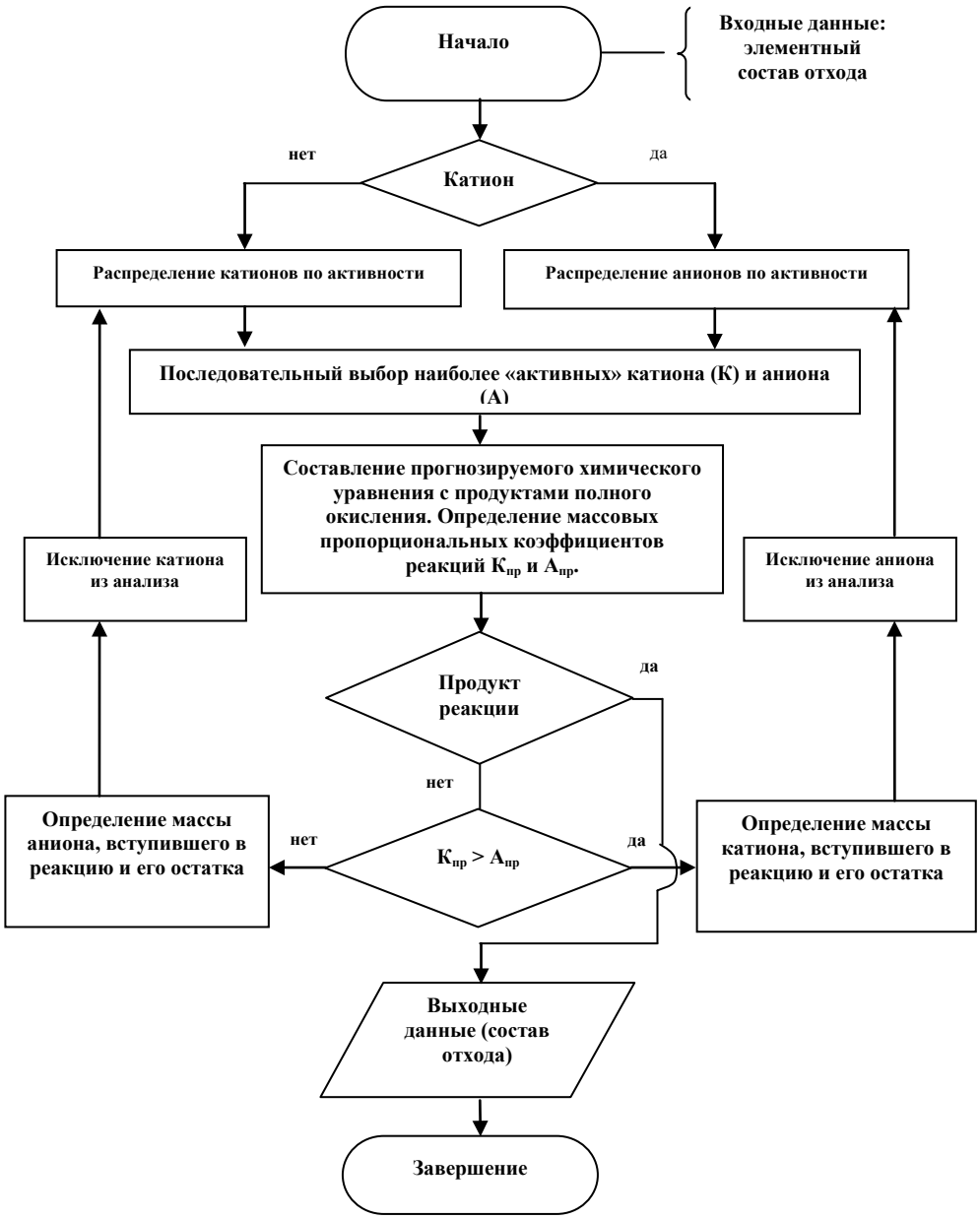


Рис. 2. Алгоритм определения состава отхода. Пояснения в тексте.

В качестве примера в таблице 4 приведены результаты элементного анализа по 15 пробам отхода, полученного при сжигании ЭМ и дополнительно загрязненного в результате внешнего воздействия окружающей среды [13].

Таблица 4. Результаты энергодисперсионного элементного микроанализа отхода

Область анализа	Содержание элемента, вес. %											
	Al	O	Fe	Si	C	Ni	Ca	K	Cu	Ti	Mn	Mg
Среднее значение	30,94	43,09	13,68	1,57	8,25	1,96	0,03	0,31	0,03	0,02	0,05	0,07

После разделения элементов на катионы и анионы осуществляется их ранжирование с учетом активности (электрохимической активности).

Для последовательности металлов, указанных выше, это может быть: Li, Ba, Sr, Be, Al, Ti, Mn, V, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Mo, Pb, Cu (в порядке уменьшения активности).

Далее осуществляется проектирование химических реакций с получением продуктов полного окисления (в процессе горения при высоких температурах). Используя стехиометрию, вводят и определяют массовые пропорциональные коэффициенты $К_{пр}$ и $А_{пр}$, например, для реакции:

$$\begin{array}{ccccc} X & & Y & & \\ 4Al & + & 3O_2 & = & 2Al_2O_3 \\ 4M_1 = 108\ г & & 3M_2 = 96\ г & & \end{array}$$

Массовые пропорциональные коэффициенты рассчитывают по формулам:

$$К_{пр} = X/(n_1 \cdot M_1) \quad и \quad А_{пр} = Y/(n_2 \cdot M_2),$$

где X и Y – содержание элемента в отходе, г /100 г отхода; M_1 и M_2 – молекулярные массы веществ; n_1 и n_2 - количество молей веществ.

Если $А_{пр} > К_{пр}$, то Y'' = Y - Y' где Y' количество окислителя, полностью прореагировавшего в реакции, Y'' – остаток окислителя, учитываемый в следующих реакциях.

Расчеты осуществляются по всему циклу реакций до полного израсходования анионов или катионов. Остаток неизрасходованных веществ при проектировании не учитывается и не влияет на возможность повышения класса опасности отхода (рис. 3).

Так, расчетные данные для отхода, образованного при сжигании ЭМ, показали, что степень опасности отхода для окружающей среды, которая является критерием отнесения отходов к I-V классам опасности, определяется по формуле [15]:

$$K = K_1 + K_2 + ... + K_i,$$

где K – показатель степени опасности отхода для окружающей среды; K_1, K_2, ... K_i – показатели степени опасности для окружающей среды отдельных компонентов отхода. Показатель степени опасности для окружающей среды K_i рассчитывается по формуле:

$$K_i = C_i / W_i,$$

где C_i – концентрация i-го компонента в опасном отходе (мг/кг отхода); W_i – коэффициент степени опасности i-го компонента опасного отхода для окружающей среды (мг/кг).



Рис. 3. Влияние результатов расчета на назначение класса опасности (пунктирная линия – класс опасности, рассчитанный на основе элементного анализа, заштрихованная область - область назначения класса опасности с учетом прогнозирования компонентного состава и упрощений в расчетах).

В таблице 5 представлены данные по расчету степени опасности отхода, образующегося при сжигании ЭМ.

Таблица 5. Определение степени опасности компонентов отхода

Параметры	Наименование веществ и элементов										
	Оксид Al	Оксид Fe	Оксид Si	C	Ni	Ca	K	Cu	Ti	Mn	Mg
Среднее содержание в отходе (масс., %)	58,44	19,56	3,36	8,25	2,49	0,06	0,62	0,06	0,04	0,10	0,14
Количество установленных показателей	9	9	5	5	12	5	9	9	3	12	9
Сумма баллов	27	25	15	14	28	17	30	18	8	38	30
Относительный параметр опасности компонента отхода X	3	2,78	3	2,8	2,33	3,4	3,33	2	2,67	3,17	3,33
Вспомогательный коэффициент *Z*	3,67	3,38	3,67	3,40	2,78	4,20	4,11	2,34	3,23	3,90	4,11
W	4677	2399	4677	2512	602	16596	13183	219	1698	7943	13183
K	124,95	81,53	7,18	32,84	41,36	0,04	0,47	2,74	0,24	0,13	0,11

Степень опасности отхода для окружающей среды в рассмотренном выше составляет K = 291,59 [14]. В соответствии с таблицей 6 [15], диапазон

значений К в случае 3 класса опасности составляет от 100 до 1000, что дает большую возможность упрощения проектирования химических реакций и введения различных допущений.

Таблица 6. Отнесение отхода к классу опасности по степени опасности

Класс опасности отхода	Степень опасности отхода для окружающей среды, К
I	$10^6 \geq K > 10^4$
II	$10^4 \geq K > 10^3$
III	$10^3 \geq K > 10^2$
IV	$10^2 \geq K > 10$
V	$K \leq 10$

Данные, показывающие возможность значительного упрощения проектирования реакций, представлены в таблице 7. Здесь определение класса опасности отхода осуществлялось по анализу значительно меньшего количества компонентов отхода. Содержание неопределенных веществ составляет почти 20%. При условии, что у неизвестного компонента с содержанием до 80% от общей массы класс опасности будет 2 (высокоопасный), а остальная масса имеет 3 класс опасности, суммарное значение К для всего отхода не превысит 1000, то есть общий класс опасности отхода не изменится.

Таблица 7. Расчетные данные по определению класса опасности

Вещество	Содержание компонента в отходе	Относительный параметр опасности компонента	Показатель степени опасности компонента отхода
Оксид Al	51,0	3,4	30,7
Оксид Fe	19,6	3	39,1
Оксид Ni	2,5	2	19,9
Соединения С	8,3	3	16,7
Другое	19,6	-	
Итого	100	-	106,4

Определение стабильности отхода

С учетом того, что количества образующихся при сжигании ЭМ отходов незначительны, экономически целесообразно проводить их накопление. В настоящее время сроки накопления ограничены законодательством и составляют до 11 месяцев. Возникает необходимость определения стабильности веществ, входящих в состав отхода.

Возможность повышения класса опасности со временем из-за продолжающегося химического взаимодействия между веществами в отходе, минимальна, так как продукты реакции стабильны.

Хотя продукты полного окисления, в основном, оксиды металлов, могут вступать во взаимодействие с окружающей средой и с другими оксидами, они обычно устойчивы к воздействию различных сред [8].

Так, оксид алюминия инертен по отношению ко многим компонентам, в том числе к HCl, при температурах до 1700°C.

Стабильность оксидного компонента характеризуется коэффициентом Пиллинга-Бэдворса β, который вычисляется по формуле:

$$\beta = \frac{M \cdot \rho_M}{n \cdot A \cdot \rho_{ок}}$$

где M – молекулярный вес оксида; $\rho_{ок}$ – плотность оксида; ρ_M – плотность металла; A – атомный вес металла; n – число атомов металла в молекуле оксида.

В таблице 8 приведены значения коэффициента β для некоторых металлов, встречающихся в отходах, полученных при сжигании ЭМ.

Наибольшей стабильностью обладают вещества, у которых величина β ненамного превышает единицу [16].

Таблица 8. Значения коэффициента Пиллинга-Бэдворса β для оксидов металлов

Оксид	β
Al_2O_3	1,28
Fe_2O_3	2,14
SiO_2	2,04
NiO	1,65
CaO	0,63
MgO	0,79

С учетом того, что образующееся при сжигании алюминизированных ЭМ отход, в основном, состоит из Al_2O_3, можно сделать вывод о стабильном состоянии отходов, что позволяет осуществлять их накопление.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение двух вариантов предлагаемого нового подхода к уточнению компонентного состава отходов, образующихся в результате сжигания (взрыва) энергонасыщенных материалов, дает возможность повысить точность оценки опасности отходов. Уточнение состава отходов ЭМ, приведет к понижению класса опасности, назначаемого по принятой в настоящее время процедуре, и, тем самым, к существенному снижению затрат на утилизацию (ликвидацию) ЭМ.

Список литературы:

1. Указ Президента РФ от 19.04.2017 №176 «О Стратегии экологической безопасности РФ на период до 2025 года».
2. СП 2.1.7.1386-03 «Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления».
3. *Мелешко В.Ю., Краснобаев Ю.Л., Кочелаевская В.С.* Совершенствование системы определения класса опасности опасных отходов, образующихся при сжигании энергетических конденсированных систем. Труды 14 ВНТК «Артиллерийское вооружение России-2017». СПб.: БГТУ «Военмех», 2017.

4. ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».
5. ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».
6. *Мелешко В.Ю., Краснобаев Ю.Л., Федосеев С.А., Куликова Т.Л.* Оценка экологической опасности технологии закрытого сжигания. Труды 4 Всероссийской НТК «Фундаментальные основы баллистического проектирования». СПб.: БГТУ «Военмех», 2014.
7. *Трусов Б.Г.* Моделирование фазовых и химических равновесий. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006.
8. *Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.Ф., Логачев В.С., Коротков А.И.* Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
9. Жидкие и твердые ракетные топлива. Под ред. Шаулова Ю.Х. М.: Изд. иностранной литературы, 1959.
10. *Бахман Н.Н., Беляев А.Ф.* Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
11. Воздействие ракетно-космической техники на окружающую среду. Под ред. Адушкина В.В. М.: Изд. «Геос», 2006.
12. Методика МС «Люмэкс». Отходы производства и потребления. ФР.1.31.2016.25161 ПНД Ф 16.3.85-17.
13. *Мелешко В.Ю., Краснобаев Ю.Л., Закариев Г.З., Федосеев С.А., Павловец Г.Я., Златкина В.Л.* Исследование оксида алюминия, получаемого при сжигании твердотопливных зарядов. Труды 4 Всероссийской НТК «Фундаментальные основы баллистического проектирования». СПб.: БГТУ «Военмех», 2014.
14. *Мелешко В.Ю., Краснобаев Ю.Л., Чукавин А.И., Качуро В.А.* Направления использования оксида алюминия, образующегося при сжигании энергетических материалов. Научно-технический сборник № 256. М.: ВА РВСН, 2014.
15. Приказ МПР от 04.12.2014 г. № 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду».
16. *Самсонов Г.В., Портной К.И.* Сплавы на основе тугоплавких соединений. М.: Оборонгиз, 1961.

References:

1. On the Strategy of Ecological Safety of the Russian Federation for the period up to 2025. Decree of the President of the Russian Federation of April 19, 2017, No. 176. Moscow, 2017 [in Russian].
2. Sanitary regulations 2.1.7.1386-03 “Sanitary rules for determining hazard class for toxic wastes of manufacturing and consumption” [in Russian].
3. *Meleshko V.Yu., Krasnobaev Yu.L., Kochelaevskaya V.S.* Improving system for determining hazard class of hazardous wastes generated from combustion of energetic condensed systems. Proceedings of 14 VNTK “Artillery Armament of Russia 2017”. St.Pb.: BGTU Voenmekh, 2017 [in Russian].
4. Maximum permissible concentrations (MPC) of harmful substances in the working zone air. GN 2.2.5.1313-03 [in Russian].
5. Maximum permissible concentrations (MPC) of chemicals in water of water bodies of drinking and Cultural Community Water Use. GN 2.1.5.1315-03 [in Russian].
6. *Meleshko V.Yu., Krasnobaev Yu.L., Fedoseev S.A., Kulikova T.L.* Assessment of environmental hazard of closed combustion technology. Proceedings of 4th All-Russian Conf. “Fundamental bases of ballistic design”. St.Pb.: BGTU Voenmekh, 2014 [in Russian].
7. *Trusov B.G.* Simulation of phase and chemical equilibria. M.: MGTU Baumana 2006 [in Russian].

8. *Pohil P.F., Belyaev A.F., Frolov Yu.F. et al.* Combustion of powdered metals in active media. M.: Nauka, 1972 [in Russian].
9. Liquid and solid rocket fuels. Ed. by Yu.Kh. Shaulov. M.: Izd. inostr. liter. 1959 [in Russian].
10. *Bakhman N.N., Belyaev A.F.* Burning of heterogeneous condensed systems. M.: Nauka, 1967 [in Russian].
11. Impact of rocket and space technique on the environment. Ed. by V.V. Adushkin. M.: Izd. Geos, 2006 [in Russian].
12. Procedure MC Lumex. Production and consumption wastes. FR.1.31.2016.25161 PNDF 16.3.85-17 [in Russian].
13. *Meleshko V.Yu., Krasnobaev Yu.L., Zakariev G.Z. et al.* Study of aluminum oxide generated from combustion of solid fuel charges. Proceedings of 4th All-Russian Conf. “Fundamental bases of ballistic design”. St.Pb.: BGTU Voenmekh, 2014 [in Russian].
14. *Meleshko V.Yu., Krasnobaev Yu.L., Chukavin AI, Kachuro V.A.* Directions for use of aluminum oxide generated from combustion of energetic materials. Collection of scientific papers No. 256. M.: VA RVSN, 2014 [in Russian].
15. On approval of Criteria for classifying waste into I-V hazard classes according to their negative impact on the environment”. Order No. 536 of Ministry of Natural Resources of the Russian Federation dated 04.12.2014 [in Russian].
16. *Samsonov G.V., Portnoy K.I.* Alloys based on refractory compounds. M.: Oborongiz, 1961 [in Russian].

Утилизация и биодеградация отходов

УДК 628.336.3 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14122

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТАБИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Е. С. Дремичева*, А. С. Гаврилов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия, *e-mail: lenysha@mail.ru

Поступила в редакцию 26.10.2018 г.

Аннотация – Приведены результаты исследований процесса стабилизации избыточного активного ила, образующегося в большом количестве на городских станциях биологической очистки воды. Определены характеристики исходных проб избыточного активного ила (влажность, зольность, содержание сухого вещества и плотность) и их поведение в процессе уплотнения. Для изучения влагоотдающих свойств данного вида осадков применили оксиды кальция и магния, по результатам исследования в качестве стабилизатора предложено использовать гашеную известь (гидроксид кальция). Оценены изменения зольности проб активного ила, обработанного различным избытком стабилизатора. Получена кривая седиментации (кривая Кинша), благодаря которой можно определить способность частиц к осаждению и применить эти данные при расчете отстойников и корректировки их размеров в случае разбухания осадка. Полученные данные могут быть использованы для разработки технологии обезвоживания осадков биологических очистных сооружений с последующей утилизацией осадков.

Ключевые слова: избыточный активный ил, стабилизация твердых осадков, известь, гашеная известь, влагоотдающие и термические свойства, седиментация.

STUDY OF STABILIZATION PROCESS OF SLUDGE FROM BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT FACILITIES

E. S. Dremicheva* and A. S. Gavrilov

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Kazan State Power Engineering University, Kazan', Russia, *e-mail: lenysha@mail.ru

Received October 26, 2018

Abstract – The study presents results of investigating stabilization process for excess activated sludge, which is formed in abundance at municipal stations of biological water purification. A series of specific characteristics of initial samples of excess activated sludge (moisture, ash content, solids content, and density values) as well as its behavior in the sludge thickening process have been determined. Calcium and magnesium oxides have been applied for studying moisture-yielding properties of the sludge samples, the results make it possible to recommend using caustic lime (calcium hydroxide) as a sludge stabilizer. Changes in ash content of activated sludge samples treated with varying excess amounts of stabilizers are evaluated. A sedimentation curve (Kinsch curve) has been obtained, which allows to determine the precipitation ability of sludge particles and then to apply the data for calculating sedimentation tanks and adjusting their sizes in case of sediment swelling. The data obtained can be used to develop technology for dewatering sediments of biological treatment facilities with subsequent disposal of sediments.

Keywords: excess activated sewage sludge, sludge stabilizing treatment, lime, caustic lime, moisture-yielding and thermal properties, sedimentation.

ВВЕДЕНИЕ

Негативная сторона очистки сточных вод заключается в образовании значительных объемов сырого осадка и отработанного активного ила. В осадках городских сточных вод содержится большое количество микроорганизмов, в том числе патогенных, а также токсичных соединений, особенно ионов тяжелых металлов, в концентрациях, значительно превышающих ПДК металлов в почве. Осадки, образующиеся в городских биологических очистных сооружениях, практически нигде не используются и исключены из биологического круговорота веществ в земледелии [1].

Сырые осадки характеризуются высокой влажностью (до 99%), являются опасными в санитарном и эпидемическом отношениях, так как они способны загнивать, распространять зловонные газы, создавать благоприятные условия для развития патогенных бактерий, в том числе болезнетворных. Поэтому сырые осадки нуждаются в обработке, первым этапом которой является их обезвоживание.

В то же время осадки, выделяемые при биологической чистке сточных вод, по химическому составу относятся к ценным органическим отходам. Основная часть осадков сточных вод – избыточный активный ил. Сухое вещество активного ила содержит порядка 70÷90% органических и 30÷10% неорганических веществ. В сыром виде он представляет собой амфотерную коллоидную систему, имеющую при pH 4÷9 отрицательный заряд [2].

Наиболее простым и экономически целесообразным методом является уплотнение осадков под действием гравитационных сил, широкому распространению которого способствует самопроизвольное разделение воды и взвешенных веществ, причем скорость этого разделения определяется формой связи влаги с частицами осадка. Однако при длительном нахождении в бескислородной среде осадки имеют склонность к загниванию. Поэтому, согласно СНиП, осадки из городских очистных сооружений рекомендуется уплотнять более 3 часов и подвергать стабилизации, при которой подавляется жизнедеятельность гнилостных бактерий и происходит разложение органической части до простых соединений или продуктов, имеющих длительный период ассимиляции в окружающей среде. Эффект стабилизации достигается биологическими, химическими, физическими методами, а также их комбинацией. Целесообразность применения того или иного метода определяется рядом условий: вид осадков, их количество, возможность и условия дальнейшего использования, наличие территории для их размещения.

Среди стабилизирующих реагентов наибольшее распространение получила негашеная известь вследствие ее низкой стоимости, ее действие основано на повышении pH и температуры обрабатываемой массы осадков. Известь издавна использовалась для обработки открытых выгребных ям и мест захоронения животных. Эффективность действия извести зависит от того, используется ли она для обработки жидкого или обезвоженного осадка. В настоящее время реагентная стабилизация известью является обязательной стадией обработки осадков. Кроме того, использование извести еще оправдано

тем, что она выступает также в качестве кондиционирующей добавки, ускоряющей последующее механическое обезвоживание [3].

Цель работы состояла в исследовании изменений свойств активного ила при реагентной стабилизации с дальнейшим обоснованием выбора реагента и целесообразной его дозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На водоотдающую способность осадка большое влияние оказывает состав сточных вод. Водоотдача осадков во многом зависит от размера частиц их твердой фазы. Осаждаемость, уплотнение, хлопьеобразование и водоотдающие свойства активного ила тесно связаны между собой и являются важными параметрами при контроле и оценке процессов биологической очистки сточных вод, обработки и утилизации их осадков [4].

Для определения необходимой дозы стабилизирующих реагентов предварительно были проведены экспериментальные исследования по изучению влагоотдающих и термических свойств отобранного избыточного активного ила (ИАИ) с биологических очистных сооружений г. Зеленодольск, предназначенных для очистки бытовых сточных вод. Отбор проб ила осуществлялся в соответствии с методикой [5], хранение осуществлялось не более 24 часов при температуре 3÷4°С.

Все экспериментальные исследования проводились с использованием государственных стандартов в лабораторных условиях при температуре 20°С, давлении 100 кПа и относительной влажности воздуха 45%. Процедура стабилизации осадков подробно описана в соответствующем разделе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение характеристики осадков и их поведения в процессе уплотнения

Для выполнения поставленных задач, прежде всего, были определены основные свойства, которые в достаточной мере характеризуют осадок: влажность, зольность, плотность и концентрация сухого вещества (таблица 1).

Таблица 1. Основные свойства ИАИ

Влажность, %	Зольность, %	Сухое вещество, г/м^3	Плотность, кг/м^3
97,45	1,7	92,4	948

На следующем этапе были проведены эксперименты по изучению кинетики разделения ИАИ.

Опыты проводили при комнатной температуре гравиметрическим методом. Объект исследования – суспензия активного ила с вторичных отстойников. Высота слоя суспензии в цилиндрах составляет H_c = 320 мм.

Тщательно перемешанная магнитной мешалкой суспензия переливалась в мерный цилиндр, и далее замерялось время и высота слоя надиловой воды. Замеры проводили каждые 5–10 минут в течение 1 часа для получения более четкой картины. Объем надиловой воды рассчитывался по выражению:

$$W = \frac{\pi d_ц^2}{4} h_t,$$

где W – объем надиловой воды, h_t – высота слоя надиловой воды за время t, $d_ц$ – диаметр цилиндра.

Результаты исследования показали, что интенсивное разделение ИАИ от воды наблюдается в первые минуты эксперимента, и далее объем надиловой воды не увеличивался. На основании полученных экспериментальных данных был произведен расчет и построена зависимость диаметра осаждаемых частиц от времени (рис. 1). Зависимость имеет вид уравнения $y = 1{,}779e^{-0{,}02x}$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0{,}761$, подчиняющегося закону Стокса (процессы седиментации и всплытия).

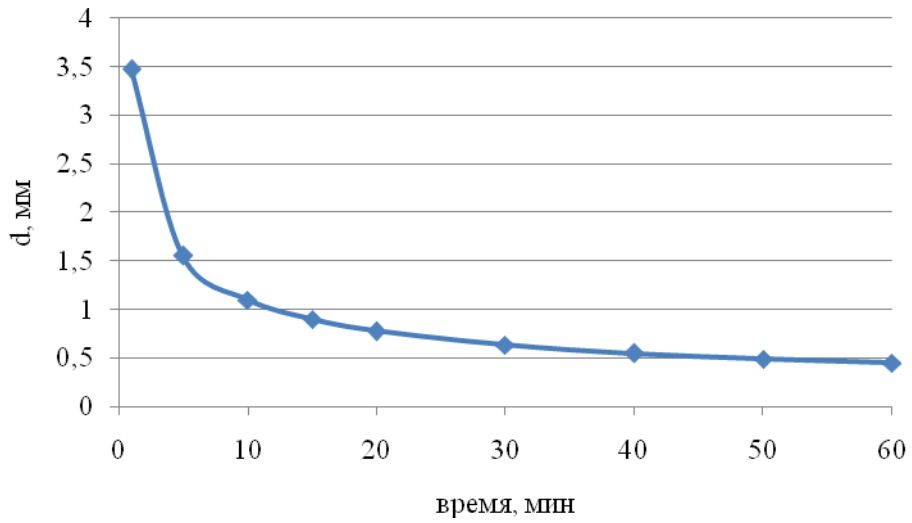


Рис. 1. Зависимость диаметра осаждаемых частиц ИАИ от времени.

Разделение твердых частиц активного ила и надиловой жидкости, т.е. осаждение и уплотнение в лабораторных условиях можно описать с помощью кривых Кинша. Основная идея гипотезы Кинша заключается в том, что скорость оседания конкретной частицы зависит лишь от локальной концентрации этих частиц. Таким образом, чем больше количество частиц в определенном слое воды, тем выше скорость их осаждения до тех пор, пока они не входят в зону сжатия осадка [4, 6].

Для построения кривых Кинша установили влияние высоты слоя исходного осадка на процесс гравитационного сгущения (рис. 2).

По результатам отстаивания строится кривая, по наклону разных участков которой и определяется скорость осаждения.

Наклонный прямолинейный участок BC соответствует постоянной скорости оседания, которая зависит от исходной концентрации взвешенных веществ и параметров флокуляции суспензии.

При увеличении исходной концентрации скорость осаждения падает. Криволинейный участок CD отвечает постепенному снижению скорости осаждения слоя осадка.

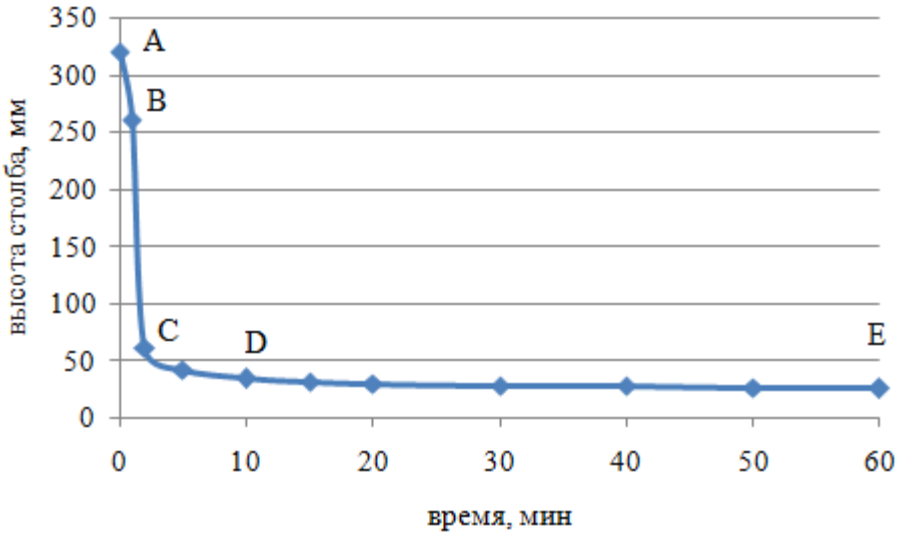


Рис. 2. Кривая осаждения исходной пробы активного ила (кривая Кинша).

По этим данным можно рассчитать параметры установки седиментации, где:

- более высокая скорость осаждения определяет процессы осветления в отстойниках со слоем осадка,
- более пологая – в отстойниках, работающих в режиме рециркуляции осадка,
- горизонтальная часть определяет процессы уплотнения осадка [4, 7].
- Благодаря кривой Кинша можно определить способность частиц к осаждению, а затем применить эти данные при расчете отстойников и в дальнейшем скорректировать их размеры в случае разбухания осадка.

Изменение свойств осадков в присутствии стабилизаторов

Далее изучали, как меняются влагоотдающие и термические свойства осадков городских очистных сооружений после добавления к пробе осадка стабилизаторов.

Для стабилизации осадков были рассмотрены варианты использования негашеной извести (оксида кальция), и, по аналогии, оксида магния, с учетом того, что магний также является щелочноземельным металлом и обладает свойствами, схожими со свойствами кальция.

Оксид кальция (негашеная известь) – белое кристаллическое вещество, широко используется как дешевый и эффективный агент для осушения растворителей и жидких веществ. Он очень быстро соединяется с водой, выделяя значительное количество тепла и образуя гашеную известь (гидроксид кальция) [8].

Оксид магния (жженая магнезия) – химическое соединение с формулой MgO, белые кристаллы, малорастворимые в воде, пожаро- и взрывобезопасен, легкий, рыхлый порошок белого цвета, легко впитывает воду [9].

В колбу помещали 10 мл осадка, взвешивали и измеряли температуру (t) в осадке. Затем в колбу с осадком добавляли реагент в количестве 20% от массы осадка без перемешивания и замеряли температуру t_2. Далее осуществлялось

перемешивание при помощи магнитной мешалки с частотой 1500 об/мин в течение 20 минут. После перемешивания замеряли температуру t_3 в каждой емкости. До перемешивания заметного увеличения температуры не происходит. После перемешивания температура постепенно поднимается. Это может быть объяснено реакцией реагентов со свободной влагой осадка:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 65\ кДж, \quad (1)$$

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2 + 38\ кДж. \quad (2)$$

Тепловой эффект данных реакций можно посчитать по закону Гесса. В соответствии с канонами физической химии, данные реакции являются экзотермическими, причем количество выделившейся теплоты при взаимодействии оксида кальция больше, что подтверждается результатами эксперимента, приведенными в таблице 2.

Таблица 2. Термические и влагоотдающие свойства осадка до и после введения стабилизаторов

	Температура, °С			Объем надиловой воды, см^3
	t	t_2	t_3	
исходный	25	25	25	0,7
CaO	25	27	52	1,1
MgO	25	25,5	38	0,9

Кроме того, было произведено измерение объема надиловой воды, чтобы сделать вывод о влагоотдающих свойствах осадка. После 5 минут отстаивания смеси осадка и стабилизаторов в пробах наблюдалось более высокое водоотделение по сравнению с исходным осадком.

Было произведено измерение влажности, которое показало, что при использовании оксида кальция влажность уменьшилась на 3,6%, а оксида магния – на 1,8%.

Таким образом, в качестве стабилизатора ИАИ более оправданным является использование извести.

Далее был проведен эксперимент по стабилизации осадков предварительно приготовленной гашеной известью. Гашеную известь (гидроксид кальция) получали взаимодействием оксида кальция с водой.

Эксперимент проводился с шестью пробами ИАИ (объем 0,5 л), отобранных с очистных сооружений. Показатель pH каждой пробы постепенно увеличивали до 12 путем добавления 10%-ного известкового молока. Первая проба была контрольной. В остальные затем добавляли избыточное, по сравнению с контролем, количество извести. Избыток составил 30, 60, 90, 120 и 150% от массы извести в контрольной пробе.

После этого проводили непрерывное перемешивание проб в течение 6 часов магнитной мешалкой при 1500 об/мин. Далее снимали показание pH, а

затем проводили измерение значения pH через каждые 10 дней в течение 30 дней. Результаты представлены на рисунке 3.

Как видно из рисунка, наблюдается незначительное уменьшение pH в опытных образцах, причем через 30 суток значение pH достигло 10,65 как в исходной пробе, так и в пробах с 30, 60, 90%-ным увеличением дозы извести относительно ее начального уровня. В пробах с увеличением дозы извести в 120 и 150% значение pH составило 10,85 и 10,05, соответственно.

Таким образом, полученные результаты доказывают, что применение больших количеств извести для получения избытка экономически нецелесообразно (pH – функция экспоненциальная, для увеличения величины pH до12 количество ионов OH^- должно быть в 10 раз больше, чем при pH = 11).

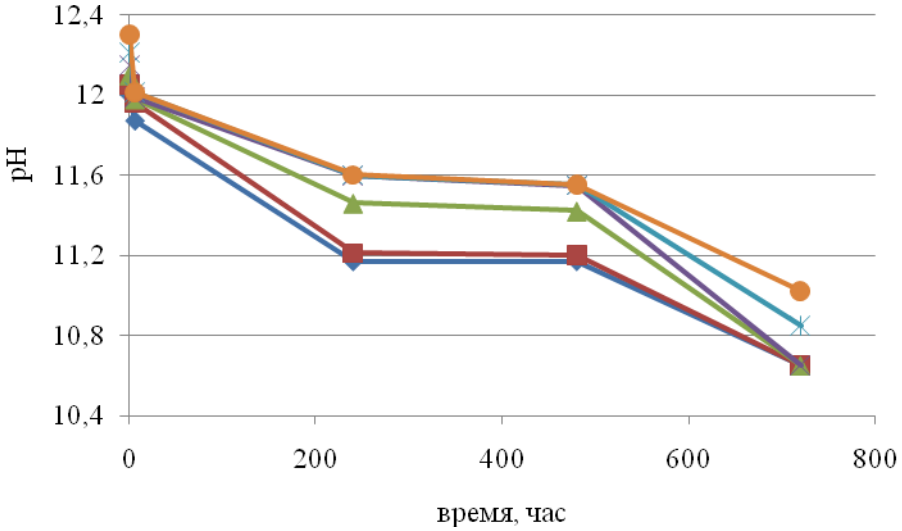


Рис. 3. Зависимость pH от времени: ♦ – контрольная проба, ■ – 30% избыток извести, ▲ – 60% избыток извести, × – 90% избыток извести, Ж– 120% избыток извести, ● – 150% избыток извести.

Кроме того, был проведен анализ изменения зольности осадков сточных вод до стабилизации (1 образец) и после стабилизации их гашеной известью (образцы 2–7 с содержанием $Ca(OH)_2$, равным нулю (исходная) и при его избытке 30, 60, 90, 120 и 150%, соответственно). Результаты данного эксперимента представлены на рисунке 4.

Как видно из рисунка, при стабилизации осадка известью происходит увеличение его зольности в 1,7 раза, при этом при избытке в 30 и 60% существенного повышения не наблюдается, однако далее происходит резкий скачок в значении зольности в 2–3 раза. Кроме того, повышенная зольность вызывает увеличение абразивности обрабатываемого осадка, что, в свою очередь, может привести к ускорению износа оборудования. Это еще раз доказывает нерациональность применения избыточного количества известкового молока для стабилизации осадков.

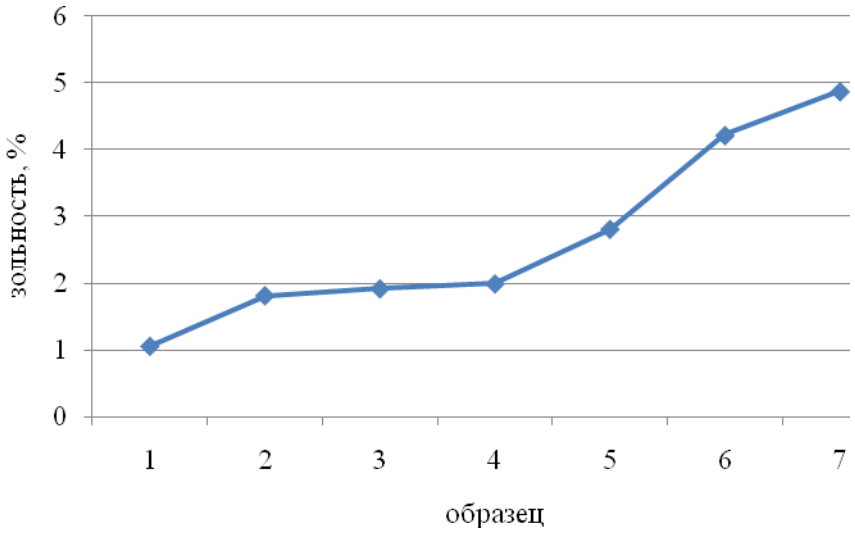


Рис. 4. Зависимость зольности осадка (зольность) от избытка $Ca(OH)_2$. Проба 1 – исходная, пробы 2–7 – при избытке стабилизатора 30, 60, 90, 120 и 150%, соответственно.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что для стабилизации ИАИ целесообразно использование гидроксида кальция, в результате чего происходит повышенное водоотделение осадка. Однако доза гидроксида кальция для конкретного типа осадка должна подбираться в ходе опытно-промышленных испытаний с небольшим избытком от стехиометрического соотношения, т.к. перерасход реагента экономически нецелесообразен и вызывает повышенное значение зольности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов оценена эффективность процесса стабилизации иловых осадков городских сточных вод с применением в качестве стабилизатора оксидов кальция и магния. Доказано, что более целесообразным является использование извести. Изучено влияние на процесс гравитационного сгущения исследуемого осадка дозы извести, условий обработки проб, а также определена зависимость высоты налива осадка от времени осаждения. Это позволит определить технологические параметры процесса сгущения избыточного активного ила, обеспечивающие его относительно высокую эффективность. Кроме того, экспериментально установлено, что применение больших количеств извести для получения ее избытка экономически нецелесообразно в связи с увеличением зольности обработанного осадка. Данные результаты в дальнейшем позволят разработать технологию обезвоживания осадков биологических очистных сооружений с последующей утилизацией осадков.

Список литературы:

1. *Демин Д.В., Севостьянов С.М., Татаркин И.В., Худяков О.И.* // Земледелие. 2009. №5. С. 16.

2. *Моран Э., Плеханов А.В., Лобанов Ф.И.* // Водоснабжение и санитарная техника. 2017. № 6. С. 47.
3. *Стрекалова Д.О., Савелова Е.А.* // Аллея науки. 2018. Т. 2. № 3 (19). С. 385.
4. *Гапоненков И.А., Федорова О.А.* // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16. № 4. С. 681.
5. ФР 1.31.2008.04397 «Методика выполнения измерений массовой концентрации активного ила». М.: Акварос, 2008.
6. *Царев Н.С.* Дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2012.
7. Особенности процессов осаждения флоккулированных частиц [Электронный ресурс]: https://nomitech.ru/articles-and-blog/osobennosti_protsessov_osazhdeniya_flokkulirovannykh_chastits/ (дата обращения 22.10.2018).
8. ГОСТ 8677-76. Реактивы. Кальция оксид. Технические условия.
9. ГОСТ 4526-75. Реактивы. Магний оксид. Технические условия.

References:

1. *Demin D., Sevostyanov S., Tatarkin I., Khudyakov O.* // Zemledelie [Arable farming]. 2009. No. 5. P. 16 [in Russian].
2. *Moran E., Plekhanov A.V., Lobanov F.I.* // Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika [Water supply and sanitary technique]. 2017. No. 6. P. 47 [in Russian].
3. *Strekalova D.O., Savelova E.A.* // Alleya Nauki [Alley of Science]. 2018. V. 2. No. 3 (19). P. 385 [in Russian].
4. *Gaponenkov I.A., Fedorova O.A.* // Vestnik MGTU [Scientific Journal of Murmansk State Technical University]. 2013. V. 16. No. 4. P. 681 [in Russian].
5. Methods for measuring mass concentration of active sludge. FR 1.31.2008.04397. M.: Aquaros, 2008 [in Russian].
6. *Tsarev N.S.* Ph.D. Thesis (Engineering). Ekaterinburg: UrFU, 2012 [in Russian].
7. https://nomitech.ru/articles-andblog/osobennosti_protsessov_osazhdeniya_flokkulirovannykh_chastits/ (accessed 22.10.2018) [in Russian].
8. GOST [State Standart] 8677-76. Reagents. Calcium oxide. Technical conditions [in Russian].
9. GOST [State Standart] 4526-75. Reagents. Magnesium oxide. Technical conditions [in Russian].

Общая информация по обеспечению химической безопасности

УДК 504.054 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14123

МОНИТОРИНГ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ – ОБЪЕКТИВНЫЙ И НЕЗАВИСИМЫЙ ИНСТРУМЕНТ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ СТОКГОЛЬМСКОЙ КОНВЕНЦИИ О СОЗ (2001)

М. А. Запевалов

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «Тайфун», г. Обнинск Калужской обл., Россия
e-mail: post@rpatyphoon.ru

Поступила в редакцию 31.10.2018 г.

Аннотация – Рассмотрены правовые основы мониторинга стойких органических загрязнителей (СОЗ) в России, международный опыт и результаты выполнения первого и второго этапов Плана глобального мониторинга СОЗ в рамках оценки эффективности Стокгольмской конвенции о СОЗ. Согласно оценкам, представленным в планах глобального мониторинга СОЗ, число соединений антропогенного характера в окружающей среде увеличивается, и по-прежнему сохраняется настоятельная необходимость продолжения и расширения работ по мониторингу СОЗ. Предложены общие требования к системе мониторинга СОЗ в России.

Ключевые слова: стойкие органические загрязнители, СОЗ, Стокгольмская конвенция, план глобального мониторинга СОЗ.

MONITORING PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS – AN OBJECTIVE AND INDEPENDENT TOOL FOR EVALUATING EFFECTIVENESS OF STOCKHOLM CONVENTION ON POPS (2001)

M. A. Zapevalov

Federal Service for Hydrometeorology and Environmental Monitoring «Research and Production Association “Typhoon”,
Obninsk, Kaluga region, Russia, e-mail: post@rpatyphoon.ru

Received October 31, 2018

Abstract – The paper examines the legal platform for monitoring persistent organic pollutants (POPs) in Russia taking into account the international experience and results of executing the first and the second steps of the Global Monitoring Plan on POPs, in the framework of evaluating effectiveness of the Stockholm Convention on POPs (2001) ratified by the Russian Federation in 2011. According to estimates presented in the Global Monitoring Plans on POPs, the total number of anthropogenic hazardous compounds in the environment keeps growing, thereby dictating an urgent need to continue and expand POPs’ monitoring activities. General requirements for POP’s monitoring system in Russia are proposed.

Keywords: persistent organic pollutants, POPs, Stockholm Convention, Global Monitoring Plan.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно «Основам государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года и дальнейшую перспективу», утвержденным Президентом Российской Федерации 1 ноября 2013 г. № Пр-2573, *«организация наблюдений за загрязнением стойких органических загрязняющих веществ в компонентах и объектах окружающей среды»* отнесена к основным задачам государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности (разд. III; п.11 м).

ПРАВОВЫЕ ОСНОВЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

В обеспечение химической безопасности от воздействия стойких органических загрязнителей (СОЗ) в глобальном масштабе значительный вклад вносит Стокгольмская конвенция по СОЗ (2001 г.) (далее - Стокгольмская конвенция) [1]. Российская Федерация присоединилась к Стокгольмской конвенции в 2002 году [2], ратифицировала ее в 2011 году [3]. Присоединение Российской Федерации к Стокгольмской Конвенции о СОЗ (2001) и формирование плана выполнения обязательств по Стокгольмской конвенции не было быстрым (рис. 1).

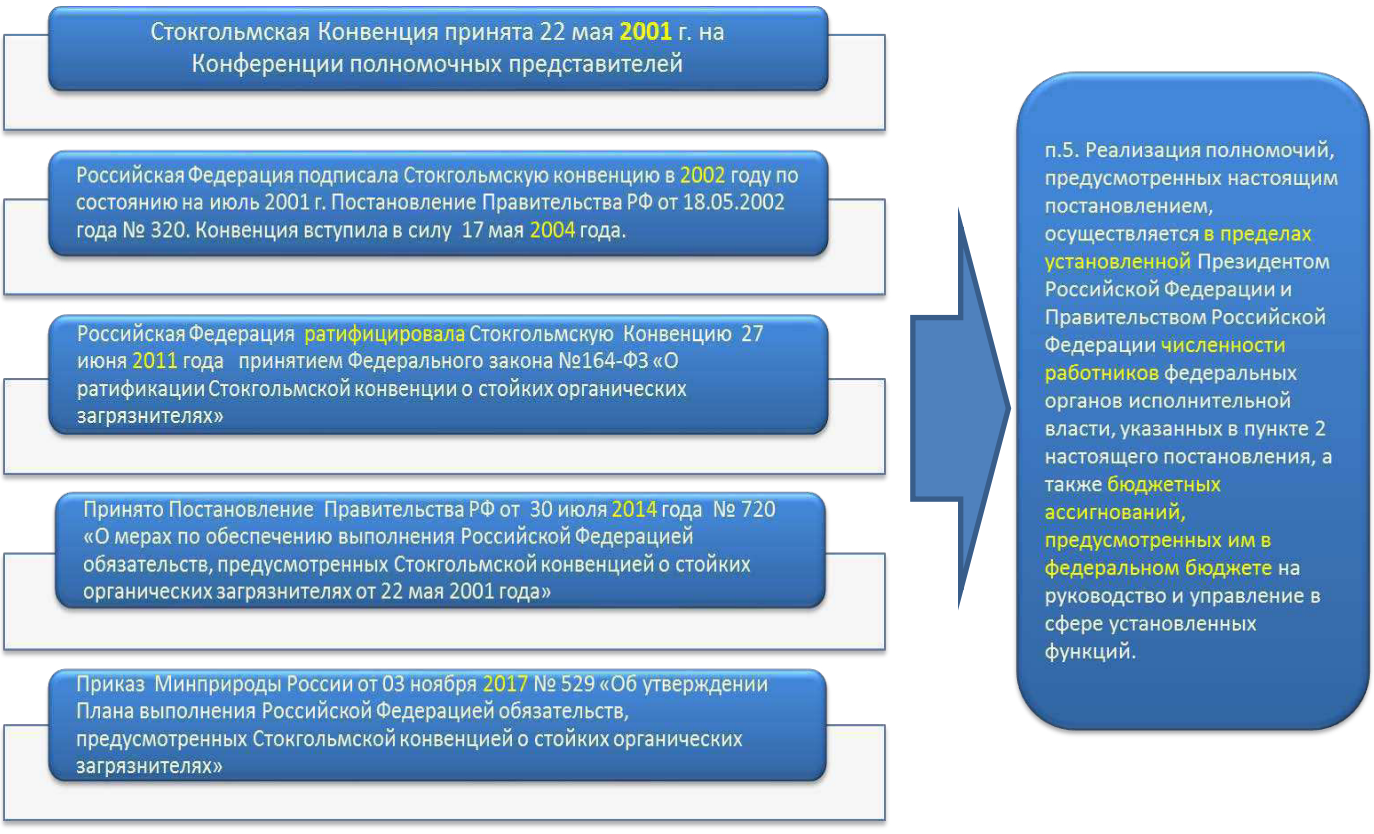


Рис. 1. Хронология выполнения обязательств Российской Федерации, предусмотренных Стокгольмской конвенцией о СОЗ (2001).

В Стокгольмской конвенции предусмотрена прозрачная и понятная схема ее реализации. В соответствии со статьей 7, каждая сторона: а) разрабатывает и

стремится осуществлять план выполнения своих обязательств, предусмотренных настоящей Конвенцией; b) направляет свой план выполнения Конференции Сторон в течение двух лет после даты вступления для нее в силу настоящей Конвенции; и c) пересматривает и обновляет соответствующим образом свой план выполнения на периодической основе.

Для выполнения Российской Федерацией обязательств, предусмотренных Стокгольмской конвенцией, Правительство Российской Федерации приняло Постановление [4], в котором определило федеральные органы исполнительной власти, ответственные в пределах их полномочий. Координация деятельности министерств и взаимодействие с секретариатом Стокгольмской конвенции поручены Министерству природных ресурсов и экологии Российской Федерации (далее - МПР РФ) [4].

В рамках своих полномочий МПР РФ в 2017 году утвердило и представило в секретариат Стокгольмской конвенции План выполнения Российской Федерацией обязательств, предусмотренных Стокгольмской конвенцией [5]. Этот план состоит из двух разделов: мероприятия, планируемые к выполнению до 2020 года (раздел I), и дополнительные мероприятия, планируемые к выполнению в долгосрочный период (расходы на реализацию которых могут прогнозироваться в 2021-2028 гг.) (раздел II).

Установлено, что реализация полномочий, предусмотренных постановлением [5], осуществляется в пределах установленной численности работников федеральных органов исполнительной власти, а также бюджетных ассигнований, предусмотренных в федеральном бюджете на руководство и управление в сфере установленных функций.

Формирование органов управления и взаимодействия с секретариатом Стокгольмской конвенции фактически завершилось в 2017 году утверждением Положения о национальном координационном центре Российской Федерации, созданном в целях обмена информацией по выполнению обязательств Российской Федерации, предусмотренных Стокгольмской конвенцией о СОЗ [6].

Приложения *A, B, C* Стокгольмской конвенции содержат конкретные соединения и группы соединений преднамеренного и непреднамеренного производства, которые подлежат либо полному запрету (включая ликвидацию), либо ограничению. Полный перечень СОЗ, включенных в приложения Стокгольмской конвенции (с поправками, принятыми в 2009, 2011, 2015 годах), с указанием изомеров СОЗ, рекомендуемых для контроля, приведен в таблице 1.

Как уже отмечалось выше, Российская Федерация подписала Стокгольмскую конвенцию в 2002 году. На тот момент в приложениях *A, B, C* содержался перечень из 12-ти первоначальных СОЗ (табл. 1). В 2016 году распоряжением Правительства РФ [7] в перечень СОЗ были включены еще несколько веществ: альфа-гексахлорциклогексан, бета-гексахлорциклогексан, хлордекон, линдан (поправки 2009 г.) и технический эндосульфан и его изомеры (поправка 2011 г.) (табл. 1).

Таблица 1. Список веществ, включенных в Стокгольмскую конвенцию, и изомеры СОЗ, рекомендуемые для контроля

Наименование СОЗ	Изомер, рекомендуемый для контроля	Приложения*
Начальный список СОЗ (2001 г.)		
Альдрин	Альдрин	A
Хлордан	Цис- и транс-хлордан, цис- и транс-нонахлор, оксихлордан	A
Дильдрин	Дильдрин	A
Эндрин	Эндрин	A
Гептахлор	Гептахлор, гептахлорэпоксид	A
Гексахлорбензол (ГХБ)	Гексахлорбензол	A, C
Мирекс	Мирекс	A
Токсафен	Конгенеры P26, P50, P62	A
Полихлорированные бифенилы (ПХБ)	$\Sigma ПХБ_6$ (6 конгенеров): 28, 52, 101, 138, 153 и 180; токсичные ПХБ (12 конгенеров): 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 и 189	A, C
Дихлордифенилтрихлор-метилметан (ДДТ)	4,4'-ДДТ, 2,4'-ДДТ, 4,4'-ДДЕ, 2,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 2,4'-ДДД (ДДЕ – дихлордифенилхлор-этилен, ДДД – дихлордифенилдихлорэтан)	B
Полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны (ПХДД/ПХДФ)	2,3,7,8-замещенные ПХДД/ПХДФ (17 изомеров)	C
СОЗ, включенные в 2009 г.		
Хлордекон	Хлордекон	A
α-ГХЦГ	α-ГХЦГ	A
β-ГХЦГ	β-ГХЦГ	A
γ-ГХЦГ	γ-ГХЦГ	A
Гексабромциклогексан	Гексабромциклогексан	A
Пентахлорбензол	Пентахлорбензол	A, C
Полибромированные дифениловые эфиры (ПБДЭ)	ПБДЭ 47, 99, 153, 154,175/183 Дополнительно: ПБДЭ 17, 28, 100	A
Перфтороктановая сульфоновая кислота (ПФОС), ее производные	Перфтороктановая сульфоновая кислота (ПФОС), ее соли и перфтороктановый сульфонилфторид (ПФОСФ)	B
СОЗ, включенные в 2011 г.		
Эндосульфан	α,β-эндосульфан, сульфат эндосульфана	A
СОЗ, включенные в 2015 г.		
Полихлорированные нафталины (ПХН)	Ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, октахлорированные нафталины	A, C
Гексахлорбутадиен (ГХБД)	Гексахлорбутадиен	A
Пентахлорфенол, его соли и сложные эфиры (ПХФ)	Пентахлорфенол, пентахлорфенат натрия (моногидрат), лаурат пентахлорфенила, пентахлоранизол	A
*Приложения Конвенции: A - ликвидация, B - ограничение, C - непреднамеренное производство.		

В отношении ряда веществ из перечня СОЗ, включенных в приложения Стокгольмской конвенции, в Российской Федерации применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды (таблица 2) [8].

Таблица 2. Перечень СОЗ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды [8]

Компоненты окружающей среды	СОЗ
Атмосферный воздух	− Диоксины (в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-1,4-диоксин)
Водные объекты	− Пентахлорфенол − Альдрин − Гексахлорбензол − Гексахлорциклогексан (альфа-, бета-, гамма-изомеры) − Дильдрин − Диоксины − 4,4'-ДДТ − 4,4'-ДДД − Полихлорированные бифенилы (ПХБ 28, ПХБ 52, ПХБ 74, ПХБ 99, ПХБ 101, ПХБ 105, ПХБ 110, ПХБ 153, ПХБ 170)
Почвы	− Полихлорированные бифенилы (ПХБ 28 ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 118 ПХБ 138 ПХБ 153, ПХБ 180) − ПХК (токсафен)

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СТОКГОЛЬМСКОЙ КОНВЕНЦИИ

Главной целью Стокгольмской конвенции является защита здоровья человека и окружающей среды от воздействия СОЗ посредством уменьшения или полного исключения их выбросов в окружающую среду.

В статье 16 прописаны основные источники информации, на которых основана оценка эффективности Стокгольмской конвенции. Фактически под оценкой эффективности Стокгольмской конвенции следует понимать оценку эффективности мероприятий по ограничению поступления СОЗ в окружающую среду от всех возможных источников. В такой трактовке ключевую роль в оценке эффективности играет надежная и объективная информация о концентрациях СОЗ в окружающей среде и биообъектах, на основе которой можно оценивать временные тренды и пространственное распределение СОЗ, а также региональный и глобальный перенос.

Как рабочий инструмент реализации Стокгольмской конвенции был разработан План глобального мониторинга (ПГМ) [9], целью которого является получение сопоставимых данных мониторинга по содержанию СОЗ в компонентах окружающей среды и в биообъектах во всех регионах земного шара. Последняя редакция ПГМ была опубликована в 2015 году [10].

ПГМ основан на международных и национальных программах мониторинга СОЗ, наиболее крупные из которых перечислены в таблице 3. В

рамках ПГМ формируется доклады глобального мониторинга, которые представляются для рассмотрения на Конференцию Сторон Стокгольмской конвенции. Доклады содержат оценку текущего состояния по мониторингу СОЗ, имеющиеся пробелы в информации и рекомендации по развитию работ.

Таблица 3. Наиболее крупные международные и национальные программы мониторинга СОЗ

Программа мониторинга	Сокращение	Регион	Период
Арктическая программа мониторинга и оценки	AMAP + NCP	Арктика	1993 г. – настоящее время
Европейская программа мониторинга и оценки	CLRTAP-EMEP	Европа	1991 г. – настоящее время
Глобальная сеть пассивного отбор проб воздуха	GAPS	Глобально	2004 г. – настоящее время
Интегральная схема атмосферных осадков	IADN	Великие озера	1990 г. – настоящее время
Национальный надзор за загрязнением воздуха	NAPS	городские территории Канады	1969 г. – настоящее время
Сеть станций мониторинга СОЗ в Альпийском регионе	MONARPOP	Европейские альпийские регионы	2004 г. – настоящее время
Национальная сеть мониторинга диоксина в воздухе (УООС США)	NDAMN	США	1998–2004 гг.
Национальная сеть мониторинга СОЗ (MONET)	MONET	Глобально	2006 г. – настоящее время
Китайская программа мониторинга СОЗ в воздухе и почве (SAMP)	SAMP-I SAMP-II	Город. и сельские территории Китая	2005-2007 гг. 2008- настоящее время
Испанская программа мониторинга СОЗ	PNA-COP	Испания	2008 г. – настоящее время
Программа Великобритании TOMPS	TOMPS	Великобритания	1991 г. – настоящее время
Национальная программа по диоксинам (Австралия)	-	Австралия	2002–2003 гг.
Работы по мониторингу СОЗ в Арктике, выполненные в НПО «Тайфун» (г. Обнинск) в рамках сотрудничества с AMAP	AMAP	Российская Арктика	Дунай (1993–1995 гг.) Амдерма (1999–2001, 2015–2017 гг.) Валькаркай (2002–2003, 2008–2010 гг.) Тикси (2009–2011, 2015-2017 гг.)

Наиболее полным на сегодняшний день можно считать второй доклад по глобальному мониторингу СОЗ, который был представлен на 8-ю

Конференцию Сторон (24 апреля - 5 мая 2017 г., Женева, Швейцария) [11]. Доклад обобщает пять региональных докладов по мониторингу СОЗ, и в нем представлена аналитическая информация по результатам выполнения первого (2000-2008 гг.) и второго (2009-2015 гг.) этапов ПГМ. Регионы ООН включают страны: 1) Центральной и Восточной Европы (ЦВЕ), 2) западноевропейских и других стран, 3) Азии и Тихого океана, 4) Африки и 5) Латинской Америки и Карибского бассейна.

В докладе [11] представлены оценки изменений глобальных концентраций СОЗ в окружающей среде и в биообъектах, произошедших после принятия Стокгольмской конвенции. Для первоначального списка СОЗ накоплен значительный массив наблюдений, который позволяет надежно оценить долговременные тенденции изменения концентраций (тренды концентраций) в окружающей среде. Например, на арктических фоновых станциях глобального мониторинга Алерт (Канада), Барроу (США), Ню Алезунд (Норвегия), Паллас (Финляндия) регулярные наблюдения производятся с начала 1990-х годов и охватывают более чем 20-летний период. Для новых СОЗ такие длительные ряды наблюдений еще не накоплены, однако за период 2009-2015 годы определен текущий уровень концентраций, который послужит базой для оценки трендов в будущем.

Выводы и рекомендации по третьему этапу ПГМ [11] основаны на оценке временных трендов концентраций СОЗ в ключевых (наиболее показательных) компонентах окружающей среды - атмосферном воздухе и воде (вода - только для ПФОС и ее соединений) и биообъектах человека (материнское молоко и кровь).

По большинству традиционных СОЗ из первоначального списка Стокгольмской конвенции измеренные фоновые концентрации в атмосферном воздухе за период регулярных наблюдений (с начала 1990-х годов) снизились и продолжают снижаться, оставаясь на низких уровнях [12]. Наиболее распространенная точка зрения, объясняющая этот тренд, состоит в том, что сокращение концентраций традиционных СОЗ (хлорорганических пестицидов (ХОП), полихлорированных бифенилов (ПХБ), полихлорированных дибензо-пара-диоксинов и дибензофуранов (ПХДД/ПХДФ)) произошло в результате внедрения механизмов их регулирования в 1980-х годах. К 2000 году большинство первичных источников были уже под контролем. На сегодняшний день относительно низкие уровни концентраций этих СОЗ существенно не меняются и поддерживаются эмиссией из вторичных источников и накопленных запасов, включая учтенные и неучтенные отходы (особенно актуально для ПХБ).

На сегодняшний день недостаточно понятна роль климатических факторов в формировании уровней загрязнения окружающей среды СОЗ. Очевидно, что глобальное потепление может существенно повлиять на баланс СОЗ в окружающей среде в целом и в арктическом регионе особенно, однако прямые экспериментальные данные, подтверждающие насколько эти предположения справедливы, отсутствуют.

Экспертные оценки, обобщенные в докладе [13], показывают, что возрастание концентрации СОЗ с увеличением температуры возможно как минимум в результате следующих атмосферных процессов:

- увеличения подвижности и скорости выделения накопленных СОЗ (из почв, ледников и т.д.);
- увеличения скорости воздушного регионального и глобального переноса вследствие возрастания скорости ветра;
- изменения состава выпадений СОЗ в результате увеличения интенсивности осадков.

Уменьшения концентрации СОЗ при повышении температуры можно ожидать за счет увеличения деградации СОЗ микроорганизмами в почвах. Однако эти процессы могут сопровождаться трансформацией исходных СОЗ с образованием более токсичных продуктов.

Основная рекомендация доклада [13] в части мониторинга СОЗ сводится к тому, что необходимо продолжение совместного исследования климатических факторов и трендов СОЗ с целью установления более понятных взаимосвязей между этими явлениями.

В докладе [13] дается положительная оценка деятельности по глобальному мониторингу СОЗ, отмечается расширение работ и сформулированы рекомендации по их дальнейшему развитию. Эти рекомендации важно учитывать при формировании систем мониторинга СОЗ на национальном уровне.

При формировании национальных систем мониторинга СОЗ рекомендуется:

- в связи с увеличением числа СОЗ, включенных в приложения Стокгольмской конвенции, при определении перечня приоритетных СОЗ для включения в национальные программы мониторинга учитывать региональные особенности;
- обеспечивать сопоставимость и согласованность данных мониторинга на глобальном уровне; обязательно участие лабораторий в международных интеркалибрациях и межлабораторных сличительных испытаниях;
- участвовать в постоянном пополнении международных баз данных по СОЗ, таких как EBAS (http://ebas.nilu.no/) и хранилище данных ПГМ (http://www.pops-gmp.org/visualization-2014/);
- создавать архивы проб для долговременного хранения в целях ретроспективного анализа по новым веществам в перечне СОЗ, которые могут появиться в будущем;
- устанавливать взаимосвязь между концентрациями СОЗ и общей токсичностью исследуемых проб.
- Представленная в докладах [12, 13] оценка состояния проблемы загрязнения окружающей среды СОЗ состоит в том, что число соединений антропогенного характера в окружающей среде увеличивается, и по-прежнему сохраняется настоятельная необходимость продолжения и

расширения работ по мониторингу СОЗ на основе принципов, изложенных в руководстве по ПГМ.

РАЗВИТИЕ МОНИТОРИНГА СОЗ В АБИОТИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ В РОССИИ

В Российской Федерации на сегодняшний день деятельность по мониторингу СОЗ в компонентах окружающей среды в виде отдельной системы наблюдений не оформлена. Элементы этой системы для ограниченного перечня СОЗ (ДДТ, ДДЕ, ГХБ, изомеры ГХЦГ) в абиотической составляющей природной среды (поверхностные воды, морская вода, почва, донные отложения) включены в программы работы государственной наблюдательной сети Росгидромета [14]. Систематические исследования по мониторингу более широкого перечня СОЗ в атмосферном воздухе и некоторых биообъектах с использованием хромато-масс-спектрометрических методов анализа, сопоставимых с методами мирового уровня, проводились в рамках отдельных проектов в арктической зоне РФ силами ФГБУ «НПО «Тайфун» на станциях Дунай (1993–1995 гг.), Валькаркай (2002–2003, 2008–2010 гг.), Амдерма (1999–2001, 2015–2017 гг.), Тикси (2009–2011, 2015–2017 гг.) (таблица 2) [15].

В рамках осуществления государственного мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды за Росгидрометом закреплены полномочия по обеспечению согласованного функционирования государственной наблюдательной сети, территориальных и локальных (объектовых) систем наблюдения на территории России и с аналогичными международными системами [16]. Эти полномочия в полной мере распространяются на мониторинг стойких органических загрязнителей.

Основой для развития системы мониторинга СОЗ должна служить действующая государственная система мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды Росгидромета путем модернизации ряда региональных лабораторий под задачи мониторинга СОЗ.

Конкретные мероприятия по реализации мониторинга стойких органических загрязнителей в рамках государственного мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды были предложены ФГБУ «НПО «Тайфун» Росгидромета по мониторингу СОЗ, и нашли свое отражение в Национальном плане [7].

Государственная наблюдательная сеть за содержанием СОЗ в окружающей среде в Российской Федерации должна быть сформирована на основе требований национального законодательства в области охраны окружающей среды, обеспечения единства измерений, стандартизации и одновременно учитывать рекомендации по осуществлению ПГМ.

Организация мониторинга стойких органических загрязнителей в рамках государственного экологического мониторинга должна обеспечить решение нескольких взаимосвязанных задач.

1. Инфраструктура

- издание организационно-распорядительных документов по формированию государственной сети наблюдений СОЗ, построенной по иерархической структуре: центральной лаборатории (лаборатории высокого рейтинга) - региональные лаборатории - пункты отбора проб;
- оснащение сети наблюдений оборудованием, материалами, стандартами, в том числе современными хромато-масс-спектрометрами;
- поддержание инфраструктуры в работоспособном состоянии (регулярный сервис, техническое обслуживание, снабжение стандартами и расходными материалами).

2. Персонал

- создание системы обучения персонала работе на современном оборудовании с использованием современных методик отбора и анализа СОЗ;
- поддержание уровня образования и навыков персонала на уровне, обеспечивающем качественное проведение испытаний по прецизионным методикам.

3. Научно-методическое руководство

- разработка программ наблюдений СОЗ с учетом специфики региона, потенциальных источников эмиссии, имеющейся режимной информации об уровнях загрязнения окружающей среды;
- внедрение процедур обеспечения качества измерений и участие в международных интеркалибрациях и межлабораторных сличительных испытаниях (МСИ);
- валидация методик и стандартных операционных процедур, совместимых и сопоставимых с зарубежными методиками отбора и анализа СОЗ;
- разработка и формирование баз данных СОЗ, совместимых с мировыми по содержанию стойких органических загрязнителей в окружающей среде Российской Федерации.

С учетом требований действующих нормативных документов [17], можно определить круг задач, которые могут быть возложены на Государственную наблюдательную сеть Росгидромета федерального уровня следующим образом:

- проведение долговременных наблюдений за содержанием СОЗ на фоновом уровне (например, в Арктике, на Байкале, в биосферных заповедниках);
- оценка фоновых концентраций СОЗ, используемых для целей установления нормативов допустимого воздействия на окружающую среду;
- оценка эффективности осуществления природоохранных мероприятий в части ликвидации и снижения выбросов СОЗ в окружающую среду;
- формирование и ведение (в части СОЗ) Единого государственного фонда данных о состоянии окружающей среды, ее загрязнении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мониторинг стойких органических загрязнителей является объективным и независимым инструментом оценки эффективности Стокгольмской конвенции о СОЗ. Отсутствие систематической информации о СОЗ в окружающей среде

существенно затрудняет выполнение обязательств, принятых Российской Федерацией в результате присоединения к Стокгольмской конвенции.

При разработке нормативно-методической базы функционирования наблюдательных сетей в рамках государственного мониторинга СОЗ в России необходимо учитывать накопленный международный и национальный опыт по мониторингу СОЗ на глобальном, региональном и локальном уровнях и в полной мере использовать инфраструктуру действующих наблюдательных сетей Росгидромета по мониторингу состояния и загрязнения окружающей среды.

Список литературы:

1. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf (дата обращения: 30.10.2018).
2. Постановление Правительства Российской Федерации от 18 мая 2002 года № 320 «О подписании Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях».
3. Федеральный закон 27 июня 2011 года № 164-ФЗ «О ратификации Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях».
4. Постановление Правительства Российской Федерации от 30 июля 2014 года № 720 «О мерах по обеспечению выполнения Российской Федерацией обязательств, предусмотренных Стокгольмской конвенцией о стойких органических загрязнителях от 22 мая 2001 года (с изменениями на 19 сентября 2016 г.).
5. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 23 ноября 2016 года № 2482-р «О присоединении Российской Федерации к поправкам к Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях от 22 мая 2001 года».
6. Приказ Минприроды России от 03.10.2017 № 529 «Об утверждении Плана выполнения Российской Федерацией обязательств, предусмотренных Стокгольмской конвенцией о стойких органических загрязнителях».
7. Приказ Минприроды России от 8 февраля 2017 года № 57 «Об утверждении Положения о национальном координационном центре Российской Федерации, созданном в целях обмена информацией по выполнению обязательств Российской Федерации, предусмотренных Стокгольмской конвенцией о стойких органических загрязнителях».
8. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 8 июля 2015 г. № 1316-р. Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды.
9. UNEP/POPS/COP.7/INF/39. Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants, 2013. 2015. http://chm.pops.int/Default.aspx?tabid=3075 (дата обращения: 30.10.2018).
10. UNEP/POPS//COP.8/INF/38 Second global monitoring report/ 2017. http://www.pops.int/Implementation/GlobalMonitoringPlan/MonitoringReports/tabid/525/Default.aspx (дата обращения 30.10.2018).
11. http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/Meetings/COP8/tabid/5309/Default.aspx (дата обращения 30.10.2018).
12. AMAP Assessment 2015: Temporal Trends in Persistent Organic Pollutants in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. 71p.
13. UNEP/AMAP, 2011. Climate Change and POPS: Predicting the Impacts. Report of the UNEP/AMAP Expert Group. Secretariat of the Stockholm Convention, Geneva. 62 p.
14. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2017 год. Росгидромет. Москва. 2018. http://downloads.igce.ru/publications/reviews/review2017.pdf (дата обращения 30.10.2018).

15. *Коноплев А.В., Волкова Е.Ф., Кочетков А.И., Первунина Р.И., Самсонов Д.П.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 10. С. 38.
16. Постановление Правительства Российской Федерации от 6.06.2013 г. № 477 «Об осуществлении государственного мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды».
17. РД 52.04.567-2003. Руководящий документ. Положение о государственной наблюдательной сети.

References:

1. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx (accessed 30.10.2018).
2. On signing of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Decree of the Government of the Russian Federation of May 18, 2002, No. 320 [in Russian].
3. On ratification of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Federal Law of June 27, 2011, No. 164-FL [in Russian].
4. On measures to ensure compliance by the Russian Federation with the obligations stipulated by the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants of May 22, 2001. Decree of the Government of the Russian Federation dated July 30, 2014 No. 720 (as amended on September 19, 2016) [in Russian].
5. On the accession of the Russian Federation to the amendments to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants of May 22, 2001. Order of the Government of the Russian Federation of November 23, 2016, No. 2482-p [in Russian].
6. On approval of the Plan for the implementation by the Russian Federation of the obligations stipulated by the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Order of the Ministry of Natural Resources of the Russian Federation of 03.10.2017, No. 529 [in Russian].
7. On Approval of the Provision on the National Coordination Center of the Russian Federation, created for the purpose of exchanging information on the fulfillment of the obligations of the Russian Federation stipulated by the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Order of the Ministry of Natural Resources of the Russian Federation of February 8, 2017, No. 57 [in Russian].
8. The list of pollutants for which measures of state regulation are applied in the field of environmental protection. Order of the Government of the Russian Federation of July 8, 2015, No. 1316-p [in Russian].
9. UNEP/POPS/COP.7/INF/39. Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants, 2013. 2015. http://chm.pops.int/Default.aspx?tabid=3075 (accessed 30.10.2018).
10. UNEP/POPS/COP.8/INF/38 Second global monitoring report/2017. http://www.pops.int/Implementation/GlobalMonitoringPlan/MonitoringReports/tabid/525/Default.aspx (accessed 30.10.2018).
11. http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/Meetings/COP8/tabid/5309/Default.aspx (accessed 30.10.2018).
12. AMAP Assessment 2015: Temporal Trends in Persistent Organic Pollutants in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Program (AMAP), Oslo, Norway. 71p.
13. UNEP/AMAP, 2011. Climate Change and POPS: Predicting the Impacts. Report of the UNEP/AMAP Expert Group. Secretariat of the Stockholm Convention, Geneva. 62 p.
14. Review of the state and environmental pollution in the Russian Federation for 2017. Roshydromet. Moscow. 2018. http://downloads.igce.ru/publications/reviews/review2017.pdf (accessed 30.10.2018) [in Russian].
15. *Konoplev A.V., Volkova E.F., Kochetkov A.I. et al.* // Russian J. Phys. Chem. B. 2012. V. 6. No. 5. P. 652. DOI: 10.1134/S199079311205020X.

16. On the implementation of state monitoring of the state and pollution of the environment. Decree of the Government of the Russian Federation of 06.06.2013, No. 477 [in Russian].
17. RD 52.04.567-2003. Guidance document. Regulations on the state observation network [in Russian].

Общая информация по обеспечению химической безопасности

УДК 006.88 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14124

ПЕРЕСМОТР КЛАССИФИКАЦИИ ОПАСНОСТИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ В РАМКАХ СОГЛАСОВАННОЙ НА ГЛОБАЛЬНОМ УРОВНЕ СИСТЕМЫ КЛАССИФИКАЦИИ И МАРКИРОВКИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

П. В. Филаткин[1], Д. А. Ткачева[2]*, Е. Н. Виноградова[2], А. Н. Пашкова[2], Т. С. Плешивцева[2], О. С. Кучина[3]

[1]Министерство промышленности и торговли Российской Федерации, Москва, Россия
[2]Ассоциация «Некоммерческое партнерство Координационно-информационный центр государств-участников СНГ по сближению регуляторных практик», Москва, Россия, *e-mail: d.tkacheva@ciscenter.org
[3]Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики», Москва, Россия

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

Аннотация – В настоящее время классификация опасности взрывчатых веществ осуществляется в соответствии с Согласованной на глобальном уровне системой классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС), которая имеет ряд существенных недостатков в отношении учета всех особенностей взрывчатых веществ. Рассмотрены изменения к главе 2.1 СГС (Взрывчатые вещества), разработанные экспертами рабочей группой Подкомитета ООН. Проведено сравнение действующей и предлагаемой классификации. С целью формирования позиции и учета интересов РФ по этому вопросу проведено анкетирование российских представителей промышленности взрывчатых веществ, результаты которого подчеркивают необходимость тщательного отслеживания ситуации с целью своевременного реагирования и возможного обновления национальной законодательной базы.

Ключевые слова: СГС, взрывчатые вещества, классификация опасности, маркировка.

REVISION OF CHAPTER 2.1 (EXPLOSIVES) OF THE GLOBALLY HARMONIZED SYSTEM OF CLASSIFICATION AND LABELLING OF CHEMICALS (GHS)

P. V. Filatkin[1], D. A. Tkacheva[2]*, E. N. Vinogradova[2], A. N. Pashkova[2], T. S. Pleshivtseva[2], and O. S. Kuchina[3]

[1]Ministry of Industry and Trade of the Russian Federation, Moscow, Russia
[2]Coordinating Informational Center of CIS Member States on Approximation of Regulatory Practices, Moscow, Russia, *e-mail: d.tkacheva@ciscenter.org
[3]Federal State Autonomous Body “Research Institute “Environmental Industrial Policy Center”, Moscow, Russia

Received November 12, 2018

Abstract – Currently, hazard classification for explosives is governed by the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), which has a series of significant drawbacks coming from incomplete consideration of specific features of explosives. The revision of Chapter 2.1 (Explosives) of the GHS is expected, the

preliminary proposals prepared by experts from the UN GHS Sub-Committee and TDG (Transport of Dangerous Goods) Sub-Committee are reviewed here. The current and proposed classifications are compared. In order to formulate a position statement and take into account the interests of the Russian Federation on the matter, a questionnaire study of Russian representatives of the explosive industry has been conducted, the results of which emphasize the need for careful monitoring of the situation in order to respond in a timely manner and update the national laws and regulations if needed.

Keywords: GHS, explosives, hazard classification, labeling.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее сложных в обращении и опасных видов химической продукции являются взрывчатые вещества в связи с необходимостью учитывать большое количество особенностей, возникающих при работе с ними.

Существуют различные системы классификации взрывчатых веществ по степени их опасности. Наиболее известной и широко используемой является Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС). В настоящее время действует ее седьмая редакция, принятая в 2017 г. [1].

Тем не менее, при маркировке взрывчатых веществ часто некорректно указывается степень опасности продукции ввиду того, что не были приняты во внимание все их свойства. В связи с этим вводятся изменения, позволяющие адекватно оценивать степень опасности данного вида химической продукции. В настоящее время рабочей группой Подкомитета экспертов ООН по СГС ведется пересмотр классификации опасности взрывчатых веществ и, соответственно, главы 2.1 СГС (Взрывчатые вещества). Предлагаемые изменения могут привести к необходимости актуализации действующих нормативных правовых актов России по рассматриваемому вопросу и создать дополнительную нагрузку на организации, производящие и потребляющие взрывчатые материалы, в отношении повторной классификации и маркировки продукции [2].

Цель данной статьи – критически рассмотреть действующую классификацию взрывчатых веществ по степени опасности, содержащуюся в системе СГС, и обсудить актуальные предложения по ее изменению, выдвигаемые экспертами ООН, с точки зрения ситуации в РФ с учетом защиты интересов российской стороны по данному вопросу. Дополнительная цель – проинформировать все заинтересованные стороны в РФ об изменениях в соответствующих международных документах и о вероятных изменениях в национальном законодательстве.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОПАСНОСТИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ПО СИСТЕМЕ СГС

Согласно СГС, взрывчатое вещество (или смесь) – твердое или жидкое вещество (или смесь веществ), которое само по себе способно к химической реакции с выделением газов при такой температуре и таком давлении и с такой скоростью, что это вызывает повреждение окружающих предметов.

В настоящее время система классификации взрывчатых веществ по СГС полностью основана на Типовых правилах ООН «Рекомендации по перевозке опасных грузов» [3], в которых подкласс взрывчатых веществ определяется для конкретной комплектации при их транспортировании. При этом взрывчатые

вещества проходят испытания в транспортной упаковке, либо в том виде, в каком они предоставляются для перевозки. Таблица 1 отражает действующую классификацию взрывчатых веществ по СГС.

Поскольку действующая система классификации опасности не распространяется на классификацию опасности неупакованных взрывчатых веществ, в Подкомитете экспертов ООН по СГС ведется пересмотр классификации опасности взрывчатых веществ и, соответственно, соответствующей главы СГС.

ПРЕДЛОЖЕНИЯ ЭКСПЕРТОВ ООН ПО ВНЕСЕНИЮ ИЗМЕНЕНИЙ В КЛАССИФИКАЦИЮ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ПО СГС

Работа по пересмотру главы 2.1 СГС проводится экспертной группой, состоящей из экспертов Подкомитета ООН по СГС и Рабочей группы по взрывчатым веществам Подкомитета ООН по перевозке опасных грузов. В результате проделанной работы создан проект новой классификации взрывчатых веществ по СГС, которая получила одобрение среди большинства экспертов. В июле 2018 года на 35-ом заседании Подкомитета ООН экспертов по СГС в Женеве было одобрено продолжение работы по пересмотру системы классификации взрывчатых веществ [2].

Новая система классификации предлагает классифицировать взрывчатые вещества и их смеси, а также взрывчатые изделия, основываясь на трех уровнях, которые включают в себя класс, подкласс и подкатегорию взрывчатых веществ. Вводится новый уровень «подкатегория», который не будет зависеть от транспортной упаковки. Таким образом, существующие ранее подклассы остаются в системе классификации, что обеспечивает согласованность с транспортным и другими секторами. Класс 2 (соответствующий классу 1 Типовых правил ООН по перевозке опасных грузов) делится на три подкатегории 2A, 2B и 2C в зависимости от степени опасного поведения взрывчатого вещества (высокий, средний и низкий) независимо от какой-либо конкретной (транспортной) упаковки. Класс 2 будет включать в себя прежние подклассы. Класс 1 содержит все остальные взрывчатые вещества (таблица 2) [4].

Таблица 2. Новая система классификации взрывчатых веществ по СГС [4].

Класс	1	2		
Подкласс	-	1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5 и 1.6		
Подкатегория	-	2A	2B	2C

Суть вводимых изменений состоит в том, что классы и подкатегории не будут зависеть от конкретной упаковки, на которой установлен подкласс (обычно для целей транспортировки). Таким образом, становится возможным классифицировать взрывчатые вещества, которые не упакованы для транспортировки, и предоставлять предупреждение об их опасности (маркировку по СГС), которое будет описывать опасность от воздействия взрывчатого вещества, если оно не находится в конкретной (транспортной) упаковке, в которой ему был присвоен подкласс (например, в целях поставки или использования).

Таблица 1. Действующая классификация взрывчатых веществ по СГС: знаки опасности [1]

	Неустойчивые взрывчатые вещества	Подкласс 1.1	Подкласс 1.2	Подкласс 1.3	Подкласс 1.4	Подкласс 1.5	Подкласс 1.6
Символ	Взрывающаяся бомба	Взрывающаяся бомба	Взрывающаяся бомба	Взрывающаяся бомба	Взрывающаяся бомба или 1.4 на оранжевом фоне	1.5 на оранжевом фоне	1.6 на оранжевом фоне
Сигнальное слово	Опасно	Опасно	Опасно	Опасно	Осторожно	Опасно	Сигнального слова нет
Краткая характеристика опасности	Неустойчивое взрывчатое вещество	Взрывчатое вещество; Опасность взрыва массой	Взрывчатое вещество; Значительная опасность разбрасывания	Взрывчатое вещество; Опасность пожара, взрыва или разбрасывания	Опасность пожара, или разбрасывания	Возможность взрыва массой под действием огня	Обозначения опасности нет

Это позволит решить две основные проблемы нынешней главы 2.1 СГС:

– Взрывчатые вещества без упаковки, не имеющие установленного транспортного подкласса, теперь могут быть классифицированы в соответствии с СГС.
– Предупредительная маркировка может быть присвоена независимо от (транспортной) упаковки, что в свою очередь позволяет избежать неправильной маркировки взрывчатых веществ, если классификация на уровне подкласса зависит от конкретной (транспортной) упаковки [4].

В таблице 3 представлены соответствующие изменения в маркировке взрывчатых веществ согласно предложенной корректировке. Как мы видим, в число элементов маркировки входят символы опасности, сигнальное слово, краткая словесная характеристика, целью которых является передача информации о каждом из видов, классов и подклассов опасности. Сигнальное слово используется для указания относительного уровня серьезности опасности и предупреждение о наличии потенциальной опасности. Краткая характеристика опасности означает фразу, описывающую характер опасности химической продукции. В большинстве случаев маркировка является единственным источником информации, с которой может ознакомиться потребитель. В связи с этим маркировка должна быть достаточно детализирована и иметь прямое отношение к способу применения данного продукта. Рекомендации ООН по перевозке опасных грузов предусматривают транспортную маркировку, прежде всего, в графической форме, не предусматривая использование сигнального слова и краткой словесной характеристики.

В верхней строке отображается действующая система маркировки взрывчатых веществ в соответствии с СГС, в нижней – изменения, появляющиеся при условии принятия вышеупомянутой новой классификации. Как видно, основные изменения претерпели подклассы 1.5 и 1.6, которые необходимо будет маркировать знаком «Взрывающаяся бомба». Кроме того, часть взрывчатых веществ, относящихся к подклассу 1.4, выходит из-под маркировки знаком «Взрывающаяся бомба».

Как мы видим, в число элементов маркировки входят символы опасности, сигнальное слово, краткая словесная характеристика, целью которых является передача информации о каждом из видов, классов и подклассов опасности. Сигнальное слово используется для указания относительного уровня серьезности опасности и предупреждение о наличии потенциальной опасности. Краткая характеристика опасности означает фразу, описывающую характер опасности химической продукции. В большинстве случаев маркировка является единственным источником информации, с которой может ознакомиться потребитель. В связи с этим маркировка должна быть достаточно детализирована и иметь прямое отношение к способу применения данного продукта. Рекомендации ООН по перевозке опасных грузов предусматривают транспортную маркировку прежде всего в графической форме, не предусматривая использование сигнального слова и краткой словесной характеристики.

Таблица 3. Сравнительная таблица действующих и предлагаемых элементов маркировки взрывчатых веществ по СГС и при транспортировке [4]

Класс	1	2							
Подкласс	-	1.1	1.2	1.3	1.5	1.6	1.4		
Подкатегория	1	2A						2B	2C
Маркировка по СГС (Действующая)	 ОПАСНО Неустойчивое взрывчатое вещество	 ОПАСНО Взрывчатое вещество; опасность взрыва массой	 ОПАСНО Взрывчатое вещество; значительная опасность разбрасывания	 ОПАСНО Взрывчатое вещество; опасность пожара, взрыва или разбрасывания	ОПАСНО Возможность взрыва массой под действием огня		 ОСТОРОЖНО Опасность пожара или разбрасывания	 ОСТОРОЖНО Опасность пожара или разбрасывания	 ОСТОРОЖНО Опасность пожара или разбрасывания
Маркировка по СГС (Предлагаемая)	 ОПАСНО *«В процессе обсуждения»*	 ОПАСНО Взрывчатое вещество	 ОПАСНО Взрывчатое вещество	 ОПАСНО Взрывчатое вещество	 ОПАСНО Взрывчатое вещество	 ОПАСНО Взрывчатое вещество	 ОПАСНО Взрывчатое вещество	 ОСТОРОЖНО Опасность пожара или разбрасывания	ОСТОРОЖНО Опасность пожара или разбрасывания
Транспортная маркировка (Действующая)	-								

Естественно, новая система нуждается в новых критериях для классов и подкатегорий. Действующий объем класса опасности «Взрывчатые вещества» остается неизменным, что сохраняет согласованность с Типовыми правилами ООН по перевозке опасных грузов, следовательно, никакие новые требования к проведению испытаний не требуются. Предварительно согласованные критерии для новой системы были установлены на совещании рабочей группы в ноябре 2017 года (таблица 4) [2, 4].

Таблица 4. Критерии для новой системы классификации взрывчатых веществ

Подкатегория	Критерии
2A	Взрывчатые вещества, изделия и их смеси, которые не попадают под критерии подкатегорий 2B или 2C
2B	Взрывчатые вещества, изделия и их смеси, попадающие под критерии Подкласса 1.4, Группы совместимости C или G, в соответствии с Типовым регламентом, а также: - нет никаких указаний на то, что упаковка сконструирована таким образом, что опасность снижается, например, никаких специальных инструкций / требований к упаковке или специальных указателей, или разделителей, необходимых для прохождения серии испытаний 6 в качестве подкласса 1.4; а также - в испытаниях 6a или 6b не происходит массового взрыва; а также - [в процессе обсуждения]. *Примеры: заряды, используемые для хобби; некоторые детонаторы и потребительские фейерверки.*
2C	Взрывчатые вещества, изделия и их смеси, попадающие под критерии Подкласса 1.4, Группы совместимости S, в соответствии с Типовым регламентом, а также: - нет никаких указаний на то, что упаковка сконструирована таким образом, что опасность снижается, например, никаких специальных инструкций / требований к упаковке или специальных указателей, или разделителей, необходимых для прохождения серии испытаний 6 в качестве подкласса 1.4, Группы совместимости S; а также - в испытаниях 6a или 6b не происходит массового взрыва; - [взрывчатое вещество - группа совместимости C или G за пределами упаковки]; а также - [в процессе обсуждения]. *Примеры: мелкое стрелковое оружие, некоторые детонаторы, патроны с электроприводом и мелкие потребительские фейерверки.*

Экспертами рабочей группы высказано желание включить больше примеров для иллюстрации того, какие виды взрывчатых веществ попадут в различные подкатегории. Предполагается, что такие примеры будут

представлены к следующей сессии в 2019 году. К сессии в декабре 2018 года рабочая группа подготовила критерии, а также блок-схемы принятия решений по отнесению взрывчатого вещества к определенному классу (рисунок 1) и подкатегории (рисунок 2) [2].

На рисунках 1 и 2 представлены две блок-схемы принятия решений, содержащие предлагаемые критерии для классов и подкатегорий новой системы классификации.

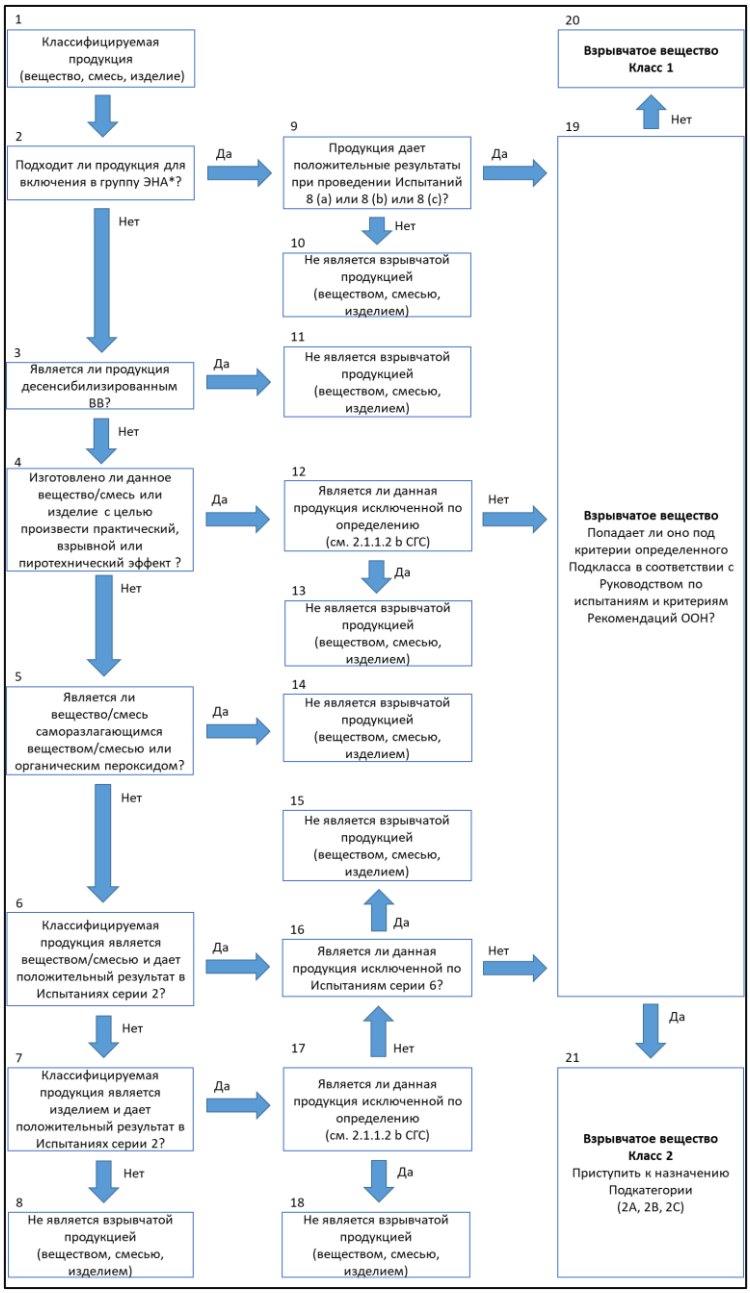


Рис. 1. Алгоритм принятия решений для отнесения взрывчатых веществ к классу 1 и 2 в измененной системе классификации СГС для взрывчатых веществ [5]. Обозначения: ЭНА – эмульсия, суспензия или гель нитрата аммония как промежуточного сырья для производства бризантных взрывчатых веществ. Испытания серии 8: 8 (a) – определение теплоустойчивости; 8 (b) – ударное испытание для определения чувствительности к сильному удару; 8 (c) – определение воздействия нагревания в ограниченном объеме; Испытания серии 2:2 (a) – на определение чувствительности к удару; 2 (b) – на определение

эффекта нагревания в ограниченном объеме; 2 (c) – на определение эффекта воспламенения в ограниченном объеме [5].

Блок-схема на рисунке 1 основана на предварительно согласованных критериях. Блок-схема на рисунке 2 содержит критерии, которые были согласованы на заседании рабочей группы в июне 2018 года. Данные блок-схемы представлены для понимания критериев, однако, это не означает, что они будут использоваться в будущем в новой главе 2.1 СГС. В дальнейшем ожидается, что экспертная группа проведет дополнительное обсуждение критериев для подкатегорий 2A, 2B, 2C с примерами и подготовит документы для обсуждения предложений [4, 5].

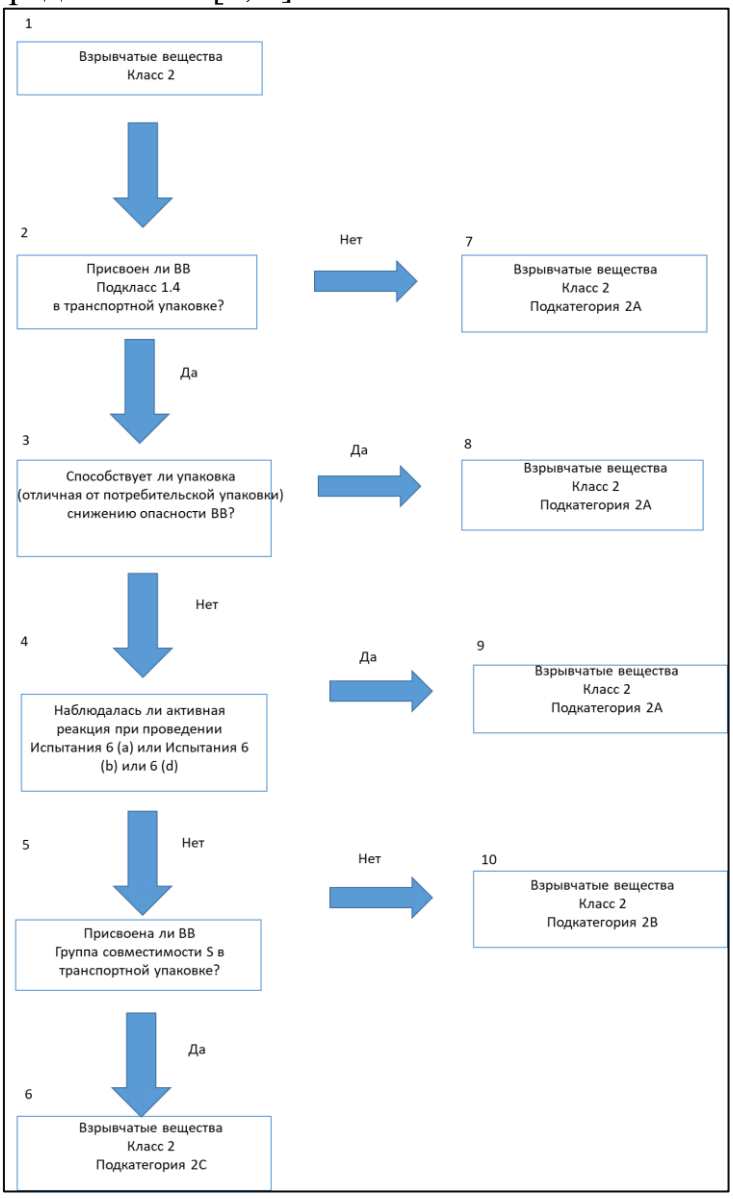


Рис. 2. Алгоритм принятия решений для отнесения взрывчатой продукции к подкатегориям 2A, 2B и 2C в новой системе классификации СГС [5].
Испытания серии 6: 6 (a) – испытание единичной упаковки с целью определить, происходит ли массовый взрыв содержимого; 6 (b) – испытание штабеля; 6 (c) – испытание внешним огнем; 6 (d) – испытание упаковки без защитной оболочки [5].

Некоторые члены экспертной группы считают, что 1-й класс взрывчатых веществ должен быть разделен на две подкатегории (1A и 1B), где подкатегория 1A будет соответствовать существующей классификации «Неустойчивые взрывчатые вещества» (термически нестойкие и/или слишком чувствительные для нормального обращения, перевозки и использования). Таким образом, для данной группы можно было бы использовать отдельные элементы маркировки для информирования пользователей (таблица 5). Предполагается, что критерии для подкатегории 1A являются простыми и не требуют углубленного обсуждения, поскольку они просто отражают действующую классификацию «Нестабильные взрывчатые вещества». Однако большинство членов рабочей группы считают разделение 1-го класса на две подкатегории излишним. Данный вопрос требует дальнейшего обсуждения [4].

Таблица 5. Дополнительный вариант новой системы классификации взрывчатых веществ по СГС [4]

Класс	1		2		
Подкласс	-		1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5 и 1.6		
Подкатегория	1A	1B	2A	2B	2C

СИТУАЦИЯ В РФ В ОТНОШЕНИИ ИЗМЕНЕНИЙ КЛАССИФИКАЦИИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Для формирования позиции Российской Федерации по рассматриваемому вопросу экспертами Ассоциации «НП КИЦ СНГ» при поддержке ФГАУ «НИИ «ЦЭПП» было проведено анкетирование среди представителей российской промышленности взрывчатых веществ.

Целью анкетирования было проинформировать производителей и потребителей взрывчатых веществ о предстоящих изменениях в международной классификации, а также по возможности получить обратную связь от заинтересованных сторон для представления интересов страны на заседаниях Подкомитета экспертов ООН по СГС.

Задачами было выявить, используют ли представители промышленности взрывчатых веществ предупредительную маркировку по СГС, определяют ли респонденты подкласс по ТР ТС 028/2012 [8], отразятся ли на повседневной работе предлагаемые изменения и имеются ли у представителей промышленности взрывчатых веществ предложения по улучшению системы классификации.

Анкеты были разосланы по 157 предприятиям. Обратная связь была получена от тридцати двух компаний, что составляет меньше четверти от общего количества (20%).

Респондентам были заданы следующие вопросы:

1) Маркируете ли вы взрывчатые вещества по СГС или по ГОСТ 31340-2013 (знак опасности «Взрывающаяся бомба»)?

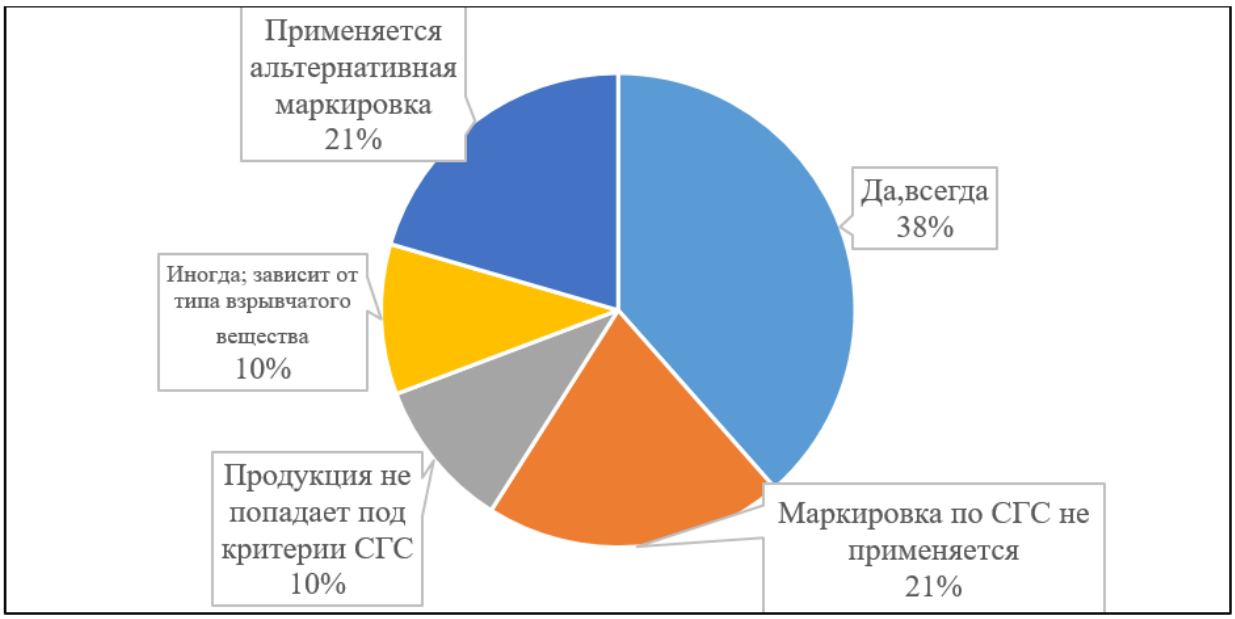


Рис. 3. Ответы на вопрос анкеты о маркировке взрывчатых веществ в РФ.

Большая часть респондентов всегда маркируют взрывчатую продукцию символом «Взрывающаяся бомба» согласно СГС или межгосударственному стандарту ГОСТ 31340-2013 [1, 6]. Практически половина опрошенных используют альтернативную маркировку или не применяют маркировку по СГС. Альтернативная маркировка, как правило, соответствует транспортной маркировке по ГОСТ 19433, что говорит об отсутствии у респондентов информации о предупредительной маркировке как таковой [7]. Одинаковое небольшое количество опрошенных (в сумме около 20%) сообщили, что взрывчатые вещества на их предприятиях иногда маркируют символом «Взрывающаяся бомба», или их продукция вовсе не попадает под критерии классификации по СГС [1, 6]. Дополнительно респонденты сообщили, что в зависимости от типа взрывчатого вещества может применяться или не применяться предупредительная маркировка знаком «бомба».

2) Определяете ли вы подкласс опасности взрывчатых веществ согласно приложению 2 к ТР ТС 028/2012[1]?

Подавляющая часть опрошенных респондентов определяют подкласс опасности взрывчатых веществ согласно приложению 2 к Техническому регламенту Таможенного союза 028/2012 [8]. Меньшая часть применяют классификацию в соответствии с ГОСТ 19433-88, т.е., применяют только транспортную классификацию [7], не используют классификацию по СГС или их продукция не попадает под критерии классификации вовсе.

[1] Взрывчатые вещества, изделия на их основе подразделяются на шесть подклассов в зависимости от степени опасности, которую они представляют, и на восемь групп совместимости, которые устанавливают виды взрывчатых веществ, изделий на их основе, считающиеся совместимыми [8].

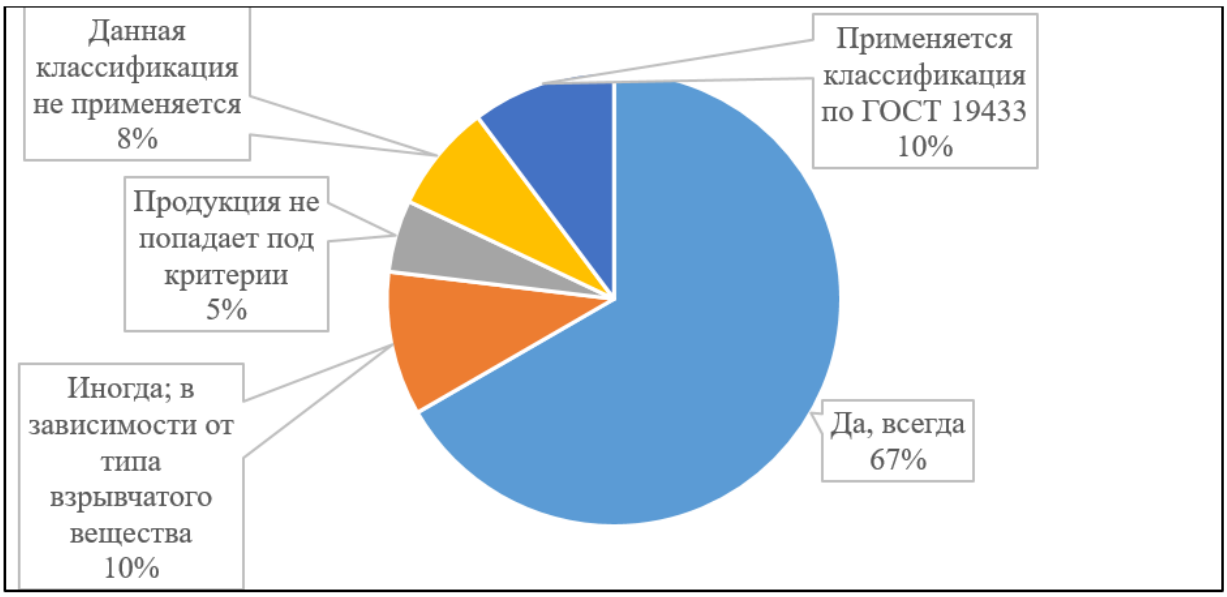


Рис. 4. Ответы на вопрос об определении подкласса опасности взрывчатых веществ в РФ.

3) Если бы подклассы опасности были бы переобозначены (или перегруппированы), отразилось ли бы это на вашей повседневной работе?

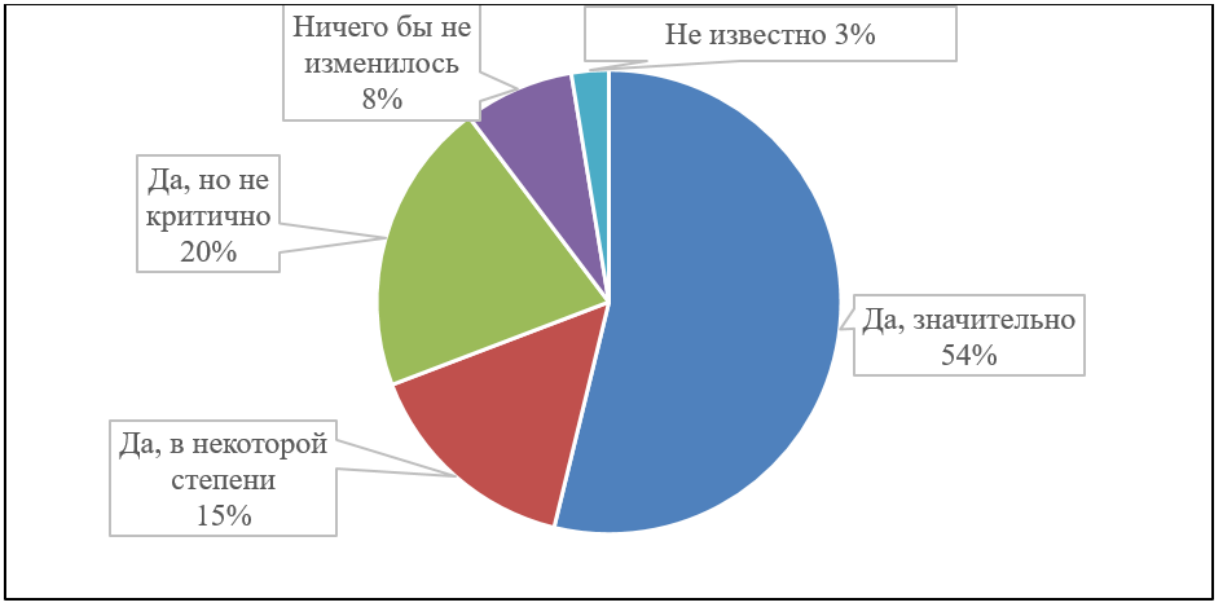


Рис. 5. Ответы на вопрос об изменение подклассов опасности взрывчатых веществ.

Для большей части производителей перегруппировка подклассов опасностей значительно отразится на повседневной работе или отразится в некоторой степени. Для четверти производителей изменения не принципиальны или ничего не изменят.

4) Имеются ли у вас какие-либо предложения по усовершенствованию системы классификации опасности взрывчатых веществ промышленного назначения?

Все респонденты воздержались от каких-либо комментариев.

По результатам проведенного анкетирования зафиксирована невысокая заинтересованность компаний в участии (20%), что говорит о том, что не все компании видят актуальность задачи и ближайшую перспективу вопроса, откладывая принятие решений до момента изменения национального законодательства. Полагаем, что отсутствие интереса к анкетированию также является результатом и поможет скорректировать наши будущие усилия по сбору данных. Тем не менее, мы считаем итоговое количество полученных ответов достаточным для предварительного анализа охвата применения предупредительной маркировки взрывчатых веществ по СГС.

Полученные данные говорят о том, что большая часть респондентов всегда маркируют взрывчатую продукцию символом «Взрывающаяся бомба» согласно СГС, при этом, представителя промышленности взрывчатых веществ в большей степени знакомы с требованиями классификации по ТР ТС 028/2012 [8]. Альтернативная маркировка, как правило, соответствует транспортной маркировке по ГОСТ 19433 [7]. Предлагаемые изменения в системе классификации существенно отразятся на повседневной работе компаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по результатам анализа предлагаемых изменений в СГС, а также проведенного анкетирования представителей российской промышленности взрывчатых веществ, очевидно, что изменение классификации опасности взрывчатых веществ по СГС в значительной степени отразится на секторе производства взрывчатых веществ промышленного назначения. В ходе исследования была достигнута поставленная цель, организации проинформированы об изменениях, получена обратная связь.

Отметим, что полученные результаты – это всего лишь предварительный этап работы по сбору информации, информированию представителей промышленности о предстоящих изменениях в национальном законодательстве, привлечению промышленности к диалогу и принятию решений на начальных этапах изменения классификации опасности. На текущий момент низкий интерес к этой проблеме в секторе взрывчатых веществ промышленного назначения можно связать с отсутствием острой актуальности вопроса, пока изменения еще не утверждены.

Безусловно, эта работа будет продолжена, и мы убеждены, что охват заинтересованных сторон в дальнейшем будет возрастать, что поспособствует смягчению переходного периода на новую систему классификации опасности.

Учитывая специфику действия взрывчатых веществ, необходимо отдельно остановиться на вопросе безопасности эксплуатации продукции данного типа. Первостепенная задача при внесении каких-либо изменений в законодательную базу, касающуюся информирования об опасности – тщательно продумать дополнительные мероприятия по обучению персонала и потребителей в отношении изменений в этикетках и в критериях предупредительной маркировки с целью исключения аварийных или чрезвычайных ситуаций.

Обобщая все вышесказанное, следует подчеркнуть, что данный вопрос необходимо тщательно отслеживать, как представителям промышленности, так и регулирующим органам, как актуальное и стратегически приоритетное направление с целью своевременного реагирования и обновления национальной законодательной базы.

Список литературы:

1. Согласованная на глобальном уровне система классификаций опасности и маркировки химической продукции (СГС). Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). Seventh Revised Edition. 2017. https://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev07/07files_e0.html (дата обращения 12.11.2018).
2. ST/SG/AC.10/C.4/2018/7. Outline for a Potential Amended Classification System for Explosives in the GHS. http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/doc/2018/dgac10c3/ST-SG-AC.10-C.3-2018-33e-ST-SG-AC.10-C.4-2018-7e.pdf (дата обращения 12.11.2018).
3. Рекомендации по перевозке опасных грузов. Типовые правила. Нью-Йорк и Женева: Организация Объединенных Наций, Двадцатое пересмотренное издание, 2017.
4. ST/SG/AC.10/C.3/2018/85−ST/SG/AC.10/C.4/2018/20. Предлагаемые критерии для измененной системы классификации взрывчатых веществ в СГС (Главы 2.1 СГС).
5. Рекомендации по перевозке опасных грузов. Руководство по испытаниям и критериям. Нью-Йорк и Женева: Организация Объединенных Наций, Шестое пересмотренное издание, 2017.
6. ГОСТ 31340-2013 «Предупредительная маркировка химической продукции. Общие требования» (введен в действие Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии от 22.11.2013 № 776-ст).
7. ГОСТ 19433-88. «Грузы опасные. Классификация и маркировка» (утв. Постановлением Госстандарта СССР от 19.08.1988 № 2957) (ред. от 01.09.1992).
8. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе» (ТР ТС 028/2012), принят решением Совета Евразийской экономической комиссии от 20 июля 2012 г. № 57.

References:

1. Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals (GHS). Seventh Revised Edition. 2017. https://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev07/07files_e0.html (accessed 12.11.2018).
2. ST/SG/AC.10/C.4/2018/7. Outline for a Potential Amended Classification System for Explosives in the GHS. http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/doc/2018/dgac10c3/ST-SGAC.10-C.3-2018-33e-ST-SG-AC.10-C.4-2018-7e.pdf (accessed 12.11.2018).
3.]Recommendations on the Transport of Dangerous Goods - Model Regulations. New York and Geneva: United Nations, Twentieth Revised Edition, 2017.
4. ST/SG/AC.10/C.3/2018/85 − ST/SG/AC.10/C.4/2018/20. Proposed criteria for an amended classification system for Explosives in the GHS (Chapter 2.1 of the GHS).
5. Recommendations for the transport of dangerous goods. Manual of Tests and Criteria. New York and Geneva: United Nations, Sixth Revised Edition, 2017.
6. GOST [State Standard] 31340-2013. Warning labeling of chemical products. General Requirements. Enacted by the Federal Agency for Technical Regulation and Metrology. No. 776-st of November 22, 2013 [in Russian].

7. GOST [State Standard] 19433-88. Hazardous cargo. Classification and Labeling. Approved by the USSR State Standard of August 19, 1988, No. 2957. Amended on September 1, 1992 [in Russian].
8. The Technical Regulations of the Customs Union “On the safety of explosives and products based on them” (TP TC 028/2012), adopted by the decision of the Council of the Eurasian Economic Commission No. 57 dated July 20, 2012.

Общая информация по химической безопасности

УДК 006.88 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14125

ТЕХНИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ: РАЗВИТИЕ СИСТЕМЫ ИНФОРМИРОВАНИЯ ОБ ОПАСНОСТИ

П. В. Филаткин[1], Е. Н. Виноградова[2]*, Д. А. Ткачева[2], Г. А. Балянов[2], Н. М. Муратова[2]

[1]Министерство промышленности и торговли Российской Федерации, Москва, Россия
[2]Ассоциация «Некоммерческое партнерство «Координационно-информационный центр государств-участников СНГ по сближению регуляторных практик», Москва, Россия, *e-mail: e.starikova@ciscenter.org

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

Аннотация – Рассмотрены основные элементы информирования об опасности, предусмотренные в техническом регламенте Евразийского экономического союза «О безопасности химической продукции» (ТР ЕАЭС 041/2017), а также его взаимодействие с существующими регламентами на различные виды химической продукции. Проведен сравнительный анализ соответствия структуры действующего на территории Российской Федерации Паспорта Безопасности химической продукции требованиям Согласованной на глобальном уровне системы классификации опасности и маркировки химической продукции и Рекомендациям Совета Организации экономического сотрудничества и развития.

Ключевые слова: Евразийский экономический союз, технический регламент ТР ЕАЭС 041/2017, Рекомендации Совета Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР), безопасное обращение химической продукции, информирование об опасности, паспорт безопасности химической продукции, Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и предупредительной маркировки химической продукции (СГС).

TECHNICAL REGULATION OF CHEMICALS: DEVELOPMENT OF HAZARD INFORMATION SYSTEM

P. V. Filatkin[1], E. N. Vinogradova[2]*, D. A. Tkacheva[2], G. A. Balyanov[2], and N. M. Muratova[2]

[1]Ministry of Industry and Trade of the Russian Federation, Moscow, Russia
[2]Coordinating Informational Center of CIS Member States on Approximation of Regulatory Practices, Moscow, Russia, *e-mail: e.starikova@ciscenter.org

Received November 12, 2018

Abstract – The main elements of chemical hazard reporting as outlined in in the Technical Regulations of the Eurasian Economic Union “On the safety of chemical products” (EAEU TR 041/2017), as well as its correlation with the existing regulations on various types of chemical products, are considered. A comparative analysis of the compliance of the structure of the Safety Data Sheet for chemical products adopted in the Russian Federation with the requirements of the Globally Harmonized System of Classification and the Recommendations of the Council of the Organization for Economic Cooperation and Development, has been carried out.

Keywords: Eurasian Economic Union, technical regulations, TR 041/2017, OECD Council Acts, safe handling of chemicals, hazard reporting, Safety Data Sheet, Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS).

ВВЕДЕНИЕ

Решением Совета Евразийской экономической комиссии (ЕЭК) от 03 марта 2017 года № 19 принят технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности химической продукции» (далее – ТР ЕАЭС 041/2017) [1].

Технический регламент вступит в силу со 2 июня 2021 г. при условии вступления в силу до 1 декабря 2018 г. документов второго уровня:

- порядка формирования и ведения реестра химических веществ и смесей Евразийского экономического Союза (далее – Союз);
- порядка нотификации новых химических веществ, за исключением требований к препаративным формам пестицидов и связанных с ними процессам их производства, хранения, перевозки (транспортирования), реализации и утилизации (переработки).

ТР ЕАЭС 041/2017 разработан с учетом Согласованной на глобальном уровне системы классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС) [2] в части установления критериев классификации опасности и элементов системы информирования, включающих в себя требования к маркировке и Паспорту безопасности. Цель данной статьи – рассмотреть систему информирования об опасности химической продукции согласно документу ТР ЕАЭС 041/2017, а также провести сравнительный анализ требований, содержащихся в действующем на территории РФ Паспорте безопасности химической продукции, с рекомендациями основных международных документов в данной области.

ВИДЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ, ПОДПАДАЮЩИЕ ПОД РЕГУЛИРОВАНИЕ

Действие ТР ЕАЭС 041/2017, в том числе в части элементов системы информирования, распространяется на всю химическую продукцию, выпускаемую в обращение на таможенной территории Союза, за исключением нижеуказанных групп химической продукции:

- химическая продукция, предназначенная для научно-исследовательских работ и (или) являющаяся результатом научно-исследовательских и (или) опытно-конструкторских разработок;
- полезные ископаемые в состоянии залегания, а также следующая продукция, если она не была химически изменена: минералы, газовый конденсат, рудные концентраты, цементный клинкер, природный газ, сжиженный газ, газовый конденсат, технологический газ и его компоненты, нефть обезвоженная, обессоленная и стабилизированная, попутный нефтяной газ, уголь, кокс;
- лекарственные средства и ветеринарные лекарственные средства;
- парфюмерно-косметическая продукция;
- химическая продукция, являющаяся источником ионизирующего излучения (в том числе отходы такой продукции), в части классификации, маркировки и информирования об опасностях, обусловленных наличием в ней излучения;

- пищевая продукция, в том числе биологически активные добавки к пище и пищевые добавки, а также готовые корма для животных;
- продукция в составе изделий, которая в процессе обращения на таможенной территории ЕАЭС не изменяет свой химический состав и агрегатное состояние, не подвержена процессам деструкции и окисления, не образует пыли, паров и аэрозолей, содержащих химические вещества, представляющие опасность в отношении жизни и здоровья человека, жизни и здоровья животных и растений, окружающей среды, имущества;
- отходы производства и потребления химической продукции, если они подлежат утилизации (переработке);
- химическая продукция, подпадающая под действие процедуры таможенного транзита через таможенную территорию ЕАЭС [1].

В отношении отдельных видов химической продукции, являющейся объектом регулирования иных технических регламентов Союза, действие ТР ЕАЭС 041/2017 распространяется в части, касающейся требований к классификации опасности, предупредительной маркировке и паспорту безопасности химической продукции, в случае, если указанные требования не установлены иными техническими регламентами Союза.

Так, решением Совета ЕЭК от 30 ноября 2016 г. № 150 принят технический регламент Евразийского экономического союза «О требованиях к минеральным удобрениям» (ТР ЕАЭС 039/2016), вступающий в силу с даты вступления в силу ТР ЕАЭС 041/2017 либо решения Совета ЕЭК о порядке формирования и ведения единого реестра, разрешенных к обращению на рынке Союза минеральных удобрений. ТР ЕАЭС 039/2016 вводит понятия – паспорт безопасности и предупредительная маркировка, а также указывает на то, что минеральные удобрения должны быть классифицированы по опасным факторам, сведения о которых приводятся в паспорте безопасности и предупредительной маркировке.

В данный момент в стадии принятия находятся два технических регламента на отдельные виды химической продукции: ТР ТС «О безопасности синтетических моющих средств и товаров бытовой химии» и ТР ТС «О безопасности лакокрасочных материалов», включающие минимальные требования к классификации опасности, предупредительной маркировке и паспорту безопасности [3, 4].

В части требований к классификации опасности, предупредительной маркировке и паспорту безопасности продукция может попадать под два регламента одновременно, так, например, классификацию опасности взрывчатой продукции составляют в соответствии с требованиями ТР ТС 028/2012 «О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе», в то время как предупредительную маркировку и паспорт безопасности составляют в соответствии с требованиями ТР ЕАЭС 041/2017 «О безопасности химической продукции».

ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИНФОРМИРОВАНИЯ ОБ ОПАСНОСТИ

Рассмотрим основные элементы информирования об опасности химической продукции.

Предупредительная маркировка наносится на упаковку продукта в виде знака опасности, символа опасности, сигнального слова и содержит описание мер по предупреждению опасности в соответствии с ГОСТ 31340-2013 «Предупредительная маркировка химической продукции. Общие требования» [5].

Перед тем как химическая продукция выпускается в обращение на таможенной территории Союза, изготовитель (уполномоченное им лицо) или импортер составляет Паспорт безопасности (ПБ) продукта. Данный документ должен содержать сведения, требования к которым указаны в ГОСТ 30333-2007 «Паспорт безопасности химической продукции. Общие требования» [4]. При поставках химической продукции паспорт безопасности включают в состав сопроводительной документации [6].

ПАСПОРТ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ – СООТВЕТСТВИЕ ТРЕБОВАНИЯМ СГС

Структура ПБ соответствует рекомендациям Руководства по подготовке паспортов безопасности, являющегося Приложением 4 системы СГС.

Общие рекомендации по оформлению паспорта безопасности приведены в межгосударственном стандарте ГОСТ 30333 [7], более развернутые указаны в рекомендациях по стандартизации Р 50.1.102-2014 [8].

В таблице 1 приведен сравнительный анализ содержания ПБ по СГС и информации, предусмотренной в ПБ в соответствии с ГОСТ 30333.

Таблица 1. Сравнительный анализ содержания ПБ в соответствии с СГС и ГОСТ 30333

№	Структура ПБ по СГС	Содержание ПБ по СГС	Информация, предусмотренная ГОСТ 30333
1	Идентификация	Идентификация продукции; Наименование и контактная информация поставщика; Виды применения продукции	Техническое наименование; Краткие рекомендации по применению; Сведения о производителе и/или поставщике (в том числе контактные данные)
2	Идентификация опасностей	Опасности, представляемые продукцией; Предупредительная маркировка;	Степень опасности химической продукции в целом (сведения о классификации опасности в соответствии с законодательством РФ (ГОСТ 12.1.007-76) и СГС (ГОСТ 32419-2013, ГОСТ 32423-2013, ГОСТ 32424-2013, ГОСТ 32425-2013); Сведения о предупредительной маркировке по ГОСТ 31340
3	Состав/информация о компонентах	Сведения о компонентах продукции (в том числе о примесях и добавках),	Химическое наименование (по IUPAC); Химическая формула;

		а также общепринятые химические наименования компонентов, синонимы, номера CAS, ЕС; Концентрация или диапазон концентраций компонентов в смеси для смесевой продукции;	Общая характеристика состава (с учетом марочного ассортимента; способ получения); Компоненты (наименование, номера CAS и ЕС, массовая доля (в сумме должно быть 100%), ПДК р.з. или ОБУВ р.з., классы опасности, ссылки на источники данных)
4	Меры первой помощи	Меры первой помощи; Непосредственное воздействие продукции на организм с указанием путей воздействия; Сведения о возможных отдаленный последствиях воздействия продукции; Сведения о противопоказаниях и необходимости проведения медицинских обследований	Наблюдаемые симптомы и меры первой помощи при различных путях поступления; Противопоказания
5	Меры пожаротушения	Меры по ликвидации возгораний и пожаров, вызванных продукцией; Образование опасных продуктов горения и вызываемая ими опасность; Меры защиты, применяемые пожарными	Общая характеристика пожаровзрывоопасности (по ГОСТ 12.1.044-89); Показатели пожаровзрывоопасности (номенклатура показателей по ГОСТ 12.1.044-89 и ГОСТ 30852.0-2002); Продукты горения и/или термодеструкции и вызываемая ими опасность; Рекомендуемые средства тушения пожаров; Запрещенные средства тушения пожаров; Средства индивидуальной защиты при тушении пожаров (средства индивидуальной защиты пожарных); Специфика при тушении
6	Меры, принимаемые при аварийном выбросе/сбросе	Меры предосторожности для персонала, защитное снаряжение и чрезвычайные меры; Меры предосторожности по защите окружающей среды; Методы и материалы для локализации разливов/россыпей и очистки	Меры по предотвращению вредного воздействия на людей, окружающую среду, здания, сооружения и др. при аварийных и чрезвычайных ситуациях; Порядок действий при ликвидации аварийных и чрезвычайных ситуаций
7	Работа с продуктом и его хранение	Меры предосторожности при работе с продуктом;	Меры безопасности при обращении с химической продукцией;

		Условия для безопасного хранения с учетом любых несовместимостей	Меры по защите окружающей среды; Рекомендации по безопасному перемещению и перевозке; Условия и сроки безопасного хранения (в т.ч. гарантийный срок хранения, срок годности; несовместимые при хранении вещества и материалы); Тара и упаковка (в т.ч. материалы, из которых они изготовлены)
8	Меры контроля воздействия/ индивидуальная защита	Параметры контроля; Применимые меры технического контроля; Меры индивидуальной защиты	Параметры рабочей зоны, подлежащие обязательному контролю (ПДК р.з или ОБУВ р.з.); Меры обеспечения содержания вредных веществ в допустимых концентрациях; Средства индивидуальной защиты персонала (а также при использовании в быту)
9	Физико-химические свойства	Основные физико-химические свойства; Дополнительные характеристики	Физическое состояние (агрегатное состояние, цвет, запах); Параметры, характеризующие основные свойства продукции
10	Устойчивость и реакционная способность	Реакционная способность; Химическая устойчивость; Возможность опасных реакций; Условия, которых следует избегать; Возможность опасных реакций; Несовместимые материалы; Опасные продукты разложения	Химическая стабильность (для нестабильной продукции указать продукты разложения); Реакционная способность Условия, которых следует избегать (в т.ч. опасные проявления при контакте с несовместимыми веществами и материалами)
11	Токсикологическая информация	Данные об опасности, представляемые продукцией по воздействию на организм; Пути воздействия; Симптомы; Числовые показатели токсичности;	Общая характеристика воздействия; Пути воздействия; Поражаемые органы, ткани и системы человека; Сведения об опасных для здоровья воздействиях при непосредственном контакте с продукцией, а также последствия этих воздействий; Сведения об опасных отдаленных последствиях воздействия продукции на организм; Показатели острой токсичности
12	Экологическая информация	Различные экотоксикологические воздействия; Показатели экотоксичности;	Общая характеристика воздействия на объекты окружающей среды (атмосферный воздух, водоемы, почвы, включая наблюдаемые признаки воздействия);

		Стойкость и разлагаемость; Потенциал биоаккумуляции; Мобильность в почве; Другие неблагоприятные воздействия	Пути воздействия на окружающую среду; Гигиенические нормативы; Показатели экотоксичности; Миграция и трансформация в окружающей среде за счет биоразложения и других процессов
13	Информация об удалении продукции	Методы удаления продукции	Меры безопасности при обращении с отходами, образующимися при применении, хранении, транспортировании; Сведения о местах и способах обезвреживания, утилизации или ликвидации отходов продукции, включая тару (упаковку); Рекомендации по удалению отходов, образующихся при применении продукции в быту
14	Транспортная информация	Номер ООН; Надлежащее отгрузочное и транспортное наименования; Классы опасности при транспортировке; Группа упаковки; Экологические опасности; Специальные меры предосторожности для пользователя; Перевозка массовых грузов в соответствии с документами Международной морской организации IMO	Номер ООН (UN) (в соответствии с Рекомендациями ООН по перевозке опасных грузов) Надлежащее отгрузочное и транспортное наименования Применяемые виды транспорта Классификация опасности груза по ГОСТ 19433-88: Классификация опасности груза по Рекомендациям ООН по перевозке опасных грузов: Транспортная маркировка (манипуляционные знаки по ГОСТ 14192-96) Аварийные карточки (при железнодорожных, морских и др. перевозках)
15	Информация о правовом регулировании	Правовые акты по безопасности, охране здоровья, окружающей среды;	Законы РФ; Сведения о документации, регламентирующей требования по защите человека и окружающей среды; Международные конвенции и соглашения (регулируется ли продукция Монреальским протоколом, Стокгольмской конвенцией и др.)
16	Прочая информация	Дополнительные данные, которые не присутствуют в других разделах ПБ; Сведения о подготовке и пересмотру ПБ	Сведения о пересмотре (переиздании) ПБ; Перечень источников данных, использованных при составлении Паспорта безопасности

Как видно из таблицы, ГОСТ 30333 конкретизирует рекомендации СГС применительно к национальной и межгосударственной (в рамках СНГ) практике.

Как мы упоминали выше, паспорт безопасности при поставках химической продукции должен включаться в состав сопроводительной документации на химическую продукцию, поэтому он оформляется перед выпуском химической продукции в обращение на таможенной территории Союза [1].

ПАСПОРТ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ – СООТВЕТСТВИЕ ТРЕБОВАНИЯМ РЕКОМЕНДАЦИЙ СОВЕТА ОЭСР C(82)196

Организация экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) разработала минимальный перечень предпродажных сведений о химической продукции (Рекомендация Совета ОЭСР C(82)196) [8].

Данный документ указывает на необходимость:

- доступности в странах достаточной информации о свойствах новых химических веществ, прежде чем они будут проданы, чтобы обеспечить оценку опасности для человека и объектов окружающей среды;
- работы над разработкой общего подхода к поэтапной последовательности тестирования химических веществ;
- работы по согласованию оценки опасности и изучение процедур уведомления, связанных с оценкой химических веществ;
- использования минимального набора предпродажных данных для повсеместного применения.

Структура данных в ПБ по ГОСТ 30333 практически полностью охватывает предлагаемый ОЭСР перечень сведений. В таблице 2 представлен сравнительный анализ перечня минимального предпродажного набора данных при оценке химических веществ в соответствии с Рекомендациями Совета ОЭСР и данных о химической продукции, предусмотренных ПБ по ГОСТ 30333.

Таблица 2. Сравнительный анализ информации ПБ по ГОСТ 30333 и перечня предпродажного набора сведений Рекомендаций Совета ОЭСР

№	Список данных продукции для минимального предпродажного набора согласно ОЭСР	Информация, предусмотренная ПБ, соответствие требованиям ОЭСР
1	Идентификация химической продукции:	
	- наименование по IUPAC;	+
	- синонимы;	+
	- химическая формула;	+
	- номер CAS;	+
	- спектры (очищенного и технического продукта);	-
	- степень чистоты технического продукта;	+
	- известные примеси и их процентное содержание;	+
	- существенные (для целей маркетинга) добавки и стабилизаторы и их процентное содержание.	+

2	Данные по производству / использованию / удалению отходов: - предполагаемая добыча, тонн / год; -предполагаемые виды использования; -предлагаемые методы удаления отходов; - способ транспортировки	 - + + +
3	Рекомендуемые меры предосторожности и чрезвычайные меры	+
4	Аналитические методы	-
5	Физическо-химические данные: - температура плавления; - точка кипения; - плотность; - давление газа; - растворимость в воде; - коэффициент распределения; - гидролиз; - спектры; - адсорбция – десорбция; - константа диссоциации; - размер частиц.	 + + + + + + + - - + +
6	Данные острой токсичности: - острая оральная токсичность; - острая кожная токсичность; - острая ингаляционная токсичность; - раздражение кожи; - сенсибилизация кожи; - раздражение глаз.	 + + + + + +
7	Показатели токсичности при продолжительном/многократном воздействии, 14-28 дней, повторная доза	-
8	Данные о мутагенности	+
9	Показатели экотоксичности: - рыба LC_{50} – экспозиция не менее 96 часов; - дафния – воздействие на репродуктивную функцию 14 дней; - водоросли – воздействие на рост и развитие 4 дня.	 + - +
10	Сведения о биодеградации / биоаккумуляции	+

ПАСПОРТ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ – СООТВЕТСТВИЕ ТРЕБОВАНИЯМ РЕКОМЕНДАЦИЙ СОВЕТА ОЭСР С(83)98

Среди рекомендаций Совета ОЭСР, касающихся информирования об опасности химических веществ, помимо вышеуказанной, наиболее актуальными для изучения являются Рекомендации С(83)98 в отношении минимального перечня неконфиденциальных сведений о химических веществах [10].

Рекомендация Совета ОЭСР С(83)98 в отношении минимального перечня неконфиденциальных сведений о химических веществах указывает на необходимость:

– избегания ненужного дублирования действий по формированию данных по химическим веществам, использования существующих данных, более эффективного использования ограниченного штата специалистов и оборудования для испытания и сокращения числа животных, используемых в испытаниях;

- информирования общественности и раскрытия некоторых данных, связанных с оценкой химических веществ или в других целях, связанных с охраной человека и окружающей среды;
- содействия раскрытию и обмену данными, входящими в перечень неконфиденциальных данных ОЭСР.

Согласно Приложению к Рекомендации Совета ОЭСР в отношении перечня ОЭСР неконфиденциальных сведений о химических веществах C(83)98, к неконфиденциальным данным можно отнести определенные типы данных, которые могут применяться для оценки опасности химических веществ, а также для других целей, связанных с защитой здоровья человека и окружающей среды. В данном контексте термин «неконфиденциальный» означает, что на обмен этими данными между правительствами, и на раскрытие таких данных перед общественностью не должно накладываться никаких ограничений [9].

Структура данных в Паспорте безопасности по ГОСТ 30333 полностью охватывает предлагаемый ОЭСР перечень сведений. В таблице 3 можно наглядно видеть соответствие наборов данных Рекомендаций Совета ОЭСР C(83)98 с наборами данных, содержащимися в паспорте безопасности химической продукции, составленном по ГОСТ 30333 [5, 9].

Таблица 3. Сравнительный анализ информации в ПБ по ГОСТ 30333 и перечня неконфиденциальных сведений Рекомендаций Совета ОЭСР

№	Список неконфиденциальных данных ОЭСР	Информация, предусмотренная ПБ по ГОСТ 30333	
		Поле данных	Соответствует ли требованиям ОЭСР
1	Торговое название (и) или название(я), обычно используемые (в США- торговое название или названия, обычно используемые, могут означать непатентованное название химического вещества)	Торговое наименование	+
2	Общие данные об использовании (использование должно быть описано в общем плане, например, закрытая или открытая система, сельское хозяйство, внутреннее применение и т.д.)	Краткие рекомендации по применению: (в т.ч. ограничения по применению)	+
3	Меры предосторожности, которые следует соблюдать при производстве, хранении, транспортировке и использовании химического вещества	1) Рекомендации /ограничения по применению; 2) Средства контроля за опасным воздействием и средства индивидуальной	+

		защиты 3) Меры по предотвращению и ликвидации аварийных и чрезвычайных ситуаций и их последствий; 4) Правила хранения химической продукции и обращения с ней при погрузочно-разгрузочных работах; 5) Информация при перевозках (транспортировании)	
4	Рекомендованные методы удаления и уничтожения	Рекомендации по удалению отходов (остатков)	+
5	Меры безопасности в случае аварии	Меры и средства обеспечения пожаровзрывобезопасности, Меры по предотвращению и ликвидации аварийных и чрезвычайных ситуаций и их последствий	+
6	Данные о физических и химических свойствах, за исключением данных, идентифицирующих химическое вещество (например, спектры). Если физические и химические данные дают возможность идентифицировать на их основе химическое вещество, указываются лишь пределы значений	Физические свойства	+
		Химические свойства	+
7	Краткие справки о здоровье, безопасности и окружающей среде, включая точные цифры и объяснение	Здоровье: Идентификация об опасности, Меры первой помощи, Наблюдаемые симптомы, Информация о токсичности, Окружающая среда: Информация о воздействии на окружающую среду Точные цифры: Да	+ +

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из представленных выше данных, разработка ПБ направлена на создание системы информации, необходимой для осуществления мероприятий

по предупреждению или ликвидации последствий воздействия химической продукции на здоровье человека и/или окружающую среду. Согласно техническому регламенту ТР ЕАЭС 041/2017, Паспорт безопасности является обязательным при оценке соответствия химической продукции требованиям технического регламента как в форме уведомительной государственной регистрации, так в форме разрешительной государственной регистрации. Более того, одной из причин для отказа в государственной регистрации химической продукции согласно проекту решения о порядке формирования и ведения реестра химических веществ и смесей Евразийского экономического союза является предоставление заявителем неполной или противоречащей информации в паспорте безопасности химической продукции.

Список литературы:

1. ТР ЕАЭС 041/2017. Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности химической продукции».
2. Согласованная на глобальном уровне система классификации маркировки химических веществ (СГС). GHS (Rev.7) (2017).
3. Проект Технического регламента Таможенного Союза «О безопасности лакокрасочных материалов».
4. Проект Технического регламента Таможенного Союза «О безопасности синтетических моющих средств и товаров бытовой химии».
5. ГОСТ 31340-2013. Предупредительная маркировка химической продукции. Введ. 2014-08-01. М.: Стандартинформ, 2014.
6. *Виноградова Е.Н., Ляшик А.Л., Решетарь О.А.* // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 266.
7. ГОСТ 30333-2007. Паспорт безопасности химической продукции. Общие требования (введен в действие Приказом Ростехрегулирования от 12.08.2008 № 164-ст).
8. Р 50.1.102-2014 Рекомендации по стандартизации. Составление и оформление паспорта безопасности химической продукции.
9. C(82)196/FINAL Рекомендации Совета о минимальном перечне предпродажных сведений о химической продукции от 08.12.1982 г. (Decision of the Council concerning the Minimum Pre-Marketing Set of Data in the Assessment of Chemicals).
10. C(83)98/FINAL Рекомендации Совета о перечне неконфиденциальных сведений о химических веществах от 26.06.1983 г. (Recommendation of the Council concerning the OECD List of Non-Confidential Data on Chemicals).

References:

1. The Technical Regulations of the EAEU “On the Safety of Chemical Products” (EAEU TR 041/2017), adopted by the decision of the Council of the Eurasian Economic Commission No. 19 dated March 3, 2017.
2. Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals (GHS). Seventh Revised Edition. 2017. https://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev07/07files_e0.html (accessed 12.11.2018).
3. Draft Technical Regulations of the Customs Union “On the safety of paint materials”.

4. Draft Technical Regulations of the Customs Union “On the safety of synthetic detergents and household products”.
5. GOST [State Standart] 31340-2013. Warning labeling of chemical products. Enacted 2014-08-01. M.: Standardinform, 2014 [in Russian].
6. *Vinogradova E.N., Lyashik A.L., Reshetar O.A.* // Him. bezop. [Electronic Journal of Chemical Safety]. 2017. V. 1. No. 1. P. 266. doi: 10.25514/CHS.2017.1.11450 [in Russian].
7. GOST [State Standart] 30333-2007. Chemical Safety Data Sheet. General Requirements. Enacted by Order of Rostekhregulirovaniye No. 164-st of 12.08.2008 [in Russian].
8. R 50.1.102-2014 Recommendations for standardization. Preparation and execution of a safety data sheet [in Russian].
9. C (82)196/FINAL Decision of the Council concerning the Minimum Pre-Marketing Set of Data in the Assessment of Chemicals dated 08.12.1982.
10. C (83)98/FINAL Recommendation of the Council concerning the OECD List of Non-Confidential Data on Chemicals dated 26.07.1983.

Общая информация по химической безопасности

УДК 338.45:66(470)(047.3) DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14126

ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ю. Ю. Посысаев, А. О. Ярославцева, Д. Б. Каримова*, М. С. Сконечный, А. А. Алексеева

АНО Международный центр устойчивого энергетического развития под эгидой ЮНЕСКО, Москва, Россия, *e-mail: karimova@isedc-u.com

Поступила в редакцию 02.07.2018 г.

Аннотация – Представлены результаты комплексных научно-исследовательских работ по созданию Программно-аппаратного комплекса Информационно-аналитической системы обеспечения безопасного функционирования химической промышленности. В статье описана организационная и функциональная структура системы. Внедрение разработанной системы позволит повысить эффективность управления в области обеспечения промышленной безопасности и охраны окружающей среды и снизить риск возникновения материального и экологического ущерба за счет повышения оперативности предупреждения о возможности и возникновении аварийных и чрезвычайных ситуаций.

Ключевые слова: химическая промышленность, информационно-аналитическая система, безопасное функционирование, программно-аппаратный комплекс.

INFORMATION ANALYSIS SYSTEM ENSURING SAFE FUNCTIONING OF CHEMICAL INDUSTRY

Yu. Yu. Posysaev, A. O. Yaroslavtseva, D. B. Karimova*, M. S. Skonechnyy, and A. A. Alekseeva

International Sustainable Energy Development Centre under the auspices of UNESCO, Moscow, Russia, *e-mail: karimova@isedc-u.com

Received July 02, 2018

Abstract – A summary of results of comprehensive research and development work aimed at creating a software and hardware complex of Information Analysis System ensuring safe functioning of chemical industry is presented. The article describes the organizational and functional structure of the system. The implementation of the developed system will improve management performance in the field of ensuring both industrial safety and environmental protection along with mitigation of risks associated with material and environmental damage through increasing the immediacy of warnings referring to occurrence of accidents and emergency situations.

Keywords: chemical industry, information analysis system, safe functioning, software and hardware complex.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из приоритетных направлений государственной политики в области обеспечения химической безопасности [1] является развитие ресурсного обеспечения функциональных элементов национальной системы химической безопасности. В Концепции Федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2015-2020 годы)» [2] поставлена цель укрепления и развития системы химической безопасности Российской Федерации для последовательного снижения до приемлемого уровня риска воздействия опасных факторов на население и окружающую среду и определен перечень задач по осуществлению мониторинга химических рисков и совершенствования государственного управления в области обеспечения химической безопасности Российской Федерации, а именно:

- создание условий для проведения комплексного анализа ситуации, выявления новых химических угроз и прогнозирования их возможных последствий, в том числе проведения на территории Российской Федерации мониторинга химических рисков и создание региональных карт размещения химически опасных отходов;
- создание баз данных по надежности функционирования химически опасных объектов на территории субъектов Российской Федерации в рамках государственной информационной системы обеспечения химической безопасности;
- информационно-аналитическое и методическое обеспечение оценки рисков для населения и окружающей среды, связанных с негативным воздействием химических и биологических факторов, наносимого вреда, ущерба, а также обоснование адекватных мер государственного регулирования по результатам оценки этих рисков;
- разработка и реализация моделей интеграции в межгосударственные и международные системы обеспечения химической и биологической безопасности, отвечающих интересам Российской Федерации;
- внедрение современных механизмов управления химическими рисками, в том числе внедрение государственной информационной системы обеспечения химической и биологической безопасности;
- развитие инновационной телекоммуникационной структуры управления рисками в условиях штатного функционирования опасных объектов и при чрезвычайных ситуациях, разработка и внедрение средств, способов и механизмов защиты информации в области обеспечения химической безопасности, а также повышение информированности населения и лиц, принимающих решения.

В рамках выполнения поставленных задач была разработана информационно-аналитическая система обеспечения безопасного функционирования химической промышленности. В данной статье описаны организационная и функциональная основа этой системы.

ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

По заказу Министерства промышленности и торговли Российской Федерации Автономной некоммерческой организацией «Международный центр устойчивого энергетического развития под эгидой ЮНЕСКО» в 2010-2018 гг. выполнялись комплексные научно-исследовательские работы по созданию Информационно-аналитической системы обеспечения безопасного функционирования химической промышленности (далее - ИАС ХП).

Целью создания ИАС ХП является обеспечение реализации основных государственных приоритетов в области промышленной политики и обеспечения безопасности в химической промышленности. ИАС ХП – это комплекс аппаратных и программных средств, а также информационных ресурсов, которые используются для автоматизации процессов сбора, хранения, анализа, web-визуализации и одномоментного предоставления фактических и прогностических данных, в том числе о состоянии окружающей среды, в режимах повседневной деятельности, повышенной готовности, чрезвычайной ситуации, а также одномоментного предоставления рекомендаций по снижению негативного воздействия факторов химического характера.

Вместе с тем были выполнены следующие задачи:

- сформирована единая вертикально-интегрированная информационная инфраструктура химической промышленности Российской Федерации и реализованы принципы однократности сбора и единства информации, реализация и осуществление полномочий федеральных (региональных) органов исполнительной власти по стимулированию деятельности в химической отрасли;
- созданы предпосылки для развития инновационно-коммуникационной структуры управления рисками в условиях штатного функционирования опасных объектов и при ЧС, для поддержания отраслевой системы принятия решений.

Для Минпромторга России ИАС ХП обеспечит информационную, экспертную и программно-технологическую поддержку реализации полномочий посредством:

- обеспечения мониторинга отрасли, в частности:
- сбора, хранения, обработки больших объемов данных;
- автоматической генерации отчетов с требуемой глубиной анализа;
- внедрения современных механизмов управления химическими рисками, ориентированных на предупреждение возникновения новых химических угроз, позволяющих обеспечить:
- одномоментное информирование функциональных подсистем РСЧС (Российская единая система предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций) о ЧС и принятых мерах;
- одномоментное предоставление рекомендаций по снижению негативного воздействия опасных факторов химической природы на население и окружающую среду для функциональных подсистем РСЧС;

- автоматизацию проектирования документов в области обеспечения промышленной безопасности и охраны окружающей среды;
- предоставление фактических и прогностических данных в режиме on-line о состоянии компонентов окружающей среды и развитии ЧС в установленном порядке;
- формализацию сопряжения СМИС (системы мониторинга инженерных систем) предприятий и соответствующих систем МЧС России;
- получение оценки рисков возникновения чрезвычайных ситуаций на химически опасных объектах;
- обеспечения доступа лиц, принимающих решения, к актуальным базам данных современных технологий производства, рекультивации;
- обеспечения web-визуализации аналитических и прогностических данных о состоянии отрасли, а именно:
- графическое представление отчетных форм и результатов анализа информации о состоянии отрасли в требуемом формате;
- предоставление web-визуализированных моделей развития ЧС, аварийных ситуаций с учетом прогностических и фактических метеоданных;
- интеграции с существующими государственными информационными системами в установленном порядке;
- обеспечения защиты данных в установленном порядке для всех участников ИАС ХП;
- публикации открытых данных на web-портале ИАС ХП;
- обеспечения сбора, хранения, обработки и визуализации статистических данных, предоставляемых предприятиями отрасли.
- Для предприятий химической отрасли России ИАС ХП позволит повысить их эффективность управления в части обеспечения промышленной безопасности и охраны окружающей среды. Посредством использования ИАС ХП, предприятия химической отрасли смогут:
- повысить экономическую эффективность и снизить зависимость от человеческого фактора посредством:
- автоматизации рутинных операций сбора, хранения, обработки, визуализации больших объемов данных;
- снижения всех видов затрат на разработку проектной документации в части промышленной безопасности, разрешительной документации в области охраны окружающей среды путем автоматизации ее разработки;
- автоматической генерации, хранения, передачи и предоставления в установленном порядке форм статистической отчетности;
- снижения затрат на техническое и программное обеспечение систем безопасности предприятий и прежде всего в части сопряжения СМИС предприятия и соответствующих систем МЧС России;
- обеспечения доступа к актуальным базам данных современных технологий производства;
- обеспечения доступа к актуальным формам господдержки;

– снизить величину возможного экономического ущерба от негативного воздействия факторов химического характера за счет:
– обеспечения автоматизированного своевременного оповещения функциональных подсистем РСЧС;
– автоматического предоставления рекомендаций по составу необходимых мер и средств для ликвидации последствий ЧС, предотвращения человеческих и материальных потерь, прогностических и фактических данных в режиме on-line о состоянии компонентов окружающей среды, развитии ЧС лицам, принимающим решения и персоналу предприятия;
– обеспечения доступа к актуальной базе данных технологий рекультивации.

На рисунке 1 показана схема организационной и функциональной структуры ИАС ХП.

При создании ИАС ХП обеспечена защита всех видов данных и сведений, характеризующих текущую деятельность Минпромторга России и предприятий химической отрасли в установленном порядке. Социально-экономический эффект от создания и внедрения ИАС ХП связан с развитием инновационной информационной инфраструктуры в целях обеспечения выполнения мероприятий по предупреждению и ликвидации ЧС на объектах химической промышленности в режиме повседневной деятельности и повышенной готовности.

В 2017 году был выполнен первый этап по созданию ИАС ХП. Был создан программно-аппаратный комплекс «Обеспечение сбора и обработки данных о показателях безопасного функционирования химической отрасли и оперативной обстановки при чрезвычайных ситуациях «ИАС ХП - мониторинг» (далее – ПАК «ИАС ХП-Мониторинг»).

ПАК «ИАС ХП-Мониторинг», позволит обеспечить создание вертикально-интегрированной информационной среды для химической отрасли, информационно-технологическое сопровождение реализации полномочий Минпромторга России, в том числе в части обеспечения безопасности и мониторинга состояния химической отрасли Российской Федерации с учетом современных механизмов межведомственного взаимодействия и возможности интеграции с действующими государственными информационными ресурсами, в том числе с государственной информационной системой промышленности, актуальных требований информационной безопасности и механизмов информационной защиты.

Функциональные возможности ПАК «ИАС ХП-Мониторинг» позволят обеспечить:
– оперативное предоставление документированных фактических данных о состоянии компонентов окружающей среды;
– расчет и визуализацию результатов распространения факторов химического характера на компоненты окружающей среды в условиях ЧС и штатного функционирования предприятий химической промышленности;
– ГИС-визуализацию данных о результатах воздействия факторов химического характера на окружающую среду с учетом фактического состояния компонентов окружающей среды.

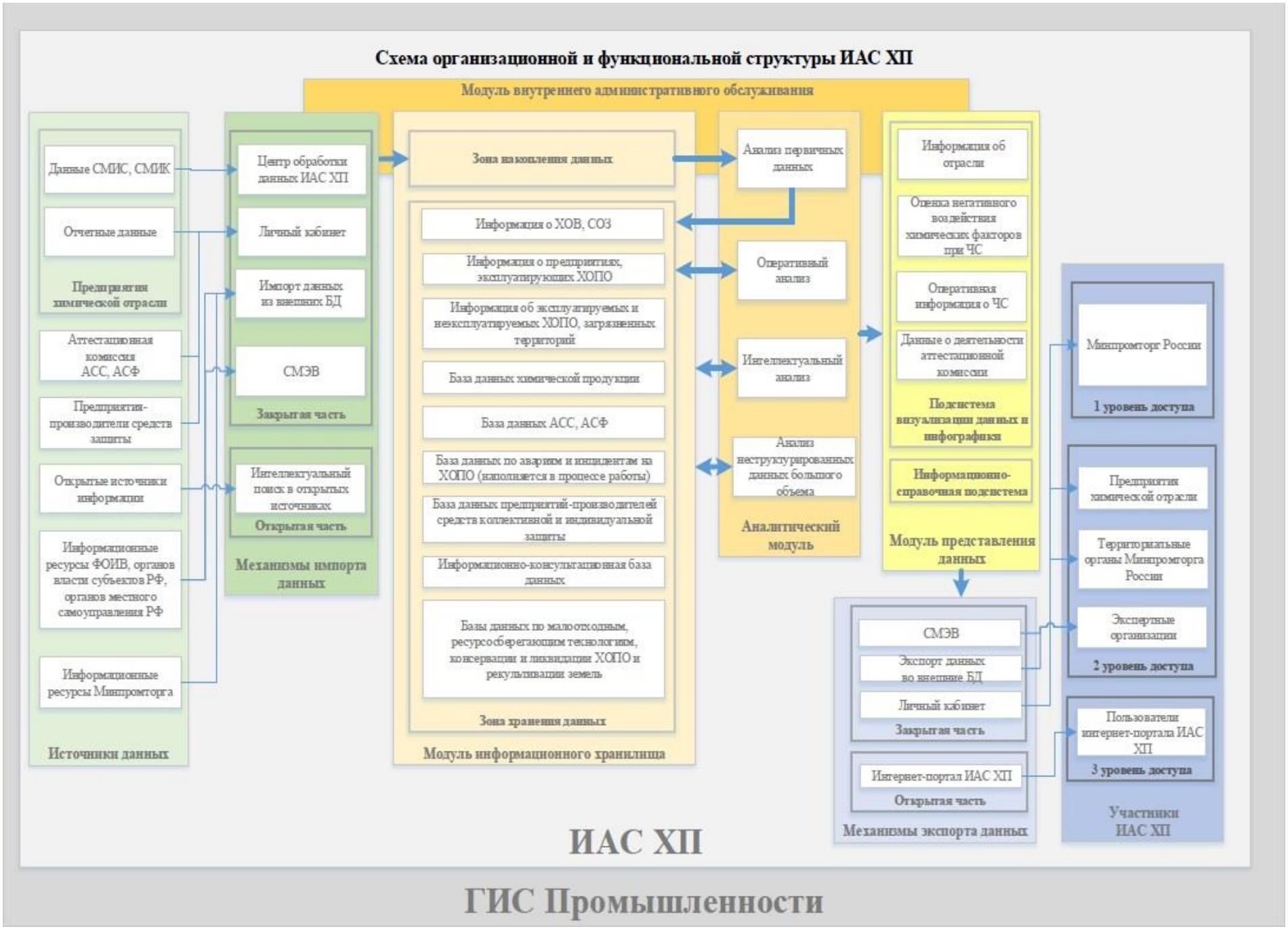


Рис. 1. Организационная и функциональная структура ИАС ХП.

Список сокращений
АСС – Аварийно-спасательные службы
АСФ – Аварийно-спасательные формирования
БД – База данных
ИАС ХП – Информационно-аналитическая система обеспечения безопасного функционирования химической промышленности
ПАК – Программно-аппаратный комплекс
РСЧС – Российская единая система предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций
СМИС – Система мониторинга инженерных систем
СМИК – Система мониторинга инженерных конструкций
СМЭВ – Система межведомственного электронного взаимодействия
СОЗ – стойкие органические загрязнители
ФОИВ – Федеральные органы исполнительной власти
ХОВ – Химически опасные вещества
ХОПО – Химически опасный производственный объект

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для предприятий химической отрасли России внедрение ИАС ХП и ПАК «ИАС ХП-Мониторинг», как первый этап реализации внедрения всей системы, позволит повысить их эффективность управления в части обеспечения промышленной безопасности и охраны окружающей среды, а также снизить риск возникновения материального и экологического ущерба за счет повышения оперативности предупреждения о возможности и возникновении аварийных ЧС.

Список литературы:

1. Основы государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации на период до 2015 года и дальнейшую перспективу (утв. Президентом Российской Федерации 01.11.2013 № Пр-2573).
2. Федеральная целевая программа «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации на период 2015-2020 годы» (утв. Постановлением Правительства Российской Федерации от 28.04.2015 г. № 418).

References:

1. Fundamentals of the State Policy in the Field of Ensuring Chemical and Biological Safety of the Russian Federation for the Period up to 2015 and beyond. Approved by the Order of the President of the Russian Federation on 01.11.2013, No. Pr-2573 [in Russian].
2. National System of Chemical and Biological Safety of the Russian Federation for the Period 2015-2020. Federal Target Program. Approved by the Decree of the Government of the Russian Federation of April 28, 2015, No. 418 [in Russian].

Общие вопросы обеспечения химической безопасности

УДК 615.9 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14127

ПОВЫШЕНИЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ КВАЛИФИКАЦИИ СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

А. С. Рахматов

Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан, г. Душанбе, Республика Таджикистан, e-mail: akramsr@mail.ru

Поступила в редакцию 17.10.2018 г.

Аннотация – В современных условиях негативные факторы техногенного, природного и террористического характера являются реальными угрозами для социально-экономического развития, повышения качества жизни населения, укрепления безопасности и международного престижа Республики Таджикистан (РТ). В рамках реализации Национального плана действий РТ по выполнению Резолюции 1540 СБ ООН, создан Центр по химической безопасности (ХБ) при Институте химии им. В.И. Никитина Академии наук РТ. В статье рассмотрены цели и задачи центра, учебные модули и программы для сотрудников национальных учреждений, занимающихся вопросами ХБ и нераспространения химического оружия. Ожидается, что Центр ХБ обеспечит повышение профессиональной квалификации специалистов этой сферы деятельности, что в конечном итоге сыграет важную роль в наращивании национального потенциала химической безопасности страны.

Ключевые слова: центр химической безопасности, независимый идентификационный центр, опасность, риск, учебные модули, повышение квалификации.

IMPROVING PROFESSIONAL SKILLS OF PERSONNEL INVOLVED IN CHEMICAL SAFETY SPHERE

A. S. Rakhmatov

V.I. Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan, e-mail: akramsr@mail.ru

Received October 17, 2018

Abstract – Currently, negative factors of natural, anthropogenic and terroristic origin are turned to be real threats to economic and social development, improving the population life quality, enhancing security, and raising international standing of the Republic of Tajikistan (RT). As a part of accomplishment of the RT National Action Plan on the implementation of the UN Security Council Resolution 1540, a Chemical Safety Center was established at Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the RT. The paper discusses the goals and objectives of the Center including training modules and programs for employees of national institutions dealing with chemical safety issues and non-proliferation of chemical weapons. The Chemical Safety Center is expected to improve professional skills of personnel involved in this field of activity, which ultimately will play an important role in increasing the country's national chemical safety potential.

Keywords: chemical safety center, independent identification center, hazard, risk, training modules, improving professional skills.

ВВЕДЕНИЕ

В резолюции 1540 (2004 г.) Совет Безопасности (СБ) ООН принял решение о том, что все государства должны воздерживаться от оказания в любой форме поддержки негосударственным субъектам, которые пытаются разрабатывать, приобретать, производить, перевозить, передавать или применять ядерное, химическое или биологическое оружие, в особенности в террористических целях [1]. В резолюции содержится требование в адрес всех государств - принять соответствующие законы и обеспечить их соблюдение, а также принять эффективные меры по предотвращению распространения данных видов оружия и средств их доставки к негосударственным субъектам, в особенности в террористических целях. В рамках реализации вышесказанного, было принято Постановление Правительства Республики Таджикистан № 54 от 09.02.2016 г. «Об утверждении Национального плана действий РТ по выполнению Резолюции 1540 СБ ООН» [2]. Согласно Постановлению Президиума АН РТ № 108 от 30.11.2015 г. «Об организации центров по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности при АН РТ» [3], был создан Центр по химической безопасности при Институте химии (ИХ) им. В.И. Никитина Академии наук (АН) Республики Таджикистан (РТ).

ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ИХ АН РТ

Создание Центра химической безопасности в ИХ АН РТ направлено на:

- участие и разработку мер по реализации Национального плана действий Республики Таджикистан по выполнению резолюции 1540 Совета безопасности ООН;
- оснащение вновь созданного центра химической безопасности, в состав которого входит Независимый Идентификационный Центр (ИЦ) химической безопасности современной инфраструктурой, оборудованием, технологиями и обеспечение его квалифицированными кадрами;
- организацию сотрудничества с международными организациями, донорами, экспертами Комитета 1540 Совета безопасности ООН;
- принятие действий в процедурах реагирования обнаружения химических, биологических, радиационных и ядерных материалов;
- проведение обучений и тренингов по:
  - различным способам и методам идентификации химических, биологических, радиационных и ядерных материалов с помощью современного оборудования;
  - обнаружению химических, биологических, радиационных и ядерных материалов сотрудниками ИЦ;
  - повышению квалификации и информированности контролирующих органов;
  - программам профильных учебных заведений, институтов;
  - подготовке кадров в ассоциативных (ежегодных, 3-х месячных) группах по Программе Организации по запрещению химического оружия;

- участие в создании единых или отдельных ИЦ по химическим, биологическим, радиационным и ядерным материалам в регионах страны и т.д.

Одними их главных задач этого Центра являются:

- организация непрерывного учебного процесса по подготовке специалистов в рамках базовой программы «Химическая безопасность»;
- внедрение в учебный процесс современных методов обучения, инновационных образовательных программ и технологий;
- налаживание тесного взаимодействия с национальными ведущими министерствами и организациями по вопросам идентификации химических веществ, подготовки, повышения квалификации и переподготовки кадров в области обеспечения химической безопасности;
- другие задачи, относительно вопросов химической безопасности.

Следует также отметить *научную целесообразность организации* Центра химической безопасности при Институте химии АН РТ. Основой послужили принципы:

- использования специализированной базовой инфраструктуры, технического и кадрового потенциала Института химии;
- создания специализированного Центра аналитической, информационной и технической помощи государственным органам, коммерческим фирмам и участникам ВЭД (внешнеэкономической деятельности) по вопросам лицензирования опасных и особо опасных химических продукций.
- содействия реализации Программы Экспортного контроля, подготовки научных материалов и заключений для специалистов, занимающихся вопросами науки, технологий и товаров двойного назначения.

По оценкам Международной федерации обществ Красного Креста и Красного Полумесяца, только в период с 2000 по 2009 годы в мире было зарегистрировано около 3200 техногенных катастроф, в которых погибло около 100 000 человек и более 1,5 миллиона человек пострадали [4, 5]. В этих условиях особенно актуальными являются необходимость разработки основных путей и методов совершенствования подготовки и переподготовки специалистов и руководителей в области контроля, регулирования и обеспечения химической безопасности, разработка, апробирование и внедрение методик и технологий подготовки специалистов и руководителей в этой области, а также проведение комплексных научных исследований в области химической безопасности на базе учебно-научных центров Академии наук Республики Таджикистан, что невозможно без знания истории вопроса и международного и отечественного опыта в области химической безопасности [6-8].

РАЗРАБОТКА УЧЕБНЫХ МОДУЛЕЙ

Целью разработки учебных модулей является освоение современных знаний и навыков, необходимых для обеспечения химической безопасности и по предотвращению актов химического терроризма, а также целесообразность

разработки образовательной программы для внедрения Резолюции 1540 СБ ООН.

Задачами разработки и изучения учебных модулей являются повышение профессиональной квалификации специалистов по химической безопасности в соответствии с международными требованиями, изучение принципов и основ обеспечения химической безопасности, ознакомление со способами и методами идентификации и детектирования опасных химических агентов, оперативное реагирование, предотвращение и готовность к химическому терроризму, техническая и экспертная помощь в области экспортного контроля за химическими материалами, товаров и технологий двойного назначения.

Принимая во внимание, что в Таджикистане существует несколько учреждений химического профиля, автор изучил и провел анализ деятельности всех задействованных агентств, обобщив информацию о проводимых учебных курсах, разработал различные модули, темы и разделы для настоящей учебной программы. Сложность задачи состояла в том, что это первые модули, учебные программы и действия в этом направлении в Таджикистане.

Процесс разработки учебной программы связан с тесным взаимодействием с национальными заинтересованными учреждениями, ведущими учеными и специалистами, национальным координатором и с Национальной рабочей группой по внедрению Резолюции 1540 СБ ООН. При составлении учебных модулей и разделов программы обучения по химической безопасности, автор использовал свой личный и практический опыт работы в качестве:

- члена Комиссии по химической безопасности РТ (2003-2006 гг.), Комиссии по выработке национальной таможенной политики РТ (1998-2007 гг.), а также Рабочей группы по разработке Национального плана действий по снижению стойких органических загрязнителей (СОЗ) в соответствии с реализацией Стокгольмской конвенции о СОЗ (2003-2013 гг.);
- эксперта и организатора семинаров-тренингов Программы по сохранению озонового слоя (UNEP/GEF1[1], 2001-2003 гг.);
- разработчика Методического пособия «Таможенное оформление и таможенный контроль экспорта и импорта пищевых продуктов, растений и живых животных через таможенную границу Республики Таджикистан» (2003 г.) по Проекту UNEP/GEF по разработке Национального Рамочного документа по биобезопасности РТ;
- Старшего Национального Советника Программы Содействия управлению границами и предотвращения распространения наркотиков в Центральной Азии BOMCA/CADAP-EC-UNDP2[2] (2007-2012 гг.);
- прошедшего курсы «Дополнительные принципы обеспечения безопасности в полевых условиях» в Департаменте ООН по вопросам охраны и безопасности (2007 г.);

[1] Программа ООН по окружающей среде/Глобальный экологический фонд
[2] Программа содействия управлению границами/Программа по предотвращению распространения наркотиков в Центральной Азии-Европейский Союз-Программа развития ООН

– эксперта Национальной рамочной программы по биобезопасности РТ (2002-2004 гг.) и эксперта Национальной рабочей группы по внедрению Резолюции 1540 СБ ООН и Руководителя Идентификационного центра по химической безопасности.

Целевыми группами обучения учебных модулей являются:

– специалисты организаций, имеющих отношение к управлению химическими рисками и являющихся службами первого реагирования;
– специалисты, осуществляющие операции на месте преступления, совершенного с использованием химических материалов, либо занимающиеся анализом подозрительных образцов, полученных с места преступления, совершенного с использованием химических материалов;
– специалисты, обеспечивающие реагирование на происшествия, связанные с использованием химически опасных материалов;
– руководители аварийно-спасательных работ, отвечающие за управление работой и на месте происшествия и действиями по ликвидации последствий инцидентов;
– специалисты, которые могут обеспечить связь между правоохранительными органами, органами здравоохранения и научным сообществом;
– специалисты, отвечающие за систему экспортного контроля за химическими материалами, товарами и технологиями двойного назначения.

Объем курса образовательной программы состоит из 3-х модулей, в каждом из которых по три раздела. Всего – 164 часа, 108 часов лекционных занятий и 56 часов самостоятельной и практической работы. Программы обучения и тренировок по химической безопасности состоят из тематических модулей и курсов в зависимости от уровней (таблица 1).

А) Для индивидуального уровня: Общие и ознакомительные курсы, с разделами:

– Основные сведения о химической безопасности;
– Основы химической безопасности;
– Международные договора и их практическое применение.

Б) Для командного (принимающего решения) уровня: Углубленные практические курсы по химической безопасности с разделами:

– Оценка, анализ рисков и практические навыки работы с боевыми химическими веществами и токсичными химикатами в промышленности;
– Химические вещества: угрозы на границе и в зонах таможенного контроля;
– Обучение химической безопасности командного и управленческого звена в местах инцидента.

В) Для специального уровня: Спецкурсы для химиков – аналитиков, работников лабораторий, занимающихся пробоотбором и идентификацией, с разделами:

– боевые химические вещества и токсичные химикаты промышленности в окружающей среде;
– пробоотбор;
– анализ и идентификация веществ по химической безопасности.

Таблица 1. Блок-схема программы обучения и тренировок по химической безопасности

Уровни	Индивидуальный	Командный	Специальный
Тематические модули и курсы	**1. Общие и ознакомительные курсы** - 15 лекций - 30ч; - тест - 6 ч; - самостоятельная работа – 18ч	**2. Углубленные практические курсы** - 10 лекций - 20ч.; - 7 практики – 14 ч.; - тест - 6 ч.; - самостоятельная работа – 20 ч.	**3. Спецкурсы для химиков** – аналитиков, работников лабораторий, пробоотбора и идентификации - 10 лекций - 20ч; - 7 практики – 14 ч;
Основные разделы	**1.1. Основные сведения о химической безопасности** - 5 лекций - 10ч.; - тест - 2 ч.; - самостоятельная работа – 6 ч.	**2.1. Оценка, анализ рисков и практические навыки работы с БХВ и ТХП** - 3 лекций – 6 ч.; - 2 практики – 4 часа - тест - 2 ч.; - самост. работа – 6 ч.	**3.1. БХВ и ТХП в окружающей среде** - 4 лекций – 8 ч.; - тест - 2 ч.; - самостоятельная работа – 6 ч.
	1.2. Основы химической безопасности - 5 лекций - 10ч.; - тест - 2 ч.; - самост. работа – 6 ч.	**2.2. Химические вещества: угрозы на границе и в зонах таможенного контроля** - 5 лекций - 10ч.; - тест - 2 ч.; - самост. работа – 6ч.	**3.2. Пробоотбор** - 3 лекций – 6 ч.; - 1 практика – 2 ч.; - тест - 2 ч.; - самостоятельная работа – 6 ч.
	1.3. Международные договора и их практическое применение - 5 лекций - 10ч.; - тест - 2 ч.; - самостоятельная работа – 6 ч.	**2.3. Обучение химической безопасности командного и управленческого звена в местах инцидента** - 2 лекций – 4 ч.; - 5 практики – 10 ч.; - тест - 2 ч.; - самост. работа – 6ч.	**3.3. Анализ и идентификация по химической безопасности** - 4 лекций – 8 ч.; - 1 практика – 2 ч.; - тест - 2 ч.; - самостоятельная работа – 6 ч.
Итого:	**54 часа**	**60 часов**	**50 часов**

Однако для полноценного функционирования Центра и получения максимального результата и отдачи от его работы, от Академии наук Республики Таджикистан, других государственных и международных организаций требуются решения или содействие в таких вопросах, как:

- необходимость дополнительных финансовых вложений;
- выделение Институту химии дополнительных штатных единиц;
- капитальный ремонт в выделенных лабораторных помещениях и оснащении их в соответствии с общепринятыми международными стандартами;

– принятие мер и выделение средств для аккредитации Центра и разработки сертификационных документов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ожидается, что созданный центр по химической безопасности сыграет важную роль в совершенствовании процесса наращивания национального потенциала в области химической безопасности путем предоставления регулярных предметно-ориентированных тренингов для сотрудников национальных учреждений, занимающихся вопросами безопасности и нераспространения химического оружия, что обеспечит повышение их профессиональной квалификации. Устойчивая работа Центра может также служить примером успешного сотрудничества с международными партнерами Таджикистана, которые на протяжении последних нескольких лет оказывали экспертную и консультативную помощь национальным экспертам республики.

Список литературы:

1. Резолюция 1540 Совета Безопасности ООН, 2004г. https://www.un.org/disarmament/ru/wmd (дата обращения 17.10.2018).
2. Постановление Правительства Республики Таджикистан № 54 от 09.02.2016 г. «Об утверждении Национального плана действий РТ по выполнению Резолюции 1540 СБ ООН».
3. Постановление Президиума АН РТ № 108 от 30.11.2015 г. «Об организации центров по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности при АН РТ».
4. *Мастрюков Б.С.* Безопасность в чрезвычайных ситуациях в природно-техногенной сфере. Прогнозирование последствий. Учеб. пособие для студ. учреждений высш. проф. образования. М.: Издательский центр «Академия», 2012. 368 с.
5. *Аверьянов В.Т. и др.* Прогнозирование устойчивости функционирования объектов отраслей экономики в чрезвычайных ситуациях. Учеб. пособие. Под общ. ред. В.С. Артамонова. СПб.: Изд-во СПбУ ГПС МЧС России, 2011.
6. *Акимов В.А. и др.* Безопасность жизнедеятельности. Безопасность в чрезвычайных ситуациях природного и техногенного характера. Учеб. пособие. М.: Высшая школа, 2007.
7. Организация и ведение ГО и защиты населения и территорий от ЧС. Учеб. пособие. Под ред. Г.Н. Кирилова. М.: ИРБ, 2011.
8. *Камышанский М.И. и др.* Настольная книга руководителя (работника) структурного подразделения по гражданской обороне и защите от чрезвычайных ситуаций. М.: ИРБ, 2012. 624 с.

References:

1. UN Security Council Resolution 1540, 2004 https://www.un.org/disarmament/ru/wmd (accessed 17.10.2018).
2. On Approval of the National Action Plan of the Republic of Tajikistan on the Implementation of Resolution 1540 of the UN Security Council. Decree of the Government of the Republic of Tajikistan No. 54 of 09.02.2016 [in Russian].
3. On the organization of centers for chemical, biological, radiation and nuclear safety under the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan. Decree of the Presidium of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, No. 108 of November 30, 2015 [in Russian].

4. *Mastryukov B.S.* Safety in emergency situations in the natural and anthropogenic sphere. Forecasting. Manual for students of educational institutions of higher vocational education. M.: Izd. Center Akademia, 2012. 368 p. [in Russian].
5. *Averyanov V.T. et. al.* Prediction of sustainability of functioning of industrial facilities in emergency situations. Manual. Ed. by B.C. Artamonov. St.Pb.: Izd. SPBU GPS MChS, 2011 [in Russian].
6. *Akimov V.A. at al.* Life safety. Safety in emergency situations of natural and anthropogenic type. Manual. M.: Vysshaya shkola, 2007 [in Russian].
7. Organization and maintenance of civil defense and protection of population and territories from emergencies. Manual. Ed. by G.N. Kirilov. M.: IRB, 2011 [in Russian].
8. *Kamyshansky M.I. at al.* Handbook of the director (employee) of the civil defense and emergency protection department. M.: IRB, 2012. 624 p. [in Russian].

Методы экспертного анализа

УДК 338.23 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14128

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ФОРМАЛИЗАЦИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

С. В. Проничкин[1,2]*, И. П. Тихонов[2]

[1]Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, Москва; Россия, *e-mail: pronichkin@mail.ru
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 09.11.2018 г.

Аннотация – Статья посвящена разработке вопросов определения результативности научной деятельности в области химической и биологической безопасности. Выделены особенности развития науки в этой области в современных условиях. Дается обзор методов определения результативности научных исследований и разработок, представлено обсуждение методологических проблем. Выделена специфика определения результативности фундаментальных и прикладных научных исследований. Предложено многоаспектное описание оценки результативности научной деятельности в области химической и биологической безопасности. Намечены перспективы разработки нового научно-методического инструментария для определения результативности научной деятельности в области химической и биологической безопасности.

Ключевые слова: результативность научной деятельности, системный анализ, экспертиза, критерии, химическая и биологическая безопасность, фундаментальные и прикладные исследования.

PROBLEMS AND PROSPECTS FOR FORMALIZING SCIENTIFIC RESEARCH PERFORMANCE ATTRIBUTABLE TO CHEMICAL AND BIOLOGICAL SAFETY

S. V. Pronichkin[1,2]* and I. P. Tikhonov[2]

[1] Federal Research Center “Computer Science and Control”, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: pronichkin@mail.ru
[2] Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received November 09, 2018

Abstract – The article is focused on developing formalizing procedure for evaluation of effectiveness of scientific research in the field of chemical and biological safety science. A series of specific aspects of the development of science research in this area in modern conditions are highlighted. A review of methods for determining the effectiveness of research and development activity is given, and the related methodological problems are discussed. The specificity of determining performance of fundamental and applied research is described. A multidimensional approach for estimating performance of scientific research activity related to the field of chemical and biological safety is proposed. The prospects for the development of new scientific methodological tools for determining performance of scientific research activities in the field of chemical and biological safety are outlined.

Keywords: scientific research performance, system analysis, expertise, criteria, chemical and biological safety, basic and applied research.

ВВЕДЕНИЕ

Место науки в жизни современного общества, влияние ее достижений на темпы научно-технического прогресса обусловили пристальное внимание специалистов по управлению к научным исследованиям. Процессы, происходящие в современной науке, тенденции развития отдельных ее областей, факторы, влияющие на эффективность научных исследований, социальное значение научных результатов стали предметом глубокого и всестороннего изучения. Целью многочисленных и весьма различных по характеру и методам исследований является разработка как теоретических основ организации, планирования и управления наукой, так и конкретных мер, обеспечивающих рост эффективности научной деятельности, в том числе в области обеспечения химической и биологической безопасности. В центре внимания исследователей находятся ключевые вопросы управления наукой: каковы оптимальные размеры финансирования научных исследований? Какую часть финансирования следует выделять на развитие фундаментальной и прикладной науки? Возможно ли в принципе управление наукой и в чем оно должно состоять? Каковы объективные закономерности развития науки и возможно ли надежно предсказывать будущие научные открытия? Каково содержание понятия «результативность» в науке и правомерно ли сравнение научных исследований по этому критерию? Проблемы планирования и управления наукой обсуждаются на многочисленных научных конференциях; этим проблемам посвящается все возрастающее число публикаций; в дискуссиях принимают участие ведущие ученые.

Целью настоящей работы является разработка вопросов формализации оценки результативности научной деятельности в области химической и биологической безопасности, анализ специфических особенностей отечественного и зарубежного опыта в этой области и обсуждение методологических проблем. Выбор предметной области обусловлен во многом сохранением существующего уровня и возникновением новых угроз негативного воздействия опасных химических и биологических факторов [1]. Широкомасштабное использование химических веществ с высокой токсичностью, накопление в окружающей среде опасных химически стойких соединений, разработка и внедрение в производство принципиально новых классов химических веществ с недостаточно изученным воздействием - все это усугубляет негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. Отмеченные вызовы могут привести к ослаблению национальной безопасности страны в целом. Поэтому особенно актуальна реализации эффективной научно-технической политики в этой сфере для снижения уровня риска негативного воздействия опасных химических и биологических факторов на население и окружающую среду.

ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ НАУКИ В ОБЛАСТИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Анализ развития науки убедительно показывает, что в современных условиях коренным образом изменился характер научной деятельности в

области химической и биологической безопасности. Неизмеримо расширился фронт исследований. Процессы дифференциации и интеграции в науке привели к появлению целого ряда крупных научных направлений. Курс на модернизацию химического производства на новой научно-технической базе диктует необходимость научных исследований, направленных на совершенствование существующих и разработку принципиально новых технологических процессов, создание новых экологически чистых материалов и т.д.

Кроме того, в последние годы в науке особенно ярко проявляется эффект «положительной обратной связи», заключающейся в том, что полученные научные результаты влекут за собой постановку новых задач, становится возможным изучение новых классов объектов, выявление новых закономерностей и т.д. Таким образом, расширение фронта исследований для обеспечения химической и биологической безопасности является объективной тенденцией развития науки, обусловленной как запросами практики, так и логикой научного познания.

Наряду с расширением фронта исследований наблюдается резкое увеличение «ресурсоемкости» науки. Для успешного развития научных направлений в области химической и биологической безопасности в настоящее время необходимо привлечение больших коллективов высококвалифицированных научных сотрудников, подготовка выпускников «редких» специальностей – токсикологов, профпатологов, эпидемиологов, бактериологов, вирусологов, паразитологов и энтомологов путем оптимизации механизмов их подготовки, а также повышения привлекательности и престижа этих специальностей. Проведение современных исследований в данной области, как правило, требует чрезвычайно дорогостоящего, часто уникального оборудования. Средства, необходимые для осуществления комплексных программ проведения исследований химических веществ и смесей, их оценки и регистрации составляют ощутимую часть бюджетных средств.

Проявляющаяся в современной науке зависимость вероятности научного успеха от вложенных ресурсов обуславливает тенденцию увеличения стоимости научных исследований. В области обеспечения химической и биологической безопасности получение новых результатов без значительных капитальных затрат практически невозможно. Проведенные нами исследования результатов федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009 - 2014 годы)» в части Минпромторга России показали, что основной проблемой для эффективной реализации научных результатов является недостаток финансирования [2].

Зависимость результатов научных исследований от вложенных ресурсов проявляется настолько ярко, что наиболее распространенным показателем уровня развития науки в целом является объем расходов на исследования и разработки. Передовые страны тратят на исследования и разработки существенную часть бюджета, причем, эти затраты ежегодно растут. Так, например, доля затрат на исследования и разработки в ВВП США в 2017 году

составляет 2,8%, имеет место рост с 2,63% в 2007 г. В тоже время в России внутренние затраты на исследования и разработки в процентах к валовому внутреннему продукту за последние 10 лет уменьшились на 0,02% и в настоящее время составляют 1,1% [3]. Одна из очевидных тенденций развития современной науки состоит в том, что получение новых знаний в большинстве областей исследований становится все более трудной научно-технической задачей и связано с все возрастающими материальными затратами. В настоящее время ресурсные потребности науки настолько велики, что в силу естественных ограничений не представляется возможным одинаково интенсивно развивать все научные направления. Неизбежно возникает проблема сравнительной оценки по результативности различных направлений исследований, конкретных научных программ, проектов или научных организаций в целом [4, 5]. Эта проблема чрезвычайно сложна в методологическом аспектах. Прежде всего необходимо определение общего понятия «результативность научной деятельности» и формирование на его основе критерия (или совокупности критериев) для сравнительной оценки исследований в области обеспечения химической и биологической безопасности. Кроме того, число возможных путей достижения целей исследования (типов экспериментальных установок, схем эксперимента и т.д.), как правило, достаточно велико, и при анализе каждой альтернативы необходимо учитывать большое число факторов (научных, экономических, организационных, экологических и др.), которые так или иначе могут повлиять на вероятность получения результатов и их характер. Следует также принимать во внимание большую ответственность решений по планированию крупных научных программ в области обеспечения химической и биологической безопасности, т.к. эти решения влекут за собой расходование значительных средств и могут существенно повлиять на развитие междисциплинарных научных направлений.

Хотя сейчас еще не выработан единый подход к сравнительному анализу результативности научной деятельности и нередко оспаривается принципиальная возможность и правомерность такого анализа [6], на практике сравнение и выбор научных проектов активно осуществляется. Например, научными фондами, которые выделяют финансирование на проведение научных исследований. В институциональном аспекте созданию научных центров и крупных экспериментальных установок предшествует всестороннее обсуждение целесообразности подобных начинаний: изучается состояние и перспективы развития данной области науки, анализируются имеющиеся ресурсы, сравниваются различные технические варианты. При этом экономические, экологические, производственные и другие факторы часто оказываются решающими.

Темпы и сущность глобальных перемен, тенденции развития современной науки и потребности практики планирования, организации и прогнозирования в сфере научной деятельности привели к пересмотру традиционного мнения об абсолютной ценности, а следовательно, несравнимости научных результатов друг с другом. Необходимость анализа их относительной важности с учетом экономических, производственных и

социальных факторов для решения вопроса о приоритете между различными областями исследований при распределении ресурсов признается в настоящее время многими учеными [7, 8]. Подобный анализ, проводимый в том или ином виде, является неотъемлемым элементом научной деятельности. В настоящее время широко признается объективная необходимость планирования фундаментальных научных исследований и более строгое обоснование принимаемых решений по распределению ресурсов, направляемых на развитие науки. Это привело к разработке специальных методов планирования научных исследований, применение которых позволило бы обеспечить планирующие органы информацией, необходимой для принятия более последовательных и обоснованных управленческих решений [9, 10].

Принято разделять оперативное (или тактическое) и перспективное (или стратегическое) планирование НИР. В рамках оперативного планирования производится разработка последовательности действий, необходимых для реализации выбранного пути достижения цели конкретного научного исследования. Типичной для оперативного планирования является задача распределения во времени ограниченных ресурсов. Под перспективным планированием НИР подразумевается круг задач, связанных с выбором целей исследований, их оценкой и сравнением. На практике это, как правило, задачи выбора научных направлений и научных организаций-исполнителей, а также оценка результативности.

Хотя проблемы оперативного планирования НИР достаточно сложны, в этой области наблюдается сравнительно большое единство взглядов по основным вопросам в рамках национальных инновационных систем [11]. Напротив, в области перспективного планирования НИР положение гораздо менее определенное. Однако именно эти проблемы являются наиболее важными при разработке и реализации научной политики для обеспечения химической и биологической безопасности, и существует целый ряд уровней управления, на которых эти проблемы решаются.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И РАЗРАБОТОК

Для более глубокого понимания проблем, связанных с определением результативности научных исследований и разработок в области химической и биологической безопасности, целесообразно рассмотреть существующие методы оценки научных исследований и разработок (НИР).

К настоящему времени опубликовано множество различных методов оценки НИР [12–14]. Разработка таких методов стала важным направлением деятельности многих научных организаций в России и за рубежом. Основным содержанием большинства этих методов является определение общего показателя результативности проектов НИР в зависимости от совокупности количественных оценок этих проектов по многим критериям. Выбор проектов НИР производится в соответствии с величиной общего показателя результативности.

В целом, можно отметить, что в России и в ведущих индустриальных государствах оценка результативности научных исследований велась, в большей степени, по количественным показателям. Вместе с тем в настоящее время преобладает мнение, что при оценке результативности должна действовать комплексная система, в которой количественная оценка должна быть лишь одним из факторов. Принятие решений должно осуществляться на базе мнгоаспектного анализа, принимающего во внимание качественный уровень результата. В России для решения сложных, многопараметрических, слабоструктурированных задач разработан методический подход, в основе которого лежит использование качественных характеристик [2]. Этот подход позволяет оперировать с экспертной информацией без ее преобразования в числовую форму. Основанная на этом подходе методика была использована для решения ряда важных промышленных и оборонных задач. В частности, эта методика успешно реализована в период 2012-2015 гг. при оценке результатов федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009 - 2014 годы)» в части Минпромторга России. Представляется целесообразным рекомендовать в дальнейшем при оценке результативности научных исследований более широкое использование методического подхода, основанного на использовании качественных характеристик.

При таком обилии методов оценки результативности НИР представляются своевременными и полезными попытки их классификации. Такую классификацию можно производить, используя различные признаки деления. Предлагается классификация по следующим аспектам.

Вид общего показателя результативности научной деятельности. При этом методы классифицируются в зависимости от того, выражается ли общая результативность безразмерной величиной, например, оценкой в баллах, или определяется выраженная в денежных единицах прибыль от практической реализации результатов научных исследований и разработок.

Тип окончательного результата применения метода оценки результативности научной деятельности. При этом методы классифицируются в зависимости от того, является ли результатом их применения распределение проектов по величине результативности или из множества предложенных проектов должны быть выбраны такие, суммарный эффект от выполнения которых при заданных ограничениях был бы максимальным.

Способ распределения множества проектов НИР. Классификацию по этому признаку следует считать наиболее плодотворной для изучения характерных особенностей методов и возможности их применения в реальных ситуациях оценки результативность научной деятельности в области химической и биологической безопасности. При этом методы делятся на два класса методы оценки предложений научных исследований и методы определения средств достижения целей обеспечения химической и биологической безопасности. Характерным для методов оценки предложений является то, что в каждом из них проекты НИР считаются заданными, и метод используется для выделения наилучших проектов НИР из общего их числа. В

методах определения средств достижения целей результативность отдельного проекта НИР оценивается по его сравнительной важности по отношению к общей цели, на достижение которой направлен весь комплекс исследований. Оценка начинается с определения этой общей цели, после чего осуществляется переход к полным совокупностям более мелких целей путем построения так называемого «дерева целей». После построения «дерева целей» определяется вся совокупность альтернативных средств достижения целей в виде «дерева вариантов» [15].

СПЕЦИФИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Фундаментальные исследования занимают особое место в структуре научной деятельности и имеют ряд характерных особенностей, которые должны учитываться при разработке новых и применении существующих методов оценки результативности. В фундаментальной науке чрезвычайно сложно определить такое важное для оценки понятие как цель исследований. Целью государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности является последовательное снижение до приемлемого уровня риска негативного воздействия опасных химических и биологических факторов на население и окружающую среду. В то же время фундаментальные исследования направлены на изучение общих закономерностей, свойств и явлений, получение новых знаний о природе, человеке и обществе. Таким образом, цели фундаментальных исследований формулируются в самом общем виде. Это объясняется значительно более высоким по сравнению с прикладными исследованиями, уровнем неопределенности относительно результатов и сроков исследований, характерным для фундаментальной науки. И поскольку в настоящее время не разработана единая методика, позволяющая достаточно надежно предсказывать характер конечных результатов на ранних стадиях исследований, понятие цели как конкретного ожидаемого результата неприложимо к задачам оценки результативности чисто фундаментальных исследований. По этой причине отсутствует единый подход к оценке результативности фундаментальных научных исследований. В общем случае, результатом фундаментальных исследований является углубление наших знаний об окружающем мире, а поскольку процесс познания бесконечен, фундаментальные исследования имеют непрерывный характер и, как правило, не могут быть разбиты на отдельные этапы, имеющие четко обозначенные границы в рамках отдельных тем, проектов и программ.

Даже в тех случаях, когда удается выделить конкретные результаты уже законченных фундаментальных исследований, очень трудно оценить их значимость. Не существует единого универсального критерия оценки фундаментальных достижений, особенно в такой междисциплинарной области как обеспечение химической и биологической безопасности. Влияние

результатов фундаментальных исследований в такой области проявляются неявно и часто по прошествии значительного времени.

Перечисленные черты фундаментальных исследований в области обеспечения химической и биологической безопасности определяют следующие особенности процесса их оценки.

Высокий уровень неопределенности в сроках и результатах исследований затрудняет возможность оценки фундаментальных исследований по ожидаемым результатам. Могут возникнуть определенные трудности, связанные с проведением фундаментальных исследований по созданию новых химических и биологических объектов, снижающих до приемлемого уровня риск негативного воздействия опасных химических и биологических факторов на население и окружающую среду к определенному сроку. Следовательно, цель оценки фундаментальных исследований в области обеспечения химической и биологической безопасности может заключаться лишь в стимулировании развития наиболее перспективных направлений.

Отсутствие единого критерия оценки результатов фундаментальных исследований обуславливает трудности оценки последствий управленческих решений и сравнения различных вариантов распределения ресурсов. Таким образом, оценка результативности фундаментальных исследований в области обеспечения химической и безопасности осуществляется в условиях большей неопределенности, чем в случае прикладных исследований. Фундаментальные научные результаты в области обеспечения химической и биологической безопасности, как правило, достигаются в уже сложившихся коллективах - лабораториях и научных организациях. Каждый такой коллектив проходит сложный путь развития, причем эффективность его работы зависит от совокупности различных факторов [16]. Состав и квалификация участников научных коллективов в значительной степени предопределяют характер возможных результатов. Хотя руководитель коллектива может менять направление работы в пределах определенной области, диапазон изменений довольно ограничен. Иными словами, в данном случае средства определяют набор возможных целей.

В фундаментальной науке не существует объективных показателей, характеризующих состояние и перспективы развития отдельных научных направлений, количественных зависимостей, связывающих важные для планирования характеристики научных исследований. Следовательно, основная часть информации, необходимой для оценки результативности, может быть получена только путем опроса экспертов, т.е. является субъективной. Поэтому результаты применения методов оценки в значительной мере определяются компетенцией выбранных экспертов и способами обработки экспертных оценок.

В существующих работах [17, 18] по программно-целевому планированию НИР довольно часто встречаются упоминания о методах оценки результативности, созданных специально для прикладных НИР, или о широком использовании в этой области существующих методов. Накопленный опыт оценки результативности прикладных исследований дает основания для

некоторых выводов о возможности применения методов оценки и средств достижения целей в рамках прикладных НИР в области обеспечения химической и биологической безопасности.

При применении методов оценки результативности для прикладных исследований очень большое значение придается степени выполнения задач, сформулированных в техническом задании научного проекта. Критерии востребованности и реализуемости при этом, как правило, не рассматриваются. При распределении ресурсов в рамках государственного задания [19] на прикладные исследования заказчик работ ориентируется, главным образом, на количественные показатели потребности в соответствующих услугах и работах, профиль и авторитет организации-исполнителя, а также прошлые научные успехи руководителя исследований. Применение программно-целевых методов сталкивается с определенными трудностями, т.к. в рамках программно-целевого подхода необходимо выявление конкретных целей обеспечения химической и биологической безопасности в терминах результатов, причем путь достижения этих результатов должен быть достаточно ясным для того, чтобы построить дерево целей. Кроме того, программно-целевой подход основан на возможности широкого выбора средств достижения целей. Наиболее распространенными методами распределения средств на прикладные исследования являются методы аналитической иерархии [20]. Идея этих методов состоит в том, что сначала эксперты определяют в количественной форме степень влияния отдельных видов ресурсы на задачи прикладных исследований. Далее аналогичным способом строится матрица «задачи – цели исследования» и в ее клетках также проставляются количественные оценки влияния задача на достижение целей прикладных исследований. Влияние необходимых ресурсов на достижение целей прикладного НИР определяется путем вычисления собственного вектора построенных матриц. Коэффициенты вклада отдельных ресурсов рассматриваются как показатели, пропорционально которым распределяются средства.

Следует отметить, что матричные методы анализа иерархий основаны на весьма неопределенном в данном случае понятии вклада ресурсов в результаты прикладных исследований. Такой вклад сравнительно нетрудно оценить путем ретроспективного анализа после достижения конечных результатов разработок, но не в момент планирования. В данном случае целесообразно использовать методы оценки сценариев [21], хотя они не всегда позволяют определить соответствие рассматриваемых предложений политике заказчика исследований и оценить влияние ограниченности ресурсов на возможный характер ожидаемых прикладных научных результатов.

ПЕРСПЕКТИВЫ ФОРМАЛИЗАЦИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Как показали исследования, проведенные в ходе работ по выполнению федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009–2014 годы)» в части

Минпромторга России, в наибольшей степени характеру результативности научной деятельности в этой области соответствует метод оценки результативности научных работ по многим критериям. Результативность научной деятельности в области химической и биологической безопасности предлагается оценивать по трем группам критериев: внутренняя результативность, внешняя результативность и структурная результативность.

Внутренняя результативность определяется вероятностью обнаружения принципиально новых закономерностей, потенциальной возможностью для широких обобщений, подготовленностью научного направления к его детальной разработке.

Внешняя результативность определяется по следующим критериям: влияние на развитие других научных направлений, вклад в решение практических задач обеспечения химической и биологической безопасности, возможность быстрого внедрения результатов.

Структурная результативность определяется по таким критериям, как эффективность использования имеющихся ресурсов и потребность в ресурсах.

Результативность научной деятельности предлагается оценивать по каждому из критериев используя вербальные шкалы. Эти оценки затем объединяются на основе решающих правил в общий показатель результативности, в соответствии с величиной которого в дальнейшем возможно провести упорядочение или выбор лучшего варианта. Наиболее существенные с точки зрения методологии особенности процесса оценки результативности научной деятельности в области химической и биологической безопасности состоят в следующем:

– значительная по объему и наиболее важная информация может быть получена лишь путем опроса экспертов, поскольку достаточно сложно адекватно оценить количественными показателями такие качественные аспекты результативности, как: вероятность обнаружения принципиально новых закономерностей; возможность для широких обобщений; подготовленность научного направления к его детальной разработке; влияние на развитие других научных направлений; вклад в решение практических задач обеспечения химической и биологической безопасности; возможность быстрого внедрения результатов;
– оценка осуществляется при значительной неопределенности относительно сроков и результатов фундаментальных исследований, поскольку фундаментальные исследования направлены на понимание основополагающих принципов явлений и наблюдаемых фактов без конкретных применений, а прикладные исследования напротив направлены на получение новых знаний, необходимых для определения средств, с помощью которых может быть удовлетворена конкретная потребность. Для фундаментальных исследований весьма затруднительно определить достоверные количественные зависимости между элементами будущих исследований, особенно между затратами и результатами, и здесь крайне велика неопределенность в сроках и результатах исследований. Для фундаментальных исследований, в отличие от прикладных, характерна

трудность установления однозначных связей между объемом исследований и их результатом. Поэтому в фундаментальных исследованиях, весьма затруднительно планирование в том смысле, как его понимают в прикладных исследованиях, когда в большинстве случаев возможно определить четкие сроки окончания разработки.

Поскольку основная часть информации может быть получена только путем экспертного опроса, особое значение приобретает проблема получения и обработки такой информации. Достоверность информации зависит не только от компетенции эксперта, но также от того, какая информация и в каком виде от него требуется. Опыт практической работы с экспертами и специальные психологические исследования показали [22], что выдача экспертами числовых оценок (в виде баллов, весов и т.д.) качественных факторов связана с большими затруднениями, и достоверность полученной числовой информации может вызывать сомнение. Например, если требуется оценить в баллах вклад в решение практических задач обеспечения химической и биологической безопасности, то представляется весьма рискованным и методологически неверным использование подобных числовых оценок во всевозможных математических преобразованиях. Человек оперирует качественными оценками в порядковых шкалах, т. е. сравнивая два объекта по какому-либо качественному признаку, эксперт может относительно легко в пределах своей компетентности указать, что один из объектов лучше другого по данному критерию, объекты примерно равны или он затрудняется их сравнить. Если же эксперт оценивает объекты по качественному критерию и проставляет для них числовые оценки в баллах, то следует с большой осторожностью делать вывод, что расстояние по шкале данного критерия между двумя объектами, например, вдвое меньше, чем между другими объектами. Вид информации, получаемой от эксперта, должен соответствовать характеру оцениваемых объектов и критериев, по которым эта оценка производится. Это обстоятельство крайне редко учитывается в существующих методах оценки результативности научных исследований. Как правило, при сборе информации используются интервальные шкалы или шкалы отношений. В ряде случаев используются шкалы качественных оценок, но им сразу же ставятся в однозначное соответствие бальные эквиваленты. Затем оценки умножаются на веса, нормируются и т.д. Таким образом, проблеме измерения уделяется весьма малое внимание, хотя в задачах оценки научных исследования она является одной из самых важных. Обычно делаются определенные допущения о научных результатах и формулируются соответствующие количественные зависимости. Возникает как бы объективная и универсальная количественная модель. При этом упускается из виду, что ситуация, в которой осуществляется анализ результативности, часто уникальна. Многие из зависимостей далеко не бесспорны и вместо них с равным основанием могут быть сформулированы другие. Ясное понимание недостатков существующих методов формализации результативности научной деятельности необходимо при построения новых методов, в которых эти недостатки могли бы быть частично или полностью преодолены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ развития науки убедительно показывает, что в современных условиях коренным образом изменился характер научной деятельности. Процессы, происходящие в науке, тенденции развития отдельных ее областей, факторы, влияющие на эффективность научных исследований, социальное значение научных результатов стали предметом глубокого и всестороннего изучения. Для более глубокого понимания проблем, связанных с развитием научных исследований и разработок в области химической и биологической безопасности изучен опыт оценки результативности, накопленный в области фундаментальных и прикладных исследований. Проведенное исследование позволило выявить, что в настоящее время отсутствует единый подход к оценке результативности научной деятельности в этой области. Показано, что высокий уровень неопределенности в сроках и результатах фундаментальных исследований затрудняет возможность оценки таких исследований по ожидаемым результатам. При применении методов оценки результативности прикладных исследований очень большое значение придается степени выполнения поставленных задач. В тоже время критерии востребованности и реализуемости, как правило, просто не рассматриваются. Предложены новые научно-методические подходы для оценки результативности научной деятельности в области химической и биологической безопасности. Результативность предлагается оценивать по трем группам критериев: внутренняя результативность, внешняя результативность и структурная результативность. Поскольку основная часть информации может быть получена только путем экспертного опроса, выделены проблемы получения и обработки экспертной информации и намечены пути их решения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-010-00863а.

ACKNOWLEDGEMENT
The work was supported by the grant of Russian Fund for Basic Research (Project No. 18-010-00863a).

Список литературы:

1. «Основы государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года и дальнейшую перспективу» (утв. Президентом РФ 01.11.2013 № Пр-2573).
2. *Проничкин С.В., Раевская Е.Г., Тихонов И.П.* // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 2. С. 147.
3. http://www.oecd.org (дата обращения 01.06.2018).
4. *Проничкин С.В., Тихонов И.П.* // Национальные интересы: приоритеты и безопасность. 2013. № 37(226). С. 13.
5. *Проничкин С.В., Тихонов И.П.* // Экономический анализ: теория и практика. 2014. № 3(354). С. 27.
6. *Варшавский А.Е.* // Общество и экономика. 2017. № 6. С. 5.
7. *Лукашов В.Н., Лукашов Н.В., Слепинина А.К.* // Инновации. 2016. № 9 (215). С. 55.

8. *Миндели Л.Э., Черных С.И.* // Проблемы прогнозирования. 2016. № 3 (156). С. 111.
9. *Леонов А.В., Пронин А.Ю.* // Национальные интересы: приоритеты и безопасность. 2017. № 6(351). С. 1004.
10. *Demiric M., Audretsch D.* // Research Policy. 2017. V. 46 (9). P. 1681.
11. *Bryan K., Lemus J.* // Journal of Economic Theory. 2017. V. 172. P. 247.
12. *Havas A., Weber K.* // Technological Forecasting and Social Change. 2017. V. 115. P. 327.
13. *Пантелеева К.О.* // European Social Science Journal. 2013. No. 10-2 (37). P. 442.
14. *Zehavi A., Brenit D.* // Research Policy. 2017. V. 46 (1). P. 327.
15. *Проничкин С.В., Тихонов И.П., Сахарова Н.А., Рощин А.В.* // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 256.
16. *Проничкин С.В.* // Всероссийская научно-практическая конференция «Совершенствование системы взаимодействия Российского фонда фундаментальных исследований и субъектов Российской Федерации в вопросах проведения региональных и молодежных конкурсов». Сборник докладов. М.: Издательство РФФИ, 2016. С.140.
17. *Чичерин Л.П., Щепин В.О.* // Бюллетень Национального научно-исследовательского института общественного здоровья имени Н.А. Семашко. 2014. № 2. С. 154.
18. *Гудкова А.А.* // Инноватика и экспертиза: научные труды. 2014. № 1 (12). С. 121.
19. Постановление Правительства РФ от 26.06.2015 № 640 (ред. от 19.07.2018) «О порядке формирования государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) в отношении федеральных государственных учреждений и финансового обеспечения выполнения государственного задания».
20. *Saaty T.* // Mathematical and Computer Modelling. 2007. V. 46 (7-8). P. 860.
21. *Smedt P., Borch K., Fuller T.* // Technological Forecasting and Social Change. 2013. V. 80 (3). P. 432.
22. *Ларичев О.И.* Вербальный анализ решений. М.: Наука, 2006.

References:

1. Fundamentals of the State Policy in the Field of Ensuring Chemical and Biological Safety of the Russian Federation for the Period up to 2015 and beyond. Approved by the Order of the President of the Russian Federation on 01.11.2013, No. Pr-2573 [in Russian].
2. *Pronichkin S.V., Raevskaya E.G., Tikhonov I.P.* // Him. bezop. [Electronic Journal of Chemical Safety]. 2017. V. 1. No. 2. P. 147. doi: 10.25514/CHS.2017.2.10989 [in Russian].
3. http://www.oecd.org (accessed: 01.06.2018).
4. *Pronichkin S.V., Tikhonov I.P.* // Natsional'nye interesy: prioritety i bezopasnost' [National Interests: Priorities and Security]. 2013. No. 37. P. 13 [in Russian].
5. *Pronichkin S.V., Tikhonov I.P.* // Ekonomicheskii analiz: teoriya i praktika [Economic analysis: theory and practice] 2014. No. 3. P. 27 [in Russian].
6. *Varshavskij A.E.* // Obshchestvo i ekonomika. [Society and economy]. 2017. No. 6. P. 5. [in Russian].
7. *Lukashov V.N., Lukashov N.V., Slepinina A.K.* // Innovatsii [Innovation] 2016. No. 9. P. 55 [in Russian].
8. *Mindeli L.Eh., Chernyh S.I.* // Problemy prognozirovaniya [Forecasting problems]. 2016. No. 3. P. 111 [in Russian]
9. *Leonov A.V., Pronin A.Yu.* // Natsional'nye interesy: prioritety i bezopasnost' [National Interests: Priorities and Security]. 2017. No. 6. P. 1004 [in Russian].
10. *Demiric M., Audretsch D.* // Research Policy. 2017. V. 46 (9). P. 1681. doi: 10.1016/j.respol.2017.08.004.
11. *Bryan K., Lemus J.* // Journal of Economic Theory. 2017. V. 172. P. 247. doi: 10.1016/j.jet.2017.09.005.
12. *Havas A., Weber K.* // Technological Forecasting and Social Change. 2017. V. 115. P. 327. doi: 10.1016/j.techfore.2016.07.016 363.

13. *Panteleeva K.O.* // European Social Science Journal. 2013. No. 10-2 (37). P. 442.
14. *Zehavi A., Brenit D.* // Research Policy. 2017. V. 46 (1). P. 327. doi: 10.1016/j.respol.2016.11.007.
15. *Pronichkin S.V., Tikhonov I.P., Sakharova N.A., Roshchin A.V.* // Him. bez. [Electronic Journal of Chemical Safety]. 2017. No. 1. P. 256. doi: 10.25514/CHS.2017.1.11449 [in Russian].
16. *Pronichkin S.V.* // Proceedings of All-Russian scientific-practical conference “Improving the system of interaction of the Russian Foundation for Basic Research and the subjects of the Russian Federation in matters of regional and youth competitions”. M.: RFBR, 2016. P. 140 [in Russian].
17. *Chicherin L.P., Shchepin V.O.* // Byulleten’ Natsional’nogo nauchno-issledovatel’skogo instituta obshchestvennogo zdorov’ya imeni N.A. Semashko [Bulletin of the National Research Institute of Public Health named after N.A. Semashko]. 2014. No. 2. P. 154 [in Russian].
18. *Gudkova A.A.* // Innovatika i ekspertiza: nauchnye trudy [Innovation and Expertise: Proceedings]. 2014. No. 1. P. 121 [in Russian].
19. On the Procedure for the Formation of a State Task for the Provision of State Services (Performance of Work) in Relation to Federal State Institutions and Financial Support for the Performance of a State Task. Resolution of the Government of the Russian Federation No. 640 of June 26, 2015 (as amended on 07.19.2018) [in Russian].
20. *Saaty T.* // Mathematical and Computer Modelling. 2007. V. 46 (7-8). P. 860. doi: 10.1016/j.mcm.2007.03.023.
21. *Smedt P., Borch K., Fuller T.* // Technological Forecasting and Social Change. 2013. V. 80 (3). P. 432. doi: 10.1016/j.techfore.2012.10.006.
22. *Larichev O.I.* Verbal analysis of decisions. M.: Nauka, 2006. P. 74 [in Russian].

Методы экспертного анализа

УДК 338.23 DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14129

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ЭФФЕКТИВНЫХ ПУТЕЙ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОГРАММ

С. В. Проничкин[1,2]*, И. П. Тихонов[2], И. Д. Эпинатьев[2], А. В. Рощин[2]

[1]Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, Москва; Россия, *e-mail: pronichkin@mail.ru
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 09.11.2018 г.

Аннотация – Проведен анализ существующих подходов к определению перспективных направлений использования результатов научно-технических программ (НТП). Выявлены недостатки существующих процедур планирования внедрения научно-технических результатов. Разработаны научно-методические подходы к системному анализу проблем практического использования результатов НТП. Выделены ключевые аспекты практического использования результатов научных исследований и разработок в области химической и биологической безопасности. Обоснована необходимость разработки решающего правила, устанавливающего зависимость общего показателя важности внедрения от оценок по различным критериям. Полученные результаты представляют интерес как для анализа наиболее существенных аспектов внедрения, так и определения перспектив практического использования результатов НТП.

Ключевые слова: научно-технические результаты, системный анализ, решающее правило, критерии, экспертиза, внедрение научных результатов.

METHODOLOGICAL APPROACH TO DETERMINE EFFECTIVE WAYS OF ACTUAL USING RESULTS OF SCIENTIFIC AND TECHNICAL PROGRAMS

S. V. Pronichkin[1,2]*, I. P. Tikhonov[2], I. D. Epinatiev[2], and A. V. Roshchin[2]

[1]Federal Research Center “Computer Science and Control”, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: pronichkin@mail.ru
[2]Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received November 09, 2018

Abstract – A series of existing approaches to determine promising trends for using results of scientific and technical programs has been analyzed. A number of drawbacks of the existing procedures for planning implementation of scientific and technical results are identified. A scientific and methodological approach to system analysis of the problems associated with practical use of results of scientific and technical programs are developed. The key aspects of practical using outcomes of research and development works related to chemical and biological safety issues are highlighted. The necessity of developing a decision rule is substantiated – the rule that establishes a dependence between an overall indicator reflecting the importance of implementation, and assessment values in accordance with different criteria. The presented results can be of interest both for analyzing the most significant aspects of implementation, and for determining the prospects for practical using results of scientific and technical programs.

Keywords: scientific and technical results, system analysis, decision rule, criteria, expertise, implementation of scientific results.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возросла сложность определения способов практической реализации результатов научно-технических программ. Ограниченность ресурсов, которые выделяются на внедренческую деятельность, обусловливает необходимость концентрации основных усилий на ограниченном числе актуальных результатов научных исследований и разработок. Обоснование выбора научно-технических результатов для их внедрения тесно связано с оценкой их результативности и эффективности. Как и всякая проблема выбора, выбор результатов научно-технических программ (НТП) должен проводиться на основе системного анализа государственных, общественных, информационных, экологических, экономических, транспортных, энергетических и других аспектов обеспечения химической и биологической безопасности. В основном проблема выбора эффективных путей реализации результатов научно-технических программ, применительно к обеспечению химической и биологической безопасности, относится к слабоструктурированным проблемам, в которых имеют тенденцию доминировать качественные, плохо формализованные черты. Для таких проблем крайне трудно, если не невозможно, построить надежные объективные модели, позволяющие получить количественные оценки эффективности на основе многокритериальных оценок. Поскольку процессы в организационных системах нестационарны, ситуация, в которой осуществляется внедрение, часто уникальна. Многие из зависимостей далеко не бесспорны и могут быть сформулированы различными способами. В связи с изложенным представляет интерес исследование существующих и разработка новых научно-методических подходов к определению перспективных направлений практической реализации результатов НТП.

АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ПОДХОДОВ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НТП

В настоящее время опубликовано немало работ, посвященных рациональному решению проблем выбора перспективных способов внедрения результатов научно-технической деятельности — специальным методам и процедурам, которые обычно используются для выделения наиболее существенных факторов, характеризующих объекты выбора, и для построения единых правил принятия решений.

В работе [1] рассматриваются методы прогнозирования, анализируется опыт зарубежных стран по использованию прогнозирования в интересах развития высокотехнологичных отраслей промышленности. Отдельно рассматривается отечественный опыт деятельности по внедрению в практику. Особое внимание уделено анализу специфики процесса планирования развития инновационных технологий. Предложен методический подход к планированию развития технологий на основе бальных экспертных заключений. Затем они объединяются в обобщенные количественные показатели для выбора приоритетных направлений.

В работе [2] предложена другая методика, которая базируется на вербально-числовых экспертных оценках. Методика предназначена для оценки потенциала отечественной науки по возможности парирования глобальных вызовов, а также для формирования портфеля фундаментальных и поисковых исследований, обладающих потенциалом коммерциализации, на долгосрочную перспективу. В методике используется множество весовых коэффициентов, а в качестве принципа оптимальности для выбора портфеля фундаментальных и поисковых исследований используется линейная свертка числовых оценок и коэффициентов. Описание основных отечественных прогнозных документов и их роли в создании научно-технического задела представлено в работе [3]. В данной работе справедливо отмечено, что трудности в определении эффективных путей практической реализации результатов НИОКР связаны с большой продолжительностью создания новых наукоемких технологий, когда от этапа фундаментальных исследований до их практического применения проходит до десяти и более лет.

Метод сценариев для оценки рисков реализации таких технологий изложен в работе [4]. В указанной работе предлагается критерий чистого дисконтированного дохода в качестве показателя коммерческой эффективности проекта внедрения научных результатов. Оценка коммерческой эффективности проекта основана на оценке затрат и результатов проекта, представленных в количественном (числовом) выражении в виде денежным потоков [5]. Таким образом, для расчета показателя чистого дисконтированного дохода, необходимо, чтобы все основные характеристики проекта, определяющие его эффективность, были определены в денежной форме. Однако для научного результата НТП получить адекватные денежные оценки весьма затруднительно. В мероприятиях НТП преобладают НИР, имеющие высокую степень риска и неопределенности конечных результатов. Оценка денежных потоков (необходимых затрат и результатов) является настолько неопределенной, что иногда даже нет смысла говорить о практической реализуемости научного результата, а не только о его коммерческом применении. Более того оценка притоков и оттоков должна осуществляться с точки зрения общественных интересов и не по рыночным, а по экономическим ценам, отражающим полезность ресурсов и продуктов с точки зрения интересов обеспечения защищенности жизненно важных интересов личности, общества и государства, а не так, как ее оценивает рынок. Эти цены существенно отличаются от рыночных, и общество получает все рассчитанные по ним доходы от проекта (в том числе и налоги) и несет все необходимые расходы. Ясно, что в таком случае никакие займы и другие внутрироссийские трансфертные платежи (налоги, субсидии, погашение кредита и т. д.) в расчете учитываться не должны, так как с точки зрения системы в целом – они представляют нулевую финансовую операцию: один элемент системы теряет определенную сумму, а другой ее получает, системный же баланс при этом нулевой.

ПЛАНИРОВАНИЕ ВНЕДРЕНИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Планирование внедрения научных результатов НТП имеет своей целью

выявить наиболее перспективные направления использования накопленного научно-технического потенциала. Существенными этапами процедуры планирования являются оценка какого-либо качества (например, важности) различных элементов процесса внедрения (проблем, методов и т.д.), а также сравнение однородных элементов (например, проблем) между собой. Результатом сравнительной оценки является определение ключевых возможностей и ограничений практического использования результатов НИОКР. Оценки производятся экспертами - высококвалифицированными специалистами в данной области науки. Характерно, что факторы, учитываемые при оценке, имеют качественный характер, например, «актуальность проблем реализации научных исследований и разработок», «перспективность мер, способствующих внедрению результатов научных исследований и разработок» и др.

Оценка подобных понятий с помощью количественных показателей методологически некорректна [6, 7], поэтому информация, получаемая от экспертов, должна иметь нечисловой вид. При разработке качественных аспектов проблемы внедрения следует иметь в виду, что достоверность экспертной информации самым существенным образом зависит от того, насколько четко и однозначно сформулировано задание, предлагаемое эксперту. Поэтому проблема измерений (способ получения и вид экспертных сведений) является одной из важнейших в планировании внедрения научно-технических результатов.

Применяемая довольно часто при планировании внедрения научных результатов краткая оценка по принципу «важное – неважное» является весьма неопределенной и методологически неверной, так как в понятии «важность» можно выделить различные компоненты, в том числе и такие, влияние которых может быть взаимно противоположно. К примеру, можно изучать следующие аспекты проблемы внедрения: фундаментальная важность, достижимость важных производственных результатов, прикладная важность внедрения, важность дополнительных теоретических и экспериментальных исследований и т.д. Если не расшифровать эксперту содержание понятия «важность внедрения», то, давая краткую оценку «важно - не важно», он неизбежно учтет лишь некоторые аспекты.

Таким образом, в случае отсутствия четкой программы оценок каждый из экспертов выбирает - может быть, и неосознанно - свою систему критериев, отражающих различные аспекты проблемы внедрения результатов НИОКР. В результате, оценки, даваемые несколькими экспертами, в принципе несравнимы, так как в каждом случае оценивались различные совокупности критериев. Тем не менее, обычно эти краткие оценки сравнивают и анализируют, хотя никто из экспертов и не «расшифровал», какие критерии он использовал.

Методически правильнее было бы расчленить сложное понятие типа «важность внедрения» на отдельные компоненты, т.е. составить систему критериев для комплексной оценки проблем, направлений и т.д. В этом случае эксперты должны оценить последовательно отдельные аспекты проблемы.

Тогда оценки по каждому критерию становятся гораздо более достоверными, поскольку в каждом случае эксперт теперь уже сознательно исключает влияние других аспектов. Критерии для оценки проблем, направлений и методов внедрения должны быть составлены таким образом, чтобы из многочисленных их характеристик выделить одну и рассмотреть ее независимо от других. Это, во-первых, облегчает работу экспертов, т.к. постановка задачи становится более узкой и конкретной, во-вторых, позволяет более полно учесть воздействие всевозможных факторов, в-третьих, дает возможность при обобщении результатов проанализировать самые разнообразные сочетания характеристик и внешних факторов, отбирая среди них наиболее близкие к реальной ситуации.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СИСТЕМНОМУ АНАЛИЗУ ПРОБЛЕМ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ НТП

Перечисленные выше соображения были учтены авторами при построении экспертной анкеты для системного анализа проблем практического использования результатов НТП в области химической и биологической безопасности.

Ниже представлены разработанные вопросы анкеты для определения возможностей и ограничений практического использования результатов научных исследований и разработок в области химической и биологической безопасности.

1. Какие научные направления в области обеспечения химической и биологической безопасности более всего представлены в работе?

1. Инновационные технологии ликвидации источников химической опасности, рекультивации земель, очистки воды и других объектов окружающей среды
2. Новые методы идентификации опасных химических веществ и смесей в объектах внешней среды; всестороннее изучение химических веществ и смесей, находящихся и поступающих в обращение на территории Российской Федерации
3. Научные основы решения проблем обеспечения химической безопасности в России и за рубежом
4. Исследования, перспективные технологии и методы создания новых неорганических, органических и гибридных функциональных материалов для технической защиты, профилактики и ликвидации последствий химического заражения
5. Современные методы утилизации и биодеградации отходов
6. Теория, методы и средства выявления источников химической опасности
7. Импортозамещение в области химических технологий
8. Вопросы безопасности обращения с наноразмерными материалами
9. Системный анализ, моделирование и оценка риска химической опасности
10. Методы экспертного анализа результатов работ в области обеспечения химической безопасности
11. Другое (уточните)

2. На какой стадии готовности научной продукции находятся сегодня результаты исследований и разработок в области химической и биологической безопасности?

1. Разработки концепции, построения гипотез
2. Конструирования модели продукта
3. Испытания, апробации модели продукта
4. Доработки модели продукта после испытания

5. Разработка модели продукта осуществлена, но практическое внедрение пока не началось
6. Осуществлен перевод 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
10. Другое (что именно?)

3. В какой форме результаты исследований и разработок в области химической и биологической безопасности могут быть доведены до практического использования?

Научно-техническая продукция	Услуги	Технология	Другое (что именно?)
1	2	3	

4. Информация, связанная с интеллектуальной собственностью на результаты исследований и разработок в области химической и биологической безопасности

Патентование не требуется	Имеется ноу-хау	Патентование потребуется в ходе дальнейшей работы	Заявка подана	Патент (свидетельство на полезную модель) имеется
1	2	3	4	5

5. Кем могут быть востребованы результаты исследований и разработок в области химической и биологической безопасности?

Организация-исполнитель	Исследовательская организация	Производственная компания	Массовый потребитель	Другое
1	2	3	4	

6. Кто внедряет, использует или планирует практическое внедрение (использование) результатов исследований и разработок в области химической и биологической безопасности?

Только организация-исполнитель	Организация-исполнитель, совместно с партнером	Только российский партнер	Только зарубежный партнер	Другое
1	2	3	4	

7. Укажите тип организации, которая может освоить результаты исследований и разработок в области химической и биологической безопасности для производства конечной продукции (оказания услуг)?

Вуз	Научно-исследовательская организация	Организация предпринимательского сектора	Российская компания	Зарубежная компания	Другое
1	2	3	4	5	

8. Какова предположительная длительность окупаемости расходов на разработку конечного продукта (оказания услуг)?

До 1 года	До 3 лет	До 5 лет	Более 5 лет	На данном этапе неочевидно
1	2	3	4	5

9. Сколько времени произведенный конечный продукт (услуга) может сохранить свою актуальность на рынке?

1-3 года	4-6 лет	7-9 лет	Более 9 лет	На данном этапе неочевидно
1	2	3	4	5

10. Какие кадровые проблемы актуальны для реализации научных исследований и разработок в области химической и биологической безопасности?

1. Недостаточный уровень квалификации работников
2. Дефицит кадров по отдельным специальностям
3. Недостаточная численность работников
4. Низкий приток молодых кадров
5. Старение и естественная убыль научных кадров
6. Сокращение когорты научных работников среднего возраста (35-50 лет), разрыв между поколениями в науке
7. Большая текучесть кадров
8. Значительный отток квалифицированных кадров в другие сферы деятельности внутри страны
9. Отток кадров за рубеж
10. Недостаточный уровень подготовки молодых специалистов
11. Неконкурентоспособность организации на российском рынке труда
12. Неконкурентоспособность организации на мировом рынке труда
13. Другое (укажите, что именно)

11. С какими категориями работников могут возникнуть наибольшие трудности при поиске персонала для проведения научных исследований и разработок в области химической и биологической безопасности? *Проставьте оценки, где 1 – такие специалисты не требуются, 2 – нет возможности нанять таких специалистов, 3 – трудности есть, предложение отсутствует на рынке труда, 4 – нет трудностей.*

	Категория работника	**Оценка**
1	Высококвалифицированные исследователи, главные и ведущие научные сотрудники	
2	Младший исследовательский персонал	
3	Высоковалифицированные инженеры, главные и ведущие специалисты	
4	Младший инженерный персонал	
5	Техники	
6	Менеджеры проектов	
7	Специалисты в области информационно-цифровых технологий	
8	Специалисты в области управления финансовыми ресурсами	
9	Специалисты по управлению человеческими ресурсами	
10	Другое (уточните)	

12. Какие факторы могут привести к росту практического использования результатов научных исследований и разработок в области химической и биологической безопасности в ближайшие 5 лет? *Укажите не более трех наиболее значимых:*

1. Расширение прямой государственной поддержки развития технологий обеспечения химической и биологической безопасности, государственных и целевых программ и т.п.
2. Усиление налоговых и иных льгот
3. Рост грантовой поддержки со стороны российских фондов
4. Снижение цен на исходные сырье и препараты
5. Увеличение спроса на конечную продукцию
6. Внедрение новых технологий
7. Закупка нового оборудования
8. Доступ к зарубежным технологиям, сырью, препаратам
9. Получение масштабного долгосрочного контракта с российскими или зарубежными заказчиками
10. Другое (уточните)

13. Оцените необходимость реализации перечисленных мер для решения проблем подготовки кадров в области обеспечения химической и биологической безопасности.

Проставьте оценки, где 1 – оценить необходимость реализации затруднительно, 2 – реализация потребуется в отдаленной перспективе, 3 – реализация потребуется в ближайшее время, 4 – требуется безотлагательная реализация.

	Возможные меры	**Оценка**
1	Ликвидация недостатка специалистов – токсикологов, профпатологов, эпидемиологов, бактериологов, вирусологов, паразитологов и энтомологов путем оптимизации механизмов их подготовки, а также повышения привлекательности и престижа этих специальностей	
2	Разработка и внедрение учебных программ, программ тематического усовершенствования по вопросам анализа рисков негативного воздействия опасных химических и биологических факторов и применения технологий управления рисками	
3	Введение новых специальностей / направлений подготовки в области обеспечения химической и биологической безопасности	
4	Изменение образовательных стандартов	
5	Расширение изучения современных технологий обеспечения химической и биологической безопасности для естественнонаучных и инженерных специальностей	
6	Расширение подготовки в области информационно-цифровых технологий	
7	Организация на регулярной основе практических занятий студентов в организациях – потенциальных работодателях	
8	Расширение профессиональных контактов работодателей и системы образования	
9	Привлечение иностранных специалистов к преподаванию дисциплин, связанных с современными технологиями обеспечения химической и биологической безопасности	
10	Развитие академической мобильности студентов и аспирантов в зарубежных университетах / научно-исследовательских центрах	
11	Организация базовых кафедр вузов в организациях, выполняющих исследования и разработки в области обеспечения химической и биологической безопасности	
12	Развитие учебно-методических центров для повышения уровня подготовки кадров по вопросам обеспечения химической и биологической безопасности, а также по вопросам антитеррористической и противодиверсионной защиты опасных производственных объектов	
13	Проведение учений и тренировочных занятий по организации межведомственного взаимодействия, в том числе при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций на химически и биологически опасных объектах и территориях	
14	Другие меры (укажите и дайте оценку):	

14. Оцените значимость следующих ограничений, связанных с внедрением результатов научных исследований и разработок в области химической и биологической безопасности? *Проставьте оценки, где 1 – в незначительной степени, 2 – в некоторой степени, 3 – в значительной степени, 4 – в наибольшей степени.*

Ограничения	**Оценка**
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. Неизученность российского рынка инновационной продукции	
8. Неизученность зарубежного рынка инновационной продукции	
9. Низкий спрос на инновационную продукцию	
10. Другое (что именно?)	

15. Оцените значимость следующих мер, способствующих внедрению результатов научных исследований и разработок в области химической и биологической безопасности? *Проставьте оценки, где 1 – в незначительной степени, 2 – в некоторой степени, 3 – в значительной степени, 4 – в наибольшей степени.*

Меры	**Оценка**
1. Долгосрочное планирование и регулярная актуализация приоритетных научных, научно-технических проектов, позволяющих формировать коллективы, объединяющие исследователей, разработчиков и предпринимателей	
2. Оптимизация организационного и функционального взаимодействия и координации органов государственной власти в области обеспечения химической и биологической безопасности	
3. Разработка и реализация моделей интеграции в межгосударственные и международные системы обеспечения химической и биологической безопасности	
4. Внедрение современных механизмов управления химическими и биологическим рисками	
5. Развитие инфраструктуры и поддержки функционирования центров коллективного пользования научно-технологическим оборудованием, экспериментального производства и инжиниринга	
6. Отказ от излишней бюрократизации, а также упрощение процедур закупок материалов и образцов для проведения исследований и разработок	
7. Развитие сетевых форм организации научной, научно-технической и инновационной деятельности, в том числе исследовательских и инженерно-производственных консорциумов	
8. Формирование инструментов поддержки трансляционных исследований и организация системы технологического трансфера, охраны, управления и защиты интеллектуальной собственности	
9. Развитие инструментов возвратного, посевного и венчурного финансирования для создания и (или) модернизации производств, основанных на использовании российских технологий	
10. Ориентация государственных заказчиков на закупку наукоемкой и инновационной продукции, созданной на основе российских технологий	
11. Создание налоговых стимулов в области научной, научно-технической и инновационной деятельности	
12. Развитие механизмов стимулирования деятельности промышленных предприятий по обеспечению химической и биологической безопасности (страхование рисков, увеличение административной ответственности, сертификация продукции)	
13. Увеличение отечественных производственных мощностей по выпуску средств обеспечения химической и биологической безопасности	
14. Создание благоприятных условий (субсидий, кредитов) для организаций, осуществляющих услуги и внедряющих передовые технологии в области химической и биологической безопасности	
15. Укрепление материально-технической базы организаций, с учетом их функций в области обеспечения химической и биологической безопасности	

16. Укрепление кадрового потенциала, необходимого для внедрения результатов научных исследований и разработок в области химической и биологической безопасности	
17. Другое (что именно?)	

В основу разработанной экспертной анкеты были положены следующие принципы.

Понятие важности внедрения результатов научных исследований и разработок многомерно. При определении общего показателя важности необходимо учитывать, кроме фундаментальной значимости внедрения, влияние других факторов - экономических, организационных, производственных и социальных. Введение таких аспектов обусловлено тем, что современные научные исследования и разработки (в частности, для обеспечения химической и биологической безопасности) связаны со значительными материальными затратами, требуют усилий больших научных коллективов и «редких» специальностей. Если же планируемое внедрение необходимо проводить в рамках международного научно-технического сотрудничества, или же предполагаемый эффект от внедрения имеет трансграничный характер, то при планировании следует также рассмотреть модели интеграции в межгосударственные и международные системы обеспечения химической и биологической безопасности.

Критерии, применяемые для оценок результатов научных исследований и разработок НТП, - качественные (неколичественные), т.е. оценки по этим критериям не имеют адекватного числового выражения. Представляются разумными лишь дискретные шкалы оценок, градации которых представляют собой развернутые словесные формулировки, по возможности полно и однозначно описывающие содержание оцениваемого аспекта для системного анализа проблем практического использования результатов НТП.

Методы получения экспертной информации должны обеспечивать наибольшую ее достоверность. Специальные исследования показали, например, что выдача числовых оценок качественных характеристик вызывает трудности даже у высококвалифицированных экспертов, т.е. достоверность информации зависит не только от компетентности эксперта, но и от того, в каком виде ее от него потребовать [8].

В соответствии с перечисленными принципами анкета разработана таким образом, чтобы получить возможность:

- проанализировать наиболее существенные аспекты внедрения результатов НТП (финансирование, обеспеченность кадрами, уровень материально-технического обеспечения и т.д.);
- оценить степень взаимосвязанности различных элементов внедренческой деятельности;
- определить перспективы практического использования результатов научных исследований и разработок в области химической и биологической безопасности, в частности, оценить условия для организаций,

осуществляющих услуги и внедряющих передовые технологии, а также выявить необходимые виды ресурсов.

ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕГО ИССЛЕДОВАНИЯ

В наших предыдущих исследованиях [9, 10] разработаны научно-методические подходы к оценке востребованности результатов НТП, оценены характеристики актуальности и возможного спроса на полученные результаты федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009-2014 гг.)» (далее – Программа). Используя разработанную анкету для проведения системного анализа проблем практического использования научно-технических результатов представляется целесообразным разработка «решающего правила», устанавливающего зависимость общего «показателя важности внедрения» результата НТП от его оценок по различным критериям. При этом экспертные оценки должны подвергаться минимальным искажениям и преобразованиям. Явной методологической ошибкой является приписывание экспертным оценкам произвольных числовых значений и использование последних в сложных математических моделях наряду с объективными и поддающимися точному измерению параметрами (например, ресурсными) [11, 12].

В этом смысле методически правильным будет, например, следующее построение решающего правила: можно принять, что важнейшими будут те результаты НТП, для которых «востребованность» имеет наивысшую оценку, «достижимость внедрения» - тоже, и где отечественные результаты НИОКР не уступают мировому уровню. Задав подобную совокупность требований, можно по уже имеющемуся массиву оценок отобрать те результаты Программы, которые этим требованиям отвечают. При этом экспертные оценки не подвергаются никаким формальным преобразованиям.

На основании данных экспертами оценок по соответствующим группам критериев из всего множества результатов Программы могут быть отобраны те, которые отвечают заданному принципу оптимальности внедрения – «решающему правилу». Например, можно составить перечень результатов Программы, удовлетворяющих исходной совокупности требований; выявить научные направления в области обеспечения химической и биологической безопасности, дополнительные исследования по которым необходимы для прогресса в решении определенных проблем внедрения; разработать управленческие решения, которые необходимы для успешного решения задач данного направления; определить, какого рода ресурсы нужны для практической реализации результатов Программы и т.д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложность задач формирования и поиска эффективных путей практической реализации результатов научно-технических программ выдвигают на первый план необходимость разработки научно-методических подходов к системному анализу сложившихся проблем. Для таких проблем крайне трудно, если не невозможно, построить надежные объективные модели,

позволяющие получить количественные оценки эффективности практической реализации на основе многокритериальных оценок. В данной работе предложена анкета для выявления возможностей и ограничений практического использования результатов научных исследований и разработок в области обеспечения химической и биологической безопасности. Анкета разработана на основе следующих принципов: «важность внедрения» научных исследований и разработок - понятие многомерное; для оценки результатов НТП необходимо применять качественные оценки; методы получения экспертной информации должны обеспечивать наибольшую ее достоверность. Используя разработанную анкету, мы сформулировали научно-методические подходы к построению «решающего правила», устанавливающего зависимость общего «показателя важности внедрения» результата НТП от его оценок по различным критериям. 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 НТП.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-06-00335а.

ACKNOWLEDGEMENT
The work was supported by the grant of Russian Fund for Basic Research (Project No. 16-06-00335a).

Список литературы:

1. *Леонтьев С.К., Губинский А.М.* Технологическое прогнозирование и планирование: российский и зарубежный опыт, перспективы для отечественного оборонно-промышленного комплекса. М.: Издательство Московского университета, 2014. С. 124.
2. *Лясковский В.Л., Смирнов С.С., Пронин А.Ю.* // Вооружение и экономика. 2014. № 3 (28). С. 12.
3. *Корчак В.Ю., Тужиков Е.З.* // Компетентность. 2016. № 9-10 (140-141). С. 6.
4. *Викулов О.В., Капральный Ю.В.* // Вестник РАЕН. 2016. Т. 16. № 2. С. 42.
5. *Виленский П.Л., Лившиц В.Н., Смоляк С.А.* Оценка эффективности инвестиционных проектов: теория и практика. М.: Поли Принт Сервис, 2015. С. 932.
6. *Проничкин С.В., Тихонов И.П.* // Экономический анализ: теория и практика. 2014. № 3(354). С. 27.
7. *Тихонов И.П. Проничкин С.В.* // Аудит и финансовый анализ. 2017. № 3-4. С. 598.
8. *Ларичев О.И.* Вербальный анализ решений. М.: Наука, 2006. С. 74.
9. *Рощин А.В., Тихонов И.П., Проничкин С.В.* // Экономический анализ: теория и практика. 2013. № 21(324). С. 10.
10. *Проничкин С.В., Тихонов И.П., Сахарова Н.А., Рощин А.В.* // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 256.
11. *Проничкин С.В., Тихонов И.П.* // Национальные интересы: приоритеты и безопасность. 2013. № 37(226). С. 13.
12. *Wilson K.* // International Journal of Forecasting. 2016. V. 33. P. 325.

References:

1. *Leontyev S.K., Gubinsky A.M.* Technological forecasting and planning: Russian and foreign experience, prospects for the national defense industry. M.: Izd. Mosk. Univ., 2014. P. 124 [in Russian].
2. *Lyaskovskij V.L., Smirnov S.S., Pronin A.Yu.* // Vooruzhenie i ekonomika [Armament and economy]. 2014. No. 3. P. 12 [in Russian].
3. *Korchak V.Yu., Tuzhikov E.Z.* // Kompetentnost' [Competence]. 2016. No. 9-10. P. 6 [in Russian].
4. *Vikulov O.V., Kapral'nyj Yu.V.* // Vestnik RAEN [Bulletin of the Russian Academy of Natural Sciences]. 2016. No. 2. P. 42 [in Russian].
5. *Vilensky P.L., Livshits V.N., Smolyak S.A*. Evaluating the effectiveness of investment projects: theory and practice. M.: Poli Print Servis, 2015. P. 932 [in Russian].
6. *Pronichkin S.V., Tikhonov I.P.* // Ekonomicheskij analiz: teoriya i praktika [Economic analysis: theory and practice]. 2014. No. 3. P. 27 [in Russian].
7. *Tikhonov I.P. Pronichkin S.V.* // Audit i finansovyj analiz [Audit and financial analysis]. 2017. No. 3-4. P. 598 [in Russian].
8. *Larichev O.I.* Verbal analysis of decisions. M.: Nauka, 2006. P. 74 [in Russian].
9. *Roshchin A.V., Tikhonov I.P., Pronichkin S.V.* // Ekonomicheskij analiz: teoriya i praktika [Economic analysis: theory and practice]. 2013. No. 21. P. 10 [in Russian].
10. *Pronichkin S.V., Tikhonov I.P., Sakharova N.A., Roshchin A.V.* // Him. bezop. [Electronic Journal of Chemical Safety]. 2017. No. 1. P. 256. doi: 10.25514/CHS.2017.1.11449 [in Russian].
11. *Pronichkin S.V., Tikhonov I.P.* // Natsional'nye interesy: prioritety i bezopasnost' [National Interests: Priorities and Security]. 2013. No. 37. P. 13 [in Russian].
12. *Wilson K.* // International Journal of Forecasting. 2016. V. 33. P. 325. doi: 10.1016/j.ijforecast.2015.11.014.