

№ 1

ISSN 2541-9811
(online)

ИЮНЬ
2025

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

<http://chemsafety.ru>



ФИЦ ХФ РАН

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

Том 9 № 1 июнь 2025

Рецензируемый журнал основан в декабре
2016 года. Выходит 2 раза в год

ISSN 2541-9811(online)

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Мясоедов Борис Федорович – академик РАН, научный руководитель МЦАИ
РАН, Москва, Россия

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Травин Сергей Олегович – кандидат химических наук, доктор экономических
наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

Колмаков Константин Михайлович – доктор технических наук, профессор кафедры
«Химия», ПГУ, Пенза, 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
Лобанов Антон Валерьевич	– профессор, доктор химических наук, Московский государственный педагогический университет, Москва, Россия
Морозов Игорь Иллиодорович	– доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Петросян Валерий Самсонович	– доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по химической безопасности, заведующий лабораторией, МГУ, Москва, Россия
Печенюк Олег Викторович	– доктор делового администрирования (DBA), член Общественного совета Министерства экономики Кыргызской Республики, директор НПО «Независимая экологическая Экспертиза», Бишкек, Кыргызстан
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
Стороженко Павел Аркадьевич	– академик РАН, доктор химических наук, генеральный директор, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Москва, Россия
Стрельников Владимир Николаевич	– член-корреспондент Российской академии наук, директор ИТХ УрО РАН, Пермь, 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, профессор, заведующая кафедрой «Экология», Саратовский технический университет, Саратов, Россия
Чая Кристина (Krystyna Czaja)	– профессор, доктор технических наук, заведующая кафедрой «Химическая технология и химия полимеров», Опольский университет, Ополье, Польша
Штамм Елена Валентиновна	– доктор химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИЯ

Ковалева Наталья Юрьевна	– ответственный редактор, заведующая редакцией, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Крашенинников Вадим Геннадьевич	– редактор, администратор сайта издания, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Шаповалова Оксана Вячеславовна	– редактор, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Шиянова Ксения Алексеевна	– секретарь редакции, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Адрес редакции:

119991 Москва, ул. Косыгина д. 4, стр. 5, тел. +7 495 939-74-43;

E-mail: info@chemsafety.ru, сайт: <http://chemsafety.ru>

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Химическая безопасность. Том 9, № 1, июнь 2025

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ЭФФЕКТИВНОСТИ И БЕЗОПАСНОСТИ
ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В
СОСТАВЕ АНТИСЕПТИЧЕСКИХ И ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИХ СРЕДСТВ. ОБЗОР
В.М. Василькевич, Р.В. Богданов, Н.В. Дудчик, О.А. Емельянова, О.В. Савинова 8

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА С ОПРЕДЕЛЕНИЕМ КЛАССОВ ОПАСНОСТИ
АДЬЮВАНТА НА ОСНОВЕ ЛАУРЕТ-4-ФОСФАТА С ПРИМЕНЕНИЕМ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО И РАСЧЕТНОГО МЕТОДОВ
С. Ю. Петрова, С. Н. Камлюк, Т. Н. Гомолко 23

Технологии ликвидации источников химической опасности

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД КРЕМНИЙ-
И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ
С.В. Довгань, О.Д. Арефьева, А.В. Ковехова, А.Е. Панасенко, М.А. Цветнов 36

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ
НАНОРАЗМЕРНОГО УГЛЕРОДА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ LA(III) И
ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СОРБЦИИ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ
Р.Р. Ильясова, А.В. Москова 65

Утилизация и биodeградация отходов

УТИЛИЗАЦИЯ РАССОЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОГО СТЕКЛА
В.В. Миронов, Л.А. Пимнева, Ю.А. Иванюшин, Н.О. Азаратин, Е.Д. Миронова 82

МОДЕРНИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА
ЛАКОВЫХ КОЛЛОКСИЛИНОВ
А.В. Суньурев, Р.Н. Яруллин, А.А. Куликова, Е.В. Голосов, Е.А. Саратовских 94

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ
ПИРОЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ
Н.Ю. Ковалева 105

Предупреждение аварий

ТЕНДЕНЦИИ ИННОВАЦИОННЫХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ РИСКОВ ПРИ
ТРАНСПОРТИРОВКЕ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРУБОПРОВОДОВ.
ОБЗОР
Р.А. Исмайлова, Э.Н. Алиев, С.А.Герайбейли 138

Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

ВОЗДЕЙСТВИЕ LA(III), CU(II) И ИХ КОМБИНАЦИИ НА ОДНОКЛЕТОЧНУЮ
ВОДОРΟΣЛЬ SCENEDESMUS QUADRICAUDA (TURP.) BREB
М.А. Сысолятина, А.М. Шеромов, А.С. Олькова 163

ЗАВИСИМОСТЬ ОЦЕНОК АЭРОЗОЛЬНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ МЕГАПОЛИСА НА
БАЗЕ НАПРЯЖЕННОСТИ АТМОСФЕРНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ОТ
НЕВОЗМУЩЕННОГО ПРОФИЛЯ ПРОВОДИМОСТИ
А.В. Крашенинников, Д.Н. Локтев, С.П. Соловьев 173

Оценка и моделирование риска химической опасности

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА ИНДИВИДУАЛЬНОГО РИСКА С УЧЕТОМ
СЕЗОННОГО ФАКТОРА

В.С. Гасилов, О.А. Тучкова, Л.И. Хайруллина, Ю.И. Сагитдинов

182

Импортозамещение в области химических и биологических технологий

МОНИТОРИНГ НОВЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ЭКСТРАКЦИИ КОФЕИНА ИЗ
ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

А.С. Мельников, С.А. Мещерякова

194

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

Оригинал-макет подготовлен редакцией журнала «Химическая безопасность»

CONTENTS

Chemical Safety Science (Khimicheskaya Bezopasnost'). V. 9, Issue 1, June 2025

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

CURRENT ISSUES OF THE EFFICACY AND SAFETY OF QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS WHEN USED IN ANTISEPTIC AND DISINFECTANT AGENTS – A REVIEW

Vadim M. Vasilkevich, Ruslan V. Bogdanov, Natalia V. Dudchik, Olga A. Emelyanova, Olga V. Savinova

8

TOXICOLOGICAL EVALUATION WITH DETERMINATION OF HAZARD CLASSES OF LAURETH-4-PHOSPHATE-BASED ADJUVANT USING EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL METHODS

Svetlana Yu. Petrova, Svetlana M. Kamliuk, and Tatyana N. Gomolko

23

Technologies for elimination of chemical hazards

REMOVAL OF PHENOL FROM WASTEWATER BY SORPTION USING MATERIALS CONTAINING SILICON AND CARBON

Sergey V. Dovgan, Olga D. Arefieva, Anna V. Kovekhova, Alexander Panasenko and Mikhail A. Tsvetnov

36

RESEARCH OF THE SORPTION PROPERTIES OF A SORBENT BASED ON NANO-SIZED CARBON IN RELATION TO LA(III) IONS AND OPTIMIZATION OF THE CONDITIONS FOR ITS SORPTION USING MATHEMATICAL MODELING

Rimma R. Ilyasova, Alesya V. Moskova, Ismail A. MassalimovI, and Akhat G. Mustafin

65

Utilization and biodegradation of wastes

UTILIZATION OF BRINES USING LIQUID GLASS

Victor V. Mironov, Ludmila A. Pimneva, Yuriy A. Ivanyushin, Nikita O. Azarapin, and Ekaterina D. Mironova

82

MODERNIZATION OF CHEMICAL CLEANING OF WASTE FROM THE PRODUCTION OF VARNISH COLLODIONS

Alexander V. Supyrev, Rashit N. Yarullin, Anna A. Kulikova, Evgeny V. Golosov, and Elena A. Saratovskikh

94

PROSPECTS FOR THE APPLICATION OF MICROWAVE RADIATION FOR THE PYROLYSIS OF VARIOUS PLASTIC WASTE TYPES

Natalia Yu. Kovaleva

105

Chemical accident/incident prevention

TRENDS IN INNOVATIVE SOLUTIONS TO REDUCE RISKS HYDROGEN TRANSPORTATION USING – A REVIEW

Rugiya A. Ismailova, Elshan N. Aliyev, and Samira A. Garaybeyli

138

Monitoring soil, air, water status

La(III), Cu(II) AND THEIR COMBINATIONS EFFECT ON THE UNICELLULAR ALGA SCENEDESMUS QUADRICAUDA (TURP.) BREB

Maria A. Sysolyatina, Anton M. Sheromov, and Anna S. Olkova

163

DEPENDENCE OF MEGACITY AEROSOL POLLUTION ESTIMATES BASED ON THE ATMOSPHERIC ELECTRIC FIELD STRENGTH ON THE UNPERTURBED CONDUCTIVITY PROFILE <i>Alexey V. Krasheninnikov, Dmitry N. Loktev, Sergey P. Soloviev</i>	173
Chemical hazard assessment and risk modeling	
PECULIARITIES OF CALCULATION OF INDIVIDUAL RISK TAKING INTO ACCOUNT SEASONAL FACTOR <i>Vladislav S. Gasilov, Oksana A. Tuchkova, Liaisan I. Khairullina, Yuldash I. Sagitdinov</i>	183
Import substitution in the field of chemical and biological technologies	
MONITORING OF NEW BINARY SYSTEMS FOR CAFFEINE EXTRACTION FROM NATURAL RAW MATERIALS <i>Alexander S. Melnikov, and Svetlana A. Meshcheryakova</i>	194

Publisher: N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics,
Russian Academy of Sciences

The original layout was prepared by the editorial office of the Chemical Safety Science



Источники химической опасности. Опасные химические вещества

УДК [615.28+614.484+648.63](476)

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28001

Актуальные вопросы эффективности и безопасности четвертичных аммониевых соединений при использовании в составе антисептических и дезинфицирующих средств. Обзор

*В. М. Василькевич¹✉, Р. В. Богданов¹, Н. В. Дудчик¹, О. А. Емельянова¹,
О. В. Савинова¹*

¹Государственное учреждение «Республиканский центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья», Минск, Беларусь, e-mail: sabas2004@mail.ru

Поступила в редакцию: 22.01.2025 г.; после доработки 08.04.2025 г.; принята в печать: 09.04.2025 г.

Аннотация – В публикации обобщены и проанализированы актуальные данные из различных литературных источников по вопросу эффективности и безопасности применения четвертичных аммониевых соединений в составе биоцидных средств. На примере ионных жидкостей и четвертичных фосфониевых соединений затронуты важные аспекты разработки и синтеза новых антимикробных композиций в качестве альтернативных химических средств, обладающих высокой целевой эффективностью и меньшей степенью потенциальной токсичности. Изложенные в статье сведения свидетельствуют о необходимости пересмотра практики широкого применения ЧАС в составе биоцидных продуктов, более пристального внимания регулирующих органов при испытаниях и регистрации новых дезинфектантов и антисептиков на основе ЧАС, важном значении дополнительных целенаправленных исследований для объективной оценки проблемы.

Ключевые слова: четвертичные аммониевые соединения (ЧАС), бензалкония хлорид, четвертичные фосфониевые соединения, ионные жидкости, токсичность, антимикробные свойства, резистентность микроорганизмов, обзор.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

UDC [615.28+614.484+648.63](476)

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28001

Current issues of the efficacy and safety of quaternary ammonium compounds when used in antiseptic and disinfectant agents – a review

*Vadim M. Vasilkevich¹✉, Ruslan V. Bogdanov¹, Natalia V. Dudchik¹,
Olga A. Emelyanova¹, Olga V. Savinova¹*

¹State institution “Republican Center of Hygiene, Epidemiology and Public Health”, Minsk, Belarus e-mail: sabas2004@mail.ru

Received: January 22, 2025; Revised: April 8, 2025; Accepted: April 9, 2025

Abstract – The publication summarizes and analyzes current data from various literary sources on the issue of the effectiveness and safety of using quaternary ammonium compounds in biocidal agents. Using ionic liquids and quaternary phosphonium compounds as examples, important aspects of the development and synthesis of new antimicrobial compositions as alternative chemical agents with high target efficiency and a lower degree of potential toxicity are discussed. The information presented in the article indicates the need to reconsider the practice of widespread use of QACs in biocidal products, closer attention from regulatory authorities during testing and registration of new disinfectants and antiseptics based on QACs, and the importance of additional targeted research for an objective assessment of the problem.

Keywords: quaternary ammonium compounds (QAC), benzalkonium chloride, quaternary phosphonium compounds, ionic liquids, toxicity, antimicrobial properties, microbial resistance, review.

ВВЕДЕНИЕ

Четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) относятся к известному классу катионных биоцидов с широким спектром антимикробной активности [1]. Они используются в качестве основных компонентов в поверхностно-активных веществах (ПАВ), средствах личной гигиены, косметике, смягчителях, красителях, антисептиках и дезинфекционных средствах, входят в состав глазных капель и средств по уходу за контактными линзами и этот перечень далеко неполный [2]. Несмотря на то, что ЧАС известны и используются уже более 60 лет, количество и номенклатура продуктов, содержащих ЧАС, в последнее время росло по мере признания универсальности этих соединений [3]. Ожидается, что мировая торговля биоцидами на основе ЧАС будет расти на 3,9% ежегодно и достигнет 10,5 миллиардов долларов США в 2027 году [2, 3]. Важно отметить, что в настоящее время появляются новые данные о резистентности к ЧАС эпидемиологически значимых штаммов микроорганизмов [4–6], возможности биоаккумуляции ЧАС в среде обитания и накопления их в организме человека [7], токсических свойствах [8], поэтому требуется пересмотр устоявшихся представлений о ЧАС, как о веществах малотоксичных с низкой степенью риска при их использовании в традиционных сферах применения.

Цель обзора – обобщить и проанализировать современные литературные данные по вопросу антимикробной активности, токсичности и безопасности ЧАС при применении в качестве дезинфицирующих средств (биоцидов) и предложить наиболее приемлемые альтернативные варианты решения проблемы резистентности и токсических эффектов, опосредованных использованием ЧАС при дезинфекционных мероприятиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Поиск источников информации проводился в наукометрических базах данных, таких как РИНЦ, КиберЛенинка, ResearchGates, Google Scholar, PubMed. Также учитывались релевантные данные из информационно-коммуникационной сети Интернет (поисковая система Яндекс). Ключевые слова для основного поиска: ЧАС, бензалкония хлорид, антимикробное действие ЧАС, резистентность к ЧАС, токсичность ЧАС, ионные жидкости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ЧАС в составе биоцидов: распространенность, свойства и сфера применения

Данное обзорно-аналитическое сообщение затрагивает главным образом ЧАС, которые нашли применение в качестве действующих веществ в составе дезинфектантов (биоцидов). Как и во многих других сферах применения, средства дезинфекции (СД) на основе ЧАС являются одними из наиболее распространенных среди современного перечня широко востребованных дезинфектантов [9]. Объясняется это во многом присущими ЧАС преимуществами в производстве и применении по сравнению со многими другими активными действующими веществами дезинфектантов. ЧАС обладают хорошей растворимостью в воде и эмульгирующими и смачивающими свойствами, умеренной пенообразующей и моющей способностью [10], не вызывают коррозии предметов обихода и оборудования [11], обладают эффективностью в отношении бактерий, частично против вирусов и грибов [10].

Наиболее распространенные в сфере коммерческих продуктов ЧАС можно разделить на три основные группы: бензилалкилдиметиламмониевые (БАДМ), диалкилдиметиламмониевые (ДАДМ) и алкилтриметиламмониевые (АТМ) соединения (рис. 1).

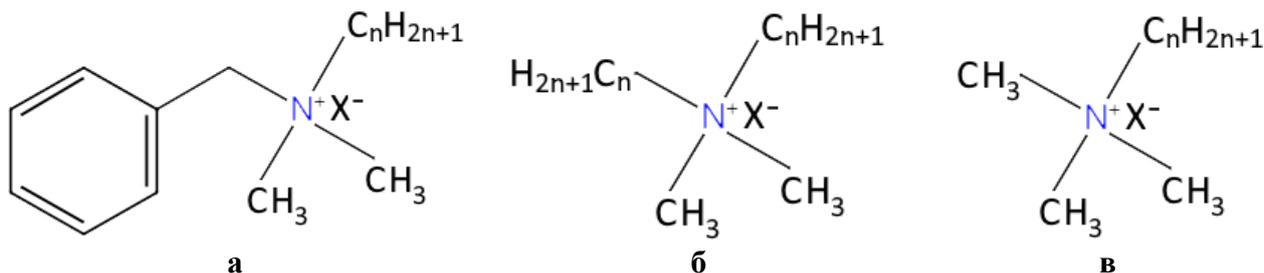


Рис. 1. Структурные формулы основных видов ЧАС: а) БАДМ; б) ДАДМ; в) АТМ. X – хлор или бром, n = 8, 10, 12, 14, 16, 18.

Fig.1. Structural formulas of the main types of QACs: Benzylalkyldimethyl ammonium compounds; Dialkyldimethyl ammonium compounds; Alkyltrimethyl ammonium compounds. X – chlorine or bromine, n = 8, 10, 12, 14, 16, 18.

Как правило, в ассортименте каждого производителя дезинфицирующих средств есть одно или несколько наименований, содержащих в качестве действующего вещества ЧАС, что связано с доступностью сырья и его относительно низкой стоимостью. Данные обстоятельства привели к тому, что большинство зарегистрированных и обращающихся на территории Евразийского экономического союза дезинфицирующих средств содержат в качестве действующих веществ ЧАС [9].

Так, например за период с 2019 по 2022 годы на территории Республики Беларусь было зарегистрировано и поступило в обращение 206 новых наименований средств для дезинфекции, из них на основе ЧАС – 36,4%, спиртов – 33,5%, гуанидинов – 25,2% и перекиси водорода – 14,5% [9]. В США

согласно информации Агентства по охране окружающей среды по состоянию на март 2021 года для дезинфекции поверхностей в период пандемии, вызванной короновирусной инфекцией, было разрешено для использования 535 биоцидных продуктов, из которых 38% содержали ЧАС, 13% перекись водорода, 11% гипохлорит натрия, 5% этиловый спирт [12, 13]. Приведенные цифры подтверждают высокую степень распространенности ЧАС в номенклатуре современных средств дезинфекции и антисептиков как в нашей стране, так и за рубежом.

Определенные ограничения с использованием ЧАС в организациях здравоохранения связаны с отсутствием антимикробной активности в отношении споровых форм микроорганизмов, микобактерий, плесневых грибов и вирусов [10]. Для устранения этого недостатка вместе с ЧАС используют другие активные действующие вещества. В настоящее время в Республике Беларусь, как и на территории других стран (США, Япония, Европа) монопрепараты на основе ЧАС запрещены к применению для обработки инструментов и эндоскопов и остаются актуальны лишь для предметов внутрибольничной среды. Их используют для рутинной очистки и дезинфекции мебели, стен, полов, некритичных предметов и оборудования [9]. Для дезинфекции на предприятиях пищевой промышленности применение ЧАС в составах технических моющих средств ограничено участками технологической цепи, где отсутствует контакт с пищевыми продуктами, продовольственным сырьем и обеспечена возможность ополаскивания и постоянного контроля на полноту смываемости средств [10].

Принято считать, что при условии достаточного ополаскивания, резистентность микроорганизмов к дезинфицирующим средствам, которые содержат ЧАС, развивается медленно, не достигает эпидемического значения [5, 6, 10].

В дополнение, можно отметить, что глобальное неконтролируемое лавинообразное распространение короновирусной инфекции в 2020–2022 годах привело к значительному увеличению использования дезинфицирующих средств в целом и ЧАС в частности. Недавние исследования показали, что более 90% проб пыли, отобранных в жилых и административных помещениях во время пандемии, содержали соединения ЧАС (бензилалкилдиметиламмоний хлорид – БАДМ, диалкилдиметиламмоний хлорид – ДАДМ и алкилтриметиламмоний хлорид – АТМ), а их средняя концентрация иногда увеличивалась почти вдвое по сравнению с периодом до COVID-19 (рис. 3) [14].

Антимикробные свойства ЧАС и резистентность микроорганизмов

В истории известен случай, когда возможности и перспективы применения ЧАС были неоправданно переоценены. Первые данные об антимикробной активности ЧАС начали появляться в 1916 году, однако настоящий всплеск их использования начался в 1935 году, когда был синтезирован бензалкония хлорид [15].

В большинстве экспериментальных работ, посвященных ЧАС и датированных серединой 30-х годов, был установлен широкий спектр антимикробной активности, включая спороцидную и туберкулоцидную активность ЧАС при низких концентрациях. В 40-х годах было показано, что эти данные были результатом нейтрализации ЧАС при проведении экспериментов *in vitro* и бактериостатический антимикробный эффект был ошибочно принят за бактерицидный [16, 17], что однако не помешало зарегистрировать бензалкония хлорид как биоцидное средство для коммерческого использования в США в 1947 году.

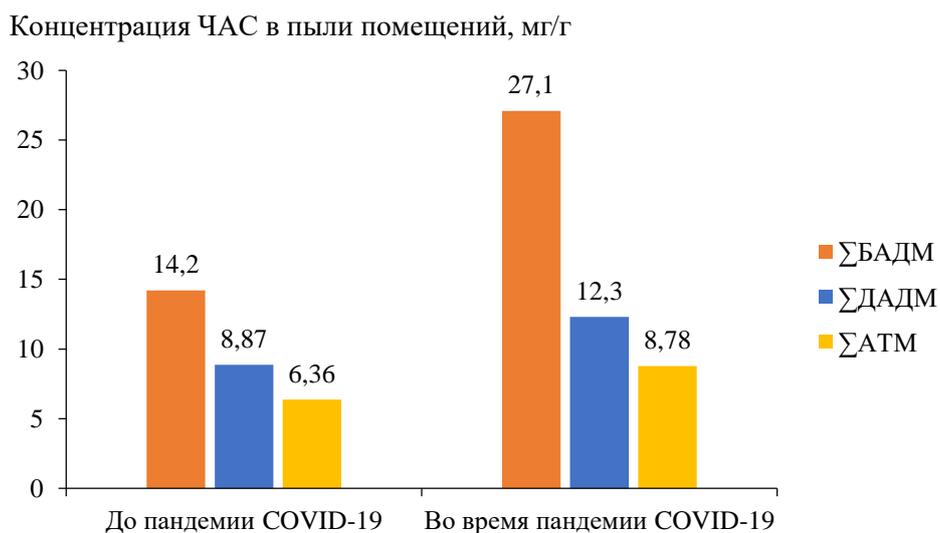


Рис. 2. Суммарная концентрация основных видов ЧАС в пыли помещений, собранной до и во время пандемии COVID-19. Адаптировано по приведенным в [14] данным.

Fig. 2. Total concentration of the main types of QACs in indoor dust collected before and during the COVID-19 pandemic. Adapted from the data given in [14].

Для представителей группы ЧАС характерно структурное сходство, различия заключаются в длине алкильной цепи – от C_8 до C_{18} , а наибольшая биоцидная активность наблюдается у гомологов C_{12} и C_{14} [14]. Как следствие, ЧАС имеют общий механизм действия, когда катионные головки амфиофильных молекул ЧАС электростатически притягиваются к суммарному анионному заряду поверхности мембраны бактериальных клеток. Последующим этапом является внедрение неполярных хвостов в липидный бислой мембраны. Этот механизм способствует кластеризации близлежащих фосфолипидов бактериальной мембраны, приводит к потере целостности мембраны и последующему лизису клеток [18, 19].

Вследствие неспецифического механизма действия первоначально предполагалось, что к этим соединениям у микроорганизмов не вырабатывается резистентность [18]. Однако с началом их широкого использования была выявлена широкая распространённость резистентности микроорганизмов к ЧАС (в частности, у представителей рода стафилококков, стрептококков, эшерихий, псевдомонад, протеев и клебсиелл), а в 1980-х годах выполнена первая идентификация генетической резистентности к этим соединениям.

Лабораторные исследования показали, что снижение чувствительности микроорганизмов к ЧАС возникает как за счет изменений мембраны, так и путем образования биопленок и стимуляции *efflux*-системы [20]. Механизм стимуляции *efflux*-системы был идентифицирован как у грамположительных, так и у грамотрицательных видов [20]. Кроме того, межстрановой мониторинг изолятов микроорганизмов выявил горизонтальный перенос генов чувствительности к дезинфицирующим средствам [18].

Более того, результаты исследования ряда ученых [4, 7, 19, 20] доказали, что одновременно с распространением устойчивости к дезинфицирующим средствам обработка ЧАС в ингибирующих концентрациях способствует развитию совместной устойчивости к ряду антибиотиков. Эффект достигается за счет селективного давления на гены множественной лекарственной устойчивости, в т.ч. плазмидной локализации.

Сведения о токсических эффектах ЧАС

В целом, ЧАС долгое время считались относительно безопасными для человека и объектов среды обитания. Агентство по охране окружающей среды США и Европейское химическое агентство, регулирующие допуск и обращение на рынке биоцидов в США и Европейском Союзе, на основании всестороннего анализа результатов токсикологической оценки биоцидных продуктов на основе бензалкония хлорида пришли к выводу о приемлемом риске токсического воздействия ЧАС на организм человека. Критическими токсическими эффектами являются локальное (местное) раздражение кожи и слизистых, которое имеет пороговое значение и проявляется в зависимости от дозы [8].

Однако, в начале 2000-х были опубликованы данные о снижении фертильности колонии мышей наряду с ухудшением здоровья плода, что совпало с введением в практику санитарной обработки и ухода за животными дезинфицирующих средств, содержащих ЧАС [21]. Несколько лет спустя в лаборатории Технологического института Вирджинии столкнулись с проблемами размножения у лабораторных животных и аномалиями формирования нервной системы в период эмбриогенеза, которые начались вскоре после смены дезинфицирующих средств для обработки помещений вивария на средства с ЧАС в составе [22]. В модельном эксперименте на мышах и крысах было подтверждено тератогенное действие комбинации наиболее распространенных представителей ЧАС (бензалкониум хлорид и дидецилдиметиламмония хлорид) [23].

В тестах *in vitro* на клеточных линиях человека (клетки карциномы молочной железы MCF-7, VM7Luc4E2, ERalpha) установлено, что ЧАС усиливают воспаление, нарушают функцию митохондрий, изменяют передачу сигналов эстрогена и ингибируют синтез холестерина [24]. В экспериментах *in vivo* бензалкониум хлорид проникал через плацентарный барьер (при гестационном воздействии), изменял метаболизм холестерина и липидов в мозге новорожденных мышей [25].

В исследовании американских ученых с участием 43 волонтеров ЧАС были обнаружены в крови у 80% обследованных лиц. У половины обследованных концентрация ЧАС соответствовала значениям 10–150 нМ [26]. Ранее в опытах *in vitro* [24] ЧАС в указанных концентрациях оказывали влияние на биохимические и физиологические процессы. Дополнительно в исследовании на волонтерах установлена дозовая зависимость между содержанием ЧАС в крови у участников исследования и концентрацией воспалительных цитокинов (интерлейкины 1 и 6, фактора некроза опухоли-альфа), снижением митохондриальной функции и нарушением обмена холестерина [26].

Данные о токсических эффектах *in vitro*, *in vivo* на клеточном и организменном уровне, в исследованиях на волонтерах явились основанием к изменению законодательства в части регулирования применения ЧАС на рынке в зарубежных странах. В Европейском союзе с 2016 года бензалкония хлорид не получил одобрения на использование в качестве действующего вещества в составе антисептиков для рук и кожных покровов (Решение (ЕС) 2016/1950 об изменениях в Регламент о биоцидных продуктах ЕС №528/2012) [27]. В США аналогичное решение в отношении профессиональных антисептиков и антимикробных косметических средств по уходу за кожей рук и тела было предложено Агентством по охране окружающей среды и Управлением по контролю за продуктами и лекарствами [28, 29]. Однако под давлением крупных коммерческих производителей (Lonza America и Henkel Consumer Goods, Inc.) ограничительные меры были отложены из-за отсутствия достаточной доказательной базы [30].

Альтернативные варианты антимикробных композиций для решения проблемы токсичности ЧАС и резистентности микроорганизмов

Наличие остаточных концентраций на различных рабочих поверхностях в сочетании с частым использованием ЧАС увеличивает риск развития резистентности бактериальной микробиоты, что может привести в обозримом будущем к резкому падению эффективности популярных антисептиков и дезинфицирующих средств. Решение этой проблемы может быть найдено в синтезе новых ЧАС, обладающих более широким антимикробным спектром действия и не проявляющих опасных токсических свойств [31].

Целенаправленные исследования в данном направлении ведутся постоянно, но более интенсивно с начала 20 века, о чем свидетельствует значительный объем работ, направленный на изучение свойств этого класса биоцидов [32]. Так, по данным поискового он-лайн-сервиса SciFinder, только в 2020 году было опубликовано более 700 статей по данной тематике. Научное сообщество предлагает различные варианты синтеза и применения ЧАС, анализирует их структурные фрагменты и устанавливает закономерности между антимикробной активностью, токсичностью и молекулярной структурой [32].

Одним из перспективных вариантов является модификация ЧАС молекулами ионных жидкостей (ИЖ). ЧАС и ИЖ имеют общий ключевой

элемент в молекулярной структуре – четвертичные положительно заряженные атомы азота в циклическом или ациклическом структурном каркасе. В последние десятилетия было обнаружено, что несколько ИЖ, таких как соли имидазолия, пиридиния, пирролидиния, фосфония и холина (рис. 3–6), обладают противомикробной активностью в своих мономерных или полимерных формах.

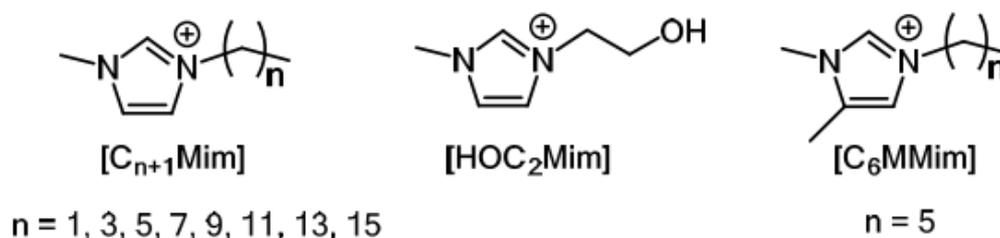


Рис. 3. Структурные формулы ИЖ на основе соли имидазолия.

Fig.3. Structural formulas of IL based on imidazolium salt.

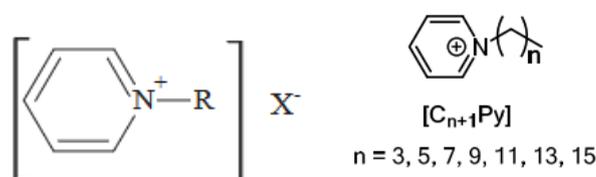


Рис.4. Структурные формулы ИЖ на основе четвертичных солей пиридиния.

Fig. 4. Structural formulas of IL based on quaternary pyridinium salts.

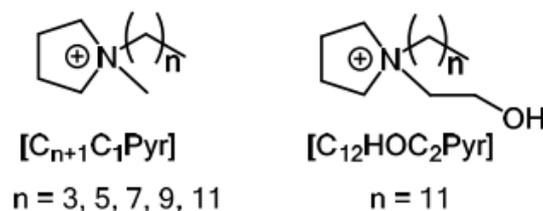


Рис. 5. Структурные формулы ИЖ на основе солей пирролидиния.

Fig. 5. Structural formulas of IL based on pyrrolidinium salts.

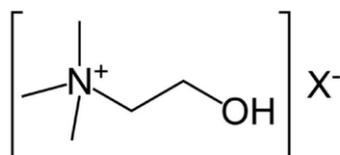


Рис. 6 Структурная формула ИЖ на основе солей холина.

Fig. 6. Structural formula of IL based on choline salts.

Благодаря структурной изменчивости и антимикробным свойствам ИЖ, приведенные на рис. 3–6, являются перспективными соединениями для разработки новых типов биоцидов [32].

Достоин внимания еще один класс веществ, близких по структуре к ЧАС – четвертичные фосфониевые соединения (ЧФС) – в которых аммониевая группа заменена на фосфониевую с четырехвалентным атомом фосфора [33].

ЧФС были известны и ранее, а некоторые представители этой группы имели прикладное применение в виде катализаторов, ПАВ, средств для опреснения воды и лекарственных средств с противоопухолевой активностью и противомикробных препаратов [33]. Лабораторные исследования ЧФС продемонстрировали более высокую антимикробную активность, по сравнению с их аммониевыми аналогами ЧАС. Так, научным коллективом российских ученых (Штырлин Н.В., Никитина Е.В., Зелди М.И. и др.) [34, 35] была изучена антибактериальная активность (механизмы и зависимость от химического строения) и токсические свойства (мутагенность, цитотоксичность и гемолитическая активность в тестах *in vitro*) новых соединения из ряда четвертичных фосфониевых и аммониевых соединений на основе пиридина по отношению к препарату сравнения бензалкония хлориду. Среди большой группы синтезированных ЧФС по результатам испытаний антимикробной активности в отношении золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 были отобраны соединения, сопоставимые с бензалкония хлоридом [34, 35]. Установлено, что наиболее активны четвертичные фосфониевые соли на основе пиридоксина и 3-гидроксипиридина, содержащие в своём составе два четвертичных фосфониевых фрагмента с тремя ароматическими заместителями при каждом атоме фосфора. При этом, отобранные соединения не обладали мутагенным эффектом и не индуцировали значимого уровня гемолиза эритроцитов [34, 35]. Цитотоксичность соединений в отношении фибробластов кожи человека была существенно ниже, чем цитотоксичность препарата сравнения бензалкония хлорида [34, 35].

Необходимо отметить, что систематических лабораторных исследований и натуральных испытаний в отношении альтернативных вариантов и новых антимикробных композиций выполнено недостаточно, что не позволяет дать обоснованные рекомендации по их практическому применению в качестве биоцидных средств. По нашему мнению, продолжение исследований в данном направлении послужит основой для разработки новых классов дезинфицирующих средств и позволит решить часть из изложенных в данном сообщении проблемных вопросов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новые данные о токсичности ЧАС и резистентности к ним микробиоты свидетельствуют о необходимости пересмотра практики широкого применения этих веществ в составе биоцидных средств, критического переосмысления установившегося подхода при испытаниях и регистрации новых дезинфицирующих средств на основе ЧАС со стороны регулирующих органов.

Очевидна ситуация, когда с течением времени будут появляться новые сведения, позволяющие с большей объективностью и уверенностью оценить потенциальный риск (либо утверждать о его преувеличении) неблагоприятного воздействия ЧАС на здоровье человека и среду обитания. В США в настоящее время вещества из группы ЧАС – бензалкония хлорид и диаллилдиметиламмония хлорид – включены в список приоритетных химических веществ для биомониторинга их содержания в помещениях и

окружающей среде, для определения метаболитов в биологических субстратах (кровь, моча, кал) среди населения [7, 36]. Результаты биомониторинга позволят объективно охарактеризовать реальный уровень воздействия ЧАС на здоровье населения.

Концептуальным решением проблемы эффективного использования дезинфицирующих средств на основе ЧАС и уменьшения степени их токсичности должен стать целенаправленный поиск новых антимикробных соединений и их внедрение в дезинфекционную деятельность в основных сферах практического применения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Fazlara A., Ekhtelat M. (2012). The Disinfectant Effects of Benzalkonium Chloride on Some Important Foodborne Pathogens. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*, 12(1), 23–29.
2. Rajesh Varma. FMCG Market Research Reports. Biocides Market Growth & Trends. <https://medium.com/fmcg-market-research-reports/biocides-market-size-worth-10-5-billion-by-2027-cagr-3-9-c29489f07824> (accessed 31.05.2024).
3. Surface Disinfectant Market Size, Share & Trends Analysis Report By Composition (Chemical, Biobased). <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/surface-disinfectant-market> (accessed 11.10.2024).
4. Chen, B., Han, J., Dai, H., Jia, P. (2021). Biocide-tolerance and antibiotic-resistance in community environments and risk of direct transfers to humans: Unintended consequences of community-wide surface disinfecting during COVID-19? *Environ. Pollut.*, 15(283), 117074. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117074>.
5. Афонюшкин В.Н., Табанюхов К.А., Черепушкина В.С., Хоменко Ю.С., Татарчук О.П. (2016). Влияние дезинфицирующих средств на основе персульфата калия, перекиси водорода, глутаральдегида и четвертичных аммониевых соединений на генетический материал бактериальных патогенов, специфичных для мясоперерабатывающей промышленности. *Теория и практика переработки мяса*, 1(1), 54–61. <https://doi.org/10.21323/2114-441X-2016-1-54-61>.
6. Bridier, A., Briandet, R., Thomas, V., Dubois-Brissonnet, F. (2011). Comparative biocidal activity of peracetic acid, benzalkonium chloride and ortho-phthalaldehyde on 77 bacterial strains. *J. Hosp. Infect.*, 78(3), 208213. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2011.03.014>.
7. Centers for Disease Control and Prevention (CDC). National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, CDC, U.S. Department of Health and Human Services, <https://www.cdc.gov/exposurereport/> (accessed 21.11.2024).
8. Luz, A., DeLeo, P., Pechacek, N., Freemantle, M. (2020). Human health hazard assessment of quaternary ammonium compounds: Didecyl dimethyl ammonium chloride and alkyl (C12–C16) dimethyl benzyl ammonium chloride. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 116, 104717. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2020.104717>.
9. Василькевич В.М., Богданов Р.В., Зиновкина В.Ю., Савинова О.В. (2022). Рациональное регулирование обращения дезинфекционных средств на территории Республики Беларусь: актуальные тенденции и проблемные вопросы. Материалы Республиканской

- научно-практической конференции с международным участием «Public Health Forum: Человек. Здоровье. Окружающая среда». Минск.: БелМАПО. С. 81–86.
10. Филонов, В.П., Долгин А.С. (2014). Применение современных моющих и дезинфицирующих средств на предприятиях пищевой промышленности для обеспечения безопасности пищевых продуктов. Материалы междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 65-летию кафедры гигиены и медицинской экологии БелМАПО «Современные проблемы гигиенической науки и практики, перспективы развития». Минск: БелМАПО. С. 335–339.
 11. Gerba, C. P. (2015). Quaternary ammonium biocides: efficacy in application. *Appl. and Environ. Microbiol.*, 81(2), 464–9. <https://doi.org/10.1128/AEM.02633-14>.
 12. List N Advanced Search Page: Disinfectants for Coronavirus (COVID-19). <https://www.epa.gov/pesticide-registration/list-n-advanced-search-page-disinfectants-coronavirus-covid-19> (accessed 09.10.2024).
 13. Selected EPA-Registered Disinfectants. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/pesticide-registration/selected-epa-registered-disinfectants> (accessed 10.11.2024). <https://doi.org/10.21323/2114-441X-2016-1-54-61>.
 14. Zheng, G.; Filippelli, G.M.; Salamova, A. (2020). Increased Indoor Exposure to Commonly Used Disinfectants during the COVID-19. *Pandemic. Environ. Sci. Technol. Lett.*, 7, 760–765. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00587>.
 15. Domagk, G. (1935). A new class of disinfectants. *Dtsch. Med. Wochenschr.*, 61, 829–832. <https://doi.org/10.1055/s-0028-1129654>.
 16. Rahn, O.; Eseltine, W.P.V. (1947). Quaternary Ammonium Compounds. *Annu. Rev. Microbiol.*, 1, 173–192. <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.01.100147.001133>.
 17. Jennings, M.C.; Minbiole, K.P.C.; Wuest, W.M. (2015) Quaternary Ammonium Compounds: An Antimicrobial Mainstay and Platform for Innovation to Address Bacterial Resistance. *ACS Infect. Dis.*, 1, 288–303. <https://doi.org/10.1021/acsinfecdis.5b00047>.
 18. Wessels, S, Ingmer, H. (2013). Modes of action of three disinfectant active substances: a review. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 67, 456–467. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2013.09.006>.
 19. Kim, M, Hatt, J.K., Weigand, M.R., Krishnan, R., Pavlostathis, S.G., Konstantinidis, K.T. (2018). Genomic and transcriptomic insights into how bacteria withstand high concentrations of benzalkonium chloride biocides. *Appl. Environ. Microbiol.*, 84(12) e00197-18. <https://doi.org/10.1128/AEM.00197-18>.
 20. Romanova, N.A, Wolffs, P.F.G., Brovko, L.Y., Griffiths, M.W., 2006. Role of efflux pumps in adaptation and resistance of *Listeria monocytogenes* to benzalkonium chloride. *Appl. Environ. Microbiol.*, 72, 3498–3503. <https://doi.org/10.1128/AEM.72.5.3498-3503.2006>.
 21. Melin, V.E., Potineni, H., Hunt, P., Griswold, J., Siems B., Werre, S.R., Hrubec, T.C. (2014). Exposure to common quaternary ammonium disinfectants decreases fertility in mice. *Reprod. Toxicol.* 50, 163–170. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reprotox.2014.07.071>.
 22. Melin, V.E., Melin, T.E., Dessify, B.J., Nguyen, C.T., Shea, C.S., Hrubec, T.C. (2016). Quaternary ammonium disinfectants cause subfertility in mice by targeting both male and female reproductive processes. *Reprod. Toxicol.* 59, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2015.10.006>.
 23. Hrubec, T.C, Melin, V.E., Shea, C.S, Ferguson, E.E., Garofola, C., Repine, C.M., Chapman, T.W., Patel, H.R., Razvi, R.M., Sugrue, J.E., Potineni, H., Magnin-Bissel, G., Hunt, P.A. 2017. Ambient and Dosed Exposure to Quaternary Ammonium Disinfectants Causes Neural Tube Defects in Rodents. *Birth Defects Res.*, 109(14), 1166–1178. <https://doi.org/10.1002/bdr2.1064>.
 24. Datta, S., He, G., Tomilov, A., Sahdeo, S., Denison, M.S., Cortopassi, G. (2017). *In vitro* evaluation of mitochondrial function and estrogen signaling in cell lines exposed to the antiseptic cetylpyridinium chloride. *Environ. Health Perspect.*, 125(8), 087015. <https://doi.org.1289/EHP1404>.
 25. Herron, J.M., Hines, K.M., Tomita, H., Seguin, R.P., Cui, J.Y., Xu, L. (2019). Multiomics investigation reveals benzalkonium chloride disinfectants alter sterol and lipid homeostasis in the mouse neonatal brain. *Toxicol. Sci.* 171, 32–45. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfz139>.

26. Hrubec, T. C. [et al.]. (2021). Altered toxicological endpoints in humans from common quaternary ammonium compound disinfectant exposure. *Toxicol Rep.*, 8, 646–656. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2021.03.006>.
27. European Commission. 2016. Commission implementing decision (EU) 2016/1950 of 4 November 2016 on the non-approval of certain biocidal active substances pursuant to regulation (EU) no. 528/2012 of the European Parliament and of the Council. European Commission, Brussels, Belgium. <https://www.legislation.gov.uk/eudn/2016/1950> (accessed 02.04.2025).
28. Food and Drug Administration, HHS. 2016. Safety and effectiveness of consumer antiseptics; topical antimicrobial drug products for over-the-counter human use. Fed Regist 81:61106–61130. <https://www.federalregister.gov/documents/2016/09/06/2016-21337/safety-and-effectiveness-of-consumer-antiseptics-topical-antimicrobial-drug-products-for> (accessed 02.04.2025).
29. Food and Drug Administration, HHS. 2017. Safety and effectiveness of health care antiseptics; topical antimicrobial drug products for over-the-counter human use. Fed Regist 82:60474–60503. <https://www.federalregister.gov/documents/2017/12/20/2017-27317/safety-and-effectiveness-of-health-care-antiseptics-topical-antimicrobial-drug-products-for> (accessed 02.04.2025).
30. Food and Drug Administration (FDA) CDER. 10 March 2016. Letter from FDA CDER to Lonza America, Inc. American Cleaning Institute and Henkel North America regarding review of benzalkonium chloride. U.S. Food and Drug Administration, Silver Spring, MD. <https://www.regulations.gov/document/FDA-1975-N-0012-0639> (accessed 02.04.2025).
31. Merchel Piovesan Pereira, B., Tagkopoulos, I. (2019) Benzalkonium Chlorides: Uses, Regulatory Status, and Microbial Resistance. *Appl Environ Microbiol.*, 85(13), e00377-19. <https://doi.org/10.1128/AEM.00377-19>.
32. Vereshchagin, A.N.; Frolov, N.A.; Egorova, K.S.; Seitkalieva, M.M.; Ananikov, V.P. (2021). Quaternary Ammonium Compounds (QACs) and Ionic Liquids (ILs) as Biocides: From Simple Antiseptics to Tunable Antimicrobials. *Int. J. Mol. Sci.*, 22(13), 6793. <https://doi.org/10.3390/ijms22136793>.
33. Shtyrlin, N. V., Sapozhnikov, S. A. Koshkin, A. G. Iksanova, A. H. Sabirov, A. R., Kayumov, A. A., Nureeva, M. I., Zeldi, Y. G. (2015) Synthesis and Antibacterial Activity of Novel Quaternary Ammonium Pyridoxine Derivatives. *Med. Chem.*, 11(8), 656–665. <https://doi.org/10.2174/1573406411666150504122930>.
34. Nikitina, E.V., Zeldi, M.I., Pugachev, M.V., Sapozhnikov, S.V., Shtyrlin, N.V., Kuznetsova, S.V., Evtygin, V.E., Bogachev, M.I., Kayumov, A.R., Shtyrlin, Y.G. (2016). Antibacterial effects of quaternary bis-phosphonium and ammonium salts of pyridoxine on *Staphylococcus aureus* cells: A single base hitting two distinct targets? *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 32(5), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s11274-015-1969-0>.
35. Штырлин Н.В., Вафина Р.М., Пугачев М.В. Хазиев Р.М., Никитина Е.В., Зелди М.И., Иксанова А.Г., Штырлин Ю.Г. (2016). Синтез и биологическая активность четвертичных фосфониевых солей на основе 3-гидроксипиридина и 4-дезоксипиридоксина. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 65(2), 537–545.
36. Arnold, W. A. Presentation to the March 8, 2021 Scientific Guidance Panel Meeting. Biomonitoring California Scientific Guidance Panel Meeting. (2021). <https://www.biomonitoring.ca.gov/es/downloads/william-arnold-presentation-march-8-2021-scientific-guidance-panel-meeting> (accessed 21.11.2024).

References:

1. Fazlara A., Ekhtelat M. (2012). The Disinfectant Effects of Benzalkonium Chloride on Some Important Foodborne Pathogens. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*, 12(1), 23–29. [https://www.idosi.org/aejaes/jaes12\(1\)12/4.pdf](https://www.idosi.org/aejaes/jaes12(1)12/4.pdf) (accessed 31.05.2024).

2. Rajesh Varma. FMCG Market Research Reports. Biocides Market Growth & Trends. <https://medium.com/fmcg-market-research-reports/biocides-market-size-worth-10-5-billion-by-2027-cagr-3-9-c29489f07824> (accessed 31.05.2024).
3. Surface Disinfectant Market Size, Share & Trends Analysis Report By Composition (Chemical, Biobased). <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/surface-disinfectant-market> (accessed 11.10.2024).
4. Chen, B., Han, J., Dai, H., Jia, P. (2021). Biocide-tolerance and antibiotic-resistance in community environments and risk of direct transfers to humans: Unintended consequences of community-wide surface disinfecting during COVID-19? *Environ. Pollut.*, 15(283), 117074. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117074>.
5. Afonyushkin, V.N., Tabanyukhov, K.A., Cherepushkina, V.S., Khomenko, Yu.S., Tatarchuk, O.P. (2016). Effect of disinfectants based on potassium persulfate, hydrogen peroxide, glutaraldehyde and quaternary ammonium compounds on the genetic material of the pathogen bacteria specific to meat processing industry. *Teoriya i praktika pererabotki myasa*; 1(1), 54–61 (in Russ). <https://doi.org/10.21323/2114-441X-2016-1-54-61>.
6. Bridier, A., Briandet, R., Thomas, V., Dubois-Brissonnet, F. (2011). Comparative biocidal activity of peracetic acid, benzalkonium chloride and ortho-phthalaldehyde on 77 bacterial strains. *J. Hosp. Infect.*, 78(3), 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2011.03.014>.
7. Centers for Disease Control and Prevention (CDC). National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, CDC, U.S. Department of Health and Human Services, <https://www.cdc.gov/exposurereport/> (accessed 21.11.2024).
8. Luz, A., DeLeo, P., Pechacek, N., Freemantle, M. (2020). Human health hazard assessment of quaternary ammonium compounds: Didecyl dimethyl ammonium chloride and alkyl (C12-C16) dimethyl benzyl ammonium chloride. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 116, 104717. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2020.104717>.
9. Vasilkevich, V.M., Bogdanov, R.V., Zinovkina, V.Yu., Savinova, O.V. (2022). Rational regulation of the circulation of disinfectants in the Republic of Belarus: current trends and problematic issues. *Proceedings of the Republican scientific and practical conference with international participation «Public Health Forum: Man. Health. Environment»*. Minsk: BelMAPO. P. 81–86 (in Russ).
10. Filonov, V.P., Dolgin, A.S. (2014). Application of modern detergents and disinfectants in food industry enterprises to ensure food safety. *Proceedings of the international scientific-practical conf., dedicated to the 65th anniversary of the Department of Hygiene and Medical Ecology of the Belarusian Medical Academy of Postgraduate Education "Modern Problems of Hygienic Science and Practice, Development Prospects"*. Minsk: BelMAPO. P. 335–339 (in Russ).
11. Gerba, C. P. (2015). Quaternary ammonium biocides: efficacy in application. *Appl. and Environ. Microbiol.*, 81(2), 464–9. <https://doi.org/10.1128/AEM.02633-14>.
12. List N Advanced Search Page: Disinfectants for Coronavirus (COVID-19). <https://www.epa.gov/pesticide-registration/list-n-advanced-search-page-disinfectants-coronavirus-covid-19> (accessed 09.10.2024).
13. Selected EPA-Registered Disinfectants. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/pesticide-registration/selected-epa-registered-disinfectants> (accessed 10.11.2024).
14. Zheng, G.; Filippelli, G.M.; Salamova, A. (2020). Increased Indoor Exposure to Commonly Used Disinfectants during the COVID-19. *Pandemic. Environ. Sci. Technol. Lett.*, 7, 760–765. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00587>.
15. Domagk, G. (1935). A new class of disinfectants. *Dtsch. Med. Wochenschr.*, 61, 829–832.
16. Rahn, O.; Eseltine, W.P.V. (1947). Quaternary Ammonium Compounds. *Annu. Rev. Microbiol.*, 1, 173–192. <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.01.100147.001133>.
17. Jennings, M.C.; Minbiole, K.P.C.; Wuest, W.M. (2015). Quaternary Ammonium Compounds: An Antimicrobial Mainstay and Platform for Innovation to Address Bacterial Resistance. *ACS Infect. Dis.*, 1, 288–303. <https://doi.org/10.1021/acsinfecdis.5b00047>.

18. Wessels, S, Ingmer, H. (2013). Modes of action of three disinfectant active substances: a review. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 67, 456–467. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2013.09.006>.
19. Kim, M, Hatt, J.K., Weigand, M.R., Krishnan, R., Pavlostathis, S.G., Konstantinidis, K.T. (2018). Genomic and transcriptomic insights into how bacteria withstand high concentrations of benzalkonium chloride biocides. *Appl. Environ. Microbiol.*, 84(12), e00197–18. <https://doi.org/10.1128/AEM.00197-18>.
20. Romanova, N.A, Wolffs, P.F.G., Brovko, L.Y., Griffiths, M.W. 2006. Role of efflux pumps in adaptation and resistance of *Listeria monocytogenes* to benzalkonium chloride. *Appl. Environ. Microbiol.*, 72, 3498–503. <https://doi.org/10.1128/AEM.72.5.3498-3503.2006>.
21. Melin, V.E., Potineni, H., Hunt, P., Griswold, J., Siems B., Werre, S.R., Hrubec, T.C. (2014). Exposure to common quaternary ammonium disinfectants decreases fertility in mice. *Reprod. Toxicol.*, 50, 163–170. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reprotox.2014.07.071>.
22. Melin, V.E., Melin, T.E., Dessify, B.J., Nguyen, C.T., Shea, C.S., Hrubec, T.C. (2016). Quaternary ammonium disinfectants cause subfertility in mice by targeting both male and female reproductive processes. *Reprod. Toxicol.* 59, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2015.10.006>.
23. Hrubec, T.C, Melin, V.E., Shea, C.S, Ferguson, E.E., Garofola, C., Repine, C.M., Chapman, T.W., Patel, H.R., Razvi, R.M., Sugrue, J.E., Potineni, H., Magnin-Bissel, G., Hunt, P.A. (2017). Ambient and Dosed Exposure to Quaternary Ammonium Disinfectants Causes Neural Tube Defects in Rodents. *Birth Defects Res.* 109(14), 1166–1178. <https://doi.org/10.1002/bdr2.1064>.
24. Datta, S., He, G., Tomilov, A., Sahdeo, S., Denison, M.S., Cortopassi, G. (2017) *In vitro* evaluation of mitochondrial function and estrogen signaling in cell lines exposed to the antiseptic cetylpyridinium chloride. *Environ. Health Perspect.*, 125(8), 087015. <https://doi.org/10.1289/EHP1404>.
25. Herron, J.M., Hines, K.M., Tomita, H., Seguin, R.P., Cui, J.Y., Xu, L. (2019). Multiomics investigation reveals benzalkonium chloride disinfectants alter sterol and lipid homeostasis in the mouse neonatal brain. *Toxicol. Sci.*, 171, 32–45. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfz139>.
26. Hrubec, T. C. [et al.] (2021). Altered toxicological endpoints in humans from common quaternary ammonium compound disinfectant exposure. *Toxicol Rep.*, 8, 646–656. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2021.03.006>.
27. European Commission. 2016. Commission implementing decision (EU) 2016/1950 of 4 November 2016 on the non-approval of certain biocidal active substances pursuant to regulation (EU) no. 528/2012 of the European Parliament and of the Council. European Commission, Brussels, Belgium. <https://www.legislation.gov.uk/eudn/2016/1950> (accessed 02.04.2025).
28. Food and Drug Administration, HHS. 2016. Safety and effectiveness of consumer antiseptics; topical antimicrobial drug products for over-the-counter human use. Fed Regist 81:61106–61130. <https://www.federalregister.gov/documents/2016/09/06/2016-21337/safety-and-effectiveness-of-consumer-antiseptics-topical-antimicrobial-drug-products-for> (accessed 02.04.2025).
29. Food and Drug Administration, HHS. 2017. Safety and effectiveness of health care antiseptics; topical antimicrobial drug products for over-the-counter human use. Fed Regist 82:60474–60503. <https://www.federalregister.gov/documents/2017/12/20/2017-27317/safety-and-effectiveness-of-health-care-antiseptics-topical-antimicrobial-drug-products-for> (accessed 02.04.2025).
30. Food and Drug Administration (FDA) CDER. 10 March 2016. Letter from FDA CDER to Lonza America, Inc. American Cleaning Institute and Henkel North America regarding review of benzalkonium chloride. U.S. Food and Drug Administration, Silver Spring, MD. <https://www.regulations.gov/document/FDA-1975-N-0012-0639> (accessed 02.04.2025).
31. Merchel Piovesan Pereira, B., Tagkopoulos, I. (2019) Benzalkonium Chlorides: Uses, Regulatory Status, and Microbial Resistance. *Appl Environ Microbiol.*, 85(13), e00377-19. <https://doi.org/10.1128/AEM.00377-19>.

32. Vereshchagin, A.N.; Frolov, N.A.; Egorova, K.S.; Seitkalieva, M.M.; Ananikov, V.P. (2021). Quaternary Ammonium Compounds (QACs) and Ionic Liquids (ILs) as Biocides: From Simple Antiseptics to Tunable Antimicrobials. *Int. J. Mol. Sci.*, 22(13), 6793. <https://doi.org/10.3390/ijms22136793>.
33. Shtyrlin, N. V., Sapozhnikov, S. A. Koshkin, A. G. Iksanova, A. H. Sabirov, A. R., Kayumov, A. A., Nureeva, M. I., Zeldi, Y. G. (2015) Synthesis and Antibacterial Activity of Novel Quaternary Ammonium Pyridoxine Derivatives. *Med. Chem.*, 11(8), 656–665. <https://doi.org/10.2174/1573406411666150504122930>.
34. Nikitina, E.V., Zeldi, M.I., Pugachev, M.V., Sapozhnikov, S.V., Shtyrlin, N.V., Kuznetsova, S.V., Evtygin, V.E., Bogachev, M.I., Kayumov, A.R., Shtyrlin, Y.G. (2016). Antibacterial effects of quaternary bis-phosphonium and ammonium salts of pyridoxine on *Staphylococcus aureus* cells: A single base hitting two distinct targets? *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 32(5), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s11274-015-1969-0>.
35. Shtyrlin, N. V., Vafina, R. M., Pugachev, M. V., Khaziev, R. M., Nikitina, E. V., Zeldi, M. I., Iksanova, A. G., Shtyrlin, Yu. G. (2016). Synthesis and biological activity of quaternary phosphonium salts based on 3-hydroxypyridine and 4-deoxypyridoxine. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya himicheskaya*. 65(2), 537–545 (in Russ).
36. Arnold, W. A. Presentation to the March 8, 2021 Scientific Guidance Panel Meeting. Biomonitoring California Scientific Guidance Panel Meeting. (2021). <https://www.biomonitoring.ca.gov/es/downloads/william-arnold-presentation-march-8-2021-scientific-guidance-panel-meeting> (accessed 21.11.2024).



Токсикологическая оценка с определением классов опасности адьюванта на основе лаурет-4-фосфата с применением экспериментального и расчетного методов

С. Ю. Петрова¹✉, С. Н. Камлюк¹, Т. Н. Гомолко¹

¹Научно-исследовательский институт гигиены, токсикологии, эпидемиологии, вирусологии и микробиологии государственного учреждения «Республиканский центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья», Минск, Беларусь, e-mail: petrova524a@mail.ru

Поступила в редакцию: 28.03.2025 г.; после доработки: 04.04.2025 г.; принята в печать: 16.04.2025 г.

Аннотация – В работе представлены оригинальные данные токсикологических исследований, выполненных экспериментальным и расчетным методами, по определению опасных свойств адьюванта на основе лаурет-4-фосфата, применяемого в аграрном секторе Республики Беларусь совместно с пестицидами химического синтеза. Также в работе отражены сведения по классификации опасностей изученной химической продукции для здоровья человека, полученные в результате применения двух различных методов – расчетного и экспериментального, для оценки по параметрам острой внутрижелудочной токсичности и острой токсичности при нанесении на кожу, оценки по параметрам алергоопасности. Одним из основных критериев при выборе подхода для проведения токсикологических исследований химической продукции служит полнота имеющихся сведений об опасных свойствах ее компонентов (токсикологический профиль). Применение в комплексных токсикологических исследованиях химической продукции сочетанного подхода (с использованием экспериментального и расчетного методов установления классов опасности) не только позволяет получить наиболее полную и всестороннюю оценку препаратов по опасным для здоровья человека свойствам, но и обеспечивает гармонизацию научно-прикладной исследовательской деятельности с руководящими принципами биоэтической концепции «трех R».

Ключевые слова: ПАВ, адьювант, лаурет-4-фосфат, класс опасности, токсичность.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

Toxicological evaluation with determination of hazard classes of laureth-4-phosphate-based adjuvant using experimental and computational methods

Svetlana Yu. Petrova¹✉, Svetlana M. Kamliuk¹, and Tatyana N. Gomolko¹

¹Research Institute of Hygiene, Toxicology, Epidemiology, Virology and Microbiology of the State Institution “Republican Center of Hygiene, Epidemiology and Public Health”, Minsk, Belarus, e-mail: petrova524a@mail.ru

Received: March 28, 2025; Revised: April 4, 2025; Accepted: April 16, 2025

Abstract – A preparation based on ethoxylated alcohol, widely used in agricultural production as an adjuvant (surfactant) together with pesticides of chemical synthesis, was chosen as an object of study of toxicity parameters. The paper presents original data of toxicological studies, carried out by experimental and calculated method, to determine the hazardous properties of adjuvant based on laureth-4-phosphate, used in the agricultural sector of the country together with pesticides of chemical synthesis. Also the paper reflects information on the classification of hazards of the studied chemical products for human health, obtained as a result of application of two different methods - calculated and experimental, for assessment by parameters of acute intragastric toxicity and acute toxicity when applied to the skin, assessment by parameters of allergy hazard.

One of the main criteria in selecting an approach for toxicological studies of chemical products is the completeness of available data on the hazardous properties of its components (toxicological profile). The use of a combined approach in complex toxicological studies of chemical products (using experimental and computational methods of establishing hazard classes) not only allows to obtain the most complete and comprehensive assessment of preparations in terms of hazardous properties for human health, but also provides a harmonious and comprehensive assessment of their properties.

Keywords: Surfactant, adjuvant, laureth-4-phosphate, hazard class, toxicity.

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития научных знаний о химических, физико-химических свойствах и различных аспектах биологического действия средств защиты растений, включая как целевое воздействие на вредный объект, так и возможное сопутствующее влияние на здоровье населения и объекты окружающей природной среды, проведение токсиколого-гигиенических исследований агрохимикатов и «вспомогательных» препаратов, поступающих в обращение на территории Республики Беларусь, целесообразно и необходимо [1–3].

В частности, ряд средств защиты растений, предназначенных для уничтожения сорной растительности и насекомых-вредителей в посевах сельскохозяйственных культур, для профилактики ряда заболеваний ценных культур, вызываемых грибами и паразитами, применяются совместно со «вспомогательными», препаратами (например, на основе поверхностно-активных веществ – ПАВ), иначе называемыми адьювантами.

С одной стороны, благодаря совместному применению пестицидов химического синтеза с ПАВ достигается более продолжительный контакт распыляемых препаратов с поверхностью зеленых частей вегетирующих культур (листьями и стеблем), что обеспечивает более высокую эффективность применения препаратов, их более экономичный расход, а также способствует снижению химической нагрузки на население, как потребителя сельскохозяйственной продукции, и на объекты окружающей природной среды [4, 5].

С другой стороны, широкое применение в аграрном секторе страны средств защиты растений, разнообразных по назначению, принадлежности к классу химических соединений, принципу действия, агрегатному состоянию и ряд которых используется совместно с ПАВ, обуславливает необходимость

токсиколого-гигиенических исследований адъювантов [6]. Таким образом, в случае совместного применения в сельскохозяйственном производстве агрохимикатов с ПАВ, необходимо проведение исследований по опасным для здоровья человека свойствам и пестицидов, и адъювантов.

В настоящей работе представлены оригинальные данные токсикологических исследований по определению опасных свойств адъюванта (на основе этоксилированного производного лаурилового спирта), применяемого в аграрном секторе республики совместно с пестицидами химического синтеза. Также в работе отражены сведения по классификации опасностей изученной химической продукции для здоровья человека, полученные в результате применения двух различных методов – расчетного и экспериментального.

Цель работы: по результатам экспериментального и расчетного методов идентифицировать опасные для здоровья человека свойства адъюванта на основе лаурет-4-фосфата и установить классы их опасности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта изучения параметров токсичности был выбран препарат на основе этоксилированного лаурилсульфата. Данное химическое соединение широко применяется как в промышленности в качестве компонента химической продукции самого различного назначения, обладающего свойствами моющего, диспергирующего, солюбилизующего и смачивающего агента, так и в сельскохозяйственном производстве в качестве компонента вспомогательных препаратов (ПАВ), обеспечивающих пестицидным составам, совместно с которыми они применяются, эффект «прилипания» [7].

Основные данные о компонентном составе изучаемого препарата и их назначении приведены в таблице 1.

Таблица 1. Краткие сведения о компонентах адъюванта на основе этоксилированного спирта.

Table 1. Summary of the components of the ethoxylated alcohol-based adjuvant.

Наименование ISO	Наименование IUPAC	№ CAS	Концентрация в препарате, % мас.	Назначение
Лаурилфосфат (этоксилированное производное лаурилового спирта)	Лаурет-4-фосфат	68511-37-5	90,0	Поверхностно-активное вещество
Бутилированный гидрокситолуол	2,6-Ди-трет-бутил-4-метилфенол	128-37-0	7,0	Антиоксидант
Ортофосфорная кислота	–	7664-38-2	2,1	Регулятор кислотности
Додекан-1-ол	Додекан-1-ол	112-53-8	0,9	Феромон

Экспериментальные исследования по токсикологической оценке изучаемого адьюванта

Структурная формула основного ингредиента изучаемого препарата – лаурет-4-фосфата – представлена на рисунке 1.

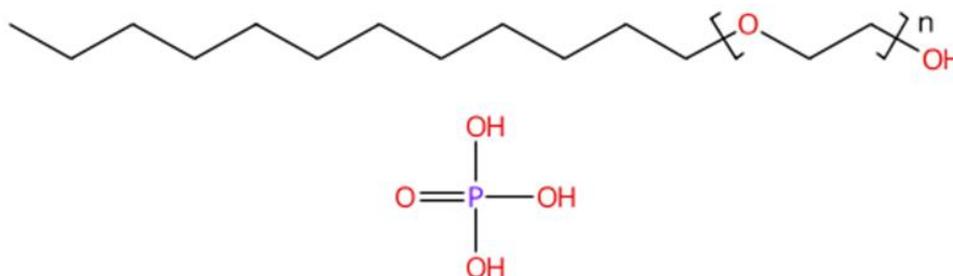


Рис. 1. Структурная формула лаурет-4-фосфата.

Fig. 1. The structural formula of laurth-4-phosphate.

Экспериментальные исследования по токсикологической оценке изучаемого адьюванта проведены на лабораторных млекопитающих (крысы, мыши) согласно общепринятым методам лабораторной практики и принципами биоэтики [8, 9].

Экспериментально полученные данные обрабатывали стандартными статистическими методами [10]. Для определения значимых различий между опытными и контрольными группами по показателям функционального состояния животных (крыс), которые оценивались в ходе субхронического эксперимента по изучению кумулятивного действия и в эксперименте по изучению сенсibiliзирующей способности препарата, использовался непараметрический U-критерий Манна-Уитни. Данные по изученным параметрам представлены в работе в виде медианы и межквартильного интервала (Ме [25%; 75%]) [11]. Статистически значимыми различия считались при $p < 0,05$.

Ранжирование исследуемого препарата по классам опасности на основании экспериментально полученных данных проводили, согласно критериям, приведенным в «Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к продукции (товарам), подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)» (Раздел 15 «Требования к пестицидам и агрохимикатам») [12] и ГОСТ 32419-2022 [13].

При проведении классификации опасности и маркировки по опасным для здоровья человека свойствам изучаемого адьюванта руководствовались методическими документами национального и международного значения: ГОСТ 32423-2013, ГОСТ 31340-2022 и согласованной на глобальном уровне системой классификации и маркировки [14–16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования по параметрам острой токсичности при однократном внутрижелудочном введении

Параметры острой пероральной токсичности адьюванта на основе этоксилированного спирта определяли в эксперименте на белых беспородных

крысах (самцы) при интрагастральном введении препарата в дозах 6340, 5010, 3980 и 3160 мг/кг. Препарат вводили в нативном виде интрагастрально с помощью иглы-зонда белым крысам массой 220 ± 10 г, доза объемно не превышала физиологической вместимости желудка.

В условиях однократного внутрижелудочного введения в изученных дозах гибели животных не отмечено. Значение DL_{50} составило более 6340 мг/кг, на основании чего изученный препарат отнесен к малоопасным веществам по показателю острой токсичности при однократном внутрижелудочном введении (4 класс опасности) согласно классификации опасности, приведенной в разделе 15 ЕСТ, и не классифицируется как продукция, обладающая острым токсическим действием при пероральном пути поступления в соответствии с критериями ГОСТ 32419-2022 [12, 13].

Исследования по параметрам острой токсичности при нанесении на кожу

Параметры острой дермальной токсичности адьюванта определяли в эксперименте на белых беспородных крысах при нанесении на кожу препарата в нативном виде в дозе 2500 мг/кг.

При нанесении на кожу гибель животных и выраженные симптомы интоксикации отсутствовали. DL_{50} препарата при нанесении на кожу белых крыс составила более 2500 мг/кг, что позволяет отнести препарат к малоопасным веществам по показателю острой токсичности при однократном накожном нанесении (4 класс опасности) согласно классификации опасности, приведенной в разделе 15 ЕСТ, и к 5 классу в ГОСТ 32419-2022 [12, 13].

Исследования по оценке сенсibiliзирующего действия

В целях оценки адьюванта по показателю алергоопасности проведены исследования на лабораторных млекопитающих – белых мышах. Для изучения сенсibiliзирующей способности препарата во внутрикожном тесте опухания лапы мыши (ВТОЛ) были задействованы взрослые самцы мышей весом 20 ± 2 г. Состояние сенсibiliзации воспроизводили с помощью смеси 0,33% раствора препарата в физиологическом растворе и полного адьюванта Фрейнда (ПАФ) при объемном соотношении, равном 1:1. Данную смесь внутрикожно вводили подопытным животным в основание хвоста в объеме 60 мкл (группа воздействия), тогда как для животных контрольной группы использовали смесь физиологического раствора и ПАФ в эквивалентном объеме.

С целью определения гиперчувствительности замедленного типа разрешающую дозу препарата (по 40 мкг 0,33% раствора препарата в физиологическом растворе на животное) вводили внутрикожно в апоневроз задней лапы каждого экспериментального животного на шестые сутки после введения препарата. Результаты провокационного внутрикожного теста опухания лапы в исследованиях сенсibiliзирующей способности препарата учитывали через 24 часа (таблица 2).

Таблица 3. Показатели внутрикожного теста опухания лапы у мышей, sensibilizированных ПАВ в стандартной дозе по 100 мкг в ПАФ, Me (25%; 75% квартили).

Table 3. Performance of intradermal paw swelling test in mice sensitized to surfactant at a standard dose of 100 µg in full adjuvant Freund, Me (25%; 75% of the quartile).

Вариант	Толщина кожной складки, мм	Баллы
Контроль	0,010 [0,010; 0,010]	0,0
Препарат на основе лаурет-4-фосфата	0,010 [0,000; 0,020]; p=0,54	0,0

Согласно экспериментальным данным, исследуемый адъювант характеризуется отсутствием sensibilizующей способности: в условиях проведенного эксперимента не установлено наличие алергоопасности для данного препарата, на основании чего он может быть отнесен к 4 классу, согласно классификации опасности, приведенной в разделе 15 Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований [12] и не классифицируется как продукция, обладающая sensibilizующим действием в соответствии с критериями ГОСТ 32419-2022 [13].

Изучение кумулятивных свойств

Исследования кумулятивного действия адъюванта на основе лаурет-4-фосфата проведены в условиях 30-суточного субхронического эксперимента при повторном внутрижелудочном введении препарата в дозе 634,0 мг/кг. Животным контрольной группы внутрижелудочно вводили дистиллированную воду в эквивалентных объемах.

Результаты наблюдений за состоянием животных в течение 30-суточного периода воздействия при оценке некумулятивного потенциала ПАВ показали отсутствие гибели животных (значение коэффициента кумуляции > 5,0. В ходе эксперимента не отмечено значимых изменений по показателю массы тела у животных из группы воздействия по сравнению с животными из контрольной группы. По таким показателям, как значения относительных коэффициентов массы (ОКМ) внутренних органов – печени, почек, сердца, селезенки и надпочечников, у экспериментальных групп животных (опыт и контроль) не установлено значимых различий (рис. 2).

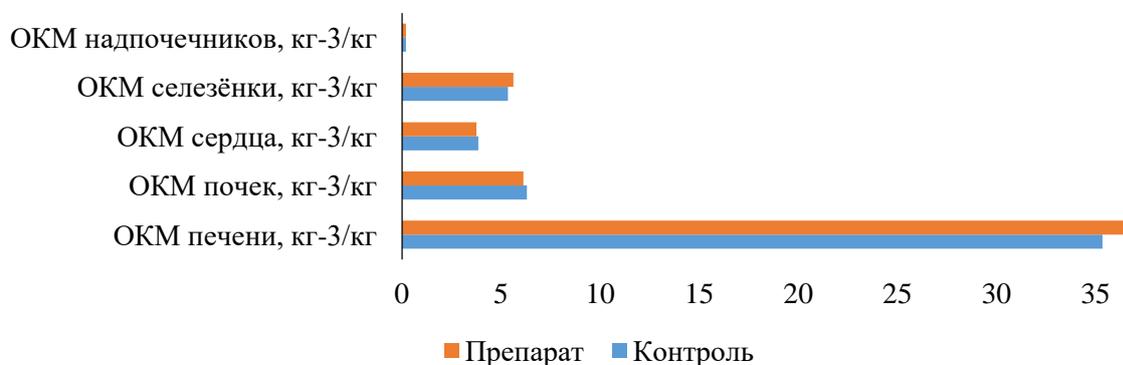


Рис. 2. Медианные значения полученных коэффициентов масс внутренних органов белых крыс при повторном внутрижелудочном введении адъюванта.

Fig. 2. Median values of derived internal organ mass ratios of white rats during repeated intragastric administration of adjuvant.

В ходе эксперимента установлено, что внутрижелудочное введение адьюванта на основе лаурет-4-фосфата привело к некоторому повышению уровня глюкозы, мочевины, а также значительному ($p < 0,05$) возрастанию активности АлаТ (аланинаминотрансферазы) в сыворотке крови (рисунок 3).

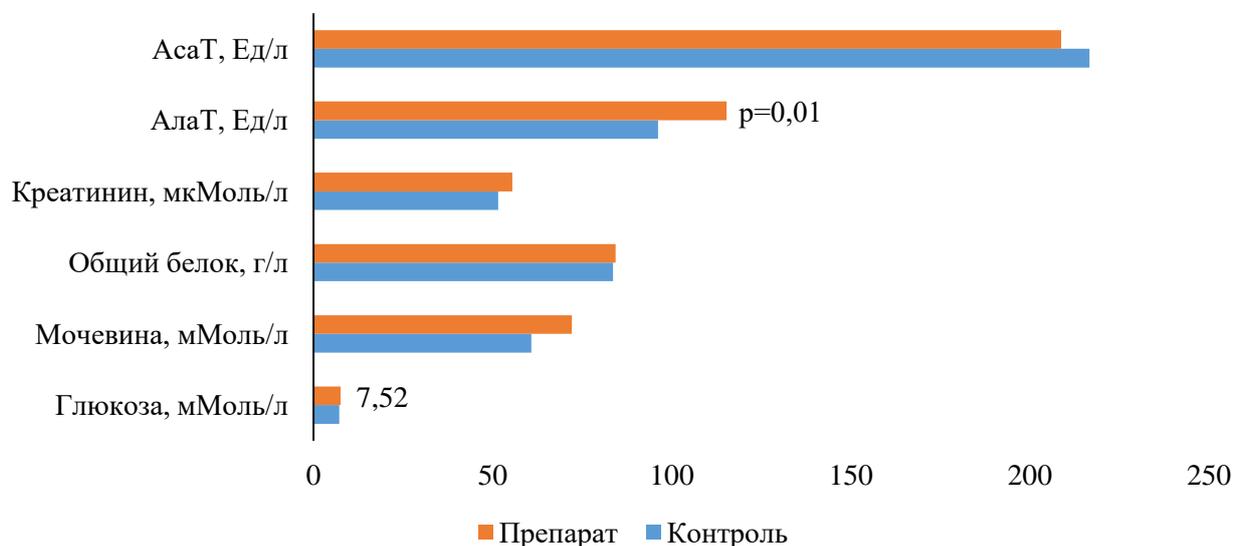


Рис. 3. Медианные значения основных биохимических показателей крови белых крыс при повторном внутрижелудочном поступлении адьюванта

Fig. 3. Median values of major blood biochemical parameters of white rats during repeated intragastric administration of adjuvant.

Согласно результатам оценки гематологических показателей у белых крыс в условиях повторного дозозмонотонного внутрижелудочного введения адьюванта на основе лаурет-4-фосфата, по таким ключевым критериям оценки возможного токсического действия, как количество:

- лейкоцитов,
- тромбоцитов,
- эритроцитов,
- гемоглобина

в периферической крови, не установлено значимых межгрупповых различий.

Полученные результаты исследования влияния ПАВ в субхроническом эксперименте на состояние мочевыделительной системы белых крыс оценивали по таким основным показателям, как рН (концентрация ионов водорода), суточный диурез, удельный вес мочи, уровни содержания мочевины, общего белка и креатинина; при этом различий по указанным критериям сравнения у животных из групп воздействия и контроля также обнаружено не было.

В целом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что в условиях повторного 30-суточного внутрижелудочного введения ПАВ белым крысам в дозе, кратной 1/10 ДЛ₅₀, кумулятивные эффекты по критерию смертности не обнаружены. Коэффициент кумуляции – больше 5,0 (4 класс опасности) согласно разделу 15 Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований [12].

Классификация исследуемого препарата с применением расчетного метода

Основным компонентом исследуемого адьюванта является анионное поверхностно-активное вещество – лаурет-4-фосфат (90,0%), относящееся к группе сложных эфиров фосфорной кислоты (этоксилированное производное лаурилового спирта), характеризующееся следующими опасными свойствами: вызывает серьезные ожоги кожи и повреждения глаз (H314) и относится к 1 классу опасности по воздействию на кожу и глаза [13, 16, 17].

На втором месте после лаурет-4-фосфата по массовой доле содержания в препарате (7,0%) находится бутилированный гидрокситолуол с молекулярной формулой: $C_{15}H_{24}O / C_6H_2(OH)(CH_3)(C(CH_3)_3)_2$, с молекулярным весом 230 г/моль. Бутилированный гидрокситолуол представляет собой белое кристаллическое твердое вещество [18] и характеризуется раздражающим действием на кожу и глаза [13, 16].

Третьим компонентом исследуемого ПАВ является ортофосфорная кислота (2,1%) с молекулярной формулой H_3PO_4 и молекулярным весом 97,995 г/моль; компонент представляет собой прозрачную бесцветную жидкость / прозрачное кристаллическое твердое вещество [19], которое характеризуется острой оральной (H302) и кожной токсичностью (H313), вызывает серьезные ожоги кожи и повреждения глаз (H314, H318) и относится к 1 классу опасности по воздействию на кожу и глаза [13, 16].

Наименее значимым по количественному содержанию в исследуемом препарате на основе лаурет-4-фосфата является додекан-1-ол (0,9%) с молекулярной формулой: $C_{12}H_{26}O / CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$ и молекулярным весом 186,33 г/моль. Додеканол представляет собой бесцветную густую жидкость со сладковатым запахом, характеризуется раздражающим действием на кожу и глаза [20].

Таким образом, в состав препарата входят вещества (лаурет-4-фосфат и ортофосфорная кислота) с суммарной массовой долей в препарате 92,1%, которые вызывают серьезные ожоги кожи и повреждения глаз, на основании чего в соответствии с критериями ГОСТ 32423-2013 (общая сумма ингредиентов, относящихся к 1 классу, превышает 5%), препарат может быть отнесен к смесевой химической продукции, вызывающей поражение (некроз) кожи и серьезное повреждение глаз (H 314) – 1 класс опасности [14, 16].

Согласно критериям оценки в соответствии с гигиенической классификацией по раздражающему действию на кожу и слизистые оболочки глаз раздела 15 ЕСТ, данный препарат также может быть отнесен к 1 классу опасности [12].

На основе идентифицированных опасностей в соответствии с ГОСТ 31340-2022 предупредительная маркировка **препаративной формы исследуемого адьюванта выглядит следующим образом:**



Сигнал: **Опасно!**

H314

При попадании на кожу и глаза вызывает химические ожоги.

Меры по предупреждению опасности:

Предотвращение:

P260: Не вдыхать пыль/аэрозоли;

P264: После работы тщательно вымыть руки;

P280: Использовать перчатки/спецодежду/средства защиты глаз;

Меры по ликвидации ЧС (реагирование):

P301+P330+P331: ПРИ ПРОГЛАТЫВАНИИ: прополоскать рот. Не вызывать рвоту!

P303+P361+P353: ПРИ ПОПАДАНИИ НА КОЖУ (или волосы): немедленно снять всю загрязненную одежду, кожу промыть водой или под душем;

P363: Перед повторным использованием выстирать загрязненную одежду;

P304+P340: ПРИ ВДЫХАНИИ: свежий воздух, покой;

P305+P351+P338: ПРИ ПОПАДАНИИ В ГЛАЗА: осторожно промыть глаза водой в течение нескольких минут. Снять контактные линзы, если Вы ими пользуетесь и если это легко сделать. Продолжить промывание глаз;

P310: Немедленно обратиться за медицинской помощью;

Условия безопасного хранения:

P405: Хранить в недоступном для посторонних месте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных экспериментальных исследований по токсикологической оценке адьюванта на основе лаурет-4-фосфата, изученный препарат отнесен к малоопасным веществам по показателю острой токсичности при однократном внутрижелудочном введении (4 класс опасности) согласно классификации опасности, приведенной в разделе 15 Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований, и не классифицируется как продукция, обладающая острым токсическим действием при пероральном пути поступления в соответствии с критериями ГОСТ 32419-2022 [12, 13]. Установлено, что изученная продукция может быть отнесена к малоопасным веществам по показателю острой токсичности при однократном накожном нанесении (4 класс опасности) согласно классификации опасности, приведенной в разделе 15 Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований, и к 5 классу в соответствии с ГОСТ 32419-2022 [12, 13]. Согласно результатам исследований по оценке алергоопасности, изученный препарат может быть отнесен к 4 классу, согласно классификации опасности, приведенной в разделе 15 Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований [12], и не классифицируется как продукция,

обладающая сенсibiliзирующим действием в соответствии с критериями ГОСТ 32419-2022 [13].

Вместе с тем, анализ компонентного состава, а также физико-химических свойств и токсикологического профиля каждого из основных компонентов исследуемого адьюванта на основании результатов расчетного метода, позволил установить наличие существенной степени опасности данного препарата в отношении поражающих свойств для кожи и органов зрения. В частности, в состав препарата входят вещества (лаурет-4-фосфат и ортофосфорная кислота) с суммарной массовой долей в препарате 92,1 %, которые вызывают серьезные ожоги кожи и повреждения глаз, что позволяет классифицировать исследованный адьювант как химическую продукцию, вызывающую поражение (некроз) кожи и серьезное повреждение глаз (Н 314), и присвоить 1 класс опасности в соответствии с критериями ГОСТ 32423-2013 [14, 16].

Таким образом, применение в комплексных токсикологических исследованиях агрохимикатов и иной смесевой химической продукции сочетанного подхода (с использованием экспериментального и расчетного методов установления классов опасности) не только позволяет получить наиболее полную и всестороннюю оценку препаратов по опасным для здоровья человека свойствам, но и обеспечивает гармонизацию научно-прикладной исследовательской деятельности с руководящими принципами концепции «трех R» (**R**eplacement – замена, **R**eduction – сокращение и **R**efinement – усовершенствование), суть которых наиболее полно отражена в работе У. М. С. Рассела и Р. Л. Берча о минимизации физического и психического ущерба для лабораторных животных наряду с возможностями замены применения методов *in vivo* на альтернативные подходы [21].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Истомин А. В., Румянцева Л. А., Ветрова О. В., Михайлов И. Г. (2017). Изучение токсического действия нового агрохимиката. *Токсикологический вестник*. (3), 144. <https://cyberleninka.ru/article/n/izuchenie-toksicheskogo-deystviya-novogo-agrohimikata> (дата обращения 25.03.2025).
2. Петрова С. Ю., Гомолко Т. Н. (2023). Токсиколого-гигиенические исследования с оценкой риска при применении в условиях агропромышленного комплекса гербицида, содержащего дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам. *Химическая безопасность*. 7(1), 184–197. <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24014>.
3. Камлюк С. Н., Петрова С. Ю., Ильюкова И. И., Гомолко Т. Н., Лаппо Л. Г. (2024). Токсиколого-гигиеническая оценка протравителя семян на основе прохлораза, трифлорназола и азоксистробина для безопасного применения в сельском хозяйстве.

Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Здоровая среда». Уфа. 261–264.

4. Brankov, M., Simić, M., Vukadinović, J., Zarić, M., Tataridas, A., Vožinović, S., Dragičević, V. (2025). Could adjuvants serve as an agroecological tool? *Frontiers in Agronomy*. 6, 1–6. <http://dx.doi.org/10.3389/fagro.2024.1523208>.
5. Петрова С. Ю., Камлюк С. Н., Ильюкова И. И., Гомолко Т. Н. (2024). Определение ориентировочно безопасного уровня воздействия ипродиона – действующего вещества средства защиты растений в атмосферном воздухе населенных мест. *Материалы 24-й международной научной конференции «Сахаровские чтения 2024 года: экологические проблемы XXI века».* Минск: ИВЦ Минфина. Ч. 1. С. 218–221.
6. Polli, E. G., Alves, G. S., de Oliveira, J. V., Kruger, G. R. (2021). Physical–Chemical Properties, Droplet Size, and Efficacy of Dicamba Plus Glyphosate Tank Mixture Influenced by Adjuvants. *Agronomy*, 11, 1321. <https://doi.org/10.3390/agronomy11071321>.
7. Миренков Ю. А., Саскевич П. А. (2024). *Химическая защита растений. Курс лекций: учебно-методическое пособие.* Горки : БГСХА. 143 с.
8. Требования к постановке экспериментальных исследований для первичной токсикологической оценки и гигиенической регламентации веществ: инструкция 1.1.11-12-35-2004. Минск: РЦГЭиОЗ, 2004. 43 с.
9. Коробейникова Е. П., Комарова Е. Ф. (2016). Лабораторные животные – биомодели и тест-системы в фундаментальных и доклинических экспериментах в соответствии со стандартами надлежащей лабораторной практики (НЛП/GLP). *Журнал фундаментальной медицины и биологии*. (1). <https://cyberleninka.ru/article/n/laboratornye-zhivotnye-biomodeli-i-test-sistemy-v-fundamentalnyh-i-doklinicheskikh-eksperimentah-v-sootvetstvii-so-standartami>. (дата обращения 25.03.2025).
10. Сыса А. Г., Живицкая Е. П. (2018) *Статистический анализ в биологии и медицине.* Минск: ИВЦ Минфина.
11. Баврина А. П. (2021). Современные правила применения параметрических и непараметрических критериев в статистическом анализе медико-биологических данных. *Медицинский альманах*. 1 (66), 64–73. <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-pravila-primeneniya-parametricheskikh-i-neparametricheskikh-kriteriev-v-statisticheskom-analize-mediko-biologicheskikh/viewer>. (дата обращения 25.03.2025).
12. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Раздел 15: Требования к пестицидам и агрохимикатам. https://eec.eaeunion.org/upload/files/depsanmer/P2_299/%d1%80%d0%b0%d0%b7%d0%b4%d0%b5%d0%bb%2015%20d0%95%d0%a1%d0%a2.pdf. (дата обращения 25.03.2025).
13. ГОСТ 32419-2022. Классификация опасности химической продукции. Общие требования. М.: Российский институт стандартизации, 2023. 35 с.
14. ГОСТ 32423-2013. Классификация опасности смесевой химической продукции по воздействию на организм. М.: Стандартинформ, 2014. 16 с.
15. ГОСТ 31340-2022. Предупредительная маркировка химической продукции. Общие требования. М.: Российский институт стандартизации, 2022. 57 с.
16. Согласованная на глобальном уровне система классификации и маркировки химической продукции (СГС). Десятое пересмотренное издание. (2023). Организация Объединенных Наций: Нью-Йорк и Женева. <https://unece.org/sites/default/files/2023-12/GHS%20Rev10r.pdf> (дата обращения 25.03.2025).
17. PubChem. Compound Summary. Laureth-4 phosphate. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Laureth-4-phosphate>. (дата обращения: 25.03.2025).
18. PubChem. Compound Summary. Butylated Hydroxytoluene. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31404>. (дата обращения 25.03.2025).

19. PubChem. Compound Summary. Phosphoric Acid.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1004>. (дата обращения 25.03.2025).
20. PubChem. Compound Summary. Lauryl Alcohol.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8193>. (дата обращения 25.03.2025).
21. Russell, W. M. N., Bunch. R. L. (1959). *The principles of humane experimental technique*. London, Methuen. P. 55. <https://caat.jhsph.edu/principles/chap2a> (дата обращения 25.03.2025).

References:

1. Istomin, A. V., Rumyantseva, L. A., Vetrova, O. V., & Mikhailov, I. G. (2017). Study of the toxic effect of a new agrochemical. *Toxicological Bulletin*. (3), 144 (in Russ).
<https://cyberleninka.ru/article/n/izuchenie-toksicheskogo-deystviya-novogo-agrohimiata> (accessed 25.03.2025).
2. Petrova, S. Y., & Gomolko, T. N. (2023). Toxicologo-hygienic studies with risk assessment in the use of herbicide containing diflufenican, metribuzin and florasulam under agroindustrial complex conditions. *Chemical Safety Science*. 7(1), 184–197 (in Russ).
<https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24014>. (accessed 25.03.2025).
3. Kamliuk, S.N., Petrova, S.Y., Ilyukova, I.I., Gomolko, T.N., & Lappo, L.G. (2024). Toxicological and hygienic evaluation of seed dressing based on prochloraz, triticonazole and azoxystrobin for safe use in agriculture / *Proceedings of the All-Russian Scientific and Practical Conference with international participation "Healthy Environment"*. Ufa. 261–264 (in Russ).
4. Brankov, M, Simić, M, Vukadinović, J, Zarić, M, Tataridas, A, Božinović, S, & Dragičević, V. (2025). Could adjuvants serve as an agroecological tool? *Frontiers in Agronomy*. 6. 1–6. DOI: <https://doi.org/10.3389/fagro.2024.1523208>.
5. Petrova, S. Yu., Kamlyuk, S. N., Ilyukova, I. I., Gomolko, T. N. (2024). Determination of tentatively safe level of exposure to iprodione - the active ingredient of plant protection agent in the atmospheric air of populated areas. *Proceedings of the 24th International Scientific Conference "Sakharov Readings 2024: environmental problems of the XXI century"*. Minsk: data-processing center of the Ministry of Finance, P. 1, 218–221 (in Russ).
6. Polli, E. G., Alves, G. S., de Oliveira, J. V., Kruger, G. R. (2021). Physical-Chemical Properties, Droplet Size, and Efficacy of Dicamba Plus Glyphosate Tank Mixture Influenced by Adjuvants. *Agronomy*. 11, 1321. <https://doi.org/10.3390/agronomy11071321>.
7. Mirenkov, Y. A. Saskevich, P. A. (2024). *Chemical plant protection. A course of lectures : teaching manual*. Gorki : BGSKhA (in Russ).
8. Requirements for experimental studies for primary toxicological assessment and hygienic regulation of substances: instruction 1.1.11-12-35-2004 : Collection of normative documents. Minsk: RTSGEiOH, 2004. 43 p. (in Russ).
9. Korobeinikova, E. P., Komarova, E. F. (2016). Laboratory animals - biomodels and test systems in fundamental and preclinical experiments in accordance with the standards of good laboratory practice (NLP/GLP). *Journal of basic medicine and biology*. (1) (in Russ). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/laboratornye-zhivotnye-biomodeli-i-test-sistemy-v-fundamentalnyh-i-doklinicheskikh-eksperimentah-v-sootvetstvii-so-standartami>. (accessed 25.03.2025).
10. Sysa, A. G., Zhivitskaya, E. P. (2018). Statistical analysis in biology and medicine. Minsk : data-processing center of the Ministry of Finance (in Russ).
11. Bavrina, A. P. (2021). Modern rules of application of parametric and nonparametric criteria in statistical analysis of biomedical data. *Medical Almanac*. 1(66), 64–73 (in Russ). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-pravila-primeneniya-parametricheskikh-i-neparametricheskikh-kriteriev-v-statisticheskoy-analize-mediko-biologicheskikh/viewer>. (accessed 25.03.2025). (in Russ).

12. Requirements for pesticides and agrochemicals. Unified sanitary-epidemiological and hygienic requirements for goods subject to sanitary-epidemiological supervision (control). Section 15 (in Russ).
https://eec.eaeunion.org/upload/files/depsanmer/P2_299/%d1%80%d0%b0%d0%b7%d0%b4%d0%b5%d0%bb%2015%20%d0%95%d0%a1%d0%a2.pdf. (accessed 25.03.2025).
13. GOST (State Standard) 32419-2022. Hazard classification of chemical products. General requirements: Moscow: Russian Institute of Standardization, 2023. 35 p. (in Russ).
14. GOST (State Standard) 32423-2013. Hazard classification of mixed chemical products on the effect on the organism. Moscow : Standardinform, 2014. 13 p. (in Russ.)
15. GOST (State Standard) 31340-2022. Warning labeling of chemical products. General requirements. Moscow: Russian Institute of Standardization, 2022. 57 p. (in Russ).
16. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). Tenth revised edition. (2023). United Nations: New York and Geneva.
<https://unece.org/sites/default/files/2023-07/GHS%20Rev10e.pdf> (accessed 25.03.2025).
17. PubChem. Compound Summary. Laureth-4 phosphate.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Laureth-4-phosphate>. (accessed 25.03.2025).
18. PubChem. Compound Summary. Butylated Hydroxytoluene.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31404>. (accessed 25.03.2025).
19. PubChem. Compound Summary. Phosphoric Acid.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1004>. (accessed 25.03.2025).
20. PubChem. Compound Summary. Lauryl Alcohol.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8193>. (accessed 25.03.2025).
21. Russell, W. M. N., Bunch. R. L. (1959). The principles of humane experimental technique. London, Methuen. P. 55. <https://caat.jhsph.edu/the-principles-of-humane-experimental-technique/>. (accessed 25.03.2025).



Сорбционная очистка фенолсодержащих сточных вод кремний- и углеродсодержащими материалами

*С. В. Довгань¹✉, О. Д. Арефьева^{1,2}, А. В. Ковехова^{1,2}, А. Е. Панасенко²,
М. А. Цветнов¹*

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, Россия, e-mail: dovgan.sv@dvfu.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

Поступила в редакцию: 14.11.2024 г.; после доработки: 06.05.2025 г.; принята в печать: 26.05.2025 г.

Аннотация – В работе исследована сорбция фенола из водных растворов кремний- и углеродсодержащими материалами, полученными в различных условиях из рисовой шелухи и соломы. Показано, что сорбционная активность по фенолу для образцов, полученных пиролизом рисовой шелухи в промышленных условиях, составила 39%. Кремний- и углеродсодержащие материалы, синтезированные окислительным обжигом в лабораторных условиях, не поглощают фенол. Продукты пиролиза имеют сложное строение и находятся в аморфном и аморфно-кристаллическом состоянии. Кинетические исследования показали, что сорбция фенола лимитируется двумя стадиями – с одной стороны внутренней и внешней диффузией, с другой – химическим взаимодействием с поверхностными активными группами образцов. Термодинамические параметры указывают на то, что процесс является самопроизвольным ($\Delta G_{298} < 0$) и экзотермическим ($\Delta H < 0$), подвижность молекулы фенола уменьшается при адсорбции ($\Delta S < 0$). Обработка изотерм адсорбции фенола по моделям Фрейндлиха, Дубинина-Астахова, Ленгмюра и БЭТ показала, что сорбция определяется нековалентными взаимодействиями адсорбат-адсорбент. Установлено, что при увеличении pH поглощательная способность снижается, что обусловлено формой нахождения фенола (в виде молекулы или фенолят-иона). Низкая степень десорбции фенола дистиллированной водой и раствором гидроксида натрия подтверждает сильное взаимодействие фенола с поверхностью материалов, которое зависит от времени контакта и среды раствора.

Ключевые слова: сорбция, зола рисовой шелухи, фенол, кремний- и углеродсодержащие сорбенты, кинетика, изотерма адсорбции.

Technologies for elimination of chemical hazards

Removal of phenol from wastewater by sorption using materials containing silicon and carbon

*Sergey V. Dovgan¹✉, Olga D. Arefieva^{1,2}, Anna V. Kovekhova^{1,2},
Alexander E. Panasenko² and Mikhail A. Tsvetnov¹*

¹Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia, e-mail: dovgan.sv@dvfu.ru²Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

Received: November 14, 2024; Revised: May 6, 2025; Accepted: May 26, 2025

Abstract – The paper was studied phenol sorption from aqueous solutions by silicon- and carbon-containing materials obtained from rice husk and straw under different conditions. It is shown that the phenol sorption activity for samples obtained by pyrolysis of rice husk under industrial conditions was 39%. Silicon- and carbon-containing materials synthesized by oxidative roasting under laboratory conditions do not absorb phenol. The pyrolysis products have a complex structure and are in an amorphous and amorphous-crystalline state. Kinetic studies have shown that phenol sorption is limited by two stages: on the one hand, by internal and external diffusion, and on the other hand, by chemical interaction with surface active groups of samples. Thermodynamic parameters indicate that the process is spontaneous ($\Delta G_{298} < 0$) and exothermic ($\Delta H < 0$), the mobility of the phenol molecule decreases during adsorption ($\Delta S < 0$). Processing of phenol adsorption isotherms using Freundlich, Dubinin-Astakhov, Langmuir and BET models showed that sorption is determined by non-covalent adsorbate-adsorbent interactions. It was found that with increasing pH, the absorption capacity decreases, which is due to the form of phenol (as a molecule or phenolate ion). The low degree of phenol desorption by distilled water and sodium hydroxide solution confirms the strong interaction of phenol with the surface of materials, which depends on the contact time and the solution environment.

Keywords: sorption, rice husk ash, phenol, silicon- and carbon-containing sorbents, kinetics, adsorption isotherm.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день фенолы относят к приоритетным загрязнителям водных ресурсов. Фенол и его соединения обладают высокой токсичностью для окружающей среды и человека [1]. Данный класс соединений характеризуется высоким канцерогенным и тератогенным действиями. Токсикологические свойства фенола обусловлены в основном образованием свободных радикалов и его гидрофобностью. В процессе очистки фенолсодержащих сточных вод могут образовываться более токсичные промежуточные продукты в качестве вторичных загрязнителей [2–4].

Фенолы могут попадать в окружающую среду, как из природных, так и из антропогенных источников [5]. Организм человека и животных без какого-либо внешнего воздействия вырабатывает фенол, который в конечном счете выводится из организма [6]. В результате ферментации растительных экстрактов различными микроорганизмами также образуются фенольные соединения [7]. К антропогенным источникам относят сбросы промышленных вод, так как фенол в качестве сырья используется при производствах алкилфенолов, крезолов, анилина, смол, красителей, текстиля и взрывчатых веществ [8, 9]. Фенол активно применяется в приборостроении, деревообрабатывающей и строительной отраслях [9]. Бытовые сточные воды содержат некоторые количества фенольных соединений, которые далее попадают в канализационные стоки и затем в водоемы [6, 10].

Имеются различные данные о загрязнении фенолом водных источников за рубежом. Высокое содержание фенола было зафиксировано в р. Лингги

(Малайзия) [11], р. Ди, впадающей в Ирландское море (Великобритания) [12], озере Марьют (Египет), недалеко от которого располагается нефтеперерабатывающий завод [13]. В г. Ланьчжоу (Китай) в 2014 году в некоторых пробах водопроводной воды обнаружен фенол в количестве 5 мг/л [14]. Аварии на нефтеперерабатывающих предприятиях и разливы нефти могут быть причиной загрязнения фенолом. В Азербайджане в 2006 г. произошел разлив нефти, спровоцировавший серьезное загрязнение фенолом Каспийского моря [15].

В России содержание фенола в водных объектах различных видов водопользования нормируется и составляет 0,001 мг/л [16, 17]. На территории России высокая концентрация фенола фиксируется в основном на территориях, где располагаются промышленные предприятия. В реках Кемеровской области как промышленного региона наблюдались превышения ПДК по фенольным соединениям в 2–4 раза [18]. В единичных пробах воды из системы озер Кабан в Республике Татарстан обнаружен фенол от 0,5 до 4,4 ПДК [19]. В реках Республики Якутия загрязнение фенолом достигало в единичных пробах до 12 ПДК [20]. Высокое содержание фенолов отмечалось в Приморском крае в реках Раковка и Комаровка [21].

В литературе предложено достаточно большое количество методов удаления фенола из водных растворов. К ним относятся экстракция, мембранные технологии, химическое окисление, биологическая обработка и адсорбция. Экстракция растворителями применяется на предприятиях энергетического комплекса, добыче и переработке полезных ископаемых и на крупных пищевых производствах. Химическое окисление и биологическую обработку используют на нефтехимических предприятиях. В химической промышленности фенол извлекается мембранными технологиями [22]. Но наиболее перспективным и экономически выгодным способом очистки сточных вод от фенола является адсорбция. В качестве адсорбентов используют различные неорганические материалы: модифицированные наночастицы диоксида кремния [23], цеолиты, активированный оксид алюминия [24]. Применение находят и углеродсодержащие сорбенты, эффективность которых связана с высокой удельной площадью поверхности, хорошо развитой пористой структурой и с наличием активных групп на поверхности [25–27]. Особый интерес представляют образцы из растительных отходов. Для сорбционной очистки фенолсодержащих сточных вод предложено использовать углеродные материалы из соевой и подсолнечной шелухи [28], стеблей кукурузы [29], жома сахарной свеклы [30], скорлупы кокосов и косточек абрикосов [31]. Перспективным сырьем для получения кремний- и углеродсодержащих сорбентов являются отходы рисового производства – шелуха (РШ) и солома (РС), которые могут содержать до 20% кремния в своем составе, что делает их эффективными органоминеральными материалами для очистки водных растворов от фенола и его соединений. В связи с этим, цель настоящей работы состояла в изучении сорбции фенола кремний- и углеродсодержащими материалами из РШ и РС, полученными в различных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования были кремний- и углеродсодержащие образцы из РШ и РС, полученные в различных условиях. Коммерческий аморфный диоксид кремния минеральной природы (ПК) использовали в качестве образца сравнения (табл. 1). ПК – это пирогенный кремнезем, полученный газофазным высокотемпературным разложением тетраоксида кремния в промышленных условиях [32].

Таблица 1. Объекты исследования

Table 1. Objects of research

Образец	Сырье/торговая марка	Способ получения	Условия получения
ПК	«Ковелос Чистогонь»	Газофазный	Промышленные
РС-1	РС, сорт «Долинный»	Окислительный обжиг	Лабораторные
РШ-1	РШ, сорт «Долинный»		
РС-2	РС, сорт «Долинный»	Окислительный обжиг с предварительным кислотным гидролизом	Лабораторные
РШ-2	РШ, сорт «Долинный»		
AG-1	РШ, ООО	Пиролиз	Промышленные
AG-2	«СтавропольАгроХим»		

РС-1, РШ-1 получали окислительным обжигом рисовой соломы и рисовой шелухи соответственно в лабораторной муфельной печи при температуре 650°C в течение 3 часов. Полученные кремний- и углеродсодержащие образцы представляли собой порошкообразные материалы серого цвета. РС-2, РШ-2 также получали окислительным обжигом в лабораторной муфельной печи, но с предварительным кислотным гидролизом 0,1 М раствором соляной кислоты. Полученные порошковые продукты были белого цвета [33].

Образцы AG-1 и AG-2 произведены (август 2022) из РШ в агрохолдинге ООО «Агрохим» (Краснодарский край, ст. Марьянская). Образец AG-1 представляет сухой порошок черного цвета, который получен низкотемпературным сжиганием РШ в пиролизно-окислительной печи. AG-2 – влажный порошок черного цвета, представляющий собой золу уноса, улавливаемую водой в пылеуловителях.

Состав и строение образцов

Элементный анализ выполняли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu, Япония).

Для определения функциональных групп в исследуемых образцах были записаны ИК-спектры поглощения в области 400–4000 см⁻¹ в бромиде калия на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201 (ИНФРАСПЕК, Россия).

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили в Cu K α -излучении на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия).

Морфологию поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе Phenom XL настольного типа (Thermo Fisher Scientific, Нидерланды).

Кислотно-основные свойства

В качестве параметров, характеризующих кислотно-основные свойства, были выбраны значение рН изоионного состояния ($pH_{ИИС}$), точка нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$) и значения рН водной вытяжки образцов ($pH_{ВВ}$).

Значение рН изоионного состояния устанавливали методом рН-метрии, позволяющим оценить интегральную кислотность поверхности [34]. Значение рН среды измеряли на рН-метре SevenCompact (MettlerToledo, Швейцария) при помощи программного обеспечения X-Lab. Значение рН при котором достигается адсорбционно-десорбционное равновесие в системе соответствует $pH_{ИИС}$.

Точку нулевого заряда определяли по методике, изложенной в [35]. По графику зависимости ΔpH от pH_0 идентифицировали точку нулевого заряда, которая была на пересечении кривой с нулевым значением ΔpH .

Значения рН водной вытяжки образцов определяли по ГОСТ 4453–74 [36].

Определение фенола в водных растворах

Все эксперименты по исследованию сорбции фенола были проведены с дистиллированной водой, искусственно загрязненной фенолом. Для приготовления основного раствора фенола с концентрацией 2,14 ммоль/л брали навеску кристаллического фенола массой 0,2008 г и растворяли в 1 л дистиллированной воды.

Концентрацию фенола в водных растворах определяли спектрофотометрически в ультрафиолетовой области на УФ-спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония) при длине волны 270 нм. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Для построения градуировочного графика были приготовлены растворы фенола следующих концентраций: 0,214; 0,428; 0,643; 0,856; 1,065 ммоль/л. Данные растворы получали разбавлением основного раствора дистиллированной водой.

Извлечение фенола из водных растворов

Эксперименты по сорбции фенола из водных растворов выполняли в статических условиях. Навеску сорбента (табл. 1) массой 0,1 г заливали 25 мл искусственно загрязненной воды с концентрацией фенола 0,886 ммоль/л, затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 1 часа для установления равновесия. Остаточное содержание фенола в растворе после сорбции определяли спектрофотометрическим методом. По полученным данным рассчитывали количество сорбируемого фенола (Γ , ммоль/г) по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_{исх.} - C_e) \cdot V}{1000 \cdot m}, \quad (1)$$

где m – масса сорбента, г; $C_{исх.}$ и C_e – исходная и равновесная концентрации, ммоль/л; V – объем пробы, мл.

Кинетика и термодинамика сорбции фенола из водных растворов

Эксперименты по кинетике и термодинамике сорбции фенола проводили с кремний- и углеродсодержащими сорбентами АГ-1 и АГ-2 в статических условиях. Навеску сорбента АГ-1 массой 0,1 г заливали 25 мл рабочего раствора (концентрация 0,886 ммоль/л), навеску сорбента АГ-2 массой 0,2 г – 20-тью мл рабочего раствора. Затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 1, 3, 5, 10, 15, 30 мин. Остаточное содержание фенола в растворе определяли спектрофотометрическим методом. По полученным данным рассчитывали количество сорбируемого фенола по формуле (1) и строили кинетическую кривую зависимости величины сорбции (Γ , ммоль/г) от времени.

Для анализа кинетических кривых сорбции были применены модели псевдопервого (модель Лагергрена) (2) и псевдвторого порядка (Хо и Маккея) (3), Еловича (4), Морриса-Вебера (5) и Бойда (6, 7) [37–40]. Уравнения соответственно имеют вид:

$$\Gamma = \Gamma_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

$$\Gamma = \frac{k_2 \Gamma_e^2 t}{1 + k_2 \Gamma_e t}, \quad (3)$$

где Γ – сорбция в момент времени t , ммоль/г;
 Γ_e – равновесная сорбция, ммоль/г;
 K_1 – константа скорости сорбции для модели псевдопервого порядка, 1/с;
 K_2 – константа скорости сорбции для модели псевдвторого порядка, г/(ммоль·с);
 t – время, с.

$$\Gamma = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (4)$$

где α – константа начальной скорости адсорбции, г/(ммоль·с);
 β – десорбционная константа, г/ммоль.

$$a = K_{id} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C, \quad (5)$$

где K_{id} – константа скорости диффузии, ммоль/(г·с^{1/2});
 C – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя, ммоль/г.

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-B t n^2), \quad (6)$$

где Bt – безразмерный параметр, предложенный Бойдом;
 F – степень приближения адсорбции к равновесию;
 n – целые числа 1, 2, 3...

$$D = \frac{B_t \cdot r_0^2}{\pi^2 \cdot t}, \quad (7)$$

где D – эффективный коэффициент диффузии, см²/с;
 r_0 – средний радиус зерна сорбента, см.

Термодинамические характеристики устанавливали по кинетическим данным, полученным при температурах 298 и 303 К. Термодинамические константы процесса адсорбции были рассчитаны по уравнениям (8) и (9) [37, 41]: значение ΔH и ΔS по наклону и пересечению прямой по уравнению (8), изменение свободной энергии Гиббса ΔG – по уравнению (9).

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (8)$$

где K_d – коэффициент распределения;
 ΔH – изменение энтальпии, кДж/моль;
 ΔS – изменение энтропии, Дж/(моль·К);
 T – температура, К;
 R – газовая постоянная, Дж/(моль·К).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

где ΔG – изменение свободной энергии Гиббса, кДж/моль;
 ΔH – изменение энтальпии, кДж/моль;
 ΔS – изменение энтропии, Дж/(моль·К);
 T – температура, К;
 R – газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Построение изотермы сорбции фенола

Изотерма сорбции фенолов была построена для кремний- и углеродсодержащих сорбентов AG-1 и AG-2 методом отдельных навесок. Сорбцию проводили при температуре 298 К. Навеску сорбента AG-1 массой 0,1 г заливали 25 мл рабочего раствора, навеску сорбента AG-2 массой 0,2 г – 20 мл рабочего раствора. Затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 30 мин для установления равновесия. В качестве искусственно загрязненных растворов использовали водные растворы с концентрацией фенола от 20 до 549 ммоль/л. Остаточное содержание фенола в растворе определяли спектрофотометрическим методом. По полученным данным рассчитывали величину сорбции фенола по формуле (1).

Изотерма сорбции была аппроксимирована уравнениями Фрейндлиха (10), Ленгмюра (11), Дубинина-Астахова (12) и Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) (13) [43]:

$$\Gamma = k \cdot C_e^{1/n}, \quad (10)$$

где Γ – адсорбция, ммоль/г;
 C_e – равновесная концентрация, ммоль/л;
 n – постоянная уравнения Фрейндлиха;
 k – константа адсорбции, (ммоль/г)·(л/ммоль)ⁿ.

$$\Gamma = \Gamma_e \frac{kC_e}{1+kC_e}, \quad (11)$$

где Γ – адсорбция, ммоль/г;
 Γ_e – предельная адсорбция, ммоль/г;
 C_e – равновесная концентрации, ммоль/л;
 k – константа адсорбции, г/ммоль.

$$\Gamma = \Gamma_\infty e^{-k(RT \cdot \ln \frac{C_s}{C_e})^n}, \quad (12)$$

где Γ – адсорбция, ммоль/г;
 Γ_∞ – предельная адсорбция, ммоль/г;
 C_e – равновесная концентрации, ммоль/л;
 C_s – предельная растворимость, ммоль/л;
 R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль;
 T – температура, К;
 k – константа адсорбции;
 n – 1,2...6.

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{k \frac{C_e}{C_s}}{(1 - \frac{C_e}{C_s})(1 + \frac{C_e(k-1)}{C_s})}, \quad (13)$$

где Γ – адсорбция, ммоль/г;
 Γ_∞ – предельная адсорбция, ммоль/г;
 C_e – равновесная концентрации, ммоль/л;
 C_s – предельная растворимость, ммоль/л;
 k – константа адсорбции.

Определение влияния pH на сорбцию фенола

Зависимость адсорбции фенола от pH была исследована в диапазоне от 1 до 12 ед. pH. Буферные растворы готовили в соответствии с ГОСТ 4919.2-2016 [44]. Навеску образца массой 0,1 г помещали в коническую колбу вместимостью 100 мл, приливали 10 мл буферного раствора и 1 мл раствора фенола массовой концентрации 8,52 ммоль/л. Далее колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 30 мин. Остаточное содержание фенола в растворе определяли спектрофотометрическим методом.

Десорбция фенола

Для исследования десорбции были использованы навески сорбента после процесса адсорбции, которые по отдельности заливали 25 мл (AG-1) и 10 мл (AG-2) дистиллированной воды или раствором NaOH с концентрацией 0,1 моль/л. Затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 30 мин, 1 ч и 2 ч. Исходное и остаточное содержание фенола в растворе определяли спектрофотометрическим методом.

Количество фенола, оставшегося на сорбенте, оценивали по следующим уравнениям [45]:

$$\Gamma_d = \frac{C_d}{m_a} \cdot V \quad (14)$$

где Γ_d – десорбция, ммоль/г;
 C_d – концентрация фенола после десорбции, ммоль/л;
 m_a – масса сорбента, г.
 V – объем раствора, л.

$$\% \text{ десорбции} = \frac{\Gamma_d}{\Gamma_e} \cdot 100 \quad (15)$$

где Γ_e – равновесная сорбция, ммоль/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе было изучено удаление фенола из водных растворов образцами, представленными в таблице 1. Результаты исследований показали, что фенол поглощается только промышленными продуктами – золой рисовой шелухи AG-1 и AG-2 с эффективностью ~ 39%. Остальные образцы фенол не сорбировали.

Для объяснения поглотительных свойств представленных материалов были изучены химический состав, фазовое состояние, записаны ИК-спектры, исследованы кислотно-основные свойства (табл. 2, 3).

Характеристика кремний- и углеродсодержащих образцов

Образцы, полученные окислительным обжигом с предварительной кислотной обработкой, состоят, в основном, из диоксида кремния (96–99% SiO_2). Основными примесными компонентами являются оксиды алюминия, кальция и калия. Окислительный обжиг РС и РШ привел к получению материалов, содержащих 5 % углерода. Количество SiO_2 в образцах, составляет 82–93%. В РШ-1 и РС-1 присутствуют те же примеси, но доля оксидов кальция и калия выше. Минеральный диоксид кремния ПК содержит 99,9% SiO_2 (табл. 2).

В процессе промышленного пиролиза РШ образовался целевой продукт AG-1 и зола уноса (AG-2), в которых содержится 17% и 12% углерода соответственно. В состав обоих образцов входит значительное количество диоксида кремния (75–80%) и примеси щелочных, щелочноземельных металлов и алюминия.

Для AG-1 и AG-2 был исследован поверхностный состав методом энергодисперсионной спектроскопии (табл. 3). Из таблицы 3 видно, что углерод распределен по поверхности образцов локально. В исследованных областях присутствует кремний, но в AG-2 он распределен неравномерно в отличие AG-1.

Таблица 2. Химический состав и фазовое состояние образцов**Table 2.** Chemical composition and phase state of the samples

Образец	Химический состав, %								Данные РФА	
	С	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Mn ₂ O ₇	Fe ₂ O ₃	SO ₂	Состояние	Идентифицированные соединения
ПК**	н/о*	99,9	0,05	н/о	н/о	н/о	0,003	н/о	Аморфно-кристаллическое	Na ₂ SO ₄
РС-1	5,25	81,52	1,22	2,95	6,07	0,77	0,51	0,41	Аморфное	-
РШ-1	5,25	92,82	1,40	0,12	0,26	0,03	0,05	0,07	Аморфное	-
РС-2	н/о	95,85	1,57	1,04	0,75	0,19	0,34	0,26	Аморфное	-
РШ-2	н/о	98,04	1,40	0,12	0,26	0,06	0,05	0,07	Аморфное	-
AG-1	16,60	75,38	0,88	0,88	4,08	0,21	0,29	0,14	Аморфное	-
AG-2	11,90	79,51	1,57	1,42	3,13	0,22	0,27	0,12	Аморфно-кристаллическое	Кристобалит

*н/о – не обнаружено.

**состав приведен по [46].

Таблица 3. Поверхностный состав исследуемых образцов, %**Table 3.** The surface composition of the samples, %

Элемент	С	Si	К	О	Са
AG-1					
Область 1	11,70	59,76	2,94	25,60	н/о*
Область 2	н/о	68,68	1,51	29,81	н/о
AG-2					
Область 1	61,08	29,50	7,07	н/о	2,36
Область 2	н/о	93,67	6,33	н/о	н/о

*н/о – не обнаружено

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что в целом морфология AG-1 и AG-2 – сложная и в некоторой степени сохраняет структуру растительных тканей. Материалы имеют слоисто-волоконистую структуру с порами различной формы. Частицы не имеют четких очерченных границ и равномерно распределены по всему объему (рис. 1).

Согласно данным РФА, образцы AG-1, РС-1, РШ-1, РС-2, РШ-2 находятся в рентгеноаморфном состоянии: на дифрактограммах наблюдается характерный широкий рефлекс с максимумом в области 22°. Материалы AG-2 и ПК имеют аморфно-кристаллическое состояние. Согласно данным РФА, в AG-2 присутствуют слабые рефлексы, отнесенные к кристобалиту (рис. 2). В ПК был обнаружен сульфат натрия, который используется в продукте как обезвоживающий агент.

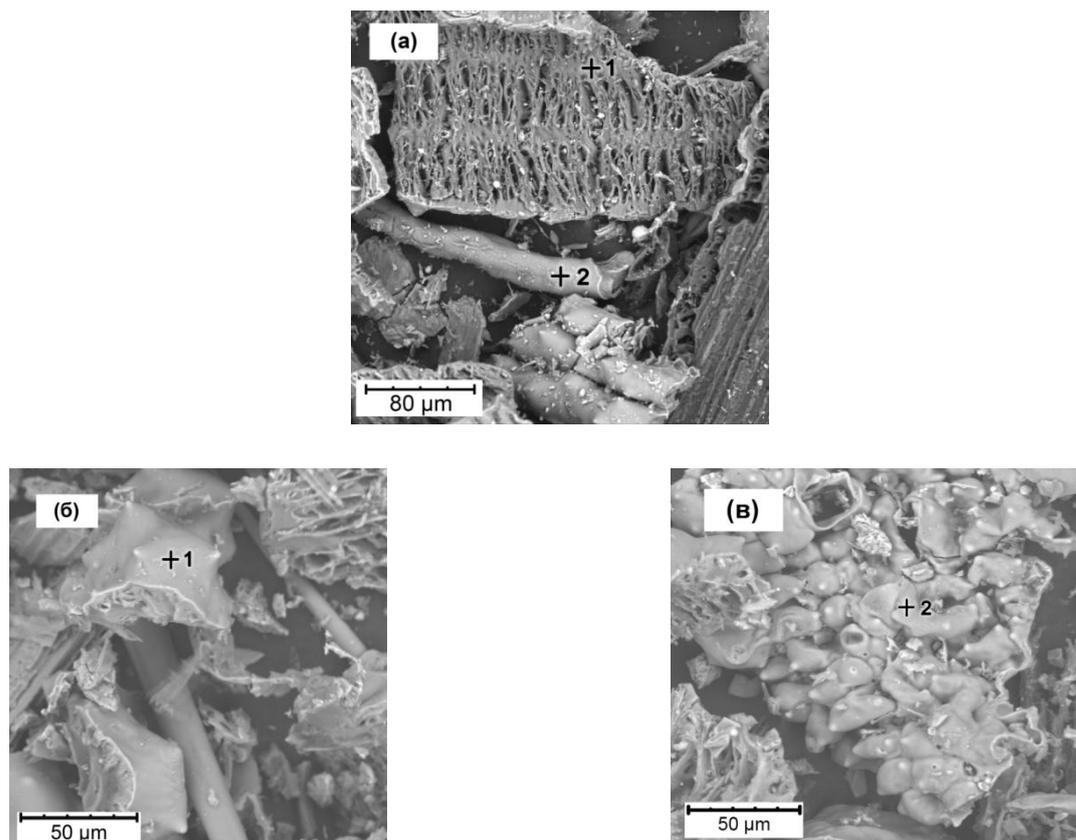


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов: (а) – AG-1; (б), (в) – AG-2

Fig. 1. SEM images of samples: (а) – AG-1; (б), (в) – AG-2

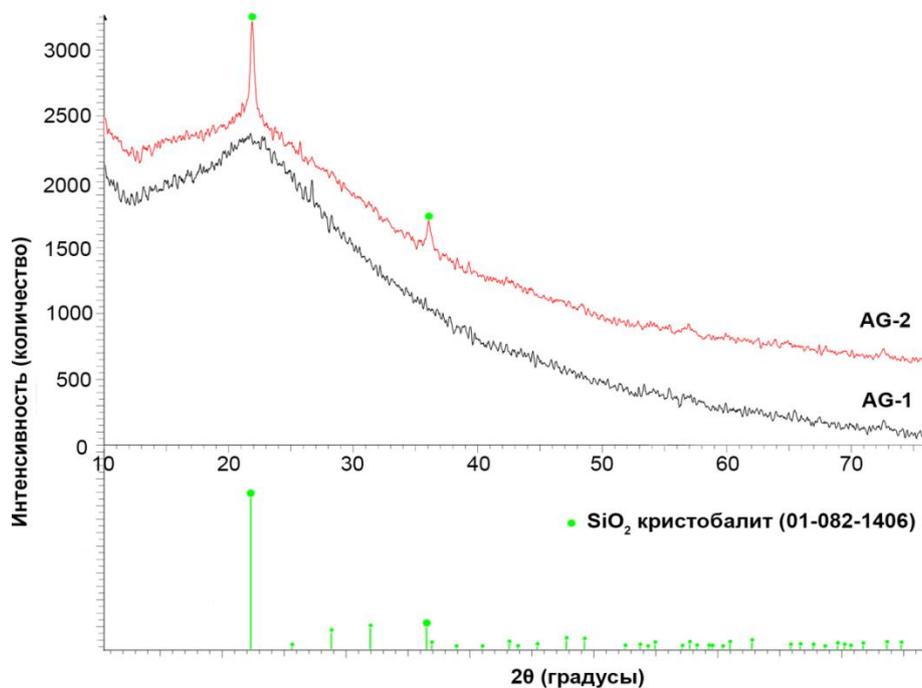


Рис. 2. Рентгенограммы сорбентов AG-1 и AG-2

Fig. 2. XRD patterns of AG-1 and AG-2 sorbents

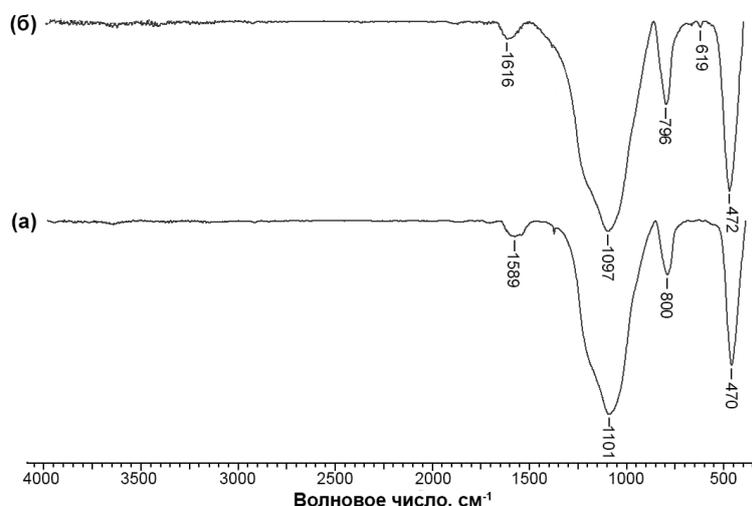
В таблице 4 представлены данные по ИК-спектроскопии исследуемых образцов.

Таблица 4. Данные ИК-спектроскопии для кремний-и углеродсодержащих образцов**Table 4.** IR spectroscopy data for silicon and carbon-containing samples

Образец	Полосы поглощения связи Si-O			Полоса поглощения связи Si-OH	Полосы поглощения ароматических структур	Полоса поглощения кристаллической фазы	Полосы поглощения связи O-H	
	δ	ν_s	ν_{as}	δ	ν	δ	δ	ν
ПК	472	800	1105	966	-	617	1631	3431
РС-1	468	802	1101	-	-	-	1635	3462
РШ-1	468	802	1101	-	-	-	1643	3463
РС-2	482	744	1105	-	-	-	1645	3469
РШ-2	482	744	1101	-	-	-	1647	3475
AG-1	470	800	1101	-	1589	619	-	-
AG-2	472	796	1097	-	1616	-	-	-

На ИК-спектрах всех образцов наблюдаются характерные для диоксида кремния полосы поглощения. Они отвечают деформационным ($468\text{--}473\text{ см}^{-1}$) и валентным (симметричным и ассиметричным) колебаниям связи Si-O-Si ($744\text{--}802\text{ см}^{-1}$ и $1092\text{--}1105\text{ см}^{-1}$). Полосы поглощения при $3431\text{--}3475\text{ см}^{-1}$ и $1631\text{--}1647\text{ см}^{-1}$ указывают на наличие гидроксильных групп. Полоса поглощения в области 966 см^{-1} , обнаруженная в спектре образца ПК, соответствует колебаниям силанольных связей Si-OH. В спектрах образцов ПК и AG-2 имеется также полоса при $617\text{--}619\text{ см}^{-1}$, отвечающая колебанию связи Si-O-Si в кристаллической фазе. В спектрах образцов РС-2 и РШ-2 присутствуют полосы при $584\text{--}586\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к тетраэдрической структуре $[\text{SiO}_4]$ [47] (табл. 4).

Полосы поглощения при $1589\text{--}1616\text{ см}^{-1}$ в спектрах AG-1 и AG-2 указывают на наличие в их структуре ароматических колец (рисунок 3). В работе [48] показано, что образование ароматических структур при пиролизе биомассы происходит при температурах $\sim 300\text{--}700^\circ\text{C}$, что сопоставимо с полученными результатами в настоящей работе.

**Рис. 3.** ИК-спектры золы рисовой шелухи, полученной в промышленных условиях: (а) – AG-1; (б) – AG-2.**Fig. 3.** IR spectra of rice husk ash obtained under industrial conditions: (a) – AG-1; (б) – AG-2.

Важной характеристикой в сорбционных исследованиях является кислотно-основное состояние поверхности. В настоящей работе изучены $pH_{ИИС}$, $pH_{ВВ}$ и $pH_{ТНЗ}$ (табл. 5).

Таблица 5. Кислотно-основные характеристики образцов

Table 5. Acid-base characteristics of the samples

Образец	ПК	РС-1	РШ-1	РС-2	РШ-2	AG-1	AG-2
$pH_{ИИС}$	7,5	10,4	9,4	8,1	6,3	10,1	9,5
$pH_{ВВ}$	8	10	10	9	6	10	10
$pH_{ТНЗ}$	7,8	9,6	9,3	8,1	5,9	8,2	7,8

Из таблицы 5 видно, что по кислотно-основным характеристикам отличается образец РШ-2 – его показатели смещены в слабокислую сторону. Пирогенный кремнезем минеральной природы имеет слабоосновное состояние поверхности. Все остальные образцы имеют основное состояние поверхности, их поверхность остается положительной до pH 7,8–9,6.

Сорбция фенола из водных растворов кремний-и углеродсодержащими образцами AG-1 и AG-2

Для промышленных образцов золы рисовой шелухи AG-1 и AG-2, проявивших поглотительную способность по отношению к фенолу, был изучен механизм сорбции из водных растворов. С этой целью проведены исследования по кинетике, термодинамике сорбции, построена изотерма и выполнены десорбционные эксперименты.

Для выбора соотношения сорбент:раствор была проведена сорбция фенола в пропорциях 1:100 и 1:250. Данные представлены в таблице 6. При уменьшении соотношения сорбента к раствору от 1:250 до 1:100 сорбционная активность AG-1 не изменяется, а AG-2 увеличивается почти в 3 раза. Таким образом, дальнейшие исследования с AG-1 проведены при соотношении 1:250, а с AG-2 – при соотношении 1:100.

Таблица 6. Количество сорбированного фенола при различных соотношениях сорбента и раствора

Table 6. The amount of sorbed phenol in different sample-to-solution ratios

Образец	Адсорбция фенола Г, мг/г	
	Соотношение сорбент:раствор 1:250	Соотношение сорбент:раствор 1:100
AG-1	0,033	0,032
AG-2	0,004	0,011

В работе была определена эффективность извлечения фенола из водного раствора в зависимости от времени при температуре 293 К и 303 К (рис. 4, 5). Полученные интегральные кривые кинетики сорбции были проанализированы

при помощи моделей диффузионной (псевдопервого порядка, Морриса-Вебера, Бойда) и химической кинетики (псевдовторого порядка, Еловича).

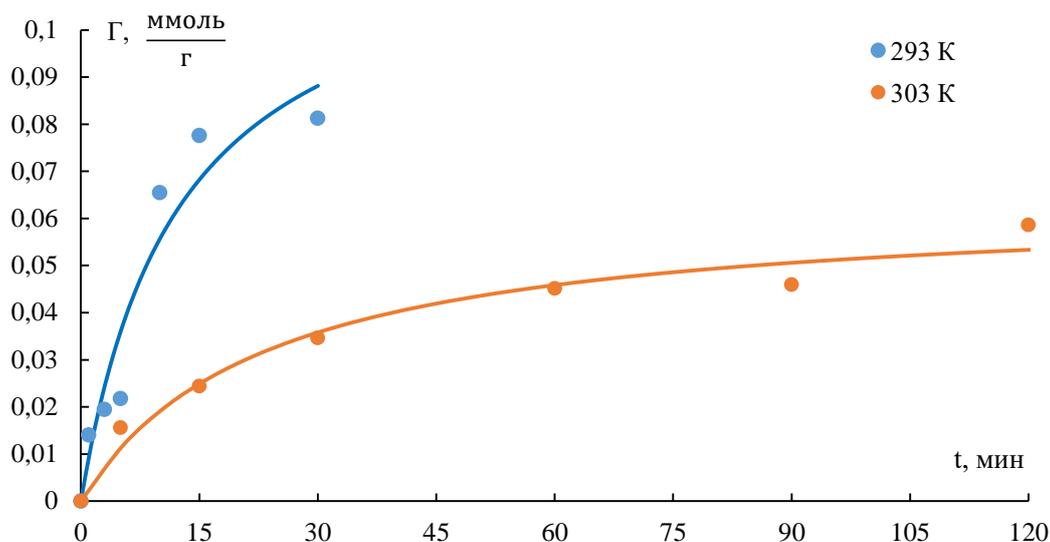


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции фенола образцом AG-1

Fig. 4. Kinetic curves of phenol sorption by the AG-1 sample

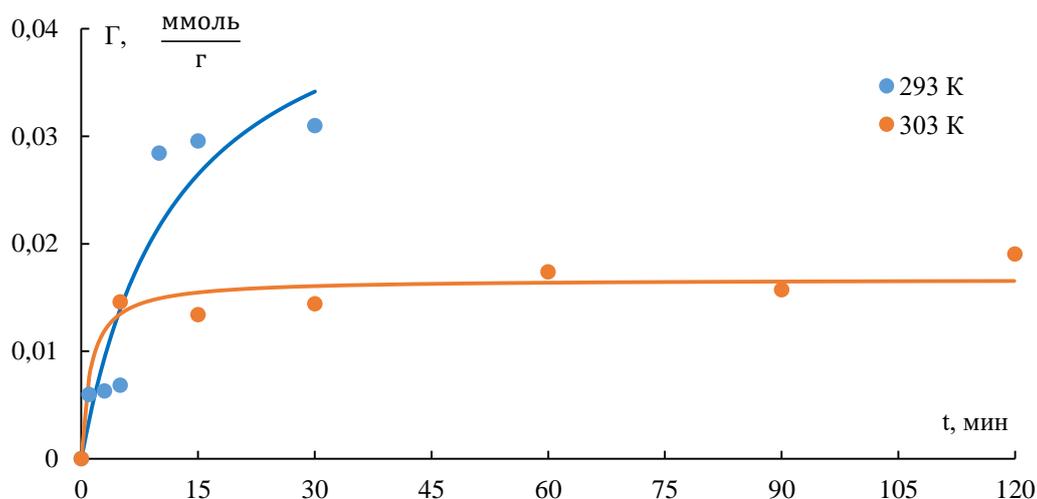


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции фенола образцом AG-2

Fig. 5. Kinetic curves of phenol sorption by the AG-2 sample

Обработка данных уравнением Бойда свидетельствует о вкладе внутридиффузионного процесса адсорбции. Отклонение по модели Морриса-Вебера значений R^2 от 1 свидетельствует о вкладе пленочной диффузии в удаление фенола. Из вышеизложенного можно сделать вывод о смешанно-диффузионном механизме сорбции фенола образцами AG-1 и AG-2, когда процесс однозначно не может лимитироваться исключительно внешней или внутренней диффузией. Эффективные коэффициенты диффузии были рассчитаны согласно диффузионной модели Бойда по уравнению (8) (таблица 7). Эффективный коэффициент диффузии у AG-2 больше, чем у AG-1, что указывает на меньшую степень взаимодействия поверхности AG-2 с фенолом.

Высокие коэффициенты аппроксимации по модели псевдопервого порядка ($R^2 = 0,94$ для AG-1 и $R^2 = 0,98$ для AG-2) указывают на то, что данная модель достаточно хорошо описывает кинетику процесса сорбции на обоих материалах. Это предполагает, что скорость сорбции в значительной степени определяется количеством доступных центров связывания на поверхности сорбента, и процесс лимитируется стадией переноса вещества к поверхности.

Для изучения вклада в процесс сорбции взаимодействия сорбат-сорбент была использована модель псевдвторого порядка. Большая величина коэффициента аппроксимации ($R^2=0,99$) позволяет судить о применимости данной модели к описанию кинетики сорбции и возможности учета взаимодействия молекул фенола с поверхностью исследуемых сорбентов.

Высокое значение коэффициента аппроксимации ($R^2=0,96$) для сорбента AG-2 по модели Еловича означает, что он имеет малоупорядоченную пористую структуру. Образец AG-1 является более упорядоченным, так как по рассматриваемой модели значение коэффициента аппроксимации меньше ($R^2=0,81$) (табл. 7).

Таблица 7. Параметры кинетических моделей сорбции
Table 7. Parameters of kinetic sorption models

Модель кинетики сорбции	Параметры	AG-1	AG-2
		Значение	
Модель Бойда	D, см ² /с	$1,31 \cdot 10^{-7}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$
	R ²	0,94	0,98
Модель Морриса-Вебера	k, ммоль/(г·с ^{1/2})	0,000804	0,000265
	C, ммоль/г	0,0120	0,0035
	R ²	0,90	0,77
Псевдопервый порядок	k ₁ , 1/с	0,0043	0,0044
	R ²	0,94	0,98
Псевдвторой порядок	k ₂ , г/(ммоль·с)	0,121	0,360
	R ²	0,95	0,95
Модель Еловича	α, г/(ммоль·с)	0,00080	0,00018
	β, г/ммоль	115,4	325,6
	R ²	0,95	0,91

Результаты исследований позволяют резюмировать, что кинетика адсорбции фенола из водных растворов кремний- и углеродсодержащими материалами AG-1 и AG-2 имеет практически идентичный механизм, скорость сорбции лимитируется смешанным процессом – с одной стороны диффузией внутри сорбента и на его поверхности, с другой – стадией взаимодействия фенола с поверхностью сорбента.

Для определения термодинамических параметров адсорбции фенола были построены кинетические кривые при температуре 303 К. Сравнение кинетических кривых при 293 и 303 К показало, что при повышении температуры сорбция фенола снижается (рис. 4, 5). Причиной уменьшения

адсорбции при возрастании температуры может быть ослабление взаимодействия между фенолом и ароматическими структурами на поверхности AG-1 и AG-2.

Для анализа самопроизвольности процессов адсорбции были рассчитаны термодинамические параметры ΔH , ΔS и ΔG_{298} (табл. 8).

Таблица 8. Термодинамические параметры сорбции фенола

Table 8. Thermodynamic parameters of phenol sorption

Параметры	Образцы	
	AG-1	AG-2
ΔH , КДж/моль	-66,7	-104,7
ΔS , Дж/(моль·К)	-98,8	-154,3
ΔG_{298} , КДж/моль	-96,1	-150,7

Полученные значения изменения свободной энергии Гиббса (ΔG_{298}) и энтальпии (ΔH) имеют отрицательные значения, что свидетельствует о том, что процесс является спонтанным и экзотермическим. Отрицательное изменение энтропии (ΔS) указывает на увеличение упорядоченности системы в слое при адсорбции из раствора.

В работе изотермы сорбции фенола были построены в диапазоне концентраций от 20 до 549 ммоль/л (рис. 6).

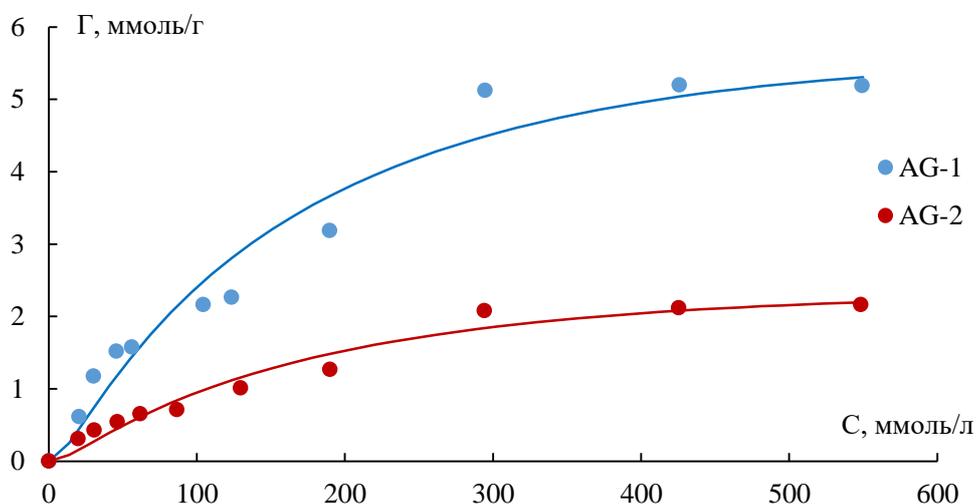


Рис. 6. Изотермы сорбции фенола исследуемыми образцами

Fig. 6. Isotherms of phenol sorption by the studied samples

Экспериментальные изотермы адсорбции фенола относятся к IV типу по классификации БДДТ (Брунауэра, Деминга Л., Деминга У., Теллера) [49]. Данный тип изотерм характерен для адсорбции в мезопорах. Точка перегиба на изотермах соответствует насыщению монослоя.

Проведенными расчетами определено, что изотермы адсорбции хорошо описываются уравнениями Фрейндлиха, Дубинина-Астахова, Ленгмюра и БЭТ (табл. 9).

Модель Фрейндлиха достаточно хорошо описывает изотермы адсорбции. Полученные значения n ($n > 1$) указывают на физическую адсорбцию фенола. Величины емкости монослоя (Γ_{∞}) и удельной поверхности, рассчитанные по уравнению Ленгмюра, в 3,5 раза больше для AG-1. По модели БЭТ удельная поверхность и предельная адсорбция также выше у AG-1. Выгнутые S-образные формы изотерм (рисунок 6) согласно теории БЭТ свидетельствуют о том, что в системе превалирует взаимодействие адсорбат-адсорбент [50].

Уравнением Дубинина-Астахова теории объемного заполнения микропор были рассчитаны характеристическая энергия, предельная адсорбция и объем микропор. Полученные величины энергии имеют невысокие значения (3,99 и 4,01 кДж/моль), подтверждающие физический характер процесса адсорбции фенола. Образец AG-1 является более микропористым с высокой удельной поверхностью микропор по сравнению AG-2.

Таблица 9. Результаты обработки изотерм адсорбции фенола

Table 9. Results of phenol adsorption isotherms treatment

Уравнение	Сорбент	Коэффициент аппроксимации	Параметры моделей
Модель Фрейндлиха	AG-1	$R^2 = 0,97$	$K = 0,18$ (ммоль/г)·(л/ммоль) ⁿ $n = 1,81$
	AG-2	$R^2 = 0,97$	$K = 0,06$ (ммоль/г)·(л/ммоль) ⁿ $n = 1,74$
Модель Дубинина-Астахова	AG-1	$R^2 = 0,97$	$E = 3,99$ кДж/моль $K = 0,030$ моль/кДж $\Gamma_{\infty} = 5,48$ ммоль/г $W_0 = 0,481$ см ³ /г $S_{уд} = 1320$ м ² /г
	AG-2	$R^2 = 0,97$	$E = 4,01$ кДж/моль $K = 0,031$ моль/кДж $\Gamma_{\infty} = 2,27$ ммоль/г $W_0 = 0,200$ см ³ /г $S_{уд} = 547$ м ² /г
Модель Ленгмюра	AG-1	$R^2 = 0,98$	$K = 0,004$ г/ммоль $\Gamma_{\infty} = 7,97$ ммоль/г $S_{уд} = 1919$ м ² /г
	AG-2	$R^2 = 0,98$	$K = 0,004$ г/ммоль $\Gamma_{\infty} = 3,42$ ммоль/г $S_{уд} = 823$ м ² /г
Модель БЭТ	AG-1	$R^2 = 0,98$	$C = 12,09$ $\Gamma_{\infty} = 2,32$ ммоль/г $S_{уд} = 560$ м ² /г
	AG-2	$R^2 = 0,98$	$C = 14,81$ $\Gamma_{\infty} = 0,96$ ммоль/г $S_{уд} = 231$ м ² /г

В настоящей работе проводились эксперименты по влиянию среды раствора на сорбцию фенола в диапазоне рН 1,0–12,0 (рис. 7).

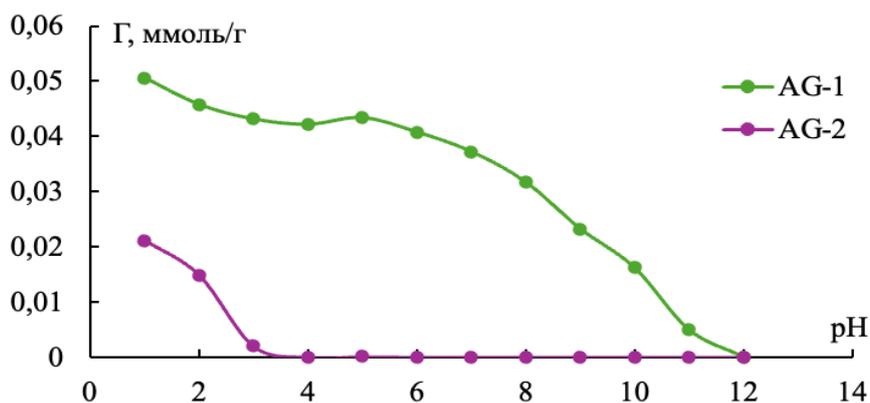


Рис. 7. Кривые изменения сорбции фенола при разных значениях pH

Fig. 7. Curves of phenol sorption changes at different pH values

Эксперименты показали, что с увеличением pH величина сорбции значительно снижается. Максимальное поглощение фенола было получено при pH 1 для обоих сорбентов. При таком значении pH фенол находится в молекулярной форме, хорошо взаимодействующей с ароматическими кольцами на поверхности AG-1 и AG-2. Снижение сорбции при увеличении значений pH можно следующим образом. Фенол является слабой кислотой и может частично ионизироваться в водных растворах при подщелачивании среды с образованием отрицательно заряженных фенолят-ионов [51]. Возникший на феноле отрицательный заряд приводит к отталкиванию или скольжению между ароматическими структурами кремний- и углеродсодержащих сорбентов и бензольным кольцом фенолят-ионов [52]. Уменьшение адсорбции фенола на поверхности AG-1 происходит более плавно при pH от 1 до 5 за счет более микропористой структуры по сравнению с AG-2.

Для исследования десорбции фенола были выполнены три последовательных цикла адсорбции-десорбции: в течение 30, 60 и 120 минут. В качестве элюатов использовали дистиллированную воду и раствор NaOH с концентрацией 0,1 моль/л (рис. 8, 9).

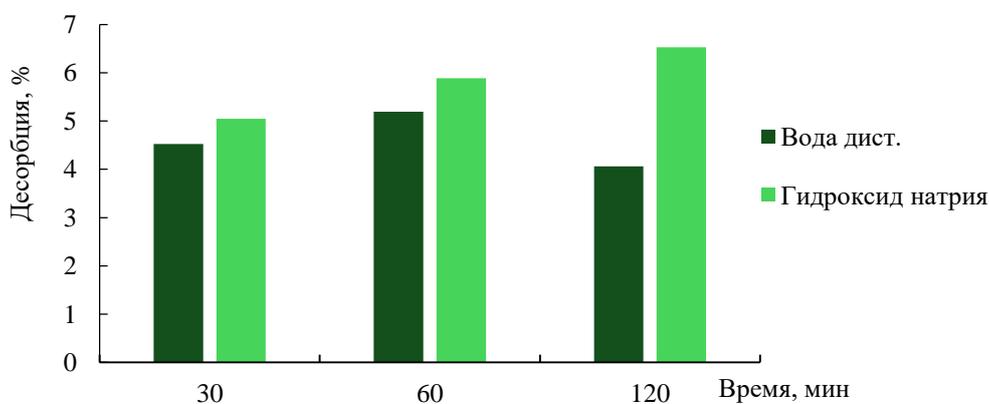


Рис. 8. Десорбция фенола из сорбента AG-1

Fig. 8. Phenol desorption from AG-1 sorbent

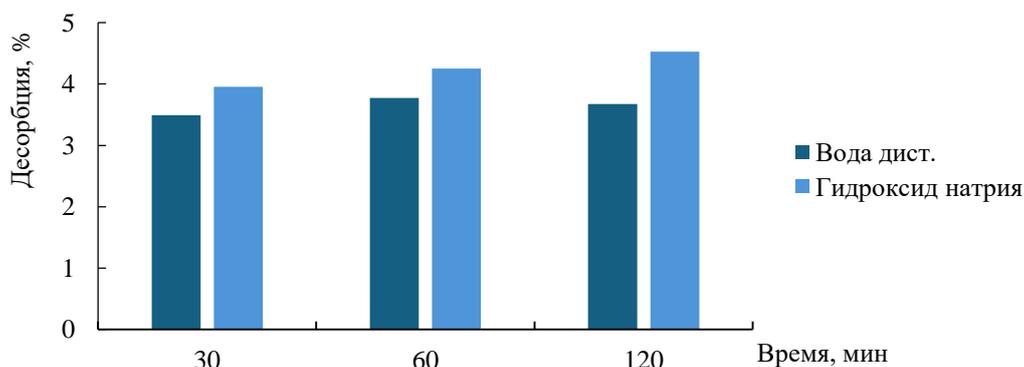


Рис. 9. Десорбция фенола из сорбента AG-2

Fig. 9. Phenol desorption from AG-2 sorbent

Проведенные исследования показали, что эффективность десорбции фенола зависит от среды раствора и времени контакта. Как видно из рисунков 8, 9, степень десорбции выше в щелочной среде и возрастает с увеличением времени контакта. В нейтральной среде степени десорбции уменьшается с увеличением времени десорбции, что свидетельствует о том, что после перехода фенола из сорбента в раствор снова начинается процесс адсорбции. В целом можно отметить, что степень десорбции фенола низкая, что указывает на сильное взаимодействие фенола с поверхностью AG-1 и AG-2.

Таким образом, представленные данные позволяют заключить, что адсорбция фенола обусловлена, главным образом, π - π -взаимодействиями. Данное предположение подкрепляется исследованиями [53, 54], которые показали, что основным вкладом в сорбцию фенола на материалах, подобных AG-1 и AG-2 с бензольными кольцами, является π - π -стэкинг. Квантово-химические расчеты, выполненные авторами [55], демонстрируют, что стэкинговые взаимодействия играют ключевую роль в связывании фенола с ароматическими структурами. В представленной работе наличие ароматических структур в образцах AG-1 и AG-2 создает благоприятные условия для π - π -взаимодействий и формирования нековалентных связей с бензольными кольцами фенола, что подтверждает предложенный механизм сорбции.

Пиролиз растительного сырья, как правило, приводит к образованию ароматических групп на поверхности образцов. Это связано с тем, что в процессе пиролиза в условиях недостатка кислорода, происходит разрушение сложных органических молекул (целлюлозы, лигнина и др.), составляющих растительную биомассу до ароматических углеводородов и другие структуры, которые могут оставаться на поверхности продукта [56]. Тогда как окислительный обжиг сырья, в отличие от пиролиза, приводит к образованию на поверхности материала в основном кислородсодержащих функциональных групп, при этом ароматические структуры не формируются. Это обусловлено тем, что в процессе горения происходит полное окисление органических соединений [57].

В таблице 10 дана сравнительная характеристика материалов, полученных из растительного сырья, для сорбции фенола.

Таблица 10. Сравнительная характеристика углеродсодержащих материалов из растительного сырья**Table 10.** Comparative characteristics of carbon-containing materials derived from plant biomass

Сырье	Состав	Характеристика	Способ получения	Степень сорбции	Литература
Рисовая шелуха	C + nSiO ₂	$\Gamma_{\infty} = 7,26$ ммоль/Г $S_{уд} = 1,75 \cdot 10^3$ м ² /Г	Пиролиз (1 этап)	39 %	Настоящая работа
Рисовая шелуха	C + nSiO ₂	$\Gamma_{\infty} = 0,054$ ммоль/Г $S_{уд} = 3,09$ м ² /Г	Щелочной гидролиз, обжиг (2 этапа)		[58]
Оболочки пальмовых семян	C	$S_{уд} = 577$	Пиролиз (500°C, 3 ч) активация (850-900°C, 30 мин в атмосфере диоксида углерода)	96 %	[59]
Кожура чеснока	C	$S_{уд} = 1,34425$ м ² /Г	Промывка, высушивание, измельчение	80 %	[60-61]
Кукурузная шелуха	C	_*	Модификация FeCl ₃ , термообработка (250°C)	81 %	[62]
Кукурузная шелуха	C	_*	Модификация FeCl ₃ , термообработка (500°C)	96 %	[62]
Хлопок	C	$S_{уд} = 3061,2$ м ² /Г	Обработка материала смесью глюкозы и хлорида аммония, сублимационная сушка, нагревание до 1100°C в атмосфере аргона	523,04 мг/Г	[53]
Рисовая шелуха	C + nSiO ₂	$S_{уд} = 17,7$ м ² /Г $V_{пор} = 0,14$ см ³ /Г $d_{ср} = 31,66$ нм $V_m = 4,1$ см ³ /Г	Пиролиз (500°C, 3 ч)	52,8 %	[63]
Рисовая шелуха	C + nSiO ₂	$S_{уд} = 543,7$ м ² /Г $V_{пор} = 0,44$ см ³ /Г $d_{ср} = 3,24$ нм $V_m = 124,9$ см ³ /Г	Пиролиз (500°C, 3 ч), обработка раствором хлорида аммония, нагревание (800 °C, 2 ч) в атмосфере азота	94,85 %	[63]

Продолжение таблицы 10

Рисовая солома	C + nSiO ₂	S _{уд} = 969 м ² /г V _{пор} = 0,841 см ³ /г d _{ср} = 3,769 нм	Пиролиз (800 °С), обработка 1 М раствором КОН	96 %	[64]
Рисовая солома	C + nSiO ₂	S _{уд} = 488,26 м ² /г V _{пор} = 0,165 см ³ /г d _{ср} = 6,99 нм	Пиролиз (500 °С, 2 ч), карбонизация в потоке азота	93 %	[64]

*Данные отсутствуют

Анализ литературы за последние 6 лет показал, что предложено значительное количество материалов, полученных из возобновляемого растительного сырья, которые используются для сорбции фенола из водных сред. Однако большинство из этих материалов синтезированы в несколько стадий. Одним из этапов является модификация поверхности, которая требует использования химических реактивов таких как FeCl₃ [62], глюкоза и NH₄Cl [53, 63], КОН [64]. Для улучшения структурных характеристик материалов пиролиз проводят в атмосфере азота [63, 64], аргона [53], углекислого газа [59]. Стоит отметить, что все образцы, приведенные в таблице 10, получены в лабораторных условиях.

Продукты AG-1 и AG-2, которые исследованы в данной работе, несмотря на относительно невысокую поглотительную способность по фенолу, представляют особый интерес для удаления фенолов из водных растворов. Данные материалы получены в пиролизно-окислительной печи в промышленных условиях. Это открывает возможность получения недорогих сорбентов в больших объемах. С другой стороны, решается проблема переработки сельскохозяйственных отходов, что позволяет достичь цикличности процесса и получения продуктов с добавленной стоимостью [65].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена сорбционная активность кремний- и углеродсодержащих материалов различной природы по отношению к фенолу. Показано, что фенол из водных растворов поглощают только сорбенты, полученные пиролизом из РШ в промышленных условиях (AG-1 и AG-2). Анализ состава и строения образцов позволяет предположить, что адсорбция обусловлена π-π-взаимодействием между бензольными кольцами фенола и пиролизных продуктов. Промышленные образцы AG-1 и AG-2 содержат, в основном, диоксид кремния и углерод, находятся в аморфном и аморфно-кристаллическом состоянии соответственно и имеют сложную морфологию, обусловленную растительным происхождением. Анализ кинетических кривых показал, что процесс протекает благодаря внешней и внутренней диффузии, а также химическому взаимодействию с поверхностными группами материалов. Обработка изотерм, позволила установить, что процесс хорошо описывается уравнениями БЭТ, Дубинина-Астахова, Ленгмюра, Фрейндлиха (значение коэффициентов аппроксимации по всем моделям R² > 0,9) и относится к

физической сорбции. Такое взаимодействие является довольно сильным, что подтверждается низкой степенью десорбции дистиллированной водой и раствором гидроксида натрия. Установлено, что сорбция фенола зависит от значения рН раствора и определяется формой нахождения фенола в растворе: молекулярная или в виде фенолят-иона.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН № FWFN(0205)-2025-002 (тема 2).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was performed within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences No. FWFN (0205)-2025-002 (topic 2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Yan M.A., Naiyun G.A.O., Wenhai C.H.U., Cong L.I. (2013). Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption. *Front. Environ. Sci. Eng.*, 7(2), 158–165. <https://doi.org/10.1007/s11783-012-0479-7>.
2. Megharaj M., Pearson H.W., Venkateswarlu K. (1991). Toxicity of phenol and three nitrophenols towards growth and metabolic activities of *Nostoc linckia*, isolated from soil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 21(4), 578–584.
3. Nair R. J., Sherief P. M. (1998). Acute toxicity of phenol and long-term effects on food consumption and growth of juvenile rohu *Labeo rohita* (Ham.) under tropical condition. *Asian Fisheries Science*, 10(3), 179–268. <https://doi.org/10.33997/j.afs.1998.10.3.001>.
4. Yang L., Wang Y., Song J., Zhao W., He X., Chen J., Xiao M. (2011). Promotion of plant growth and in situ degradation of phenol by an engineered *Pseudomonas fluorescens* strain in different contaminated environments. *Soil Biology & Biochemistry*, 43(5), 915–922. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.031>.
5. Anku W. W., Mamo M. A., Govender P. P. (2017). Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. *Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications*, Chapter 17, 419–443. <https://doi.org/10.5772/66927>.
6. Hiatt R.A., Haslam S.Z. (2009). The Breast Cancer and the Environment Research Centers: Transdisciplinary Research on the Role of the Environment in Breast Cancer Etiology. *Environmental Health Perspectives*, 117(12), 1814–1822. <https://doi.org/10.1289/ehp.0800120>.
7. Vattem D. A., Shetty K. (2003). Ellagic acid production and phenolic antioxidant activity in cranberry pomace (*Vaccinium macrocarpon*) mediated by *Lentinus edodes* using a solid-state system. *Process Biochemistry*, 39, 367–379.
8. Careghini A., Mastorgio A.F., Saponaro S., Sezenna E. (2015). Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 5711–5741. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3974-5>.

9. Bruce R. M., Santodonato J., Neal M. W. (1987). Summary review of the health effects associated with phenol. *Toxicology and Industrial Health*, 3(4), 535–568.
<https://doi.org/10.1177/074823378700300407>.
10. Campanella L., Beone T., Sammartino M., Tomassetti M. (1993). Determination of phenol in wastes and water using an enzyme sensor. *Analyst*, 118, 979–986.
<https://doi.org/10.1039/AN9931800979>.
11. Abdullah M.P., Nainggolan H. (1991). Phenolic Water Pollutants in a Malaysia Basin. *Environ Monit Assess*, 19, 423–431. <https://doi.org/10.1007/BF00401330>.
12. News B. (2002). Pollution leaks into River Dee.
http://news.bbc.co.uk/2/hi/uk_news/wales/2275082.stm (дата обращения 19.05.2024).
13. Khairy M. (2013). Assessment of Priority Phenolic Compounds in Sediments From an Extremely Polluted Coastal Wetland (Lake Maryut, Egypt). *Environ Monit Assess*, 1(184), 441–455. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2566-4>.
14. Stian R., Kathy C., Ben B., Michael M., Geert D.C. Huffington Post (2011). China’s Lanzhou warns drinking water contains dangerous levels of benzene.
https://www.huffpost.com/entry/lanzhou-water-benzene_n_5131728 (дата обращения 19.05.2024).
15. Khatoonabadai A., Dehcheshmeh A.R.M. (2006). Oil pollution in the Caspian Sea coastal waters. *Int. J. Environ. Pollut.*, 26(4), 347–363.
16. СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания.
<https://docs.cntd.ru/document/573500115>. (дата обращения 20.05.2024).
17. Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации № 552 от 13.12.2016 Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения.
<https://docs.cntd.ru/document/420389120>. (дата обращения 20.05.2024)
18. Беляева О.В., Голубева Н.С., Великанова Е.С., Гора Н.В. (2012). Использование новых углеродных адсорбентов для очистки воды от фенола. *Техника и технология пищевых производств*, (1), 1–4.
19. Маслов Н.В., Мовчан Н.И., Трутнева В.А. (2015). Применение статистических методов при мониторинге содержания фенола в составе поверхностных вод озер экосистемы Кабан. *Вестник технологического университета*, 18(6), 179–184.
20. Николаева Н.А. (2014). Использование качественного состояния воды бассейна реки Тимптон в связи с проектированием Канкунской ГЭС. *Фундаментальные исследования*, (9-10), 2241–2245.
21. Потенко Е.И., Жукова Н.И. (2017). Фенольные соединения в поверхностных и питьевых водах. *XI Международный экологический форум «Природа без границ» : материалы конференции*, 5–10.
22. Mohd A. (2020). Presence of phenol in wastewater effluent and its removal: an overview. *International Journal of Environmental Chemistry*, 1–23.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1738412>.
23. Saleh S., Younis A., Ali R., Elkady E. (2019). Phenol removal from aqueous solution using amino modified silica nanoparticles. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36(4), 529–539.
<https://doi.org/10.1007/s11814-018-0217-3>.
24. Roostaei N., Tezel F. H. (2004). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*, 70, 157–164.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.11.004>.
25. Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J. (2000). Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. *Chemistry and Physical Carbon*, 27, 227–405.
26. Mojoudi N., Mirghafari N., Soleimani M., Shariatmadari H., Belver C., Bedia J. (2019). Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium,

- kinetic and thermodynamic studies. *Scientific Reports*, 9(1), 1–12.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-55794-4>.
27. Atieh M. A. (2014). Removal of Phenol from Water Different Types of Carbon – A Comparative Analysis. *APCBEE Procedia*, 10, 136–141.
<https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2014.1кuepp031>.
 28. Арефьева О. Д., Земнухова Л. А., Ковехова А. В., Моргун Н. П., Цветнов М. А. (2020). Получение, состав и свойства углеродсодержащих материалов из растительного сырья. *Химия растительного сырья*, (2), 381–388. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020026292>.
 29. Еремин И. С., Зайцева Е. А., Россолова А. С., Воронина К. Е. (2020). Сорбционные свойства углеродного адсорбента на основе стеблей кукурузы. *Проблемы и перспективы устойчивого развития агропромышленного комплекса*, 254–261.
 30. Зайцева Е. А., Еремин И. С. (2020). Вторичное использование жома сахарной свеклы. *Интеграция и развитие научно-технического и образовательного сотрудничества - взгляд в будущее*, 75–77.
 31. Ефремов С. А., Кабулов А. Т., Нечипуренко С. В. (2015). Получение и исследование новых углеродных материалов из растительных отходов и их применение в очистке газоздушных смесей. *Труды Кольского научного центра РАН*, (5), 527–531.
 32. Кутищева Е. С., Усольцева И. О., Передерин Ю. В. (2021). Способы получения высокодисперсного диоксида кремния. *Ползуновский вестник*, (2), 188–192.
<https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.026>.
 33. Земнухова Л. А., Егоров А. Г., Федорищева Г. А., Баринов Н. Н., Сокольницкая Т. А., Боцул А.И. (2006). Свойства аморфного кремнезема, полученного из отходов переработки риса и овса. *Неорганические материалы*, 42(1), 27–32.
 34. Минакова Т.С. (2007). Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Учебное пособие. Томск: Изд-во Томского ун-та. С. 283.
 35. Vieira A.P., Santana S.A.A., Bezerra C.W.B., Silva H.A.S., Chaves, J.A.P., de Melo J.C.P., da Silva Filho E. C., Airoidi C. (2009). Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1272–1279. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.043>.
 36. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. <https://docs.cntd.ru/document/1200017212> (дата обращения 22.05.2024)
 37. Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and purification methods*, 2(29), 189–232. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
 38. Douven S., Paez C. A., Gommees C. J. (2015). The range of validity of sorption kinetic models. *Journal of colloid and interface science*, 448, 437–450.
 39. Javadian, H. (2014). Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyamidine/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 6(20), 4233–4241.
 40. Boyd G. V., Adamson A. V., Mayers L. S. (1949). Chromatographic method for the determination of ions. *Chemistry*. P. 333.
 41. Фролов Ю.Г. (2004). Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Издательство Альянс. С. 463.
 42. Ho Y., Ng J. C. Y., McKay G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and purification methods*, 29(2), 189–232. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>.
 43. Кельцев Н.В. (1984). Основы адсорбционной техники. М.: Химия. С. 592.
 44. ГОСТ 4919.2-2016 Методы приготовления буферных растворов.
<https://docs.cntd.ru/document/1200141402> (дата обращения 26.06.2024) .
 45. Tran H., Chao H. (2018). Adsorption and desorption of potentially toxic metals on modified biosorbents through new green grafting process. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(13), 12808-12820. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1295-9>.
 46. ООО «Экокремний» <https://ekokremniy.ru/> (дата обращения 08.12.2024).

47. Буркат В. С., Буркат Т. В., Лапшин А. Е. (2017). Исследование физико-химических свойств кремнийсодержащей пыли рудно-термических печей. *Цветные металлы*. (4), 30–34. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.04.04>.
48. Нехаев А.И., Максимов А.Л. (2021). Получение ароматических углеводородов из биомассы (обзор). *Нефтехимия*, 61(1), 21–42 <https://doi.org/10.31857/S0028242121010020>.
49. Грег С. (1984). Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. М.: Мир. С. 306.
50. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В. (2015). Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. С. 132.
51. Gholizadeh A., Swayampakula K., Gholami M., Farzadkia M. (2013). Removal Efficiency, Adsorption Kinetics and Isotherms of Phenolic Compounds from Aqueous Solution Using Rice Bran Ash. *Asian Journal of Chemistry*, 25, 3871–3878. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13828>.
52. Kumar Bhargav Y., Rawal Ravindra K., Thakur Ashutosh, Sastry Narahari G. (2022) Chapter 7 – Reversible and irreversible functionalization of graphene. *Theoretical and Computational Chemistry*, 21, 157–189. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819514-7.00005-1>.
53. Le T. K. O., Jung S., Pham T. H., Kim T. (2024). Highly porous biomass-derived graphene-based carbons for removal of phenol from wastewater. *Colloid Surface A*, 699, 134588. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134588>.
54. Bhatia D., Saroha A. K. (2024). Biochar derived from pyrolysis of rice straw as an adsorbent for removal of phenol from water. *J. Water Proc. Engineering*, 59, 105003. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105003>.
55. Tang H., Zhao Y., Shan S., Yang X., Liu D., Cui F., Xing B. (2018) Theoretical Insight into the Adsorption of Aromatic Compounds on Graphene Oxide. *Environ. Sci.: Nano*. <https://doi.org/10.1039/C8EN00384J>.
56. Zhang K., Sun P., Faye M.C.A.S., Zhang Y. Characterization of biochar derived from rice husks and its potential in chlorobenzene degradation. (2018). *Carbon*, 130, 730–740. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.036>.
57. Severo F.F., Silva L.S., Moscôso J.S.C., Sarfaraz Q., Júnior L.F.R., Lopes A.F., Marzari L.B., Molin G.D. Chemical and physical characterization of rice husk biochar and ashes and their iron adsorption capacity. (2020). *Appl. Sci.*, 2, 1286. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-3088-2>.
58. Арефьева О. Д., Ковехова А. В., Земнухова Л. А., Моргун Н. П. (2022). Применение углеродсодержащего сорбента из плодовых оболочек риса для удаления фенола из водных растворов. *Химическая безопасность*, 6(2), 132–147. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23008>.
59. Rengaraj S., Moon Seung-Hyeon, Sivabalan R., Arabindoo B., Murugesan V. (2002). Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Manage.*, 22, 543–548 [http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00016-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00016-2).
60. Muthamilselvi P., Karthikeyan R., Kapoor Ashish, Prabhakar S. (2018). Continuous fixed bed studies for adsorptive remediation of phenol by garlic peel powder. *Int. J. Ind. Chem*, 9, 379–390. <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0166-z>.
61. Muthamilselvi P., Karthikeyan R., Kumar B.S.M. (2016). Adsorption of phenol onto garlic peel: optimization, kinetics, isotherm, and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat.*, 57, 2089–2103. <https://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.979237>.
62. Mishra S., Yadava S. S., Rawata S., Singha J., Kodurub J. R. (2019). Corn husk derived magnetized activated carbon for the removal of phenol and para-nitrophenol from aqueous solution: Interaction mechanism, insights on adsorbent characteristics, and isothermal, kinetic and thermodynamic properties. *J. Environ. Manage.*, 246, 362–373. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.013>.
63. Jafaria A. J., Alahabadic A., Saghic M. H., Rezaic Z., Rastegara A., Zamanid M. S., Singhe P., Hosseini-Bandegharaic A. (2019). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions using

chemically activated rice husk ash: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat.*, 158, 233–244. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24160>.

64. Almabhashi N. M. Y., Kutty S. R. M., Jagaba A. H., Al-nini A., Al-Dhawi B. N. S., Rathnayake U. (2023). Phenol removal from aqueous solutions using rice stalk-derived activated carbon: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics study. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, 8, 100471. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100471>.
65. M. Kordi, N. Farrokhi, M. I. Pech-Canul, A. Ahmadikhah. (2024). Rice Husk at a Glance: From Agro-Industrial to Modern Applications. *Rice Sci.*, 31(1), 14–32. <http://doi.org/10.1016/j.rsci.2023.08.005>.

References:

1. Yan M. A., Naiyun G. A. O., Wenhai C. H. U., Cong L. I. (2013). Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption. *Front. Environ. Sci. Eng.*, 7(2), 158–165. <https://doi.org/10.1007/s11783-012-0479-7>.
2. Megharaj M., Pearson H. W., Venkateswarlu K. (1991). Toxicity of phenol and three nitrophenols towards growth and metabolic activities of *Nostoc linckia*, isolated from soil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 21(4), 578–584.
3. Nair R. J., Sherief P. M. (1998). Acute toxicity of phenol and long-term effects on food consumption and growth of juvenile rohu *Labeo rohita* (Ham.) under tropical condition. *Asian Fisheries Science*, 10(3), 179–268. <https://doi.org/10.33997/j.afs.1998.10.3.001>.
4. Yang L., Wang Y., Song J., Zhao W., He X., Chen J., Xiao M. (2011). Promotion of plant growth and in situ degradation of phenol by an engineered *Pseudomonas fluorescens* strain in different contaminated environments. *Soil Biology & Biochemistry*, 43(5), 915–922. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.031>.
5. Anku W. W., Mamo M. A., Govender P. P. (2017). Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. *Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications*, Chapter 17, 419–443. <https://doi.org/10.5772/66927>.
6. Hiatt R. A., Haslam S. Z. (2009). The Breast Cancer and the Environment Research Centers: Transdisciplinary Research on the Role of the Environment in Breast Cancer Etiology. *Environmental Health Perspectives*, 117(12), 1814–1822. <https://doi.org/10.1289/ehp.0800120>.
7. Vатtem D. A., Shetty K. (2003). Ellagic acid production and phenolic antioxidant activity in cranberry pomace (*Vaccinium macrocarpon*) mediated by *Lentinus edodes* using a solid-state system. *Process Biochemistry*, 39, 367–379.
8. Careghini A., Mastorgio A. F., Saponaro S., Sezenna E. (2015). Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 5711–5741. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3974-5>.
9. Bruce R. M., Santodonato J., Neal M. W. (1987). Summary review of the health effects associated with phenol. *Toxicology and Industrial Health*, 3(4), 535–568. <https://doi.org/10.1177/074823378700300407>.
10. Campanella L., Beone T., Sammartino M., Tomassetti M. (1993). Determination of phenol in wastes and water using an enzyme sensor. *Analyst*, 118, 979–986. <https://doi.org/10.1039/AN9931800979>.
11. Abdullah M. P., Nainggolan H. (1991). Phenolic Water Pollutants in a Malaysia Basin. *Environ Monit Assess*, 19, 423–431. <https://doi.org/10.1007/BF00401330>.
12. News B. (2002). Pollution leaks into River Dee. http://news.bbc.co.uk/2/hi/uk_news/wales/2275082.stm (дата обращения 19.05.2024).
13. Khairy M. (2013). Assessment of Priority Phenolic Compounds in Sediments From an Extremely Polluted Coastal Wetland (Lake Maryut, Egypt). *Environ Monit Assess*, 1(184), 441–455. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2566-4>.

14. Stian R., Kathy C., Ben B., Michael M., Geert D.C. Huffington Post (2011). China's Lanzhou warns drinking water contains dangerous levels of benzene. https://www.huffpost.com/entry/lanzhou-water-benzene_n_5131728 (accessed 19.05.2024).
15. Khatoonabadai A., Dehcheshmeh A.R.M. (2006). Oil pollution in the Caspian Sea coastal waters. *Int. J. Environ. Pollut.*, 26(4), 347–363.
16. SanPiN 1.2.3685-21 Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans. <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (accessed 20.05.2024) (in Russ.).
17. Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation No. 552 dated December 13, 2016 “On Approval of Water Quality Standards for Fishery Water Bodies, Including Standards for Maximum Permissible Concentrations of Harmful Substances in the Waters of Fishery Water Bodies.” <https://docs.cntd.ru/document/420389120> (accessed 20.05.2024) (in Russ.).
18. Belyaeva O.V., Golubeva N.S., Velikanova E.S., Gora N.V. (2012). The use of new carbon adsorbents for water purification from phenol. *Technique and technology of food production*, (1), 1–4 (in Russ.).
19. Maslov N. V., Movchan N. I., Trutneva V. A. (2015). Application of statistical methods for monitoring the phenol content in the surface waters of lakes of the Kaban ecosystem. *Bulletin of the Technological University*, 18(6), 179–184 (in Russ.).
20. Nikolaeva N.A. (2014). The use of the qualitative state of the Timpston River basin water in connection with the design of the Cancun hydroelectric power station. *Fundamental Research*, (9-10), 2241–2245 (in Russ.).
21. Potenko E.I., Zhukova N.I. (2017). Phenolic compounds in surface and drinking waters. *XI International Environmental Forum “Nature without Borders”: conference proceedings*, 5–10 (in Russ.).
22. Mohd A. (2020). Presence of phenol in wastewater effluent and its removal: an overview. *International Journal of Environmental Chemistry*, 1–23. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1738412>.
23. Saleh S., Younis A., Ali R., Elkady E. (2019). Phenol removal from aqueous solution using amino modified silica nanoparticles. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36(4), 529–539. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0217-3>
24. Roostaie N., Tezel F. H. (2004). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*, 70, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.11.004>
25. Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J. (2000). Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. *Chemistry and Physical Carbon*, 27, 227–405.
26. Mojoudi N., Mirghafari N., Soleimani M., Shariatmadari H., Belver C., Bedia J. (2019). Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Scientific Reports*, 9(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55794-4>.
27. Atieh M. A. (2014). Removal of Phenol from Water Different Types of Carbon – A Comparative Analysis. *APCBEE Procedia*, 10, 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2014.10.031>.
28. Arefieva O. D., Zemnukhova L. A., Kovekhova A.V., Morgun N. P., Tsvetnov M. A. (2020). Preparation, composition and properties of carbon-containing materials from vegetable raw materials. *Chemistry of vegetable raw materials*, (2), 381–388. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020026292> (in Russ.).
29. Eremin I. S., Zaitseva E. A., Rassolova A. S., Voronina K. E. (2020). Sorption properties of a carbon adsorbent based on corn stalks. *Problems and prospects of sustainable development of the agro-industrial complex*, 254–261 (in Russ.).
30. Zaitseva E. A., Eremin I. S. (2020). Secondary use of sugar beet pulp. *Integration and development of scientific, technical and educational cooperation - a look into the future*, 75–77 (in Russ.).

31. Efremov S. A., Kabulov A. T., Nechipurenko S. V. (2015). Production and research of new carbon materials from plant waste and their application in the purification of gas-air mixtures. *Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, (5), 527–531 (in Russ.).
32. Kutischeva E. S., Usoltseva I. O., Perederin Yu. V. (2021). Methods for obtaining highly dispersed silicon dioxide. *Polzunovsky Bulletin*, (2), 188–192. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.026> (in Russ.)
33. Zemnukhova L. A., Egorov A. G., Fedorishcheva G. A., Barinov N. N., Sokol'nitskaya T. A., A. I. Botsul. (2006). Properties of Amorphous Silica Produced from Rice and Oat Processing Waste. *Inorganic Materials*, 42(1), 24–29. <https://doi.org/10.1134/S0020168506010067>.
34. Minakova T.S. (2007). Adsorption processes on the surface of solids. A study guide. Tomsk: Publishing House of the Tomsk University. p. 283 (in Russ.).
35. Vieira A.P., Santana S.A.A., Bezerra C.W.B., Silva H.A.S., Chaves, J.A.P., de Melo J.C.P., da Silva Filho E. C., Airoidi C. (2009). Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1272–1279. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.043>.
36. GOST 4453-74. Powdered Activated Wood Charcoal for Clarification. Technical Specifications. <https://docs.cntd.ru/document/1200017212> (accessed 22.05.2024). (in Russ.)
37. Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and purification methods*, 2(29), 189–232. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>.
38. Douven S., Paez C. A., Gommers C. J. (2015). The range of validity of sorption kinetic models. *Journal of colloid and interface science*, 448, 437–450.
39. Javadian, H. (2014). Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyamidine/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 6(20), 4233–4241.
40. Boyd G. V., Adamson A. V., Mayers L. S. (1949). Chromatographic method for the determination of ions. *Chemistry*. P. 333.
41. Frolov Yu.G. (2004). The course of colloidal chemistry. Surface phenomena and dispersed systems. Moscow: Alliance Publishing House. P. 463. (in Russ.)
42. Ho Y., Ng J. C. Y., McKay G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and purification methods*, 29(2), 189–232. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>.
43. Keltsev N.V. (1984). Fundamentals of adsorption technology. M.: Khimiya. P. 592 (in Russ.).
44. GOST 4919.2 2016 Methods of preparation of buffer solutions. <https://docs.cntd.ru/document/1200141402> (accessed 26.06.2024) .
45. Tran H., Chao H. (2018). Adsorption and desorption of potentially toxic metals on modified biosorbents through new green grafting process. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25(13), 12808–12820. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1295-9>.
46. Ekokremniy LLC <https://ekokremniy.ru> (accessed 12.08.2024).
47. Burkat V.S., Burkat T.V., Lapshin A.E. (2017). Investigation of the physico-chemical properties of silicon-containing dust of ore-thermal furnaces. *Non-ferrous metals*. (4), 30–34. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.04.04> (in Russ.)
48. Nekhaev A.I., Maksimov A.L. (2021). Production of aromatic hydrocarbons from biomass (review). *Petrochemistry*, 61(1), 21–42. <https://doi.org/10.31857/S0028242121010020>.
49. Greg S. (1984). Adsorption, specific surface area, porosity: trans. from English M.: Mir. P. 306. (in Russ.)
50. Gavrilova N.N., Nazarov V.V. (2015). Analysis of the porous structure based on adsorption data. Moscow: D. I. Mendeleev Russian Technical University. P. 132 (in Russ.).
51. Gholizadeh A., Swayampakula K., Gholami M., Farzadkia M. (2013). Removal Efficiency, Adsorption Kinetics and Isotherms of Phenolic Compounds from Aqueous Solution Using Rice Bran Ash. *Asian Journal of Chemistry*, 25, 3871–3878. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13828>.

52. Kumar Bhargav Y., Rawal Ravindra K., Thakur Ashutosh, Sastry Narahari G. (2022) Chapter 7 – Reversible and irreversible functionalization of graphene. *Theoretical and Computational Chemistry*, 21, 157–189. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819514-7.00005-1>.
53. Le T. K. O., Jung S., Pham T. H., Kim T. (2024). Highly porous biomass-derived graphene-based carbons for removal of phenol from wastewater. *Colloid Surface A*, 699, 134588. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134588>.
54. Bhatia D., Saroha A. K. (2024). Biochar derived from pyrolysis of rice straw as an adsorbent for removal of phenol from water. *J. Water Proc. Engineering*, 59, 105003. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105003>.
55. Tang H., Zhao Y., Shan S., Yang X., Liu D., Cui F., Xing B. (2018) Theoretical Insight into the Adsorption of Aromatic Compounds on Graphene Oxide. *Environ. Sci.: Nano*. <https://doi.org/10.1039/C8EN00384J>.
56. Zhang K., Sun P., Faye M.C.A.S., Zhang Y. Characterization of biochar derived from rice husks and its potential in chlorobenzene degradation. (2018). *Carbon*, 130, 730–740. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.036>
57. Severo F.F., Silva L.S., Moscôso J.S.C., Sarfaraz Q., Júnior L.F.R., Lopes A.F., Marzari L.B., Molin G.D. Chemical and physical characterization of rice husk biochar and ashes and their iron adsorption capacity. (2020). *Appl. Sci.*, 2, 1286. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-3088-2>.
58. Arefieva O. D., Kovekhova A.V., Zemnukhova L. A., Morgun N. P. (2022). The use of a carbon-containing sorbent from rice fruit shells to remove phenol from aqueous solutions. *Chemical Safety*, 6(2), 132–147. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23008> (in Russ.).
59. Rengaraj S., Moon Seung-Hyeon, Sivabalan R., Arabindoo B., Murugesan V. (2002). Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Manage.*, 22, 543–548 [http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00016-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00016-2).
60. Muthamilselvi P., Karthikeyan R., Kapoor Ashish, Prabhakar S. (2018). Continuous fixed bed studies for adsorptive remediation of phenol by garlic peel powder. *Int. J. Ind. Chem*, 9, 379–390. <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0166-z>.
61. Muthamilselvi P., Karthikeyan R., Kumar B.S.M. (2016). Adsorption of phenol onto garlic peel: optimization, kinetics, isotherm, and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat.*, 57, 2089–2103. <https://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.979237>.
62. Mishra S., Yadava S. S., Rawata S., Singha J., Kodurub J. R. (2019). Corn husk derived magnetized activated carbon for the removal of phenol and para-nitrophenol from aqueous solution: Interaction mechanism, insights on adsorbent characteristics, and isothermal, kinetic and thermodynamic properties. *J. Environ. Manage.*, 246, 362–373. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.013>.
63. Jafaria A. J., Alahabadi A., Saghic M. H., Rezaic Z., Rastegara A., Zamanid M. S., Singhe P., Hosseini-Bandegharaei A. (2019). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions using chemically activated rice husk ash: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat.*, 158, 233–244. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24160>.
64. Almabhashi N. M. Y., Kutty S. R. M., Jagaba A.H., Al-nini A., Al-Dhawi B.N.S., Rathnayake U. (2023). Phenol removal from aqueous solutions using rice stalk-derived activated carbon: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics study. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, 8, 100471. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100471>.
65. M. Kordi, N. Farrokhi, M. I. Pech-Canul, A. Ahmadikhah. (2024). Rice Husk at a Glance: From Agro-Industrial to Modern Applications. *Rice Sci.*, 31(1), 14–32. <http://doi.org/10.1016/j.rsci.2023.08.005>.



Исследование сорбционных свойств сорбента на основе наноразмерного углерода по отношению к ионам La(III) и оптимизация условий сорбции методом математического моделирования

Р. Р. Ильясова¹✉, А. В. Москова¹, И. А. Массалимов¹, А. Г. Мустафин¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия, e-mail: ilyasova_r@mail.ru

Поступила в редакцию 09.04.2025 г. после доработки: 09.06.2025 г.; принята в печать: 10.06.2025 г.

Аннотация – Изучены сорбционные свойства наноразмерного углерода (размер частиц 10–100 нм с максимумом 30 нм) по отношению к ионам La(III). Установлено, что сорбция ионов La(III) частицами наноразмерного углерода описывается моделью Ленгмюра. Оптимизация условий сорбции позволила достичь высокой сорбционной активности наноразмерного углерода по отношению к ионам La(III) и составила 87%. Приведена математическая модель процесса сорбции, рассчитанная на базе программного обеспечения OpenFOAM, которая показала, что максимальная концентрация ионов La(III) наблюдалась на поверхности сорбента. Проведенные исследования направлены на разработку эффективного сорбента для извлечения ионов La(III) из сточных вод промышленных предприятий.

Ключевые слова: сорбция, частицы наноразмерного углерода, математическое описание сорбции.

Technologies for elimination of chemical hazards

Research of the sorption properties of a sorbent based on nano-sized carbon in relation to La(III) ions and optimization of the conditions for its sorption using mathematical modeling

Rimma R. Ilyasova¹✉, Alesya V. Moskova¹, Ismail A. Massalimov¹, and Akhat G. Mustafin¹

¹Ufa Scientific and Technical University, Ufa, Russia, e-mail: Ilyasova_r@mail.ru

Received: April 9, 2025; Revised: June 9, 2025; Accepted: June 10, 2025

Abstract – This research describes the sorption of lanthanum(III) ions by nanosized carbon particles with a particle size of 10 - 100 nm with a maximum of 30 nm. The sorption properties of

nano-sized carbon in relation to lanthanum (III) ions were researched. It has been established that the sorption of lanthanum(III) ions by nanosized carbon particles is described by the Langmuir model. Optimization of sorption conditions made it possible to achieve a high sorption activity of nanocarbon towards lanthanum(III) ions of 87 %. A high sorption efficiency of nano-sized carbon was revealed in comparison with literature data. A mathematical model of the sorption process, calculated using OpenFOAM software, is presented, with the maximum concentration of lanthanum(III) ions observed on the surface of the sorbent.

Key words: sorption, nano-sized carbon particles, mathematical description of sorption.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в высокоразвитых странах наблюдается увеличение спроса на производство редкоземельных элементов (РЗЭ) (Россия, Китай, Казахстан и др.), в частности, лантана. Соединения лантана широко применяются для изготовления сверхпроводников, оптических линз, энергосберегающих ламп, катализаторов, лекарственных средств и т.д.

Основным методом получения La(III) является переработка полиметаллических руд. Реализация данного метода отличается трудоемкостью, требует больших затрат времени, финансов и энергоресурсов. Кроме того, получение ценного металла указанным методом нередко приводит к нарушениям норм ПДК по иону металла в сточных водах предприятий, потере ценных металлов из промывных вод и фильтратов.

Вторым альтернативным и более современным методом получения металла является его извлечение из промышленных сточных вод физико-химическими методами (хроматография, экстракция, сорбция). Применение альтернативного метода получения ценного металлического сырья из промышленных жидких отходов дает возможность решить существующую экологическую проблему, а именно проблему очистки загрязненной ионами токсичных металлов водной среды.

В число физико-химических методов входят сорбционные методы, которые обладают рядом достоинств: простота, экономичность, возможность удаления следов органических и неорганических веществ на глубоких стадиях очистки загрязненных водных объектов, возможность автоматизации процесса сорбции. Однако следует отметить, что используемые на сегодня промышленные сорбенты, как правило, дорогостоящие, недостаточно эффективны, требуют соблюдения строгих условий хранения сорбентов, а также особых условий для проведения эффективной обработки загрязненных водных объектов [1, 2].

Разработка новых эффективных сорбционных материалов универсального спектра действия и экономически подходящих для отечественного производства является актуальной задачей для ученых. С этой точки зрения интерес представляют углеродные нанотрубки. Частицы УНТ имеют цилиндрическую форму с диаметром в несколько нанометров и длиной от 1 мкм до нескольких сантиметров. Наноразмерные цилиндры сформированы свернутым графеновым листом, который имеет

гексагональную структуру и состоит из углеродных шестигранников, в которых атомы углерода связаны друг с другом прочной ковалентной связью [3–5].

Цель настоящей работы состояла в изучении сорбционных свойств углеродных нанотрубок по отношению к ионам La(III), а также в разработке математической модели процесса сорбции ионов La(III) частицами углеродных нанотрубок на базе программного обеспечения OpenFOAM.

Цифровое моделирование позволяет оптимизировать исследовательский процесс и получить результаты с высокой степенью достоверности [6–8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты, включая $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, использованные в экспериментах, соответствовали аналитической степени чистоты («хч», Россия) и использовались без дальнейшей очистки. Разбавленные растворы нитрата La(III) готовились разбавлением исходного раствора дистиллированной водой.

Углеродные нанотрубки синтезированы учеными Уфимского государственного нефтяного технического университета [9]. Определение размера частиц УНТ проведено с помощью лазерного анализатора размера частиц SALD 7071 (Шимадзу, Япония).

Сорбционное извлечение ионов La(III) изучено в статическом режиме по известной методике [10]. В коническую колбу в качестве сорбента помещался 1 грамм углеродных нанотрубок, добавлялся модельный раствор нитрата La(III). Смесь перемешивалась в течение определенного времени. После сорбции фильтрованием отделялся осадок от фильтрата и определялось остаточное содержание иона La(III) в фильтрате.

Эффективность сорбции определялась по расчету степени извлечения R (%) и величины сорбции α (моль/г):

$$R = [C - C_p / C] \times 100\%$$

$$\alpha = (C - C_p) V / m$$

где C и C_p – исходная и равновесная концентрации извлекаемых ионов в водном (модельном) растворе, (моль/л)

V – объем раствора соли, л; m – масса сорбента, г

Для количественного анализа ионов La(III) в фильтрате после проведения сорбционного процесса использовался пламенно-фотометрический метод определения содержания лантана по известной методике [11, 12]. Количественный анализ выполнен в лаборатории ГБУ РБ Управление государственного аналитического контроля (Уфа).

Оценка погрешности полученных результатов экспериментов проведена с использованием критериев Стьюдента (t) и уровня значимости (p). Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В данной работе предложено математическое описание данного процесса, алгоритм которого интегрирован и реализован на базе открытой платформы для численного моделирования OpenFOAM.

В рамках разработки и реализации алгоритма численного решения задачи сорбции ионов La(III) частицами углеродных нанотрубок предложена модель, представленная на рисунке 1.

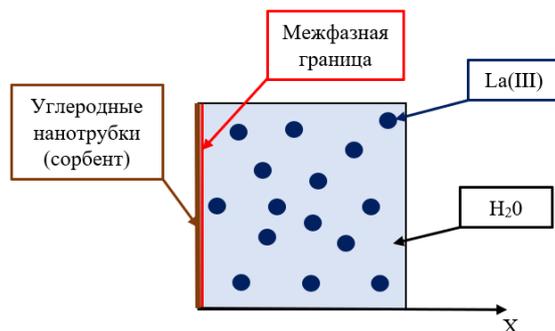


Рис. 1. Физическая модель сорбционного извлечения La(III) частицами нанотрубок.

Fig. 1. Physical model of sorption extraction of La(III) by nanotube particles

Углеродные нанотрубки, представляющие собой сорбент, локализируются вдоль левой границы модели. Ионы La(III) распределены в воде. В ходе протекания сорбционного процесса ионы La(III) группируются на поверхности сорбента, не проникая внутрь, образуя монослой.

Предположено, что сорбция протекает согласно механизму сорбции Лэнгмюра: образование мономолекулярного слоя происходит на отдельных активных сорбционных центрах так, что одному иону La(III) соответствует один сорбционный центр.

Принцип взаимодействия ионов La(III) и активных сорбционных центров основан на положениях теории межмолекулярных взаимодействий, согласно которым энергия связи E_s имеет обратную связь с расстоянием между ионом и активным сорбционным центром:

$$E_s = -\frac{C_{int}}{R^6},$$

где C_{int} – константа межмолекулярных взаимодействий изолированных молекул R – расстояние между La(III) и свободным сорбционным центром.

Физический смысл существования обратной пропорциональности энергии связи и расстояния между ионом и активным сорбционным центром представлен на рисунке 2.

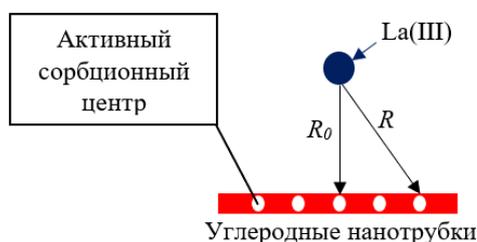


Рис. 2. Физический смысл взаимодействия иона и активного сорбционного центра

Fig. 2. Physical meaning of the interaction between an ion and an active sorption center

Интегрирование формулы для энергии связи в пределе от R_0 до ∞ позволяет получить основу для вывода уравнения скорости движения ионов

La(III) по направлению к поверхности сорбента, содержащего свободные сорбционные центры:

$$E_s = -\frac{\pi N C_{int}}{6} \times \frac{1}{R_0^3} = -\frac{C'_s}{R_0^3}$$

где N – численное количество сорбционных центров на поверхности сорбента
 R – расстояние между La(III) и свободным сорбционным центром
 C'_s – константа межмолекулярных взаимодействий в процессах физической сорбции

Таким образом, выражение для скорости движения ионов к поверхности сорбента представляет собой следующее:

$$v_s = \frac{\pi C_{int}(a_m - a)}{6x^4} t,$$

где a_m – предельная величина сорбции ионов La(III) частицами УНТ
 a – величина сорбции La(III) частицами УНТ
 x – координата иона La(III)
 t – время протекания сорбционного процесса

Ядром системы уравнений математической модели рассматриваемого процесса является уравнение конвективной диффузии ионов La(III), уравнение изотермы Лэнгмюра и уравнение Шишковского:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_x \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad 0 < x < x_{max},$$

где c – концентрация ионов La(III)
 v_x – скорость движения ионов La(III)
 D – коэффициент диффузии ионов La(III)

$$a = a_m \frac{b_s c}{1 + b_s c},$$

где b_s – отношение константы десорбции к константе сорбции

$$\sigma = \sigma_0 - a_m RT \ln(1 + b_s c),$$

где σ – величина поверхностного натяжения раствора La(III)
 R – универсальная газовая постоянная
 T – температура среды

Начальным условием для решения уравнения конвективной диффузии является равенство концентрации исходному содержанию ионов La(III) в растворе. Граничные условия характеризуют непроницаемость границ модели.

Для решения разработанной системы уравнений математической модели проведена процедура ее обезразмеривания и получен неявный дискретный аналог одномерного уравнения конвективной диффузии.

Дискретный аналог получен согласно принципам метода контрольного объема (МКО). Расчетная область представлена в виде совокупности контрольных объемов (рис. 3).

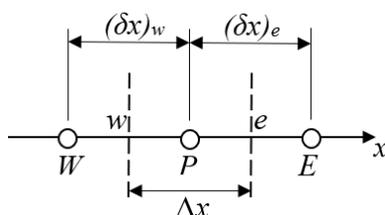


Рис. 3. Схема узлов контрольных объемов.

Fig. 3. Scheme of control volume nodes.

Полученный дискретный аналог уравнения конвективной диффузии решен с помощью Tridiagonal Matrix Algorithm (TDMA). Результаты численного расчета сопоставлены с результатами экспериментального исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки имеют высокую удельную поверхность, которая обладает большим количеством двойных углеродных связей, что способствует образованию разнообразных молекулярных комплексов и увеличению сорбционной эффективности УНТ [13].

Измерение размеров частиц УНТ показало, что размер частиц нанотрубок составил от 10 до 100 нм с максимумом в 30 нм размера частиц (рис. 4).

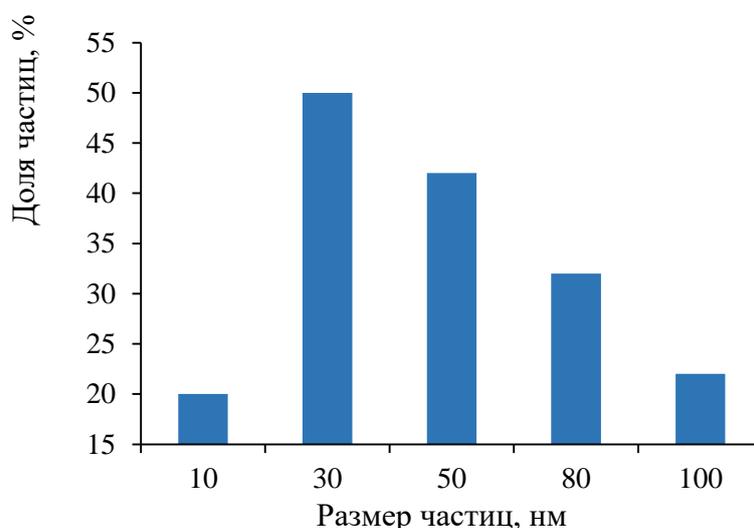


Рис. 4. Размер частиц углеродных нанотрубок, нм.

Fig. 4. Size of carbon nanotube particles, nm.

Известно, что сорбционная способность сорбентов зависит от ряда факторов, в том числе: pH раствора, температура, время установления сорбционного равновесия, соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли.

Влияние кислотности раствора соли La(III) в интервале pH 3–8 на степень извлечения La(III) частицами углеродных нанотрубок в модельном растворе показано на рисунке 5. Видно, что максимальное извлечение ионов

наблюдается при рН 7.4. При более низких или более высоких значениях рН наблюдается уменьшение степени извлечения исследуемых ионов: в области низких рН, по всей видимости, происходит конкурентная сорбция за сорбционные центры сорбента между ионами H(I) и La(III) . С ростом рН возрастает количество свободных сорбционных центров на поверхности сорбента, что приводит к существенному росту степени извлечения. В щелочной области рН образуется малорастворимый в воде La(OH)_3 , экранирующий активные центры сорбента. В дальнейшем все исследования проведены при рН 7.4.

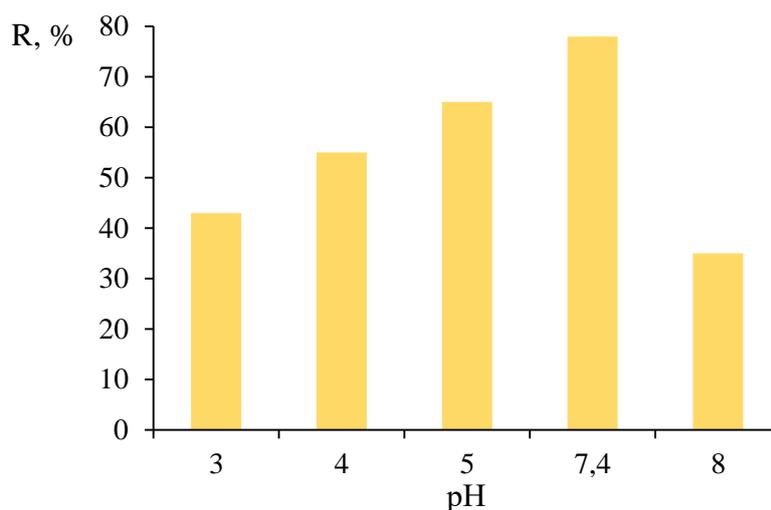


Рис. 5. Зависимость степени извлечения La(III) от рН среды сорбции частицами углеродных нанотрубок при 20 °С

Fig. 5. Dependence of the degree of extraction of La(III) on the pH of sorption by carbon nanotubes particles at 20 °С

Влияние температурного фактора на сорбционное извлечение исследуемых катионов показано на рисунке 6. Видно, что оптимальной температурой сорбции является 20°С, при этом достигается максимальная степень извлечения ($R = 78 \pm 5\%$). С увеличением температуры сорбция ионов La(III) частицами УНТ уменьшается, что, согласно литературным данным [14], свидетельствует о протекании физической сорбции и отсутствии химического взаимодействия между частицами сорбента и La(III) , при этом физическая сорбция обусловлена слабо специфическими взаимодействиями. В дальнейшем все исследования проведены при 20°С и рН 7,4.

При сорбционном извлечении важную роль играет время установления сорбционного равновесия (время контакта фаз или время сорбции). Кинетические особенности сорбции в первую очередь связаны с диффузионными характеристиками веществ в приповерхностном слое, удельной площадью поверхности и пористостью сорбента.

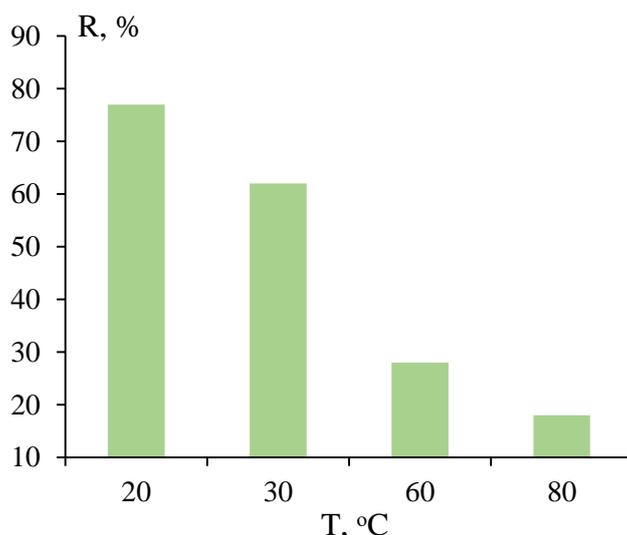


Рис. 6. Зависимость степени извлечения La(III) частицами углеродных нанотрубок от температуры сорбции

Fig. 6. Dependence of the degree of extraction of La (III) by submicron carbon nanotubes particles on the sorption temperature

Изучено влияние времени на сорбцию ионов La(III). Как видно из зависимостей, приведенных на рисунке 7, максимальная степень извлечения достигается ($R = 75 \pm 3\%$) за 20 мин. Это важно в случае концентрирования в статическом режиме ионов металлов из водных растворов с их низким содержанием. В дальнейшем все исследования проведены при оптимальном времени сорбции 20 мин, температуре 20°C и pH 7.4.

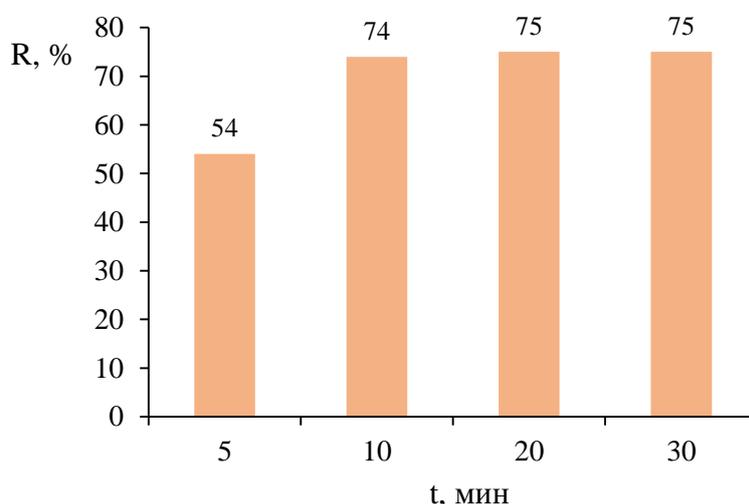


Рис. 7. Зависимость степени извлечения La(III) частицами углеродных нанотрубок от времени установления сорбционного равновесия при 20°C.

Fig. 7. Dependence of the degree of extraction of La(III) by submicron carbon nanotubes particles on the time of establishing sorption equilibrium at 20°C.

На рисунке 8 показана зависимость степени извлечения La(III) от соотношения массы сорбента к объему водного раствора соли. Экспериментально установлено, что оптимальным соотношением массы

сорбента к водному раствору соли La(III) является 1:10, достигается максимальная степень извлечения ($R = 68 \pm 4\%$). В дальнейшем все исследования проведены при соотношении $m_{\text{сорбента}}:V_{\text{раствора соли}}$ 1:10.

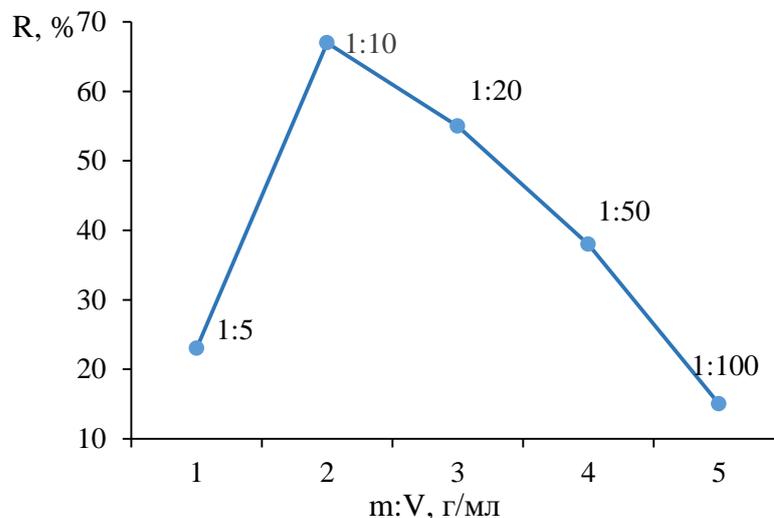


Рис. 8. Зависимость степени извлечения La(III) частицами углеродных нанотрубок от соотношения массы сорбента и объема водного раствора соли при 20°C.

Fig. 8. Dependence of the degree of extraction of La(III) particles of submicron carbon nanotubes from the ratio of the mass of the sorbent and the volume of aqueous solutions of salts at 20°C.

Для построения изотерм сорбции и вычисления параметров процесса растворы La(III) встряхивали с сорбентом в течение 20 мин, полученные изотермы приведены на рис. 9. По форме изотермы можно предположить, что в данном случае наблюдается монослойная сорбция, при этом. Об этом свидетельствует и высокое значение коэффициента корреляции (табл. 1).

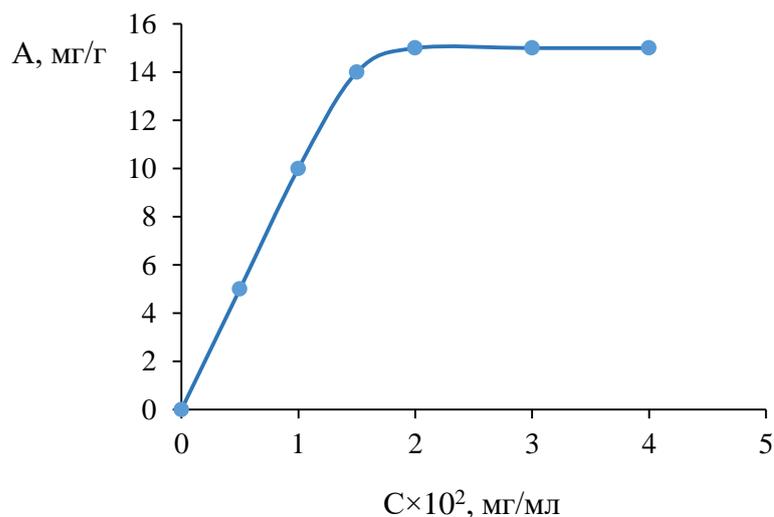


Рис. 9. Изотермы сорбции La(III) из водных растворов частицами углеродных нанотрубок при 20°C

Fig. 9. Isotherms of La(III) sorption from aqueous solutions by submicron carbon nanotubes particles at 20°C

Для определения констант в уравнении Ленгмюра использована линейная форма уравнения данной модели.

$$1/A = 1/S + 1/K \times S \times C_p$$

где A – количество сорбированного иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, мг/г; C_p – равновесная концентрация ионов в растворе, моль/л; K – константа сорбции; S – максимальная емкость сорбента, моль/г.

Полученные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Константы изотерм Ленгмюра

Table 1. Langmuir isotherm constants

Параметры сорбции	Величина параметров сорбции
Величина сорбции A , мг/г	18
Константа сорбции, $L \times mg^{-1}$	2,5
R	0,998

Высокое значение степени извлечения $La(III)$ частицами УНТ ($87 \pm 5\%$) при оптимальных условиях сорбции (рН сорбции 7,4; температура $20^\circ C$; соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли 1 г на 10 мл; время контакта фаз 20 минут) свидетельствует об эффективности сорбционного концентрирования и извлечения ионов металла частицами УНТ (табл. 2).

В таблице 2 для сравнения приведены степени извлечения, полученные при сорбции $La(III)$ частицами различных сорбентов: УНТ, активированного угля и макропористого сульфокатионита/

Таблица 2. Степень извлечения R ионов $La(III)$ частицами различных сорбентов: УНТ, активированного угля и макропористого сульфокатионита

Table 2. The degree of extraction of $La(III)$ by particles of various sorbents: UNT, activated carbon and macroporous sulfocationite

Ион металла	R , %		
	Изученный УНТ	Активированный уголь (БАУ - 2) [15]	Макропористый сульфокатионит МТС 1600 [16]
$La(III)$	87	38	80

Видно, что аллотропная модификация углерода в виде УНТ является более эффективным сорбентом по отношению к ионам $La(III)$ по сравнению с указанными в таблице сорбентами (БАУ-2, макропористый сульфокатионит).

Для численного моделирования сорбции ионов $La(III)$ частицами углеродных нанотрубок построена модель, представленная на рисунке 10.

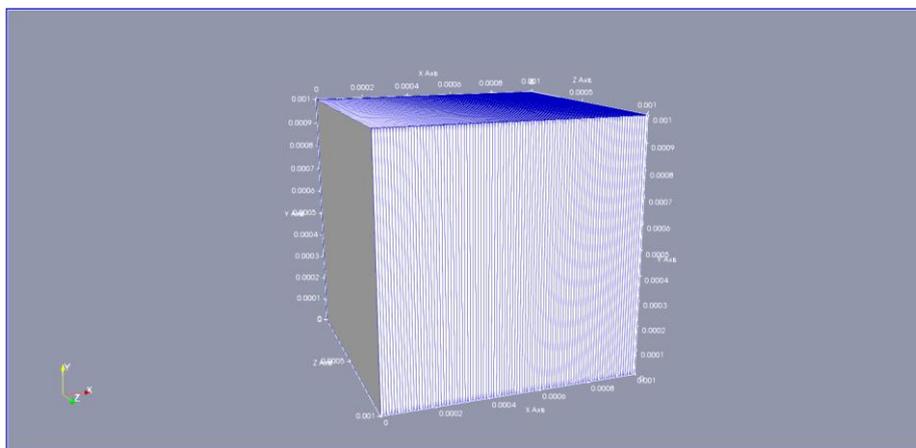


Рис. 10. Расчетная область, представленная в виде непересекающихся контрольных объемов, объединенных узлами.

Fig. 10. Computational domain represented as non-overlapping control volumes connected by nodes.

В начале процесса сорбции наблюдается распределение ионов La(III) в объеме воды (рисунок 11).

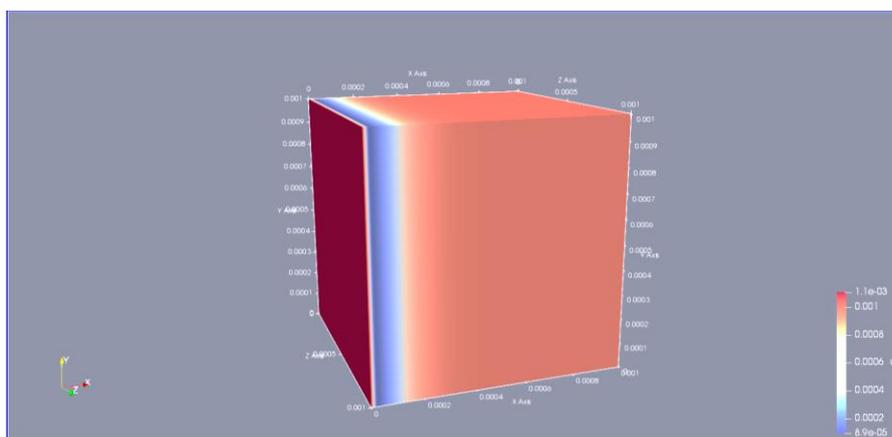


Рис. 11. Концентрационное распределение La(III) в объеме воды в начале сорбции (Время - 1 с)

Fig. 11. Concentration distribution of La(III) in the volume of water at the beginning of sorption (Time – 1 s)

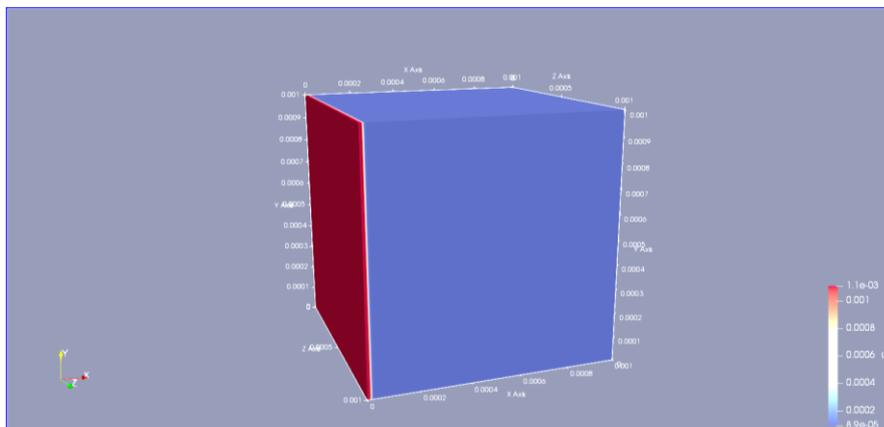


Рис. 12. Концентрационное распределение La(III) в объеме воды в конце сорбции (Время – 1200 с).

Fig. 12. Concentration distribution of La(III) in the volume of water at the end of sorption. (Time – 1200 s).

Пространственное изменение концентрации ионов La(III) в водном растворе в начальный и конечный моменты времени процесса сорбции представлено на рисунках 13 и 14. Ось абсцисс графиков соответствует координатной прямой оси X.

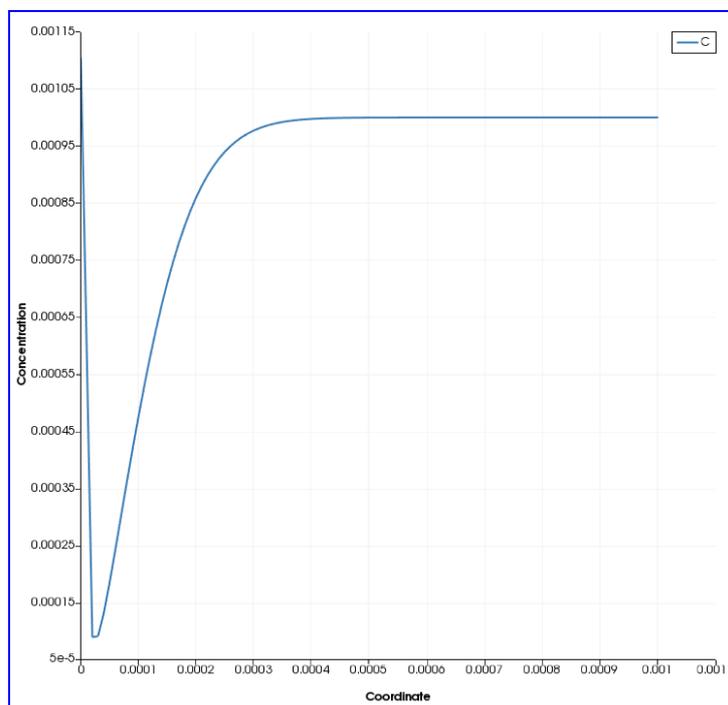


Рис. 13. Пространственная кривая распределения La(III) в объеме воды в начале сорбции (Время – 1 с)

Fig. 13. Spatial distribution curve of La(III) in the volume of water at the beginning of sorption (Time – 1 s)

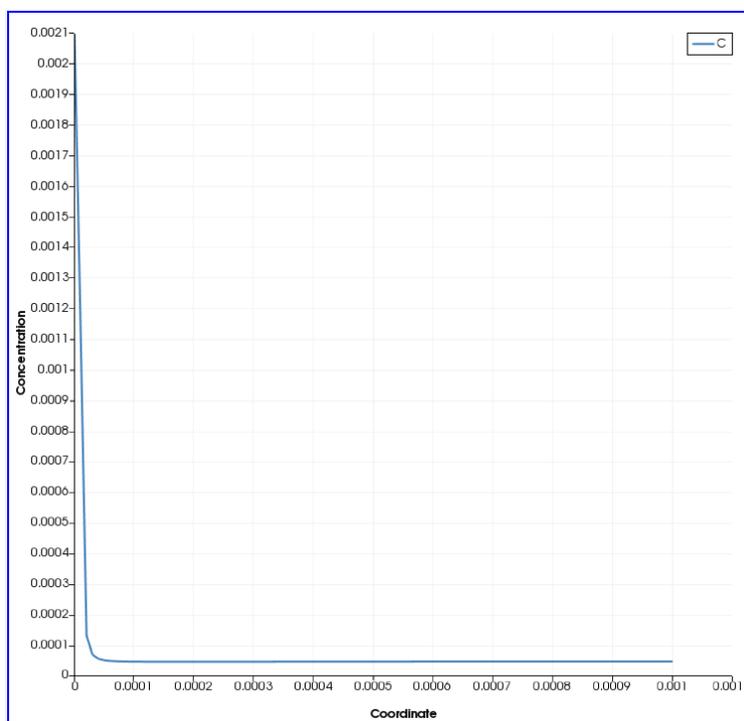


Рис. 14. Пространственная кривая распределения La(III) в объеме воды в конце сорбции (Время – 1200 с).

Fig. 14. Spatial distribution curve of La(III) in the volume of water at the end of sorption. (Time – 1200 s).

По результатам полученных графиков выявлено, что к концу процесса сорбции область наивысшей концентрации La(III) соответствует поверхности сорбента. При этом концентрация La(III) в объеме водной фазы стремится к нулю. В результате получена очищенная вода.

На рисунке 15 представлено изменение концентрации на поверхности частиц углеродных нанотрубок от времени протекания процесса. Отмечается характерный для стадии насыщения рост концентрации ионов La(III) до предельного значения. Время указано в секундах.

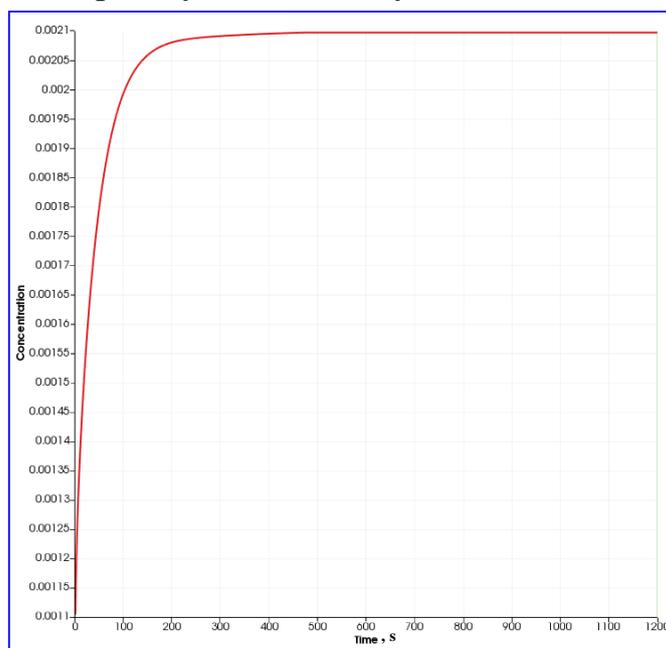


Рис. 15. Динамика изменения концентрации La(III) в ходе процесса сорбции

Fig. 15. Dynamics of changes concentration of La(III) during the sorption process

Рисунок 16 показывает, что скорость сорбции ионов La(III) уменьшается по мере заполнения свободных сорбционных центров.

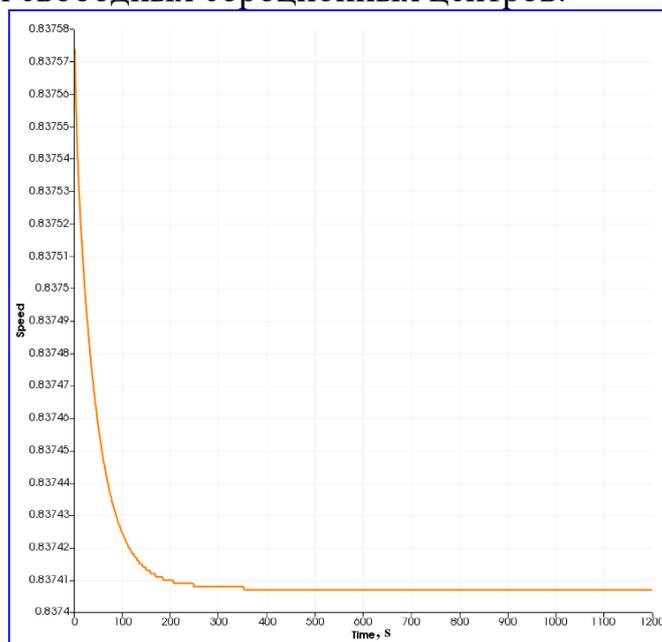


Рис. 16. Динамика изменения скорости сорбции La(III).

Fig. 16. Dynamics of changes speed of La(III) sorption.

Изменение величины сорбции ионов La(III) частицами углеродных нанотрубок от времени происходит до тех пор, пока на поверхности сорбента существуют вакантные сорбционные центры (рисунок 17). В результате абсолютного насыщения поверхности сорбента ионами La(III) отмечается выход кривой на плато.

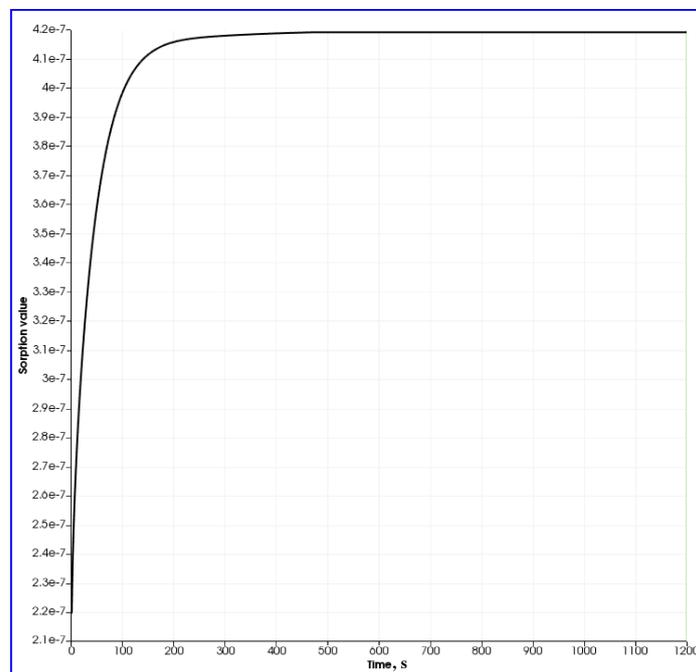


Рис. 17. Динамика изменения величины сорбции La(III) в ходе протекания процесса сорбции.

Fig. 17. Dynamics of changes sorption value of La(III) during the sorption process.

На рисунке 18 показана динамика изменения поверхностного натяжения водного раствора La(III) в ходе протекания смоделированного сорбционного процесса вблизи поверхности сорбента. Характер кривой обусловлен компенсацией присутствовавшего избытка поверхностной энергии на границе раздела фаз. В результате, в конце процесса система приходит в равновесие.

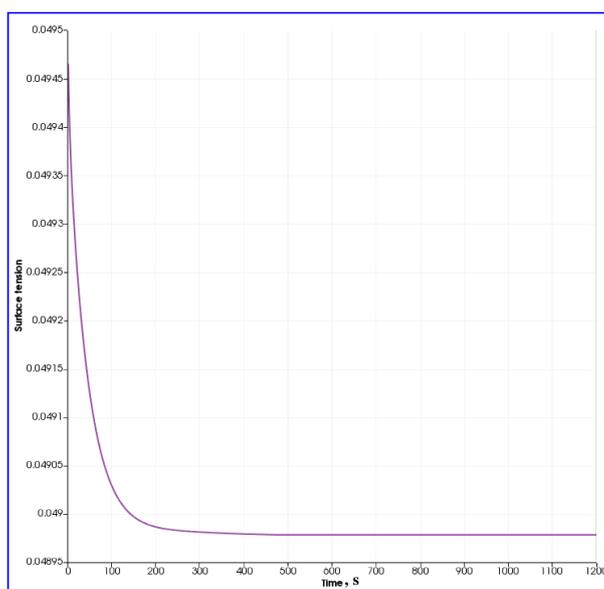


Рис. 18. Динамика изменения поверхностного натяжения водного раствора

Fig. 18. Dynamics of changes of surface tension of an aqueous solution

По результатам численного моделирования рассчитана степень извлечения La(III) частицами углеродных нанотрубок, которая составила 87,5% (табл. 3).

Таблица 3. Расчет степени извлечения ионов La(III) частицами углеродных нанотрубок по результатам численного моделирования

Table 3. Calculation of the degree of extraction of La(III) ions by carbon nanotube particles based on numerical simulation results

Параметр	Численно полученный результат
Исходная концентрация (усредненная по всей системе)	0,000905574
Равновесная концентрация (усредненная по всей системе)	0,00011318
Степень извлечения, %	87,50183496

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что наибольшая степень извлечения La(III) в условиях статической сорбции частицами углеродных нанотрубок (размер частиц от 10 до 100 нм с максимумом 30 нм) достигается при pH раствора 7,4; температуре 20°C, времени контакта фаз 20 минут, соотношении массы сорбента к объему водного раствора соли 1 г : 10 мл.
2. Процесс поглощения ионов La(III) углеродными нанотрубками описывается изотермой Ленгмюра, что указывает на монослойный характер сорбции.
3. Ионы La(III) поглощаются по механизму физической сорбции, при этом с повышением температуры степень поглощения снижается.
4. Оптимизация условий (pH, температура, время, $m : V$) сорбции ионов La(III) позволила достичь высокой сорбционной активности ионов металлов частицами УНТ 87%, что было подтверждено экспериментально.
5. Разработана математическая модель сорбции ионов La(III) частицами углеродных нанотрубок. Показана высокая сходимость результатов экспериментального исследования и математически полученных данных. Численно полученная степень извлечения La(III) частицами УНТ составила 87,5%.
6. Таким образом, УНТ рекомендуются для сорбционного концентрирования ионов La(III) в статическом режиме.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Бокиев Б.Р., Хужаев П.С., Шарипов Ш.К., Муродов П. (2018). Сорбционный метод очистки производственных сточных вод. *Бюллетень науки и практики.* 4(7), 2–7.

2. Цизин Г.И., Статкус М.А., Золотов Ю.А. (2015). Сорбционное и экстракционное концентрирование микрокомпонентов в проточных системах анализа. (2015). *Журнал аналитической химии*. 70(11), 1289–1306. <https://doi.org/10.7868/S0044450215110171>.
3. Томишко М.М., Демичева О.В., Алексеев А.М., Томишко А.Г., Клинова Л.Л., Фетисова О.А. (2008). Многослойные углеродные трубки и их применение. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, LII(5))*, 39–43.
4. Сорокина Т.П., Квашнина О.П. (2009). Нанотрубки - элементы нанотехнологий будущего. *Вестник КрасГАУ*. 9, с.141–147.
5. Грибачев В. (2008). Технология получения и сферы применения нанотрубок. *Компоненты и технологии*. 12, с. 135–137.
6. Аминов К.А., Ляндау Ю.В. (2023). Цифровая трансформация нефтегазового комплекса как способ повышения эффективности производственных процессов в топливно-энергетическом секторе. *Инновации и инвестиции*. 1, с. 259–261.
7. Сабиров Д.Ш. (2021). Цифровая химия - новое направление математической химии. *Вестник БашГУ*. 26(1), с. 27–31. <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2021.1.5>.
8. Байметова Е.С., Хвалько М.Е., Армянин А.Ю. (2022). Моделирование сопряженного теплообмена в микроканалах в среде OpenFOAM. (2022). *Труды ИСП РАН*. 34(5), с. 205–213. [https://doi.org/10.15514/ISPRAS-2022-34\(5\)-14](https://doi.org/10.15514/ISPRAS-2022-34(5)-14).
9. Гудич И.Г., Жуков В.Т., Мануковский К.В., Новикова Н.Д., Рыков Ю.Г., Феодоритова О.Б. (2016). Численное моделирование высокоскоростной камеры сгорания с использованием пакета OpenFOAM. ИПМ им. М.В. Келдыша РАН. 10, 32 с.
10. Садыков Т.Т. Дисс. ... канд. хим. наук. Уфа: УУНиТ, 2024.
11. Попков В. А., Бабков А. В. (2000). *Практикум по общей химии*. М.: Высшая школа.
12. ГОСТ 3240.9-76. Пламенно-фотометрический метод определения содержания лантана. Межгосударственный стандарт.
13. Запороцкая И.В., Ермакова Т.А., Какорина О.А., Акатьев В.В., Камышанова Л.В. (2022). Исследование сорбционных свойств УНТ для очистки воды от неорганических примесей. *НБИ технологии*. 16(2), с. 32–38. <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2022.2.6>.
14. Фролов Ю.Г., Белик В.В. (2017). *Физическая химия*. М.: Альянс.
15. Терещенкова АА, Статкус МА, Тихомирова ТИ, Цизин ГИ. Сорбционное концентрирование лантана на модифицированных малополярных сорбентах. (2013). *Вестник МГУ, серия 2, Химия*. 54(4), с. 203–208.
16. Чинь Нгуен Куинь. Дисс. ... канд. техн. наук, Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021.

References:

1. Bokiev B.R., Khuzhaev P.S., Sharipov Sh.K., Murodov P. Sorption method of industrial wastewater treatment. (2018). *Bulletin of Science and Practice*. 4(7), 2–7. (in Russ.).
2. Tsizin G.I., Statkus M.A., Zolotov Yu.A. Sorption and extraction concentration of microcomponents in flow analysis systems. (2015). *Journal of Analytical Chemistry*. 70(11), 1289–1306. <https://doi.org/10.7868/S0044450215110171>. (in Russ.)
3. Tomishko M.M., Demicheva O.V., Alekseev A.M., Tomishko A.G., Klinova L.L., Fetisova O.A. (2008). Multilayer carbon tubes and their application. *Russian chemical. zh. (Zh. Russian chemical. D.I. Mendeleev University, LII(5))*, pp.39–43. (in Russ.).
4. Sorokina T.P., Kvashnina O.P. (2009). Nanotubes - elements of nanotechnology of the future. *Bulletin of KrasGAU*. 9, pp.141–147. (in Russ.).
5. Gribachev V. (2008). Technology of production and applications of nanotubes. *Components and technologies*. 12, pp. 135–137. (in Russ.).
6. Aminov K.A., Lyandau Yu.V. (2023). Digital transformation of the oil and gas complex as a way to increase the efficiency of production processes in the fuel and energy sector. *Innovation and investment*. 1, pp. 259–261. (in Russ.).

7. Sabirov D.S. (2021). Digital chemistry - a new direction of mathematical chemistry. *Bulletin of BashGU*. 26(1), pp. 27–31. (in Russ.). <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2021.1.5>.
8. Baymetova E.S., Khvalko M.E., Armyanin A.Y. (2022). Modeling of coupled heat transfer in microchannels in the OpenFOAM environment. *Proceedings of the Spanish Academy of Sciences*. 34(5), pp. 205–213. (in Russ.). [https://doi.org/10.15514/ISPRAS-2022-34\(5\)-14](https://doi.org/10.15514/ISPRAS-2022-34(5)-14).
9. Gudich I.G., Zhukov V.T., Manukovsky K.V., Novikova N.D., Rykov Yu.G., Feodoritova O.B. (2016). *Numerical simulation of a high-speed combustion chamber using the OpenFOAM package*. Publishing House of the Keldysh IPM of the Russian Academy of Sciences. 10, 32 p. (in Russ.).
10. Sadykov T.N. (2024). Physico-chemical properties of new composites based on polyanilines and sulfur, chitosan, carbon nanotubes (Ph.D. Dissertation). Ufa: Ufa University of Science and Technology (in Russ.).
11. Popkov V. A., Babkov A.V. (2000). *Workshop on general chemistry*. Moscow: Higher School. (in Russ.).
12. GOST (State Standard) 3240.9-76. Flame photometric method for determining the lanthanum content. The interstate standard. (in Russ.).
13. Zporotskaya I.V., Ermakova T.A., Kakorina O.A., Akatiev V.V., Kamyshanova L.V. (2022). Investigation of sorption properties of CNTs for water purification from inorganic impurities. *NBI technologies*. 16(2), pp. 32–38. (in Russ.). <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2022.2.6>.
14. Frolov Yu.G., Belik V.V. (2017). *Physical chemistry*. M.: Alliance.
15. Tereshenkova AA, Statkus MA, Tikhomirova TI, Tsizin GI. Sorption concentration of lanthanum on modified low-polar sorbents. (2013). *Bulletin of Moscow State University*. 54(4), pp. 203–208. (in Russ.).
16. Chinh Nguyen Kuin. (2021). Sorption extraction of REE and other cationic impurities from phosphoric acid solution. (Ph.D. Dissertation). Moscow: D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology. (in Russ.).

Утилизация и биodeградация отходов

УДК 544.723

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28012

Утилизация рассолов с использованием жидкого стекла

***В. В. Миронов¹, Л. А. Пимнева¹, Ю. А. Иванюшин¹✉,
Н. О. Азаранин², Е. Д. Миронова¹***

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия,
e-mail: ivanjushinja@tyuiu.ru

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

Поступила в редакцию: 30.05.2025 г.; после доработки: 06.06.2025 г.; принята в печать: 09.06.2025 г.

Аннотация – Высококонтрированные солевые растворы (рассолы), образующиеся при добыче полезных ископаемых, опреснении морской воды и в промышленных процессах, представляют серьёзную экологическую проблему. Традиционные методы утилизации, такие как сброс в водоёмы или закачка в подземные пласты, являются дорогостоящими и экологически небезопасными. В связи с этим, актуальным становится поиск альтернативных способов переработки рассолов с получением полезных продуктов. В работе исследуется возможность утилизации рассолов с использованием жидкого стекла (силикатов натрия и калия) и изучение свойств образующихся продуктов реакции. Для проведения экспериментов использовались растворы жидкого стекла с различными модулями. Рассол пропускали через слой жидкого стекла, что приводило к образованию гелеобразных хлопьев. Твёрдую фазу отделяли от жидкой, после чего анализировали её состав электронной микроскопией и дифракцией. Также изучались процессы гидролиза, полимеризации и формирования пористых структур. Установлено, что при взаимодействии жидкого стекла с рассолами образуются малорастворимые силикатные материалы с развитой пористой структурой. Эти материалы демонстрируют высокую адсорбционную способность по отношению к ионам NaCl и другим примесям. Показано, что свойства образующихся продуктов зависят от типа силиката (натриевый или калиевый), его концентрации и условий проведения реакции. Полученные твёрдые фазы могут быть использованы в строительной индустрии. Исследование подтверждает научную новизну предложенного метода утилизации рассолов, который позволяет не только снизить экологическую нагрузку, но и получить полезные материалы. Результаты работы открывают перспективы для практического применения силикатных продуктов образующихся в результате обработки рассолов жидким стеклом в промышленности.

Ключевые слова: утилизация рассолов, жидкое стекло, силикаты натрия, силикаты калия, высококонцентрированные солевые растворы, адсорбция, экологическая безопасность, строительные материалы.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 544.723

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28012

Utilization of brines using liquid glass

*Victor V. Mironov¹, Ludmila A. Pimneva¹, Yuriy A. Ivanyushin¹✉,
Nikita O. Azarapin², and Ekaterina D. Mironova²*

¹Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia, e-mail: ivanjushinja@tyuiu.ru

²University of Tyumen, Tyumen, Russia

Received: May 30, 2025; Revised: June 6, 2025; Accepted: June 9, 2025

Abstract – Highly concentrated salt solutions (brines) formed during mining, seawater desalination and industrial processes pose a serious environmental problem. Traditional disposal methods, such as discharge into water bodies or injection into underground formations, are expensive and environmentally unsafe. In this regard, the search for alternative methods of processing brines to obtain useful products is becoming relevant. The paper examines the possibility of utilizing brines using liquid glass (sodium and potassium silicates) and studying the properties of the resulting reaction products. Liquid glass solutions with different moduli were used for the experiments. The brine was passed through a layer of liquid glass, which led to the formation of gel-like flakes. The solid phase was separated from the liquid, after which its composition was analyzed using electron microscopy and diffraction. The processes of hydrolysis, polymerization and formation of porous structures were also studied. It has been established that the interaction of liquid glass with brines results in the formation of poorly soluble silicate materials with a developed porous structure. These materials demonstrate high adsorption capacity with respect to NaCl ions and other impurities. It has been shown that the properties of the resulting products depend on the type of silicate (sodium or potassium), its concentration and reaction conditions. The resulting solid phases can be used in the construction industry. The study confirms the scientific novelty of the proposed method for the utilization of brines, which allows not only to reduce the environmental load, but also to obtain useful materials. The results of the work open up prospects for the practical application of silicate products formed as a result of brine treatment with liquid glass in industry.

Keywords: brine disposal, liquid glass, sodium silicates, potassium silicates, highly concentrated salt solutions, adsorption, environmental safety, building materials.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует несколько способов утилизации высококонцентрированных водных солевых растворов (рассолов), которые образуются при добыче минеральных удобрений и в результате опреснения морской воды. Ошибки в утилизации рассолов могут иметь серьезные экологические последствия. Помимо рассолов, образующихся при опреснении морской воды (в целом по миру¹, более 130 млн м³ в сутки), наличие высококонцентрированных рассолов характерно для технологических процессов в текстильной, нефтяной и газовой промышленности, сельском хозяйстве, пищевой, молочной, фармацевтической, кожевенной промышленности и других сферах хозяйственной деятельности [1, 2].

¹ Это минимальная общемировая оценка, основанная на консервативном соотношении образующихся объемов рассолов и пресной воды, а также текущей мощности опреснительных заводов и установок. Фактические объемы могут быть выше. Годовой объем рассолов от опреснения морской воды продолжает возрастать, исходя из ввода в эксплуатацию новых мощностей, и по данным последних комплексных исследований достигает 142 км³/год.

Самый простой, но экологически небезопасный способ утилизации рассолов, это сброс его в естественные акватории (реки, озера, моря). При долговременном сбросе высококонцентрированных рассолов (с соленостью в 1,5...2 раза выше морской воды акватории), в морях будет наблюдаться увеличение фоновых концентраций, негативно влияющих на морскую флору и фауну.

Дополнительно, в рассолах могут содержаться остатки различных химических веществ: антискаланты (полифосфаты, фосфонаты и поликарбоновые кислоты), флокулянты (катионные полимеры) и коагулянты (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), образующиеся на отдельных стадиях процесса опреснения, которые могут быть особенно опасны для морских организмов.

В этой связи следует отметить, что существуют также более щадящие способы сброса рассолов в акватории, не приводящие к значительному ущербу для окружающей среды, например, способ рассредоточенного сброса рассола, позволяющего снизить вредную концентрацию рассола в воде [3]. Другой способ утилизации рассолов предполагает закачку его в подземные соленые водяные пласты, а также пласты месторождений полезных ископаемых [4–6]. Этот способ очень капиталоемкий и экологически небезвредный, так как при закачке рассолов в подземные водяные пласты рассол может попадать в пресные водоносные горизонты и носить ущерб пресным водным ресурсам. Самым дорогим и энергоемким способом утилизации рассолов является выпаривание соли из раствора с получением поваренной и других солей [7]. Плюсом этого способа является получение конечного товарного продукта, соли. В представленной статье рассматривается возможность утилизации рассолов с использованием жидкого стекла и получением в результате реакции полезных продуктов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

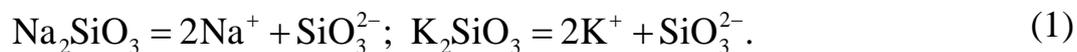
Рассолы представляют собой отходы, которые образуются при добыче минеральных удобрений, в нефтегазовой промышленности и при опреснении морской воды. Для уменьшения концентрации хлорида натрия в рассоле использовали силикаты натрия Na_2SiO_3 и калия K_2SiO_3 . Силикаты натрия и калия соли кремневой кислоты, называемые жидким стеклом (ЖС), растворимы в воде и обладают клеящей способностью. Силикатный модуль этих солей – это соотношение оксида натрия или калия к диоксиду кремния. Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M – Na, K) составляет 2,6:3,5 при содержании SiO_2 69:76% мас. для силиката натрия и 65:69% мас. для силиката калия. Свойства растворов щелочных силикатов зависят от мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, вида катиона и pH. Удельный вес жидкого стекла составляет 1,45 г/см³. В составе растворов жидкого стекла в малых количествах могут находиться оксиды железа, алюминия, меди, свинца и цинка.

Изначально готовился рассол заданной концентрации соли (NaCl). Далее в рассол добавляли ЖС. На поверхности образовывались малорастворимые гелеобразные хлопья. Твердую фазу отделяли от жидкой. В жидкой фазе определяли концентрацию соли.

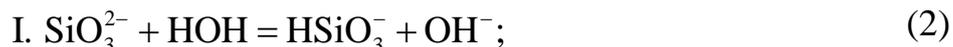
Жидкое стекло способно самопроизвольно отвердевать с образованием искусственного силикатного камня.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При добавлении жидкого стекла в водные рассолы выпадает осадок белого цвета. Силикаты натрия и калия при растворении в воде способны диссоциировать и гидролизироваться:



Гидролиз этих солей протекает в две ступени:



В результате гидролиза образуются ортокремневая кислота, малорастворимая в воде, и гидроксиды натрия и калия, которые дают щелочную среду. При увеличении концентрации жидкого стекла возрастает вязкость. Зависимость вязкости от концентрации жидкого стекла при разбавлении представлена на рисунке 1.

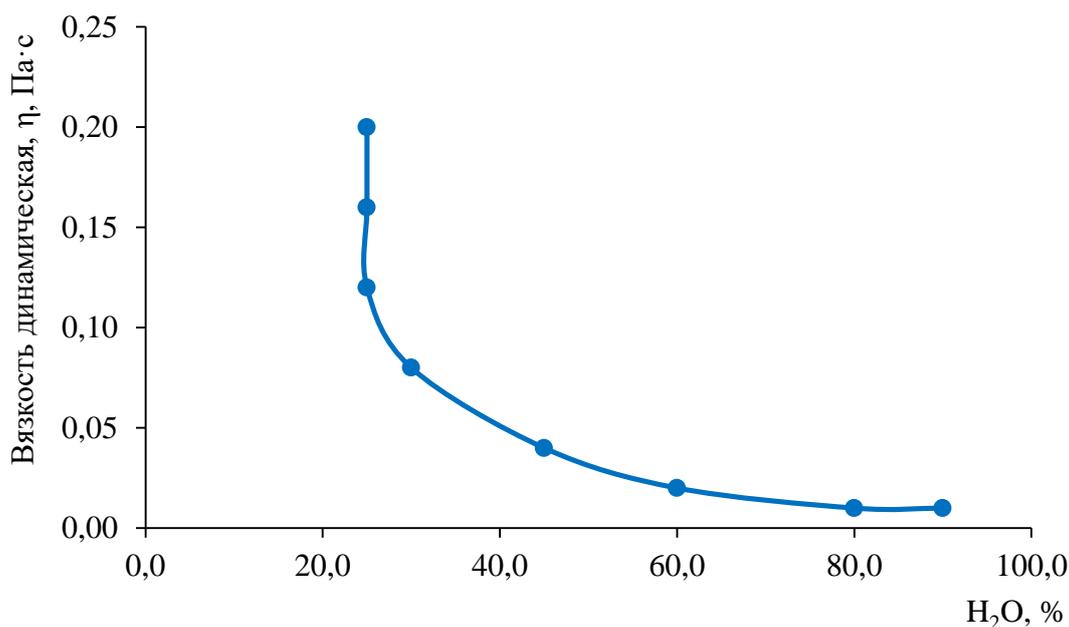


Рис. 1. Зависимость вязкости от концентрации жидкого стекла.

Fig. 1. Dependence of viscosity on the concentration of liquid glass.

Увеличение модуля жидкого стекла приводит к возрастанию доли высокополимерных форм: β - SiO_2 и γ - SiO_2 : до 4% – у силиката натрия, до 11% – у силиката калия, которые являются коллоидными частицами в виде золя [8, 9]. β - и γ -формы диоксидов кремния представляют собой разные кристаллографические структуры с различающимися свойствами и областью применения. β - SiO_2 является более стабильным соединением при высоких температурах, а соединение γ - SiO_2 стабильно при пониженных температурах.

Растворимость ортокремневой кислоты в воде зависит от pH, температуры и химического состава воды. Максимальная растворимость в воде при pH 7,0...8,0 и температуре 25°C составляет 100...200 мг/л. Кислота диссоциирует при pH 9,0 с образованием анионов $(\text{HO})_3\text{SiO}^-$, при pH 9,0...11,0 – $(\text{OH})_2\text{SiO}_2^{2-}$ [9, 10]. При увеличении концентрации кремния в зависимости от солевого состава раствора происходит дальнейшая конденсация с формированием цепочек кислоты переменного состава.

Микроскопические исследования показывают образование агрегатов частиц (рис. 2). Образцы твердой фазы состоят из ограненных частиц силикатов натрия с размерами от 10...50 мкм и калия от 1...10 мкм.

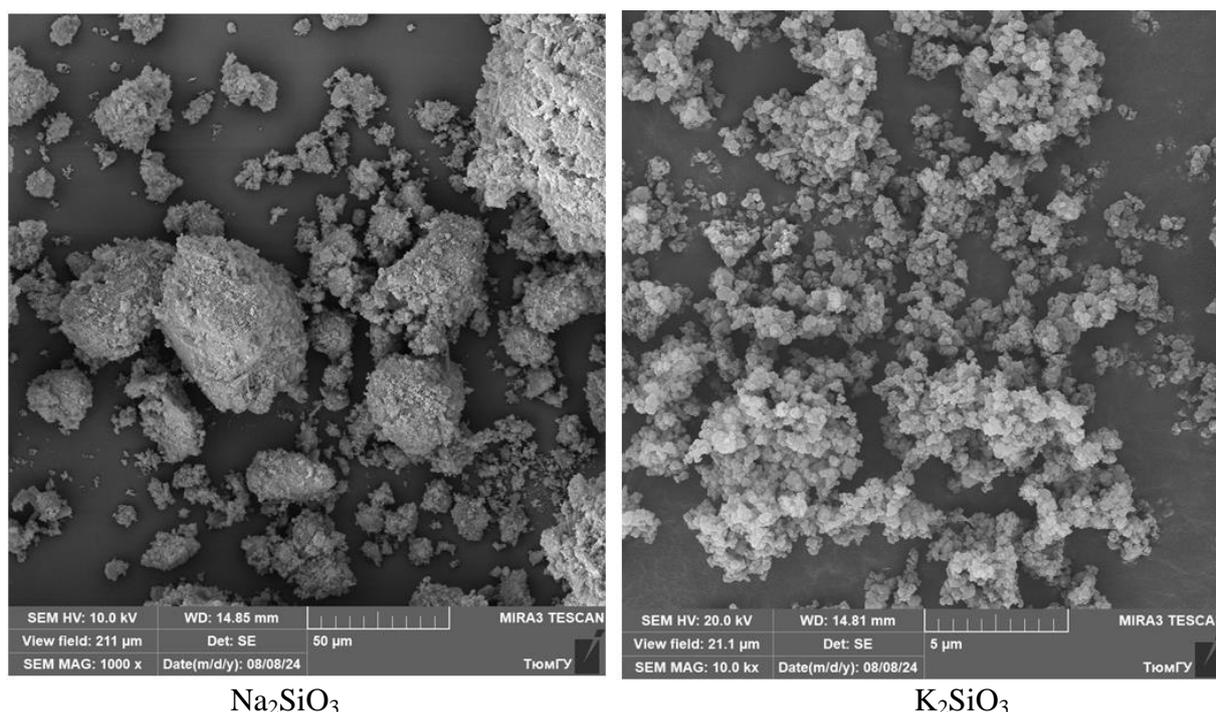
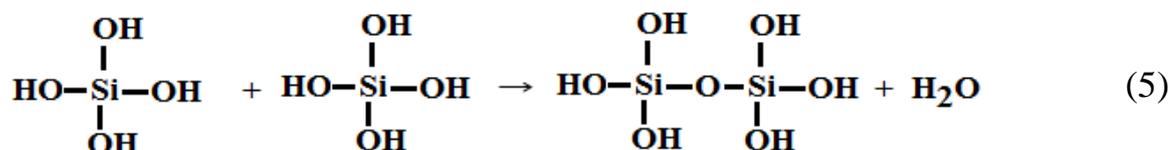


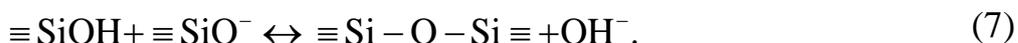
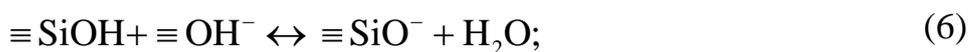
Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок твердой фазы силикатов натрия и калия.

Fig. 2. Electron micrograph of the solid phase of sodium and potassium silicates.

Образовавшаяся кремневая кислота вступает в реакцию полимеризации. Способность к полимеризации определяется наличием у атома кремния Si свободных d – орбиталей. Молекулу ортокремневой кислоты H_2SiO_3 можно представить в следующем виде, $\text{HO}-\text{Si}(\text{O})-\text{OH}$. Электроны атомов кислорода в мономере спариваются с электронами соседних молекул кремния, что и определяет образование полимера. Кроме этого, у мономеров ортокремневой кислоты содержатся кремнекислородные тетраэдры, которые в реакции конденсации соединяются вершинами [11]:



Процесс продолжается в сторону удлинения кремнекислородных цепей. Полимеризация протекает в результате кислотно-основных реакций [8]:



Реакция, протекающая в прямом направлении (6), идет с образованием ионных форм кремнезема при взаимодействии со щелочами. Обратная реакция (7) гидролитическая, где раствор силикатов проявляет выраженную щелочную реакцию. Кислотность силикатных групп ($\text{Si}-\text{OH}$) будет зависеть от числа силоксановых связей. По второй реакции образуются полимеры, которые преимущественно имеют сферическое строение. Процесс полимеризации характеризуется образованием коллоидных частиц с отрицательным зарядом [9]. Эти частицы не вступают между собой во взаимодействие, если не созданы условия для коагуляции.

Для растворов щелочных силикатов Na^+ и K^+ с увеличением вязкости характерно отвердевание. Происходит процесс перехода в твердое состояние за счет образования водородных связей между гидроксильными группами. Образование твердых частиц происходит в результате получения высокодисперсного коллоидного раствора (золя) [12–14]. Полимеризация проходит с возрастанием молекулярной массы. Формирование химического состава твердой фазы протекает в три стадии.

Первая стадия. Образование высокодисперсного коллоидного раствора в виде золя. Размер частиц дисперсной фазы может изменяться от 1 до 1000 нм.

Вторая стадия. С увеличением концентрации дисперсной фазы возникают коагуляционные контакты между частицами, что приводит к структурированию системы в виде геля (процессу гелеобразования) [9]. Этот процесс известен как *золь-гель переход*. Коагуляционные структуры характеризуются низкой прочностью, определяемой ван-дер-Вальсовыми силами, при этом взаимодействие частиц осуществляется через равновесную по толщине прослойку дисперсионной среды.

Третья стадия. Возникающие коагуляционные силы способны в системе сохранять форму геля и постоянно уплотнять гель. Удаление дисперсной фазы из рассола (среды) способствует появлению прочных фазовых контактов [15].

При высушивании гель переходит в устойчивое тонкопористое тело (так называемый ксерогель), в котором за счет уплотнения материала изменяется его структура [8]. В результате высокой дисперсности размер частиц становится от 10 до 100 нм. При этом удельная поверхность ксерогелей значительно меньше, чем у исходных золь [15], что может быть связано, как с ростом коллоидных частиц, так и с возникновением мостиковых контактов между ними. Согласно литературным данным [9, 16] структура полимерных кремнекислородных анионов зависит от модуля, плотности и вида катиона щелочного силиката (Na^+ , K^+). Таким образом, в растворах будут присутствовать гидратированные мономерные и полимерные формы. Затем в

растворе происходит образование полимерных анионных группировок и при этом выделяется вода.

Полученные устойчивые твердые материалы исследовали рентгенографическим методом. На основании полученных дифрактограмм (рис. 3), можно отметить образования разных структур в твердой фазе. Образование твердой фазы из рассола при добавлении силиката натрия происходит за счет химического процесса с углекислотой воздуха [17]:



Авторы работы [14] предположили, что основой отвердевания является гидролиз силиката натрия с образованием гидрокарбоната:



Образовавшийся гидрокарбонат натрия в растворе будет находиться в виде ионов натрия и гидрокарбонат иона. Это вызывает миграцию ионов натрия к поверхности с образованием кристаллических карбонатных и силикатных структур. В случае применения ЖС с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ ($\text{M} - \text{Na}$) до 3,0–5,0 полимеризация силикат-ионов предшествует их уплотнению, что нежелательно, так как в результате выделяется жидкая фаза, содержащая карбонизирующие катионы щелочных металлов [15].

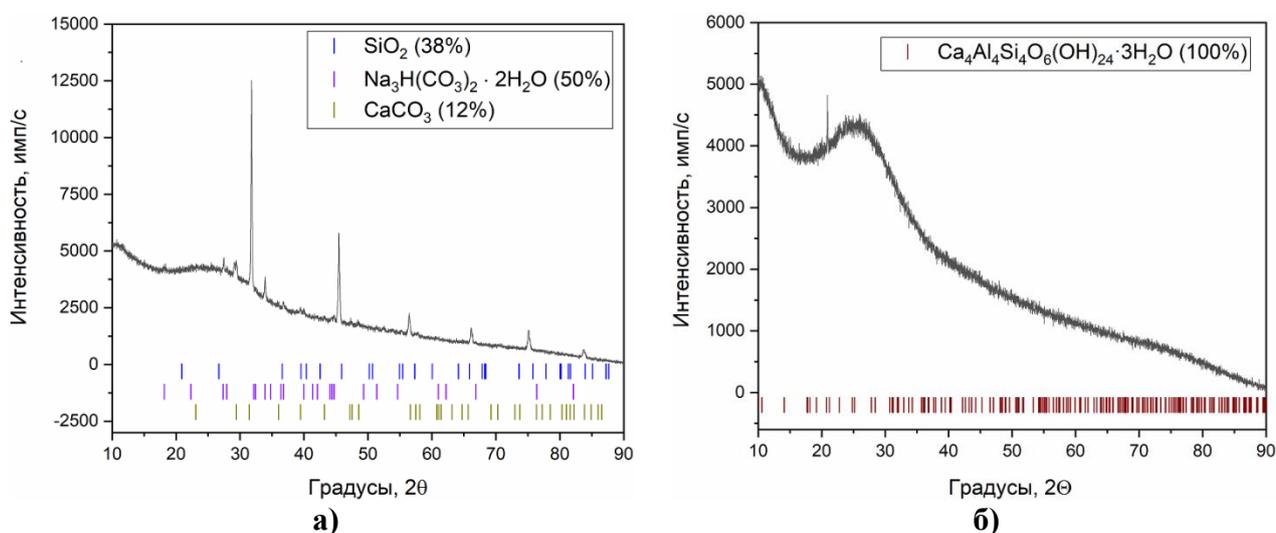


Рис. 3. Дифрактограммы твердой фазы силикатов а) Na_2SiO_3 и б) K_2SiO_3 после уточнения методом Ритвельда.

Fig. 3. Diffraction patterns of the solid phase of a) Na_2SiO_3 and b) K_2SiO_3 silicates after refinement by the Rietveld method.

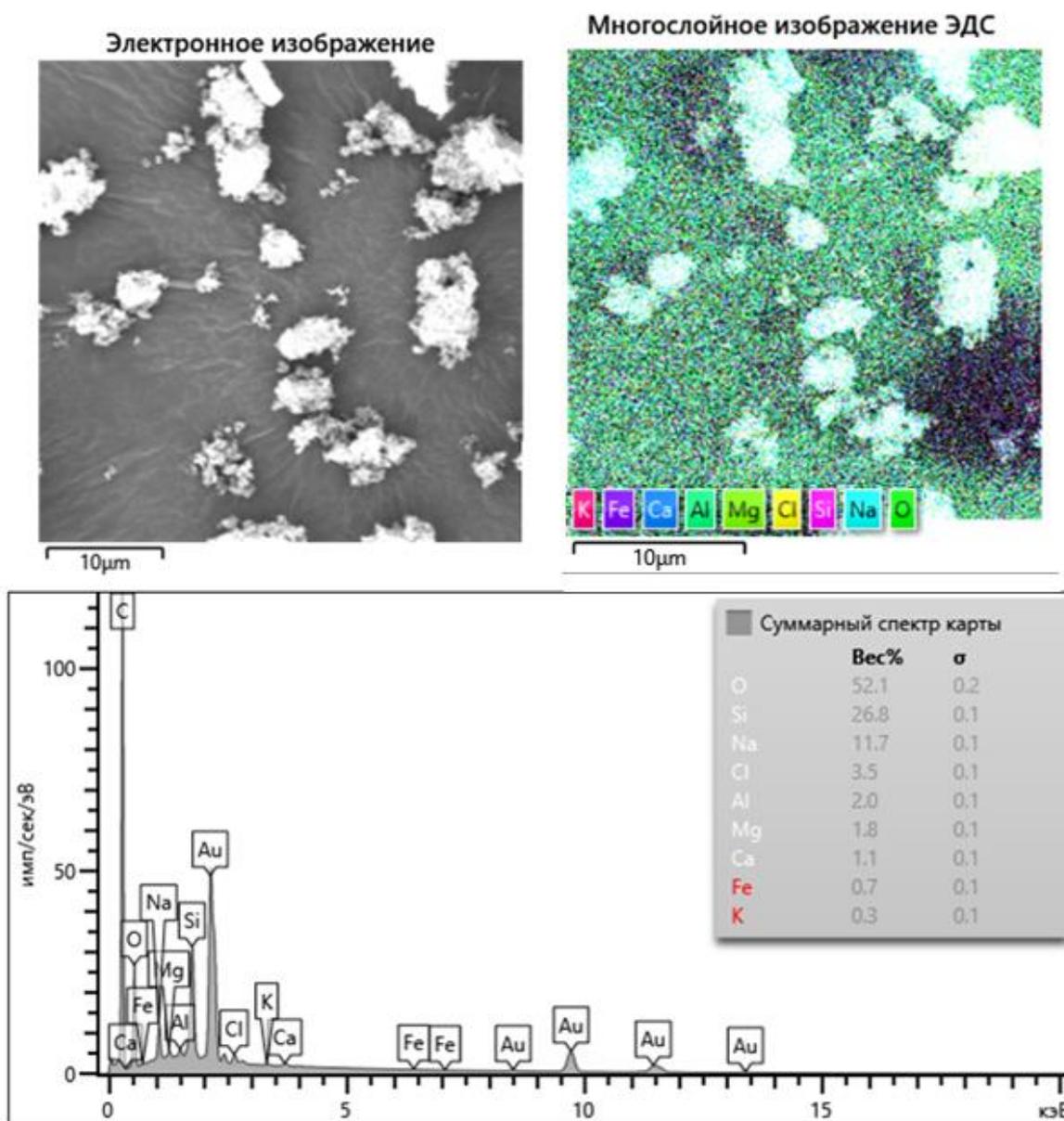
При добавлении в рассол силиката калия образуются алюмосиликатные комплексы с оксогруппами $-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$, а в димерных гидроксокомплексах $\text{Al}(\text{III})$ тетраэдр AlO_4 замещается на тетраэдр SiO_4 . В разбавленных растворах, кроме алюмосиликатных ионов, образуются ассоциаты типа:



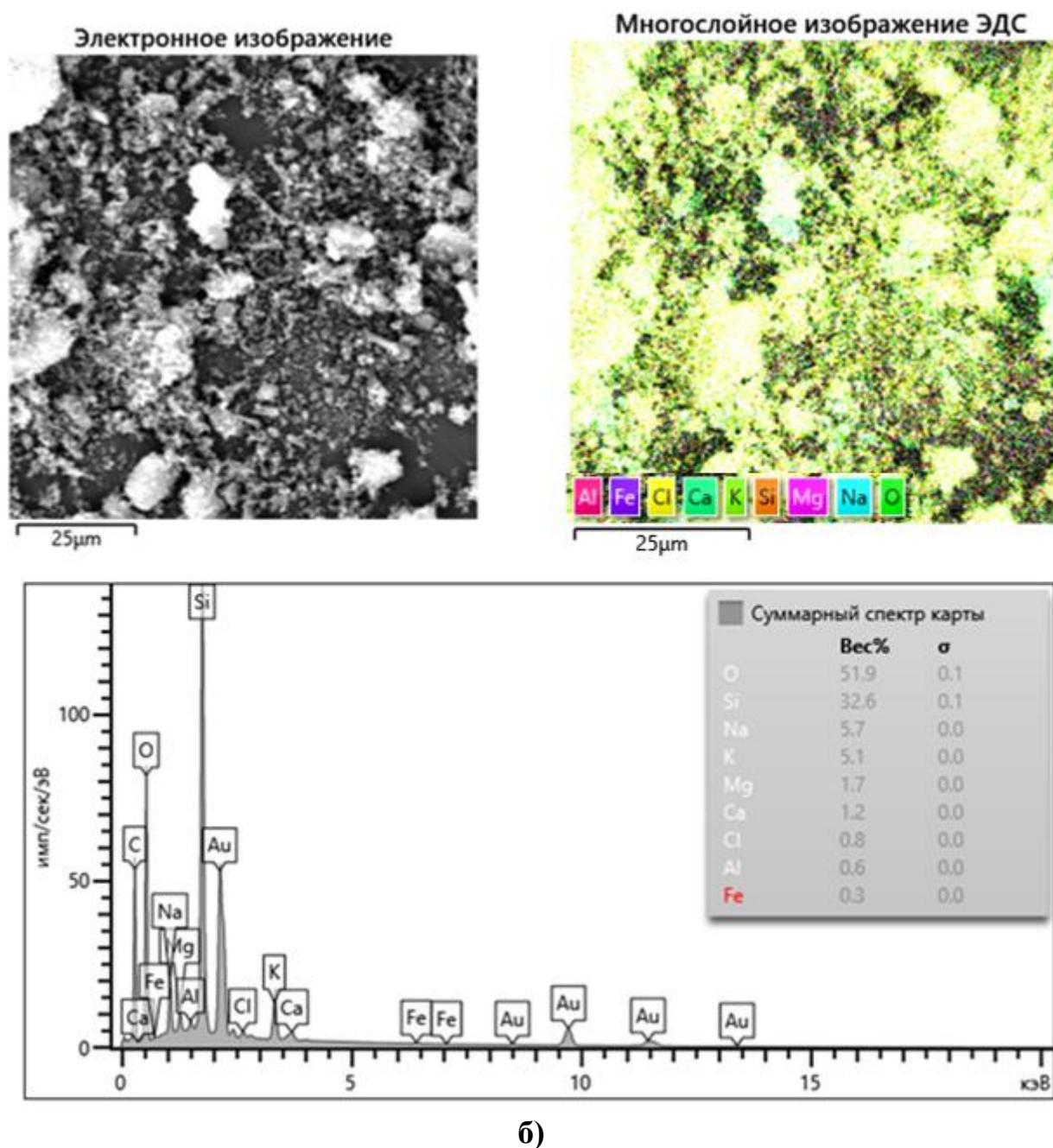
в которых взаимодействие алюминат- и силикат-ионов происходит по дефект-протон-дисперсионному механизму [16].

Образовавшаяся твердая силикатная поверхность с развитой пористой структурой является эффективным адсорбентом по отношению к растворенным веществам. В нашем случае растворенным веществом является хлорид натрия (рассол). На рисунке 4 приведены виды пористой силикатной структуры. Структуры отличаются формой, размером и распределением пор по объему материала.

Микроскопические исследования показывают, что на твердой силикатной поверхности адсорбируются ионы рассола Na^+ и Cl^- , являющиеся основой раствора рассола, а также примесные катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} . В результате уменьшается концентрация ионов в рассоле и происходит очистка воды.



а)



б)

Рис. 4. Структура силикатных пористых материалов на основе а) Na_2SiO_3 и б) K_2SiO_3 .
Fig. 4. Structure of porous silicate materials based on a) Na_2SiO_3 and b) K_2SiO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты показывают возможность использования силикатов щелочных металлов для извлечения из рассола солей хлорида натрия и сопутствующих щелочноземельных металлов, железа и алюминия, обеспечивая обработку рассолов до безопасных требований к утилизации путем сброса в окружающую среду. При этом, побочный силикатный продукт обработки рассолов может найти широкое применение в строительной индустрии в локальном масштабе. Например, при возведении сооружений в населенных пунктах прибрежной полосы Российской Федерации.

Последующим направлением исследования является определение прочностных и теплоизоляционных характеристик полученного силикатного продукта с целью уточнения и детализации области применения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Panagopoulos A. (2021). Beneficiation of saline effluents from seawater desalination plants: Fostering the zero liquid discharge (ZLD) approach - a techno-economic evaluation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9(4), 105338. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105338>.
2. Panagopoulos A. (2022). Brine management (saline water & wastewater effluents): Sustainable utilization and resource recovery strategy through Minimal and Zero Liquid Discharge (MLD & ZLD) desalination systems, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 176, 108944. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108944>.
3. Миронов В.В., Иванюшин Ю.А., Суглобов Д.А., Миронов Д.В., Кадысева А.А., Ерофеев Е.А. (2024). Гидравлический расчёт трубопровода с рассредоточенным сбросом рассола в акваторию. *Архитектура, строительство, транспорт*. 107(1), 68–78. <https://doi.org/10.31660/2782-232X-2024-1-68-78>.
4. Пат. 2133334, Российская Федерация, 1999.
5. Дроздов А.В. (2013). Оценка возможности закачки дренажных рассолов карьера и рудника «Удачный» в среднекембрийский водоносный комплекс. *iPolytech Journal*, 7(78), 32–40. https://journals.istu.edu/vestnik_irtgu/journals/2013/07.
6. Raza A., Mahmoud M., Alafnan S., Arif M., Kirmani F.U.D., Kamal M.S., Mustafa M., & Rana A. (2024). Role of high-density brines in reservoir development stages: a review. *Energy Geoscience*. 5(3), 100304. <https://doi.org/10.1016/j.engeos.2024.100304>.
7. Luo X., Li X., Wei C., Deng Z., Liu Y., Li M., Zheng S., & Huang X. (2022). Recovery of NaCl and Na₂SO₄ from high salinity brine by purification and evaporation. *Desalination*. 530, 115631. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115631>.
8. Корнеев В.В., Данилов В.И. (1996). *Растворимые жидкие стекла*. СПб.: Стройиздат.
9. Айлер Р. (1982) *Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. Часть I*. М.: Мир.
10. Рахманин Ю.А., Егорова Н.А., Михайлова Р.И., Рыжова И.Н., & Кочеткова М.Г. (2021). О гигиеническом нормировании соединений кремния в питьевой воде (обзор литературы). *Гигиена и санитария*. 100(10), 1077–1083. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-10-1077-1083>.
11. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. (2004). *Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема*. М.: Академкнига.
12. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Шушкина Е.А., & Ильин А.П. (2007). Экструзионное формование сорбентов на основе каолина. *Стекло и керамика*. 80(8), 29–32. <https://glass-ceramics.ru/ru/archivru/17-na-predpriyatiyakh-i-v-institutakh/2507-1254>.
13. Hong S.K., Voon. M.Y., & Hwang H.J. (2011). Fabrication of Spherical Silica Aerogel Granules from Water Glass by Ambient Pressure Drying. *Journal of the American Ceramic Society*. 94(10), 3198–3201. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04765.x>.
14. Inoue S., Morita K., Asai K., & Okamoto H. (2004). Preparation and properties of elastic polyimide-silica composites using silanol sol from water glass. *Journal of Applied Polymer Science*. 92(4), 2211–2219. <https://doi.org/10.1002/app.20239>.

15. Фиговский О.Л., & Кудрявцев П.Г. (2014). Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокomпозиционных материалов. *Инженерный вестник Дона*. 29(2), 117. <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448>.
16. Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р., & Каспарова М.А. (2021). Получение карбоната лития высокого качества из литийсодержащих природных рассолов. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 64(4), 52–58. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216404.6238>.
17. Усова Н.Т., Лотов В.А., & Лукошевич О.Д. (2013). Водостойкие безавтоклавные силикатные строительные материалы на основе песка, жидкостекольных композиций и шламов водоочистки. *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. (2), 276–284.

References:

1. Panagopoulos A. (2021). Beneficiation of saline effluents from seawater desalination plants: Fostering the zero liquid discharge (ZLD) approach - a techno-economic evaluation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9(4), 105338. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105338>.
2. Panagopoulos A. (2022). Brine management (saline water & wastewater effluents): Sustainable utilization and resource recovery strategy through Minimal and Zero Liquid Discharge (MLD & ZLD) desalination systems, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 176, 108944. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108944>.
3. Mironov V.V., Ivanyushin Yu.A., Suglobov D.A., Mironov D.V., Kadyseva A.A., & Erofeev E.A. (2024). Hydraulic calculation of the pipeline with dispersed discharge of brine into the water. *Architecture, construction, transport*. 107(1), 68–78. (in Russ.). <https://doi.org/10.31660/2782-232X-2024-1-68-78>.
4. Pat. 2133334, Russian Federation, 1999.
5. Drozdov A.V. (2013). Assessing possibility to pump open pit and mine “Udachny” drainage brines into Middle Cambrian aquiferous complex. *iPolytech Journal*, 7(78), 32–40. (in Russ.). https://journals.istu.edu/vestnik_irgtu/journals/2013/07.
6. Raza A., Mahmoud M., Alafnan S., Arif M., Kirmani F.U.D., Kamal M.S., Mustafa M., & Rana A. (2024). Role of high-density brines in reservoir development stages: a review. *Energy Geoscience*. 5(3), 100304. <https://doi.org/10.1016/j.engeos.2024.100304>.
7. Luo X., Li X., Wei C., Deng Z., Liu Y., Li M., Zheng S., & Huang X. (2022). Recovery of NaCl and Na₂SO₄ from high salinity brine by purification and evaporation. *Desalination*. 530, 115631. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115631>.
8. Korneev V.V., & Danilov V.I. (1996). *Soluble liquid glasses*. SPb.: Stroyizdat (in Russ.).
9. Iler R. (1979). *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica*. Wiley, Chichester.
10. Rakhmanin Yu.A., Egorova N.A., Mikhailova R.I., Ryzhova I.N., & Kochetkova M.G. On the hygienic rating of silicon compounds in drinking water (literature review). *Hygiene and Sanitation*. 100(10), 1077–1083. (in Russ.). <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-10-1077-1083>.
11. Shabanova N.A., & Sarkisov P.D. (2004). *Fundamentals of sol-gel technology of nanodispersed silica*. M.: Akademkniga (in Russ.).
12. Prokofev V.Yu., Razgovorov P.B., Smirnov K.V., Shushkina E.A., & Il'in A.P. (2007). Extrusion molding of kaolin sorbents. *Glass and Ceramics*. 64(7–8), 287–290. <https://doi.org/10.1007/s10717-007-0072-x>.
13. Hong S.K., Voon. M.Y., & Hwang H.J. (2011). Fabrication of Spherical Silica Aerogel Granules from Water Glass by Ambient Pressure Drying. *Journal of the American Ceramic Society*. 94(10), 3198–3201. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04765.x>.

14. Inoue S., Morita K., Asai K., & Okamoto H. (2004). Preparation and properties of elastic polyimide-silica composites using silanol sol from water glass. *Journal of Applied Polymer Science*. 92(4), 2211–2219. <https://doi.org/10.1002/app.20239>.
15. Figovsky O.L., & Kudryavtsev P.G. (2014). Liquid glass and aqueous solutions of silicates, as a promising basis for technological processes of new nanocomposite materials. *Engineering journal of Don*. 29(2), 117. (in Russ.). <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448>.
16. Ramazanov A.Sh., Ataev D.R., & Kasparova M.A. (2021). Obtaining high quality lithium carbonate from natural lithium-containing brines. *ChemChemTech*. 64(4), 52–58. (in Russ.) <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216404.6238>.
17. Usova N.T., Lotov V.A., & Lukashevich O.D. (2013). Waterproof autoclaveless silicate building materials on the basis of sand, soluble glass compositions and mud of water purifications. *Vestnik of Tomsk state university of architecture and building*. 2, 276–284. (in Russ).



Утилизация и биodeградация отходов

УДК 662.2.034

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28005

Модернизация химической очистки отходов производства лаковых коллоксилинов

*А. В. Супырев¹, Р. Н. Яруллин^{1,2}, А. А. Куликова³,
Е. В. Голосов³, Е. А. Саратовских³✉*

¹Общество с ограниченной ответственностью «Альцел», Казань, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия, e-mail: earar@icp.ac.ru

Поступила в редакцию: 29.04.2025 г.; после доработки: 12.05.2025 г.; принята в печать: 15.05.2025 г.

Аннотация – Проведено исследование процесса химической очистки отходов производства лаковых коллоксилинов, а именно, так называемого, ловушечного коллоксилина (ЛОК). Установлено, что максимальный эффект удаления сорбированных волокном ЛОК соединений железа и солей жесткости достигается при совместном присутствии в варочном растворе азотной и фосфорной кислот. На основе проведенных исследований разработан процесс очистки нитратцеллюлозных возвратных отходов. Показано, что себестоимость изготавливаемого из ЛОК коллоксилина, в зависимости от степени загрязненности ЛОК, на 20–40% ниже, чем себестоимость коллоксилина, получаемого переработкой целлюлозы.

Ключевые слова: динитрат целлюлозы, коллоксилин, отходы производства, очистка.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 662.2.034

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28005

Modernization of chemical cleaning of waste from the production of varnish collodions

*Alexander V. Supyrev¹, Rashit N. Yarullin^{1,2}, Anna A. Kulikova³,
Evgeny V. Golosov³, and Elena A. Saratovskikh³✉*

¹Limited Liability Company “Altsel”, Kazan, Russia

²Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Kazan (Near-Volga) Federal University”, Kazan, Russia

³Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia, e-mail: earar@icp.ac.ru

Received: April 29, 2025; Revised: May 12, 2025; Accepted: May 15, 2025

Abstract – A study was conducted of the process of chemical purification of waste from the production of varnish collodions, namely, the so-called trap collodion (TCL). It was found that the

maximum effect of removing iron compounds and hardness salts sorbed by TCL fiber is achieved with the combined presence of nitric and phosphoric acids in the cooking solution. Based on the conducted studies, a process for cleaning nitrate cellulose return waste was developed. It was shown that the cost of collodion made from TCL, depending on the degree of TCL contamination, is 20-40% lower than the cost of collodion obtained by processing cellulose.

Keywords: cellulose dinitrate, collodion, production waste, cleaning.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из видов технических нитратов целлюлозы является динитрат целлюлозы (ДНЦ) коллоксилин, который имеет химическую формулу $[C_6H_8O_5(NO_2)_2]_n$ и содержание азота менее 12,5% [1]. В промышленности производится большой ассортимент коллоксилинов различной молекулярной массы и назначения. Коллоксилин широко используется в производствах нитроцеллюлозных лаков, красок, являясь основным пленкообразующим веществом [2]. В том числе в изготовлении лаков для металлических поверхностей в автомобильной и в других отраслях промышленности. В электротехнической промышленности применяются нитроцеллюлозные лаки в композиции с масляно-глифталевыми лаками. На основе этих пленкообразующих веществ получается красная нитроглифталевая эмаль воздушной сушки для покрытия лобовых частей обмоток. Раствор коллоксилина в смеси спирта и диэтилового эфира (коллодий) применяется в медицине для фиксирования перевязочного материала при хирургических операциях, а так же как защитное и дезинфицирующее средство при небольших повреждениях кожи. Коллоксилин незаменим в производствах нитроцеллюлозных пластмасс (этролов и целлулоида [3]), бездымного пороха, динамита, для желатинизации нитроглицерина. В строительстве это эмали, краски, клеи, линолеумы, пластикаты кабельные; в мебельном производстве – прокладочные полотна для обивки; в текстильной промышленности – искусственный шёлк [4], утеплители, прокладочные полотна; в изготовлении обуви – искусственная кожа [5].

Однако промышленное производство лаковых коллоксилинов сопряжено с большим количеством отходов, так называемого, ловушечного коллоксилина (ЛОК). Он образуется при механической очистке отработанных сточных вод. Эти отходы представляют собой серо-коричневый волокнистый продукт с частицами окалина и другими посторонними включениями размером около 10 мм и характеризуются следующими усредненными показателями:

- содержание азота 184,4–185,5 мг NO/г,
- цветность раствора более 20 ед. шкалы,
- прозрачность раствора менее 0,1%,
- вязкость-1,00-1,02 мПа·с,
- растворимость в комбинированном растворителе: 94,5–95,5 %,
- растворимость в спирте 6–7,5%,
- содержание золы 0,4%.

Цель данного исследования заключалась в модернизации методики очистки ЛОК, входящего в состав отходов промышленного производства лакового коллоксилина (нитратцеллюлозные возвратные отходы). Методика направлена на улучшение характеристик ЛОК путем снижения содержания золы, изменения цветности и прозрачности раствора, что обеспечит возможность его повторного использования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований были взяты образцы ЛОК, отобранные из вертикальных и горизонтальных отстойников основного производства Алексинского химического комбината, марки «ПСВ» ГОСТ Р 50461-92.

Кислоты, использованные для кислой варки:

- азотная (HNO_3) 65% марки «ХЧ» ГОСТ 4461-77, производство Группа компаний «Крезол», Уфа, Российская Федерация;
- фосфорная (H_3PO_4) ГОСТ 6552-80, 87% марки «ХЧ», производство ООО ПО «Рассвет» Дзержинск, Российская Федерация;
- лимонная ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) марки «Ч» пищевая, 1-водная ГОСТ 3652-69, производство АО «Белгородский завод «Цитробел», Белгород, Российская Федерация.

Перекись водорода (H_2O_2) 37% техническая марки «А» ГОСТ 177-88, производство ООО «Волжская перекись», Новочебоксарск, Российская Федерация.

Состав комбинированного растворителя [6], использованный в работе приведён в таблице 1.

Таблица 1. Состав комбинированного растворителя

Table 1. Composition of the combined solvent

Наименование растворителя	Массовая доля в составе, %
Нормальный бутилацетат ¹ технический по ГОСТ А 8981-78, производство ООО ТД "Синтез", Иваново, Российская Федерация	25
Этилацетат ¹ по ГОСТ 8981-78, производство ООО "Вираз", Казань, пос. Киндери, Российская Федерация	25
Бутанол ² технический по ГОСТ 5208-81, производство ООО «Вираз», Казань, пос. Киндери, Российская Федерация	7
Спирт этиловый ² по ГОСТ 17299-78, производство АО "Росспиртпром" / ООО «Эталон», Тульская область, Российская Федерация	18
Толуол ³ по ГОСТ 9880-76, производство ООО ГК "РусХим", Екатеринбург, Российская Федерация	25

Примечание:

1. Растворитель.
2. Скрытый растворитель, повышает растворяющую способность основного растворителя.
3. Разбавитель, снижает вязкость лакокрасочного материала и стоимость многокомпонентного растворителя.

Определение нитрат-ионов и нитрит-ионов в растворе выполняли фотометрическим методом. Фотометрические измерения проводили на фотоколориметре КФК-2МП, производства ЗАО НПО «Техноком» (Россия). Нитрат-ионы определяли измерением светопоглощения желтого комплексного соединения, образующегося при взаимодействии нитрат-ионов с салициловой кислотой при длине волны 400 нм в кювете толщиной 2 см относительно воды. Нитрит-ионы определяли измерением светопоглощения красно-фиолетового диазосоединения при длине волны 540 нм в кювете толщиной 5 см относительно воды (модифицированный метод Лурье [7–9]).

Определение вязкости образцов проводили согласно ГОСТ В 5769-75. Измерения выполняли на вискозиметре Штабингера SVM 3000/G2, производства компании «Anton Paar GmbH» (Австрия) со встроенным программным обеспечением Xsample 360/460. Навеску ДНЦ 0,1 г растворяли в 5 мл ацетона и шприцем вводили в измерительную ячейку прибора. Измерения производили при 20°C. Измеряли абсолютную и динамическую вязкость, а также плотность ацетоновых растворов образцов коллоксилина. Выполняли три независимых повторных измерения вязкости одного и того же образца.

Спектральный анализ золы образцов ловушечного коллоксилина проводили с использованием дифракционного атомно-эмиссионного спектрометра PGS-2, производство фирмы Carl Zeiss, Йена Германия. Содержание золы в образцах ДНЦ определяли согласно ГОСТ В 5768-75.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральный анализ золы из образцов ловушечного коллоксилина показал, что основными компонентами загрязнений, обуславливающих неудовлетворительные показатели качества ЛОК, являются соединения железа (продукты коррозии оборудования и массопроводов) и соли жесткости, сорбированные развитой поверхностью ДНЦ. Сорбция ионов металлов динитратом целлюлозы включает процессы адсорбции на поверхности и в порах сорбента, сопровождающиеся комплексообразованием с участием гидроксильных групп НЦ [10–12].

Физико-химические характеристики исходного ЛОК, результаты его химической очистки, а также технологические параметры и расход реагентов при проведении очистки ЛОК различными методами приведены в таблицах 2 и 3. Перед кислой варкой образцы ЛОК подвергали механической очистке от частиц окалина и других посторонних включений многократной декантацией.

Таблица 2. Характеристики и технологические параметры очистки ЛОК
Table 2. Characteristics and technological parameters of trap collodion purification

№№ образца, опыта	Характеристики динитрата целлюлозы						
	Содержание азота, мл NO/г	Цветность, ед. шкалы	Прозрачность, %	Вязкость, мПа с	Растворимость, %		Содержание золы, %
					Комбинированный растворитель	Этанол	
Образец №1 исходный	184,4	более 20	менее 0,1	1,00	95,5	6,0	0,39
Технологические параметры процесса очистки кислота, ее концентрация, время варки: HNO₃, 10,8 г/л, 18 часов							
Опыт №1	190,8	13,7	30,0	1,01	98,9	13,9	0,30
HNO₃, 10,8 г/л, 0,5 часов							
Опыт №2	192,0	13,6	39,0	1,00	99,4	17,5	0,28
HNO₃, 5,4 г/л + лимонная к-та, 5,4 г/л; 18 часов							
Опыт №3	197,0	13,5	37,0	1,01	99,8	12,5	0,12
HNO₃, 5,0 г/л + H₃PO₄, 1,1 г/л; 18 часов							
Опыт №4	194,4	3,7	64,0	1,01	100,0	18,2	-
HNO₃, 9,9 г/л; 10 часов + H₂O₂, 5,0 г/л; 4 часа							
Опыт №5	195,8	12,3	52,0	1,00	99,9	11,6	0,26
HNO₃, 8,0 г/л; 18 часов + H₂O₂, 6,9 г/л; 10 часа							
Опыт №6	192,3	7,9	67,0	1,01	100,0	18,3	-
HNO₃, 5,4 г/л + лимонная к-та, 5,4 г/л; 19 часов + H₂O₂, 9,1 г/л; 12 часа							
Опыт №7	191,1	7,2	87,0	1,02	100,0	16,2	-
HNO₃, 4,7 г/л + лимонная к-та, 0,9 г/л; 18 часов + H₂O₂, 6,1 г/л; 10 часа							
Опыт №8	194,0	13,1	87,0	1,01	100,0	24,4	-
HNO₃, 5,0 г/л + H₃PO₄, 1,0 г/л; 18 часов; + H₂O₂, 9,1 г/л; 12 часов							
Опыт №9	192,2	2,2	87,0	1,01	100,0	16,5	0,07

Продолжение таблицы 2

Образец №2 исходный	185,5	более 20	менее 0,1	1,01	194,5	7,48	0,42
HNO₃, 6,2 г/л; 17 часов							
Опыт №10	194,0	19,0	21,0	1,02	100,0	6,5	-
HNO₃, 5,2 г/л + H₃PO₄, 1,0 г/л; 17 часов							
Опыт №11	194,1	3,5	44,0	1,04	100,0	9,2	-
HNO₃, 10,5 г/л; 17 часов; + H₂O₂, 6,3 г/л; 11 часов							
Опыт №12	190,5	4,4	79,0	1,02	100,0	9,0	-
HNO₃, 5,2 г/л + H₃PO₄, 1,0 г/л; 17 часов; + H₂O₂, 7,4 г/л; 5 часов							
Опыт №13	194,3	3,4	60,0	1,04	100,0	10,3	0,08
HNO₃, 5,0 г/л + лимонная к-та, 4,9 г/л; 17 часов; + H₂O₂, 6,2 г/л; 11 часов							
Опыт №14	194,0	3,7	77,0	1,03	100,0	12,4	-

Примечания:

1. Температура кислых варок в опытах №№ 1, 3–14 составляла 98°C; в опыте № 2 – 135°C.
2. Модуль варок (массовое соотношение раствор: НЦ) соответствовал 10 : 12.
3. В опытах №№ 1–4, 6–14 ловушечный коллоксилин подвергали механической очистке от частиц окалины перед кислой варкой.
4. В опыте № 5 ловушечный коллоксилин не подвергали механической очистке от частиц окалины.
5. Знак «-» в таблице означает «нет данных».

Азотнокислая варка ЛОК при атмосферном или повышенном давлении в 3 атм (таблица 2; образец № 1: опыты №№ 1, 2; образец № 2: опыт № 10) приводит к частичному удалению из него загрязнений, на что указывает уменьшение содержания золы и показателя цветности. Однако такой важный показатель качества коллоксилина, как прозрачность, остается неудовлетворительным даже при увеличении продолжительности варки до 100 ч.

В связи с этим далее были опробованы добавки в азотнокислый варочный раствор лимонной и фосфорной кислот, которые в кислой среде образуют прочные хорошо растворимые в воде хелатные комплексы ионами Fe^{2+} , Fe^{3+} и других переходных металлов, Ca^{2+} , Mg^{2+} , например, $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ [13].

Наиболее эффективной, как показывает сравнение результатов обработки ловушечного коллоксилина (таблица 2; образец № 1: опыты №№ 3, 4; образец № 2: опыт № 11), является добавка в азотнокислый варочный раствор фосфорной кислоты, улучшающая цветность раствора коллоксилина до уровня штатных лаковых коллоксилинов и существенно повышающая прозрачность его раствора. Косвенным указанием на удаление сорбированных волокном соединений железа и солей жесткости под действием лимонной и особенно фосфорной кислоты в присутствии азотной кислоты является уменьшение зольности коллоксилина. Специальными опытами показано, что эффект удаления загрязнений из ЛОК достигается только при совместном присутствии в растворе азотной и фосфорной кислот (рис. 1).

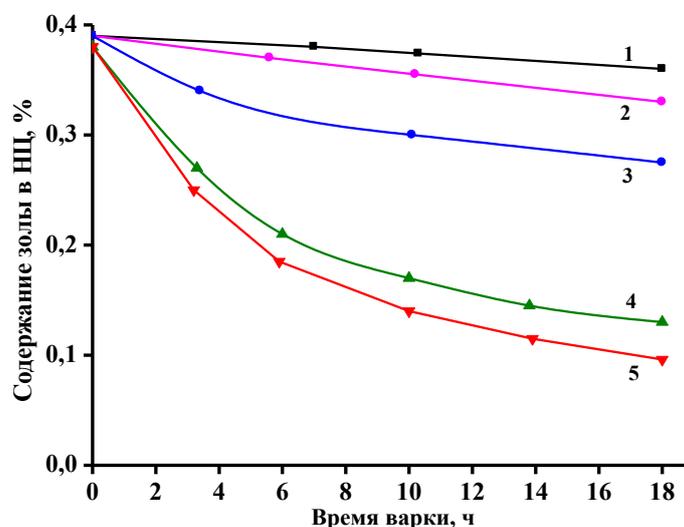


Рис. 1. Степень удаления золы из ловушечного коллоксилина в зависимости от времени варки при 97°C и состава варочного раствора: 1. – лимонная кислота, 0,03 моль/л; 2. – H₃PO₄, 0,01 моль/л; 3. – HNO₃, 0,09 моль/л; 4. – HNO₃, 0,09 моль/л + лимонная кислота, 0,03 моль/л; 5. – HNO₃, 0,09 моль/л + H₃PO₄, 0,01 моль/л.

Fig. 1. The degree of ash removal from trap collodion depending on the cooking time at 97°C and the composition of the cooking solution: 1. – citric acid, 0.03 mol/l; 2. – H₃PO₄, 0.01 mol/l; 3. – HNO₃, 0.09 mol/l; 4. – HNO₃, 0.09 mol/l + citric acid, 0.03 mol/l; 5. – HNO₃, 0.09 mol/l + H₃PO₄, 0.01 mol/l.

Таблица 3. Расход реагентов при очистке ловушечного коллоксилина
Table 3. Reagent consumption during purification of trap collodion

№№ образца, опыта	Расход реагента, кг на 1 тонну НЦ			
	HNO ₃	H ₃ PO ₄	Лимонная кислота	H ₂ O ₂
Образец № 1 исходный				
Опыт №1	86,0	-	-	-
Опыт №2	115,0	-	-	-
Опыт №3	46,0	-	46,0	-
Опыт №4	50,0	10,1	-	-
Опыт №5	108,0	-	-	43,0
Опыт №6	65,0	-	-	138,0
Опыт №7	46,0	-	46,0	94,0
Опыт №8	52,0	-	10,6	134,0
Опыт №9	50,0	10,1	-	94,0
Образец № 2 исходный				
Опыт №10	87,0	-	-	-
Опыт №11	90,0	17,7	-	-
Опыт №12	124,0	-	-	148,0
Опыт №13	73,0	14,4	-	107,0
Опыт №14	64,0	-	64,0	148,0

С целью доведения показателя «прозрачность раствора» до нормы была опробована последующая варка продукта с добавкой перекиси водорода (таблица 3; образец № 1: опыт № 9; образец № 2: опыт 13). При этом прозрачность раствора очищенного ловушечного коллоксилина повышается до уровня, соответствующего ГОСТ Р 50461, по-видимому, благодаря окислительному разрушению низкоазотных продуктов превращений ДНЦ и окрашенных продуктов жизнедеятельности микроорганизмов на поверхности ДНЦ, образующихся при длительном хранении ловушечных отходов в водной среде.

Были также исследованы следующие варианты очистки ЛОК:

- азотнокислая варка с последующей H₂O₂-варкой (таблица 2; образец № 1: опыты №№ 5, 6; образец № 2: опыт № 12). В этом случае удается существенно улучшить прозрачность раствора коллоксилина при удовлетворительной цветности;
- азотнокислая варка с добавкой лимонной кислоты с последующей H₂O₂-варкой (таблица 2; образец № 1: опыты №№ 7, 8; образец № 2: опыт № 14); в этом случае очищенный ловушечный коллоксилин соответствует ГОСТ Р 50461 по всем показателям (за исключением повышенной растворимости в спирте) при условии, что концентрация лимонной кислоты в варочном растворе достаточно велика.

Анализ результатов, приведенных в таблицах 2, 3 и на рис. 1, показывает, что фосфорная кислота более эффективно выводит загрязнения из волокна ловушечного коллоксилина, чем лимонная кислота. Действие фосфорной кислоты как комплексообразователя с ионами металлов проявляется при меньших концентрациях, чем действие лимонной кислоты.

На основе проведенных исследований разработан и испытан на предприятии отрасли не требующий капитальных затрат процесс очистки нитратцеллюлозных возвратных отходов, включающий механическую очистку волокна от частиц окалины и других включений, азотнокислую варку в существующем на предприятии чане с добавкой фосфорной кислоты и окончательную варку в чане с добавкой перекиси водорода (рис. 2).

Ловушечный коллоксилин из донной части отстойника в виде суспензии концентрацией 2–4% насосом направляется в существующий на фазе стабилизации чан (1) горячих промывок с ложным днищем. Механическую очистку нитрата целлюлозы проводят, используя гидроциклон (2) и существующую систему (3) песколовок и магнитных ловушек. В чане последовательно проводят кислую варку с добавкой азотной и фосфорной кислот и облагораживание полупродукта варкой в растворе перекиси водорода, которые обеспечивают химическую очистку НЦ от соединений железа, солей жесткости и сопутствующих органических загрязнений. Далее проводят автоклавирование продукта, также с добавками облагораживающих реагентов в варочный раствор, окончательные промывки: водоотжим и обезвоживание коллоксилина. Получаемый таким методом коллоксилин марки ПСВ соответствует всем нормативным требованиям ГОСТ Р 50461-92, за исключением повышенной растворимости в этаноле. Однако отклонение коллоксилина от стандарта по этому показателю не критично, и изготовленная из него нитроэмаль НЦ-132 соответствует техническим требованиям.

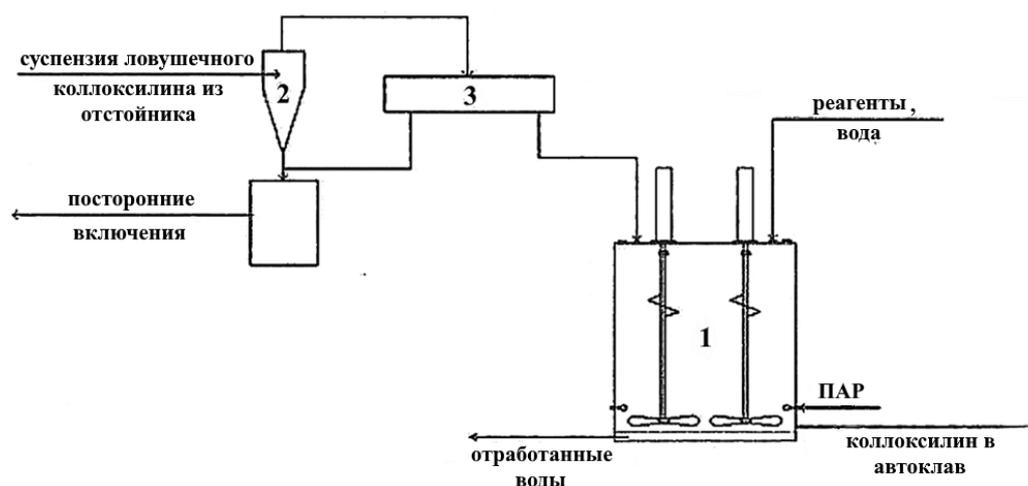


Рис. 2. Схема переработки возвратных НЦ-отходов в лаковый коллоксилин действующем производстве предприятия спецхимии.

Fig. 2. Scheme of processing of returnable NC-waste into varnish collodion in the current production of a special chemical enterprise.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Максимальный эффект удаления сорбированных волокном отходов производства ДНЦ соединений железа и солей жесткости достигается при совместном присутствии в варочном растворе азотной и фосфорной кислот, что связано с образованием в кислой среде хелатных комплексов с ионами Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , например, с центральным ионом $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$.

На основе проведенных научных исследований был разработан и успешно апробирован на промышленном предприятии экономически выгодный модернизированный метод обработки нитратцеллюлозных возвратных отходов, не требующий значительных капитальных вложений. Данный процесс включает комплексную механическую очистку волокон от окалины и посторонних включений, последующую азотнокислую варку в стандартном чане предприятия с добавлением фосфорной кислоты, а также завершающую стадию обработки в чане с добавлением перекиси водорода.

Себестоимость изготавливаемого описанным выше способом коллоксилина, в зависимости от степени загрязненности ловушечного коллоксилина, на 20–40% ниже, чем себестоимость коллоксилина, получаемого переработкой целлюлозы.

Работа выполнена в рамках государственного задания № FFSG -2024-0012 (Государственный регистрационный № 124020500019-2).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was carried out in the framework of the state task No. FFSG-2024-0012 (State registration No. 124020500019-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Закощиков А.П. (1950). *Нитроцеллюлоза*. М.: Оборонгиз. С. 371.
2. Березин Б.И. (1961). *Синтетические полимеры в полиграфии*. М.: Искусство. С. 63.
3. Гурецкая В.Л. (1976). *Органическая химия*. М.: Высшая школа. С. 189.
4. Роговин З.А. (1934). *Технология искусственного волокна: Нитрошелк*. М: ОТНИ. Госхимтехиздат. Т. 2. С. 219.
5. Байклз Н., Сегал Л. (1974). *Целлюлоза и ее производные*. М.: Мир. С. 504.
6. Гиндич В.И. (1995) *Технология пироксилиновых порохов*. Т. 1. Казань: Татарское газетно-журнальное изд, С. 562.
7. Лурье Ю.Ю. (1984). *Аналитическая химия промышленных сточных вод*. М.: Химия. С. 448.
8. ПНД Ф 14.1:2.3-95 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах

- фотометрическим методом с реактивом Грисса (с Дополнениями и Изменениями) (издание 2004 года). <http://docs.cntd.ru/document/1200056724>.
9. ПНД Ф 14.1:2.4-95 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой (с Дополнениями и Изменениями) <http://docs.cntd.ru/document/1200056725>.
 10. Багровская Н.А., Никифорова Т.Е., Козлов В.А. (2002). Влияние кислотности среды на равновесную сорбцию ионов Zn(II) и Cd(II) полимерами на основе целлюлозы. *Журнал общей химии*, 72(3), 373–376.
 11. Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Лилин С.А. (2009). Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов. Обзор. *Химия растительного сырья*, 1, 5–14.
 12. Onabeh F., Nakano D. (1970). Ion-exchange equilibrium between wood cellulose dispersed in electrolyte solutions and electrolytes. *Japan Tappi Journal*, 24(9), 461–466. https://doi.org/10.2524/jtappij.24.9_461.
 13. Киселев Ю.М. (2008). *Химия координационных соединений*. М.: Интеграл-Пресс. С. 728.

References:

1. Zakoshchikov A.P. (1950). *Nitrocellulose*. М.: Oborongiz. P. 371 (in Russ.).
2. Berezin B.I. (1961). *Synthetic polymers in printing*. М.: Art. P. 63 (in Russ.).
3. Guretskaya V.L. (1976). *Organic chemistry*. М.: Graduate school. P. 189 (in Russ.).
4. Rogovin Z.A. (1934). *Technology of artificial fiber: Nitrosilk*. М: OTNI. Goskhimtekhizdat. V. 2. P. 219 (in Russ.).
5. Bikales N.M., Segal L. (1954). *Cellulose and cellulose derivatives*. N.Y.: Interscience Publ. P. 504.
6. Gindich V.I. (1995) Technology of pyroxylin powders. Volume 1. Kazan: Tatar newspaper and magazine publishing house, P. 562.
7. Lurie Yu.Yu. (1984). *Analytical chemistry of industrial waste water*. М.: Chem. P. 448. (In Russ.).
8. PND F 14.1:2.3-95 Quantitative chemical analysis of water. Methodology for measuring the mass concentration of nitrite ions in natural and waste waters using the photometric method with the Griess reagent (with Additions and Amendments) (2004 edition). <http://docs.cntd.ru/document/1200056724> (In Russ.).
9. PND F 14.1:2.4-95 Quantitative chemical analysis of water. Methodology for measuring the mass concentration of nitrate ions in natural and waste waters using the photometric method with salicylic acid (with Additions and Amendments). (2004 edition). <http://docs.cntd.ru/document/1200056725> (In Russ.).
10. Nikiforova T.E., Bagrovskaya N.A., Kozlov V.A. (2002). The influence of medium acidity on the equilibrium sorption of Zn(II) and Cd(II) ions by cellulose-based polymers. *Russian Journal of General Chemistry*, 72(3), 373–376 (in Russ.).
11. Nikiforova T.E., Bagrovskaya N.A., Kozlov V.A., Lilin S.A. (2009). Sorption properties and the nature of interaction of cellulose containing polymers with metal ions. Review. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja = Chemistry of Plant Materials*, 1, 5–14 (in Russ.).
12. Onabeh F., Nakano D. (1970). Ion-exchange equilibrium between wood cellulose dispersed in electrolyte solutions and electrolytes. *Japan Tappi Journal*, 24(9), 461–466. https://doi.org/10.2524/jtappij.24.9_461.
13. Kiselev Yu.M. (2008). *Chemistry of coordination compounds*. М.: Integral-Press. P. 728. (in Russ.).



Утилизация и биодegradация отходов

УДК 66.092.977, 620.92

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28006

**Перспективы применения микроволнового излучения для
пиролиза различных видов пластиковых отходов**

Н. Ю. Ковалева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: natalia.kovaleva@chph.ras.ru

Поступила в редакцию: 01.04.2025 г.; после доработки: 20.05.2025 г.; принята в печать: 25.05.2025 г.

Аннотация – Применение микроволнового излучения для пиролиза является одной из наиболее перспективных технологий переработки пластиковых отходов и биомассы в ценные органические продукты. В обзоре подробно освещается микроволновый пиролиз как альтернатива традиционному пиролизу из-за его преимуществ в обеспечении быстрого и эффективного нагрева. В статье рассматриваются ключевые параметры, влияющие на выход и состав продуктов пиролиза: различные типы пластика и поглотителя, температура, мощность микроволн, время пребывания и катализаторы. Приводятся примеры оценки энергетического баланса и технико-экономического анализа процесса микроволнового пиролиза. Обсуждаются основные проблемы и ограничения этого процесса. Проанализированы возможности использования микроволнового пиролиза в промышленных масштабах.

Ключевые слова: пиролиз, микроволновое излучение, механизм, эффективность, параметры процесса, катализаторы, отходы, пластики, биомасса, продукты пиролиза.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 66.092.977, 620.92

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28006

**Prospects for the application of microwave radiation for the pyrolysis
of various plastic waste types**

Natalia Yu. Kovaleva

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: natalia.kovaleva@chph.ras.ru

Received: April 1, 2025; Revised: May 20, 2025; Accepted: May 25, 2025

Abstract – The use of microwave radiation for pyrolysis is one of the most promising technologies for recycling plastic waste and biomass into valuable organic products. In the review microwave pyrolysis as an alternative to traditional pyrolysis due to its advantage in providing fast and efficient heating has been discussed in detail. In this article, the key parameters affecting the yield and

composition of pyrolysis products: a type of plastic and absorbent, temperature, microwave power, residence time and catalysts have been reviewed also. The main problems and limitations of this process have been discussed. Examples of energy balance assessment and technical and economic analysis of the microwave pyrolysis process are given. The possibilities of using microwave pyrolysis on an industrial scale have been analyzed.

Keywords: pyrolysis, microwave radiation, mechanism, efficiency, process parameters, catalysts, waste, plastics, biomass, pyrolysis products.

ВВЕДЕНИЕ

Применение микроволнового излучения в химии

Микроволновое излучение (МВИ) стало важным инструментом в различных химических процессах, давая многочисленные преимущества с точки зрения эффективности, скорости и воздействия на окружающую среду. Вот некоторые ключевые области применения:

Синтез соединений. МВИ широко используется для синтеза различных химических соединений. Этот метод позволяет быстро нагревать реакционную смесь, часто устраняя необходимость в растворителях, что приводит к высоким выходам и сокращению времени реакции [1].

Органический синтез. В органической химии реакции с использованием микроволн приобрели популярность благодаря своей способности ускорять химические превращения. Сюда входят такие реакции, как этерификация, циклизация и полимеризация, которые могут быть завершены в кратчайшие сроки по сравнению с традиционными методами [2–5].

Аналитическая химия. Использование микроволновой энергии значительно улучшило аналитические методы за счет сокращения времени подготовки образцов и минимизации расхода реагентов. Это способствовало автоматизации процессов, сделав их более эффективными и воспроизводимыми [6].

Синтез неорганических наноматериалов. Одновременное использование МВИ при пиролизе растительного сырья способствует синтезу углеродных наноматериалов за счет содействия протеканию процессов карбонизации. [7]. Разработан метод синтеза наночастиц алюминия [8] и золота [9] под воздействием МВИ с использованием растительных экстрактов, который не требует применения токсичных химических веществ. Широкое распространение получил синтез неорганических наночастиц в жидкой фазе с использованием МВИ [10].

Катализ. Считается, что микроволновое облучение приводит к существенному увеличению площади поверхности и повышению активности и селективности катализатора. Это особенно важно в гетерогенном катализе, где катализатор и реагенты находятся в разных фазах. Этот эффект усиливается, в случае катализаторов с оксидными носителями, содержащими группы ОН [11].

Химия окружающей среды. Процессы с использованием микроволн также используются в химии окружающей среды для разложения (пиролиза) загрязняющих веществ и отходов. Эффективность микроволнового нагрева

может усилить распад сложных органических соединений, что делает его ценным инструментом для переработки отходов [12].

Применение микроволн соответствует принципам «зеленой химии», поскольку часто снижает потребность в опасных растворителях и сводит к минимуму потребление энергии. Это делает процессы с использованием микроволн более экологичными по сравнению с традиционными методами.

Таким образом, микроволновое излучение имеет широкий спектр применений в химии, от методов синтеза и анализа до решения экологических проблем. Его способность повышать эффективность реакций и снижать воздействие на окружающую среду делает его мощным инструментом в современной химии.

Микроволновый пиролиз

Текущее состояние дел в сфере обращения с отходами биомассы, ТБО и пластиковыми отходами и их переработка методом традиционного пиролиза изложены в наших предыдущих работах. [13, 14].

Данный обзор посвящен микроволновому пиролизу (МВП) который демонстрирует отличный потенциал в использовании отходов для получения энергии и ценных углеводородных продуктов.

Обзор фокусируется на анализе научных работ посвященных разработке новой технологии на основе МВП. Ожидается, что эта технология предложит ряд преимуществ по сравнению с другими традиционными процессами пиролиза.

В связи с ограничениями, нестабильной производительностью и неопределенностями, присущими традиционному пиролизу, важно найти альтернативную технологию пиролиза, которая позволит устранить эти недостатки, обеспечить лучшую производительность и контроль процесса пиролиза.

В предлагаемом обзоре подробно рассматривается применение МВИ для пиролиза, в основном, пластиковых отходов. Представлена общая информация по МВИ: основные понятия и термины, а также механизм нагрева. Дана формула для расчета важнейшего параметра процесса МВП теплотворной способности (ТТС) образующегося при МВП жидкого продукта (пиролизного масла). Проводится сравнение с традиционными методами пиролиза.

Целью данного обзора является оценка перспективы использования МВП для утилизации различных видов пластиковых отходов с получением ценных органических продуктов, что позволит решить критические экологические проблемы, снизить зависимость от ископаемого топлива и ускорить переход к экономике замкнутого цикла.

В широком смысле пиролиз – это процесс, при котором материалы нагреваются в бескислородной атмосфере с одновременной возгонкой, дегидратацией, дегидрированием и декарбоксилированием органических компонентов, после чего следует пиролиз или каталитический пиролиз тяжелых соединений или кокса, в результате которого могут образовываться пиролизный твердый остаток, пиролизное масло и пиролизный газ (синтез-газ),

которые впоследствии могут быть превращены в топливо и углеводородные соединения.

Микроволновый пиролиз является относительно новым процессом и был первоначально разработан Tech-En Ltd. в Хайно (Hainault), Великобритания [15, 16]. В настоящее время пиролиз делится на традиционный пиролиз (ТП) и микроволновый пиролиз (МВП) в зависимости от способа нагрева. Температура пиролиза при ТП высокая, что требует значительного количества тепла, а процесс сложен и приводит к проблеме потребления вторичной энергии. По сравнению с ТП МВП имеет более низкую температуру пиролиза и высокий коэффициент использования энергетических ресурсов [17, 18].

Использование МВП для переработки и утилизации пластиков, биомассы и других органических отходов дает возможность получать ценные высококачественные продукты пиролиза.

Нагрев является основной статьёй расходов и узким местом в ТП. Высокая стоимость традиционного метода пиролиза обусловлена неэффективным нагревом и потерей тепла. В связи с этим появились исследования по применению микроволнового излучения в качестве источника тепла [19, 20]. В отличие от традиционного нагрева, микроволновая энергия проникает во внутреннюю часть материала и нагревает его равномерно посредством молекулярного взаимодействия с электромагнитным полем. Это выгодно для обеспечения быстрого нагрева (до 50°C/мин), более короткого времени реакции (менее 25 мин) и может давать до 81% мас. пиролизного масла и 18% мас. газов, которые можно использовать в качестве транспортного топлива [21]. Благодаря быстрому нагреву можно ожидать увеличение скорости производства, снижения энергопотребления и снижения производственных затрат. Кроме того, крупногабаритные материалы и материалы с высоким содержанием влаги также могут быть подвергнуты пиролизу посредством микроволнового нагрева [22]. Таким образом, процессы предварительной обработки, такие как сушка и уменьшение размера частиц, могут быть исключены, что снижает стоимость процесса.

ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О МВИ

В широком смысле, микроволновое излучение – это термин, связанный с любым электромагнитным излучением в диапазоне микроволновых частот от 300 МГц до 300 ГГц ($\lambda = 1 \text{ мм}–100 \text{ см}$), которые лежат в сегменте между инфракрасным и радиоволновым электромагнитным спектром. Во избежание помех с телекоммуникационными и сотовыми частотами (872–960 МГц) бытовые и промышленные микроволновые печи обычно работают на частоте 2,45 ГГц, что соответствует длине волны 12,2 см и энергии $1,02 \cdot 10^{-5}$ эВ или около 900 МГц с большей длиной волны 37,2 см, что может обеспечить мощность нагревания до 100 кВт для масштабных технологических процессов [23].

Микроволны обычно определяются как электромагнитные волны, которые состоят из двух перпендикулярных компонентов, а именно электрического и магнитного полей (рис. 1) [20].

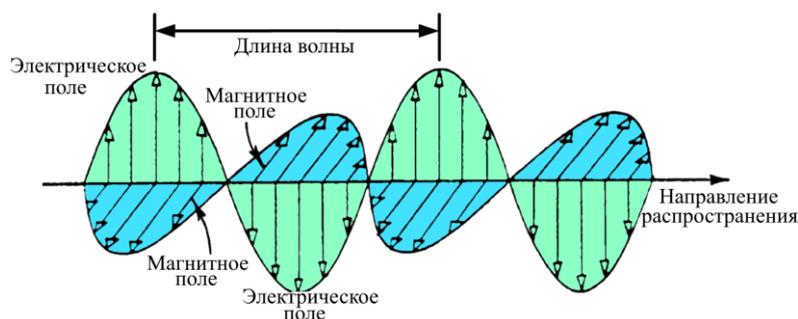


Рис. 1. Компоненты электрического и магнитного полей в микроволнах.

Fig. 1. Components of the electric and magnetic fields in microwaves.

В соответствии с взаимодействием микроволнового излучения (электрической составляющей микроволнового поля) с материалами, их можно классифицировать как (рис. 2):

- **изолятор** это материал, прозрачный для микроволн, т. е. через который микроволны проходят без каких-либо потерь (например, кварц, стекло, керамика, тефлон полипропилен, и т. д.),
- **проводник**, через который микроволны не могут проникнуть и отражаются (например, металлы и сплавы)
- **поглотитель**, когда микроволны могут поглощаться материалом (например, вода, масла, полярные растворители, углерод и т. д.).

Поглотители известны как микроволновые диэлектрики и, поэтому микроволновый нагрев называется диэлектрическим нагревом [24].

Металлические материалы отражают микроволны и не хранят энергию в форме тепла, хотя может быть индуцирован ток. Электронные облака образуются на острых металлических краях из-за ограниченного проникновения микроволн, что вызывает образование плазмы с последующим искрением [25].

Такие материалы, как Au, Ag и Zr, имеют глубину проникновения ($d_p = 1,3-6,7$ мкм), их относят к категории микроволновых отражателей. Материалы с высокой глубиной проникновения ($d_p = 56-75$ м) являются микроволновыми передатчиками, к которым относятся тефлон и плавленый кварц. Активированный уголь, сажа и древесный уголь с глубиной проникновения ($d_p = 0,5-11$ см) являются микроволновыми поглотителями [26].

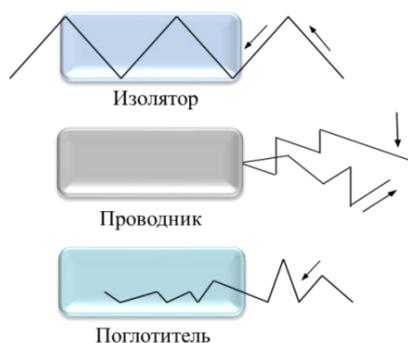


Рис. 2. Схемы взаимодействия МВИ с изолятором, проводником и поглотителем.

Fig. 2. Schemes of microwave radiation interaction with an insulator, conductor and absorber.

Механизм нагрева

Микроволны подчиняются законам оптики, таким как закон отражения и закон Снеллиуса, и, таким образом, они могут передаваться, поглощаться или отражаться от поверхности (рис. 2). Проводящие свойства материала определяют его способность поглощать энергию микроволн, тогда как материалы с низкой проводимостью прозрачны для микроволн и не могут вызвать заметного нагрева. Полупроводники или материалы с проводимостью в диапазоне $1-10 \text{ см}^{-1}$ можно эффективно нагревать при комнатной температуре. С другой стороны, изоляторы могут быть связаны с микроволнами более эффективно при более высоких температурах. Это явление можно объяснить с помощью механизмов нагрева диэлектрика микроволнами [27].

В отличие от обычного нагрева, микроволновый нагрев включает преобразование энергии из электромагнитной в тепловую, а не передачу тепла.

Микроволновое излучение делится на компоненты электрического и магнитного поля (рис. 1). Компонент электрического поля отвечает за нагрев вещества посредством трех механизмов: дипольной поляризации, поляризации Максвелла-Вагнера и механизма проводимости [28].

Механизм дипольной поляризации может возникать, когда вещество, содержащее молекулы с разделением зарядов (обычно полярные молекулы), подвергается воздействию микроволнового излучения. Электроны смещаются из своего положения равновесия, а индуцированные или постоянные диполи имеют тенденцию перестраиваться во флуктуирующем поле. Эта переориентация приводит к трению между вращающимися молекулами и, таким образом, способствует нагреванию во всем объеме материала [19].

Максвелл-Вагнеровская поляризация связана с накоплением заряда на поверхностных границах между различными веществами в гетерогенных системах. Компоненты имеют разные проводимости и диэлектрические постоянные, что приводит к накоплению заряда. Это вызывает искажение поля и диэлектрические потери, которые и приводят к выделению тепла [29].

Механизм проводимости это когда заряженные частицы (электроны, ионы и т. д.) в материале движутся через материал под воздействием внешнего электромагнитного поля, образуя проводящие пути. Поскольку эти электрические токи протекают внутри структуры материалов, которые в большинстве случаев имеют относительно высокое электрическое сопротивление, материал нагревается, поскольку мощность, генерируемая вынужденным потоком электронов, рассеивается в виде тепла.

Степень нагрева материала при воздействии микроволнового излучения в основном определяется его диэлектрическими свойствами, которые зависят от двух ключевых параметров: диэлектрической проницаемости (ϵ') и коэффициента диэлектрических потерь (ϵ''). Диэлектрическая проницаемость выражает способность материала поляризоваться электрическим полем, определяя, какая часть электромагнитной энергии отражается и какая поглощается, тогда как коэффициент диэлектрических потерь количественно характеризует эффективность преобразования электромагнитной энергии в тепло. Отношение коэффициента диэлектрических потерь к диэлектрической

проницаемости определяет тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) или коэффициент рассеяния материала:

$$\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$$

Тангенс угла диэлектрических потерь материала определяет его способность поглощать и преобразовывать электромагнитную энергию в тепловую при заданной температуре и частоте. В процессе микроволнового нагрева этот параметр является важным фактором, определяющим скорость нагрева и конечную температуру, которой может достичь материал, нагретый микроволновым излучением [30].

Таким образом, материал с умеренным значением ε' и высоким значением ε'' (и, следовательно, высоким значением $\tan \delta$) будет хорошим микроволновым поглотителем с высокой способностью преобразования электромагнитной энергии в тепловую. Типичные материалы, которые демонстрируют хорошие диэлектрические свойства с высоким значением $\tan \delta$ являются углеродные материалы и неорганические оксиды [31], тогда как такие материалы, как пластик ($\tan \delta$ полипропилена = 0,0003–0,0004 [32]) считаются «прозрачными» для микроволн, поскольку они не обладают достаточно высоким коэффициентом диэлектрических потерь (ε''), чтобы обеспечить диэлектрический нагрев [33].

Так, например, тангенс угла диэлектрических потерь древесного угля, сажи и активированного угля находится в диапазоне от 0,1 до 0,8. Это или сопоставимо, или превышает $\tan \delta$ дистиллированной воды ($\sim 0,1$), которая известна как очень хороший поглотитель микроволн [33]. Таким образом, углеродные материалы могут использоваться в качестве эффективного поглотителя микроволн для нагрева веществ, которые прозрачны для микроволнового излучения.

В таблице 1 представлены микроволновые свойства некоторых материалов.

МИКРОВОЛНОВЫЙ ПИРОЛИЗ ПЛАСТИКОВ

Пластики и бóльшая часть биомассы обладают слабой способностью поглощать микроволны [34], и являются материалами, прозрачными для микроволн. Микроволновый пиролиз таких материалов обычно требует использования поглощающих микроволны материалов (далее именуемых поглотителями) для преобразования микроволн в тепловую энергию. Обычно используемые поглотители включают материалы на основе углерода, карбида кремния, металлы и оксиды металлов. Добавление катализатора может повысить селективность продукта и снизить температуру крекинга. Температура поглотителя повышается после поглощения микроволн, и тепло передается материалу, образуя объемный нагрев. Таким образом, можно уменьшить потери тепла. Катализатор может усилить разрыв длинноцепочечных углеводородов и сократить общее время реакции. Однако каталитическое воздействие на дальнейший пиролиз продукта ограничено из-за высокой скорости нагрева микроволнового поля.

Таблица 1. Микроволновые свойства некоторых материалов

Table 1. Microwave properties of some materials

Материалы	Свойства материалов		
	ϵ'	ϵ''	*ГП, мм
Полимеры (на частоте 2,45 ГГц) [35]			
Полистирол (25°C)	2,55	0,0008	76,193
ПВХ (20°C)	2,85	0,016	4028
Натуральный каучук (25°C)	2,2	0,01	5777
Тефлон (20°C)	2,1	0,001	56,444
Оксиды металлов (на частоте 2,45 ГГц) [35]			
Оксид алюминия (25°C)	8,9	0,009	12,563
Оксид циркония (20°C)	-	-	8000
Карбид кремния (20 °C)	9,66	0,02898	40
Современные материалы: композиты с полимерной матрицей (на 6,4–6,7 ГГц) [36]			
<i>Матрица:</i> термопластик (ABS)	ϵ'	ϵ''	^{2*} ППП
<i>Наполнители:</i>			(% об.)
Титанат бария (30 об.%)	8,33	0,29	-
Медный порошок (35 об.%)	14,43	0,46	>35
Порошок технического углерода (20 об.%)	10,45	3,75	15
Углеродные волокна (15 об.%)	8,33	1,4	18
Волокна нержавеющей стали (5–10 об.%)	-	-	
Металлы (на частоте 2,45 ГГц)			
	μ , (Н/м) [37]	ρ (10^{-8} Ом) [38]	^{3*} D_S (мкм)
Диаманитные			
Ag	0,9999980	1,6	1,29
Cu	0,9999992	1,72	1,33
Парамагнитные			
Pt	1.0000210	11,1	3,39
Al	1.0000016	2,78	1,70
Ферромагнитные			
Ni	600	8,7	0,12
Мягкая сталь (0,2% C)	2000	13	0,08
Fe (0,2% примесей)	5000	10	0,05
Композиты с керамической матрицей (на 10 kHz) [39]			
	ϵ_r	$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$	
Матрица: Ba _{0,6} Sr _{0,4} TiO ₃ /MgO/Al ₂ O ₃			
Fillers: ZnO (25 °C) (1, 10 и 20 wt%)	1459, 975 и 818	0,0122, 0,0045 и 0,0082	-
Композиты с металлической матрицей MMC [40]			
<i>Матрица:</i> Al			^{4*} C (MS/m)
<i>Наполнители:</i> УНТ (0 и 15 vol.%)	-	-	33,9 и 32,1

*ГП – Глубина проникновения, мм.

^{2*}ППП – Порог перколяции, % об. (определенный объемный процент проводящего наполнителя в непроводящей матрице, после которого образуются проводящие сети).

^{3*} D_S – глубина скин-слоя, мкм. Значения D_S рассчитываются на основе величин магнитной проницаемости μ и электрического сопротивления ρ .

^{4*}C – проводимость.

Значения неопределенны «-».

Микроволновый пиролиз также как и традиционный можно разделить на каталитический и некаталитический (термический).

В некоторых случаях поглотитель, в зависимости от состава, может выступать в качестве катализатора МВП, поэтому деление на некаталитический и каталитический МВП несколько условно. В нашем случае МВП будет считаться некаталитическим, если в процессе присутствует только поглотитель. Более подробно об этом явлении будет сказано ниже.

Некаталитический микроволновый пиролиз пластиков

Полиолефины. В работе [41] представлены результаты исследований микроволнового пиролиза для утилизации отходов полиолефинов (загрязненные полиолефины). Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и полипропилен (ПП) подвергались пиролизу в инертной атмосфере в присутствии микроволновых поглотителей: измельченные шины или углеродный порошок, полученный МВП шин. В результате пиролиза ПЭВП (поглотитель шины) при высокой микроволновой мощности 3 и 6 кВт при пиролизе шин образуется жидкость, а при пиролизе ПЭВП воскообразный продукт. При более низкой микроволновой мощности в пределах 1,2–2,7 кВт пиролиз ПЭВП дает вместо воскообразных продуктов маловязкое масло. При дальнейшем снижении мощности происходит разложение ПЭВП на более легкие компоненты с образованием 12,7% мас. маловязкой жидкости. По мнению авторов, низкая микроволновая мощность увеличивает время пребывания сырья в микроволновой печи, тем самым усиливая деградацию пластика. При этом микроволновый пиролиз ПП из-за его более низкой стабильности давал маловязкую жидкость независимо от микроволновой мощности. ПП полностью разлагался при низкой мощности микроволн, тогда как полная деградация ПЭВП происходила только при увеличении входной мощности до 6 кВт с выходом жидкости 37,0% мас.

В этой же работе [41] показано, что при деградации ПЭВП образовалось больше коротко- (газообразные C1–C4) и длинноцепочечных соединений (твердые >C20), чем среднецепочечных (жидкие C5–C19) углеводородов.

ПЭВП образовывал большее количество газа, чем ПП, когда пиролиз проводился за короткое время.

Установлено, что для расщепления углерод-углеродных связей ПЭ необходима более высокая энергия активации в 225 кДж/моль по сравнению с ПП, для которого требуется 176 кДж/моль [42]. По-видимому, наличие третичных атомов углерода в основной цепи ПП приводит к его более эффективному крекингу и позволяет производить более стабильные промежуточные продукты, чем в случае крекинга ПЭ.

ПЭВП был преобразован в пиролизное масло, которое в основном содержало линейные алифатические углеводороды посредством реакций образования алканов и алкенов. При разложении ПЭВП может образовываться незначительное количество ароматических соединений посредством ароматизации с последующим процессом радикальной перегруппировки.

В зависимости от мощности МВИ и используемой установки микроволновый пиролиз ПП давал смесь метилразветвленных углеводородов посредством расщепления связи С–С в основной цепи ПП и ароматических соединений (например, бензола, толуола и стирола).

При некаталитическом микроволновом пиролизе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) (поглотитель карбид кремния) образуется большее количество жидкости и газа 46,3 и 52,8% мас. соответственно. Была достигнута высокая степень конверсии ПЭНП, поскольку твердый остаток был получен в небольших количествах 1,0–7,1% мас. Было обнаружено, что доминирующим компонентом в полученном жидком продукте являются алифатические углеводороды (84,1%), а также ряд моно- и полиароматических соединений [43]. Интересно, что в результате некаталитического термического крекинга ПЭНП практически не было получено никаких ароматических соединений [44]. Это можно объяснить различием видов пиролиза. В отличие от обычного термического пиролиза, пиролиз с помощью микроволн в присутствии поглотителя микроволн обеспечивает равномерный нагрев реагентов, способствуя образованию легких олефинов, которые являются реагентами для производства ароматических соединений посредством реакции Дильса-Альдера [45].

Проведенные авторами статьи [46] исследования по МВП атактического ПП (АПП) с $M_n = 3700$ г/моль; $M_w = 14000$ г/моль показали, что при оптимальных условиях: микроволновая мощность 450 Вт и соотношение ПП : графит (поглотитель) 100:1 вес./вес. выход пиролизного масла с ТТС 44,45 МДж/кг составил 48,16 мас.%, а выход газообразных углеводородов С3 – С6 – 50 мас.%. Масштабируемость процесса была оценена путем пиролиза 50 г (вместо 5 г) ПП в вышеуказанных условиях, что привело к получению 89% мас. масла с ТТС 43,3 МДж/кг.

Алкены и циклоалканы составляли основную фракцию в масле, но их относительные выходы значительно отличались для разных поглотителей, что позволило авторам [46] предположить, что поглотители могут действовать как катализаторы и взаимодействовать с полимером помимо передачи микроволновой энергии.

Применимость метода МВП была также продемонстрирована для пиролиза коммерческих полиэтиленов и полиизопрена (рис. 3.) [46].

Из рисунка 3 видно, что при МВП наибольший выход масла в случае ЛПЭНП, что связано, по-видимому, со строением его молекул. Наибольшая ТТС у масла, полученного из АПП, вероятно из-за различного состава масла, образующегося при МВП разных по структуре цепи полимеров.

На рис. 4. представлена зависимость выхода пиролизного масла от мощности МВИ. Из рисунка видно, что наибольший выход масла происходит при мощности 450 Вт. Полученное при этой же мощности масло имело также и самую высокую ТТС 44,45 МДж/кг. Масла, образующиеся при 600 и 800 Вт, также имели близкие значения ТТС, а ТТС масел, полученных при 180 и 300 Вт, были более низкими. Это свидетельствует о происходящих изменениях в составе масел, полученных при этих мощностях МВИ. [46].

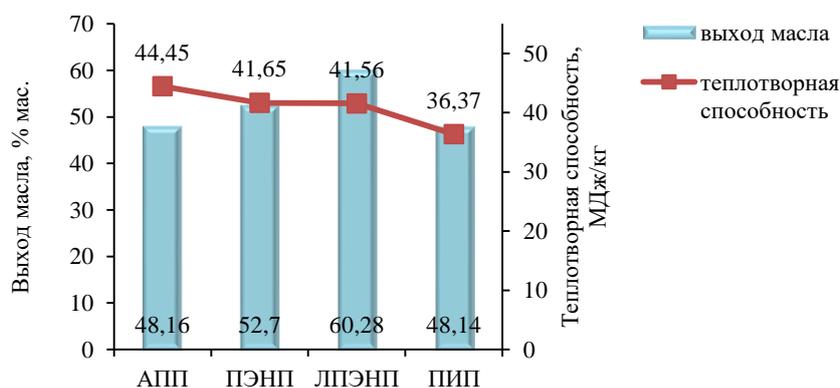


Рис. 3. Выход масла и его ТТС при МВП различных полимеров: АПП, ПЭНП, линейный ПЭНП (ЛПЭНП) и полиизопрен (ПИП). Условия МВП: полимер : графит 100:1; мощность МВИ 450 Вт, загрузка полимера 5 г. Адаптировано по приведенным в [46] данным.

Fig. 3. Oil yield and its calorific value during MVP of various polymers: APP, LDPE, linear LDPE (LLDPE) and polyisoprene (PIP). MVP conditions: polymer:graphite 100:1; MVP power 450 W, polymer load 5 g. Adapted from the data given in [46].

В процессе МВП образуются алкены в результате каскада элементарных свободно радикальных реакций, таких как разрыв связи, β -разрыв в середине и в конце цепи, меж- и внутримолекулярный перенос водорода и обрыв путем диспропорционирования [47]. 2,4-диметил-1-гептен был основным алкеном, полученным при всех мощностях микроволн. При 450 Вт его выход составил 14,91% мас. Это также был основной продукт, наблюдаемый во время традиционного медленного и быстрого пиролиза ПП [48], [49].

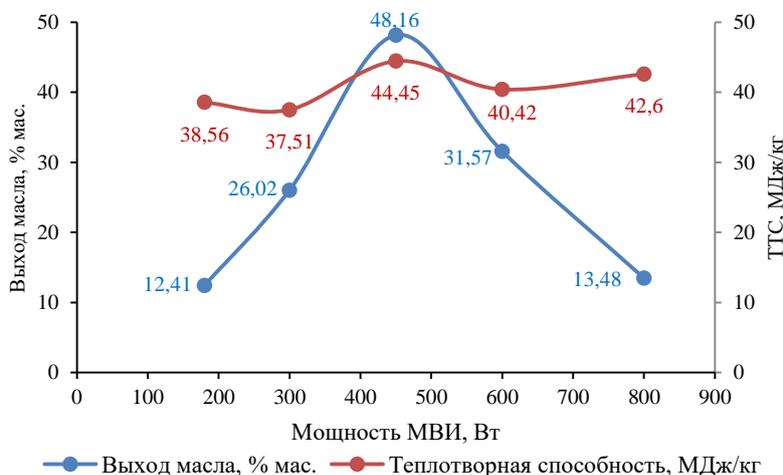


Рис. 4. Зависимость выхода масла и ТТС от мощности МВИ при МВП АПП. Условия МВП: ПП:графит 100:1, загрузка полимера 5 г. Адаптировано по приведенным в [46] данным.

Fig. 4. Oil yield as a function of microwave power during MVP of atactic PP. MVP conditions: PP:graphite 100:1, polymer loading 5 g. Adapted from the data given in [46].

Интересным фактом является то, что циклоалканы составили значительную долю в продуктах пиролиза: около 7% мас. при 450 и 600 Вт, около 4% мас. при 300 и 800 Вт и около 2% мас. при 180 Вт. При этом при термическом пиролизе ПП образование циклических углеводородов не

наблюдалось [43, 48]. Углеводороды C₆–C₁₅, включая алканы, алкены/диены, циклоалканы и циклоалкены составили почти 40% мас. в общей массе продуктов при 450 Вт. Эти углеводороды являются важными компонентами в жидких топливах, таких как бензин или керосин. Таким образом, микроволновый пиролиз полипропилена в оптимальных условиях является перспективной стратегией получения промежуточных продуктов топливного качества.

Полистирол. В работе [50] авторы проанализировали влияние мощности МВИ на состав продуктов МВП полистирола (ПС). В качестве поглотителей использовались шины и углеродный порошок, полученный из пиролизованых шин. Микроволновая мощность варьировалась от 1,2 до 6,0 кВт. Основным собранным продуктом была прозрачная маловязкая жидкость, содержащая стирол, в то время как уголь и газ были получены в небольшом количестве. Использование более низкой входной мощности 1,2–3,0 кВт увеличило время пиролиза, что способствовало протеканию реакций газификации с последующей конденсацией пиролизных паров и увеличению выхода жидкости. Низкая микроволновая мощность также снизила возможные реакции, которые могли бы образовывать уголь или газообразный продукт. С увеличением мощности МВИ с 1,2–3,0 кВт до 3,0–6,0 кВт выход твердого вещества увеличивался почти в 10 раз с 1,0% мас. до 10,0% мас. Микроволновая мощность 3 кВт оказалась оптимальной для образования ароматических соединений. Ароматические углеводороды, такие как стирол, толуол и бензол, составили 91,3% в продуктах пиролиза ПС, где основным соединением был стирол. Изменение мощности не повлияло на физические характеристики жидкостей, полученных в результате микроволнового пиролиза ПС.

Смешанные типы пластиковых отходов. МВП смеси отходов пластика с углеродным поглотителем был изучен в работе [51]. Смесь пластиков была смоделирована на основе состава бытовых пластиковых отходов и реальных промышленных пластиковых отходов. Разработана реакторная установка, которая состояла из микроволновой печи 2,45 ГГц, работающей с регулируемой мощностью до 5 кВт, кварцевого реактора, системы перемешивания, конденсаторов и холодной ловушки. Образец смеси пластиков и углерод, в качестве поглотителя (по 50 мл каждого) подвергались пиролизу с образованием 5,5 мл конденсированного пиролизного масла. Оптимальные рабочие условия пиролиза привели к производству подходящего продукта для использования в качестве топлива. На основе спектра ИК-Фурье показано наличие в конденсате как ароматических, так и неароматических соединений, таких как альдегиды, алкины, алкены и кислоты.

В исследовании [52] смешанные типы пластиковых отходов – отходы полистирола (ПС), отходы ПП и отходы ПС + ПП – подвергались МВП. Самый высокий выход масла 84,30 мас.% был получен при использовании активированного угля из кокосовой оболочки в качестве поглотителя при мощности микроволн 900 Вт с соотношением полимера к поглотителю 10:1. Время реакции полного разложения полимерных смесей составило 10 мин.

Полученный жидкий продукт имел высокую теплотворную способность 46,87 МДж/кг. Плотность и вязкость пиролизного масла составили 760 кгм^{-3} и 2,4 сСт соответственно, что сопоставимо со свойствами бензина [53]. Из масла, полученного при микроволновом пиролизе пластика, было извлечено 67,58% стирола. Это продемонстрировало большой потенциал микроволнового пиролиза как метода рекуперации энергии из смешанных пластиковых отходов.

Каталитический микроволновый пиролиз пластиков

ПЭНП. В исследовании [54] показано влияние температуры на деградацию отходов пластика ПЭНП с природным цеолитным катализатором. Процесс проводили при инертном атмосферном давлении, обеспечиваемом потоком азота со скоростью 0,5 л/мин. Образец нагревали в закрытом стеклянном реакторе объемом 500 мл при температурах 300, 400, 500 и 550°C в течение 45–90 мин. Жидкий продукт анализировали с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), а твердый продукт анализировали с помощью рентгеновской флуоресценции. Самый высокий выход 28,12 мас.% жидкости и 2,88 мас.% твердого продукта был получен при 550°C и 90 мин с максимальной концентрацией углеводородов 19,02%. Более высокая температура реакции и более длительное время пиролиза привели к значительному разложению полимерных углеводородных цепей. В результате был получен более высокий выход жидкого продукта и более низкий выход твердого продукта. В то же время концентрация ароматического соединения, циклопарафина, олефина и н-парафина, увеличивалась с температурой и временем пиролиза из-за более высокой степени разложения полимера.

Влияние температуры пиролиза и температуры каталитической реакции на МВП ПЭНП с использованием катализатора MgO было исследовано в работе [43]. Выход жидкости в двухстадийном процессе МВП (ex-situ), варьировался от 24,2 до 38,5 мас.%, в котором доля соединений бензинового ряда составляла 79,5–96,0% в зависимости от условий реакции. Когда температура пиролиза была выше 500°C, было получено менее 7,1 мас.% твердого остатка и более 56,6 мас.% выхода газа. Более высокие температуры пиролиза и катализа улучшили конверсию алкенов в ароматические соединения. Газовый продукт в основном состоял из водорода, парафина и олефинов C1–C3.

Как видно из рисунка 5а повышение температуры пиролиза приводит к снижению образования кокса. Авторы [43] предположили, что поскольку воска являлись основными предшественниками кокса [55], то более высокие температуры усиливали разложение восков до короткоцепочечных углеводородов, уменьшая образование кокса на катализаторе. Выход кокса в расчете на катализатор также уменьшался с увеличением соотношения MgO: ПЭНП, что говорит о том, что для обеспечения каталитического эффекта необходимо соответствующее соотношение катализатора к реагенту во избежание отравления его коксом (рис. 5б).

Показано, что присутствие MgO способствовало образованию моноароматических соединений, но препятствовало образованию полиароматических

соединений. Постепенное увеличение доли полиароматических соединений при более высоких температурах было приписано конверсии легких олефинов, полученных при более высоких температурах.

Авторы работы [56] также исследовали микроволновый пиролиз ПЭНП, с использованием катализатора ZSM-5. Наибольший выход масла составил 32,58% мас., а газа – 65,13% мас. В значительном количестве в пиролизных маслах наблюдались моноароматические углеводороды 74,73–88,49%, что, по-видимому, связано со структурой ПЭНП, которая имеет высокую степень разветвленности цепи, что облегчает крекинг, конденсацию и ароматизацию низкомолекулярных олефинов с образованием разветвленных ароматических соединений. Газовые продукты пиролиза состояли из водорода и углеводородов C1–C4, причем этилен составлял наибольшую долю в газовых продуктах некаталитического пиролиза, в то время как пропилен доминировал в газовых продуктах каталитического процесса.

Как высокие температуры, так и высокие соотношения полимера и катализатора благоприятствовали образованию монокольцевых ароматических соединений, в то время как высокие температуры и низкие соотношения способствовали образованию нежелательных полициклических углеводородов. Основной конкурирующей реакцией получению ароматических углеводородов было образование кокса (от 0,1 до 3,49% мас.), который откладывался на поверхности катализатора, что приводило к дезактивации кислотных центров. Для понимания общего каталитического микроволнового пиролиза ПЭНП в ароматические углеводороды в этой же работе [56] предложен вероятный механизм реакции.

Таким образом, если целью пиролиза органических отходов с помощью микроволн является высокий выход газа, как правило, предпочтительны низкая мощность микроволн, низкая скорость нагрева, высокая температура и длительное время пребывания [46, 57,58].

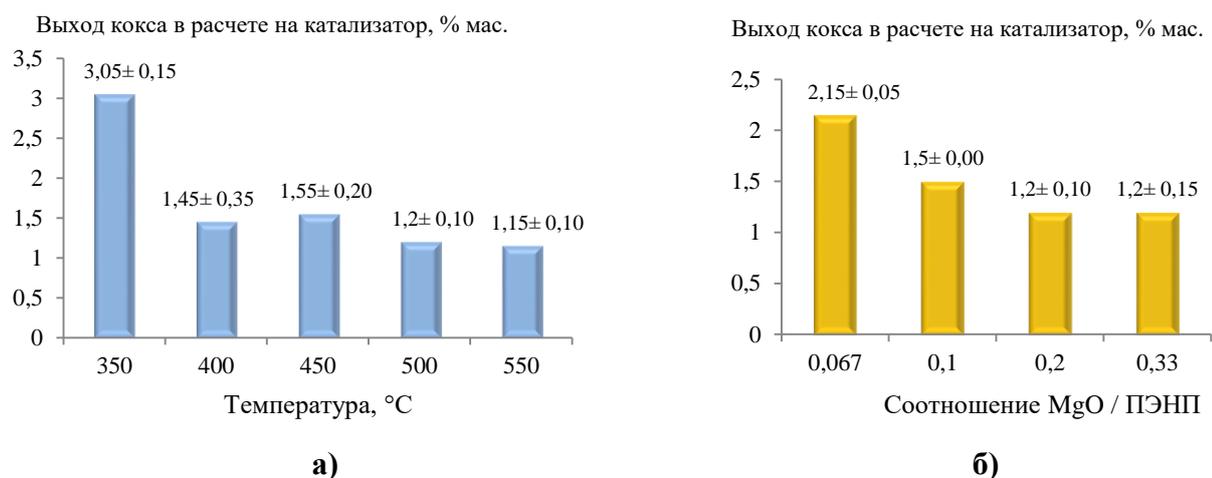


Рис. 5. Влияние на выход кокса в расчете на катализатор а) температуры при соотношении MgO:ПЭНП 1:5; б) соотношения MgO:ПЭНП при температуре пиролиза 500°C. Адаптировано по приведенным в [43] данным.

Fig. 3. Effect on coke yield per catalyst a) temperature at MgO:LDPE ratio of 1/5; b) MgO:LDPE ratio at pyrolysis temperature of 500°C. Adapted from the data given in [43]

ЛПЭНП. В исследовании [59] представлены результаты каталитического МВП ЛПЭНП с карбидом кремния в качестве поглотителя. При двухстадийном (ex-situ) процессе МВП с катализатором HZSM-5 в жидком продукте преобладали углеводороды бензинового диапазона (C5–C12). Выход конденсатов снижался с 41,5% мас. до 25,4% мас., а выход газа увеличивался с 56,0% мас. до 70,3% мас. при добавлении катализатора от 5 до 20%. ТТС пиролизного масла зависела от скорости подачи сырья и составила 45,23 МДж/кг при скорости подачи 6 г/мин.

Теплотворная способность образца масла рассчитывалась на основе элементного состава с использованием стандарта DIN 51900. В уравнении C – углерод, H – водород, N – азот, S – сера и O – кислород.

$$\text{Теплотворная способность} = \frac{34C + 124,3H + 6,3N + 19,35S + 9,8O}{100}, \text{ МДж/кг}$$

В этой же статье приводятся очень важные расчеты в потребности энергии для ex-situ МВП и катализа. Потенциальное производство энергии продуктами пиролиза оценивалось по их ТТС. Расчет основывался на предположении, что эффективность выработки электроэнергии при сжигании конденсата составляла 45%. Показано, что короткое время реакции, вызванное увеличением скорости подачи, значительно снизило потребности в энергии для каталитического пиролиза ex-situ с непрерывным перемешиванием.

Выходы жидких продуктов при МВП можно классифицировать следующим образом: высокий (более 70 мас.%), умеренный (от 30 до 70 мас.%) и низкий (менее 30 мас.%) (табл. 2).

Таблица 2. Сравнение выходов жидких продуктов при некаталитическом и каталитическом МВП различных пластиков

Table 2. Comparison of liquid product yields in non-catalytic and catalytic MWP of various plastics

Пластик	Поглотитель	Выход пиролизного масла, % мас.			Катализатор	Ссылка
		высокий	умеренный	низкий		
ЛПЭНП	SiC	84,1	-	-	нет	[59]
		-	-	25,4	HZSM-5	
ПЭВП	активированный уголь	82,36	-	-	нет	[60]
ПЭНП	активированный уголь	-	-	28,12	Цеолит	[54]
ПП	SiC	-	44,8	-	нет	[61]
ПЭВП		-	40,2	-	нет	
ПЭВП		-	48,9	-	ZSM-5	
ПЭНП	SiC	-	30,3	-	MgO	[43]

Влияние мощности МВИ, загрузки полимера и объема камеры на температуру МВП ПЭНП

В статье [62] было подробно исследовано влияние мощности микроволн, загрузки и объема камеры на характеристики нагрева частиц ПЭНП в микроволновой камере (рис. 6).

Из рисунка 6 видно, что для мощностей МВИ 500, 700 и 900 Вт (объем камеры (100 мл) и загрузка (30 г) оставались фиксированными) температура частиц ПЭНП и средние скорости нагрева увеличивались с увеличением мощности МВИ (рис. 6а). По-видимому, это происходит потому, что с увеличением мощности микроволн увеличивается плотность энергии микроволнового поля, и частицы ПЭНП поглощают больше энергии.

При загрузке ПЭНП 10, 20 и 30 г температура и средние скорости нагрева также увеличивались с увеличением загрузки ПЭНП (рис. 6б) (мощность микроволн (900 Вт) и объем камеры (100 мл) оставались фиксированными). Это связано с тем, что излучающая поверхность на единицу массы уменьшалась с увеличением загрузки.

Для объема микроволновой камеры 100, 150 и 200 мл (мощность микроволн (900 Вт) и загрузка (30 г) оставались фиксированными) температура частиц ПЭНП и средние скорости нагрева уменьшались, поскольку излучающая поверхность увеличивалась с увеличением объема камеры.

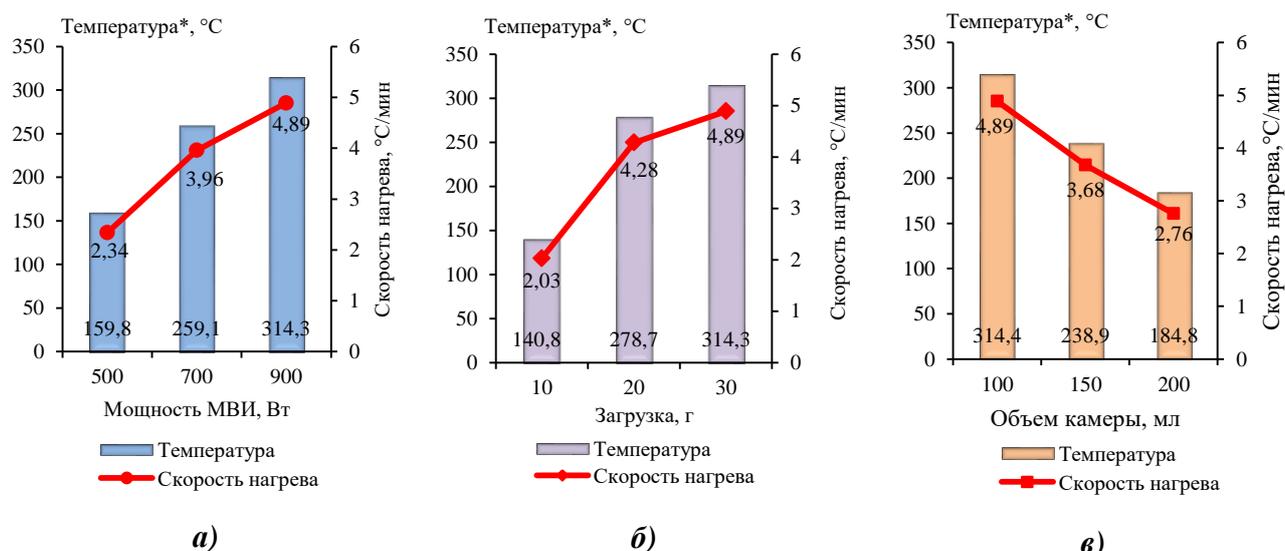


Рис. 6. Влияние на температуру и скорость нагрева а) мощности МВИ; б) загрузки ПЭНП; в) объема камеры. *Максимальная температура, которая достигалась через 60 минут. Адаптировано по приведенным в [62] данным.

Fig. 6. The effect on temperature and heating rate of a) microwave power; б) LDPE loading; c) chamber volume. *Maximum temperature reached after 60 minutes. Adapted from [62].

Влияние природы поглотителя на параметры МВП

В исследовании [46] представлены результаты микроволнового пиролиза АПП для шести различных микроволновых поглотителей, таких как графит, алюминий, карбид кремния, активированный уголь, лигнин и летучая зола при оптимальных условиях: микроволновая мощность 450 Вт и соотношение АПП : поглотитель 100:1 вес./вес.

Из рисунка 7 видно, что наибольшая скорость нагрева в случае использования в качестве поглотителя карбида кремния, наименьшая с поглотителем – лигнин. Наибольший выход пиролизного масла и его ТСС с поглотителем графит – 48,16% мас. и 44,45 МДж/кг соответственно. Наименьший выход масла с летучей золой – 21,07% мас. с ТТС 39,25 МДж/кг. Наименьшее значение ТТС = 36,88 МДж/кг с поглотителем порошок алюминия. Выход газа наибольший при использовании активированного угля 69,8% мас.

В другой статье [63] представлены результаты исследования процесса МВП ПЭВП с углеродными блоками кубической формы с размерами 30 мм×30 мм×30 мм и порошком карбида кремния в качестве поглотителей микроволн. Реакция происходила при температурах от 400 до 550 °С в инертных условиях. В случае использования углерода выход масла/воска составлял 60% мас., в случае карбида кремния – 40% мас. масла / воска в стационарном микроволновом реакторе. Тогда как во вращающемся реакторе применение карбида кремния увеличивало выход масла/воска до 73% мас. благодаря равномерному нагреву образца ПЭВП и более короткому времени пребывания. Более высокий коэффициент потерь карбида кремния способствует более эффективному поглощению микроволн. В сочетании с его высокой теплопроводностью улучшается теплопередача внутри смеси полимера и поглотителя. Когда вместо порошка карбида кремния использовался углеродный поглотитель состав продуктов смещался в сторону более тяжелых фракций. Жидкая фракция имела высокую теплотворную способность 46,5 МДж/кг, что позволяет использовать ее для производства полезных химикатов или как источник топлива.

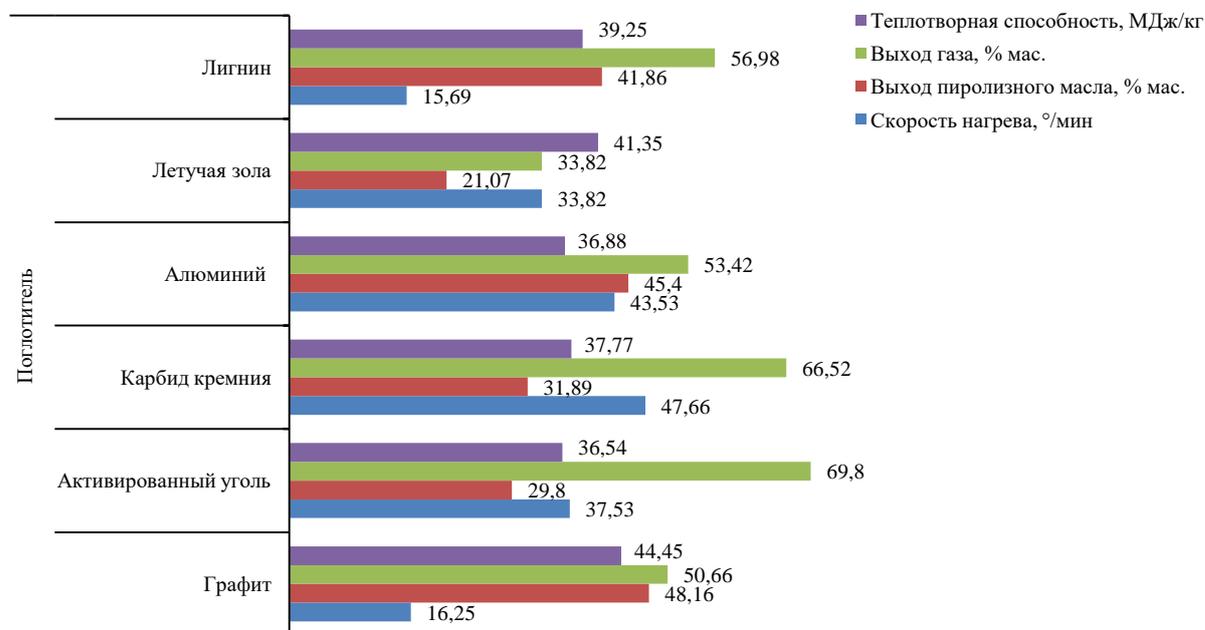


Рис. 7. Параметры МВП при использовании различных поглотителей. Адаптировано по приведенным в [46] данным.

Fig. 7. Parameters of the MVP when using different absorbers. Adapted from the data given in [46].

Анализ литературных данных показывает, что степень влияния поглотителя зависит не только от его природы, но и от применяемых параметров процесса МВП. Например, таких как соотношение пластик: поглотитель [50, 64], тип пластика и способ получения поглотителя [52], конструкция реактора [63, 65] и т.д., поэтому планирование эксперимента МВП с необходимостью балансировки параметров остается ключевым вопросом для сокращения времени обработки, повышения выхода и получения целевого продукта.

Более подробно влияние различных параметров на МВП пластиков представлено в сводной таблице 3.

Дегидрохлорирование поливинилхлорида с помощью МВИ

Дегградации поливинилхлорида (ПВХ) с помощью МВИ стоит посвятить отдельный раздел. Хорошо известно, что ПВХ имеет высокий тангенс угла диэлектрических потерь (табл. 1) по сравнению с другими пластиками, т. е. ПВХ поглощает микроволновую энергию лучше, чем другие виды пластика.

Поскольку ПВХ состоит из полярных молекул, то он взаимодействует с микроволновой энергией и нагревается. Когда полярный материал находится в микроволновом поле, преобразование энергии происходит очень быстро, что обеспечивает его быстрый нагрев.

Поглощение микроволновой энергии определяется следующим уравнением [66 70]:

$$P = kfE^2 \varepsilon \tan \delta = 0,55E^2 f \varepsilon \tan \delta \times 10^{-10} \text{ Вт/м}^3, \quad (1)$$

где P – поглощаемая мощность СВЧ (Вт); f – частота приложенной СВЧ (используемая частота, как правило, равна 2,45 ГГц); E – напряженность электромагнитного поля; ε – диэлектрическая проницаемость материалов; $\tan \delta$ – угол потерь; k – константа ($k = 2\pi \varepsilon_0 = 2\pi \times 8,85 \times 10^{-12}$).

Таким образом, поглощенная микроволновая энергия зависит от силы электромагнитного поля и диэлектрических характеристик облучаемых материалов. Сила электромагнитного поля задается как функция микроволновой мощности. Из уравнения (1) видно, что поглощенная мощность зависит от E , f , ε и $\tan \delta$. И тогда при фиксированных параметрах микроволнового генератора, поглощенная микроволновая мощность будет зависеть только от коэффициента потерь материалов, т.е. ПВХ должен разлагаться и дегидрохлорироваться под воздействием МВИ. [66 70]

В исследовании [67 71] экспериментально показано, что отходы материалов, содержащих ПВХ, дегидрохлорируются с помощью микроволнового облучения. Доказано, что чем выше содержание пластификатора в таких материалах, тем интенсивнее реакция дегидрохлорирования поскольку пластификатор поглощает микроволновую энергию более эффективно, чем полимер ПВХ. Материалы с низким содержанием полимера ПВХ, требуют высокой мощности МВИ для обеспечения высокой степени дегидрохлорирования. Другие добавки в ПВХ также сильно влияют на процесс дегидрохлорирования.

Таблица 3 Влияние различных параметров на МВП пластика
Table 3: Effect of various parameters on microwave pyrolysis of plastic

Тип пластика	Загрузка пластика, г	Тип поглотителя	Пластик/ поглотитель	Тип катализатора	Рабочие параметры			Выход, % мас,			Ссылки
					Т, °С	Время, мин	Мощность Квт	Скорость нагрева, °С/мин	Масло, % мас,	Газ, % мас,	
Некаталитический МВП											
*Отходы ПС и ПВХ из **ЭО	200	Железо, углерод	2:1	–	386 - 450	30-60	3	–	76,6	2,2	[65]
ПЭВП	500	Углерод, SiC	1:10, 1:3,32	–	400 - 550	60-100	3-5	–	34,67 - 73,36	26,33-65,33	[63]
ПЭВП и алюминиево-полимерные ламинаты	50	Углеродистый кокс	1:20	–	450 - 700	<7	25, 50, or 75% of 5 kW	–	81,0	19,0	[68]
ПЭВП, РР	106,7-150,5	Измельченные шины или углерод	0,5:1 - 2,5:1	–	429-599	33-260	1,2-6	–	83,9(wax)	15,7	[41]
Смесь отходов пластиков	50*	Углеродная сажа	–	–	–	–	25, 50, or 75% of 5 kW	–	5,5 ^a	–	[51]
Отходы ПС, ПП, ПС+ПП	10	Углерод и активированный углерод	10:0,5, 10:1, и 10:2)	–	–	10, 20	0,18, 0,36, 0,54, 0,72, 0,9	–	84,3	15,7	[52]
Отходы ПС	50-196,3	Шины и углерод из пиролиза шин	0,47 - 2,12	–	364-578	13-82	1,2-6	–	86,5	3,7	[50]
Отходы ПС	50	Гранулы активированного угля	10:05, 10:1, 10:2, 10:3	–	500	5,5	0,45	<49	93,04	–	[64]
PS	88,9-154,8	Углерод, карбид кремния	1,57-3,06	–	301-536	22-91	3	-	94,3	1,6	[69]
Каталитический МВП											
ПЭНП	20	–	–	ZSM-5	480	10	0,7	–	32,58	65,13	[56]
ПЭНП	15	Карбид кремния	0,03:1	MgO	350, 400, 450, 500, 550	20	3	80–100	24,2–38,5	>56,6	[43]
ПЭНП	15	Карбид кремния	0,03:1	NiO и HY цеолиты	450, 500, 550, 600	~20	1,8	50–60	56,53	41,80	[70]
ПЭНП	30	Активированный уголь	1:1	Природный цеолит	300, 400, 500, 550	45, 60, 75, 90	–	–	28,12	69,0	[71]

*Единицы в мл вместо г; **Электронное оборудование

Однако результаты разложения и/или дегидрохлорирования ПВХ показывают значительный экспериментальный разброс [66].

Чтобы получить высокую воспроизводимость по результатам разложения и/или дегидрохлорирования ПВХ, авторы работы [66] использовали в качестве поглотителя микроволновой энергии активированный уголь и порошок феррита Zn–Mn. Ими показано, что коэффициент разложения ПВХ намного выше в присутствии поглотителя, чем без него, причем активированный уголь оказался более эффективным поглотителем.

Анализ разложения ПВХ с помощью микроволнового облучения проводился по схеме, представленной на рисунке 8.

Степень разложения и коэффициент дегидрохлорирования рассчитывались как:

Степень разложения = $1 - [\text{вес остатка}]/[\text{вес образца}]$.

Коэффициент дегидрохлорирования (C / C_0) = $1 - [\text{HCl в остатке}]/[\text{HCl в образце}]$.

В этой же работе показано, что ПВХ не разлагается при мощности МВИ менее 10 Вт/ч, разложение ПВХ начинается при более высокой мощности и протекает достаточно быстро. При разложении ПВХ газовая фракция содержит, в основном, HCl, а также небольшую часть других летучих веществ, выделяющихся одновременно с HCl.



Рис. 8. Схема анализа разложения ПВХ с помощью микроволнового облучения.

Fig. 8. Schematic diagram of PVC degradation analysis using microwave irradiation.

С увеличением мощности микроволнового излучения степень дегидрохлорирования увеличивается до 90%, а доля летучих веществ при этом составляет около 15%. Дегидрохлорирование и выделение летучих веществ заканчиваются при 25 Вт/ч. После завершения дегидрохлорирования дальнейшее разложение прекращается, т.е. пиролизный остаток больше не разлагается, даже после продолжения микроволнового облучения при мощности МВИ около 50 Вт/ч.

Таким образом, исследования МВП полимера ПВХ и отходов труб из ПВХ показали, что под действием МВИ происходит их разложение с выделением HCl. Использование в качестве поглотителей активированного угля и порошка феррита значительно повышает скорость разложения ПВХ. Увеличение загрузки образцов ПВХ в интервале 0,1975–0,5992 г не привело к изменению степени разложения.

Значения энергии активации реакции дегидрохлорирования ПВХ при МВП (111 кДж/моль) и при обычном термическом пиролизе (220 кДж/моль) были получены в работе [72]. Такая значительная разница в энергиях активации между МВП ПВХ и его термическом пиролизе, по мнению авторов, происходит из-за так называемого нетеплового эффекта при МВП.

Совместный пиролиз ПВХ и биомассы

Очень интересные результаты были получены в исследовании [73]. Авторами подробно изучено влияние древесной биомассы на распределение хлора во время совместного микроволнового пиролиза ПВХ и древесины софоры (ДС) при различных температурах и соотношениях ПВХ : СД. Целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин были выбраны для совместного микроволнового пиролиза с ПВХ, чтобы выяснить специфическое воздействие этих трех компонентов биомассы на распределение и связывание хлора.

В работе [73] показано, что ароматические углеводороды являются основными компонентами масла как в случае МВП только ПВХ, так и при совместном МВП ПВХ и СД. Образующиеся ароматические углеводороды являются важными промышленными химикатами и присадками к транспортному топливу для увеличения октанового числа и теплотворной способности [74–76]. При этом зола ДС содержала различные соединения, из которых CaO составлял 40,91% и K₂O – 26,45%. После пиролиза эти неорганические соли остаются в пиролизном угле. Авторы предположили, что присутствие этих солей приводит к увеличению выхода твердого продукта, фиксации хлора и снижению выбросов HCl. В тоже время при МВП только биомассы присутствующий в ней лигнин, содействовал образованию в основном угля, а при сопиролизе с ПВХ значительно увеличивался выход масла, поскольку пластик действовал как донор водорода для пиролиза биомассы, улучшая качество масла [14, 77 сопиролиз, Anuar Sharuddin et al., 2016]. Эксперименты показали, что лигнин оказал наиболее существенное влияние на снижение выбросов хлора в газовой фазе и достижение иммобилизации хлора, а хлор присутствовал в угле сопиролиза лигнина и ПВХ в основном в форме хлоридов металлов.

Было обнаружено, что 450–550°C является оптимальным температурным диапазоном для снижения содержания HCl в газе, ингибирования содержания хлорсодержащих соединений в масле и удержания хлора в угле.

Исходя из полученных результатов исследований, авторы заключили, что выход и качество пиролизного масла были эффективно улучшены присутствием СД, а содержание хлорсодержащих соединений в масле было подавлено до <1% при низких температурах (<550 °C). Совместный пиролиз

СД и ПВХ снизил выбросы хлора с 59,07% до 28,09% и способствовал удержанию хлора в угле до 4,72%. Таким образом, для получения продуктов пиролиза с низким содержанием хлора путем МВП ПВХ следует добавлять богатую лигнином биомассу с контролируемой температурой пиролиза от 450 до 550°C. Слишком высокая температура будет увеличивать выделение хлора из твердой фазы [73].

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИКРОВОЛН С МЕТАЛЛОМ ПРИ МВП ПЛАСТИКОВ

Микроволны поглощаются металлами и возбуждают внешние орбитальные электроны в металлах. Концентрация электрического поля в определенных участках может вызвать большую разницу потенциалов, что приводит к диэлектрическому пробоем воздуха [78]. Результирующий заряд становится достаточно сильным, чтобы ионизировать окружающий воздух и в конечном итоге производить искры. Эти искры энергетически близки к плазме. В процессе дугового разряда температура может резко возрасти до 2000°C или выше, в зависимости от подаваемой мощности [79]. Большое количество энергии, полученной от этих искр, вызванных микроволновым излучением, будет использоваться для расщепления длинных полимерных молекул. Эта технология сможет преобразовывать смешанные пластиковые отходы в топливо за более короткое время, что повышает эффективность нагрева и снижает эксплуатационные расходы.

Использование металла при пиролизе пластика дает еще одно преимущество, поскольку снижаются выбросы вредных веществ, таких как диоксины и других ядовитых газов. Это связано с тем, что 99,9% диоксинов легко разрушаются при температурах выше 700°C, в то время как другие вредные соединения могут разлагаться только при температурах выше 800°C.

Таким образом, благодаря этим преимуществам, можно ожидать, что нагрев дуговым разрядом с помощью микроволнового излучения будет использоваться для крекинга полимерных молекул в будущем.

На рисунке 9 представлены сравнительные данные при оптимальных условиях для МВП различных пластиков и их смесей в присутствии металла (железная катушка) [80] и для некаталитического МВП ПЭПН / графит как поглотитель [46] и ПС / углерод как поглотитель [50].

Из рисунка видно, что выход масла в присутствии металла зависит от типа пластика и состава смесей пластиков.

Сравнение результатов МВП в присутствии металла и некаталитического МВП показывает, что оба МВП дают близкие результаты для ПС по выходу масла, а для некаталитического МВП ПЭПН выход масла в 1,7 раза выше, чем в присутствии металла. Вероятно, в этом случае, имеет значение величина применяемых мощностей МВИ (2500 Вт в присутствии металла и 450 Вт для некаталитического МВП), поскольку при мощности МВИ более 500 Вт начинает увеличиваться выход газообразных продуктов [46].

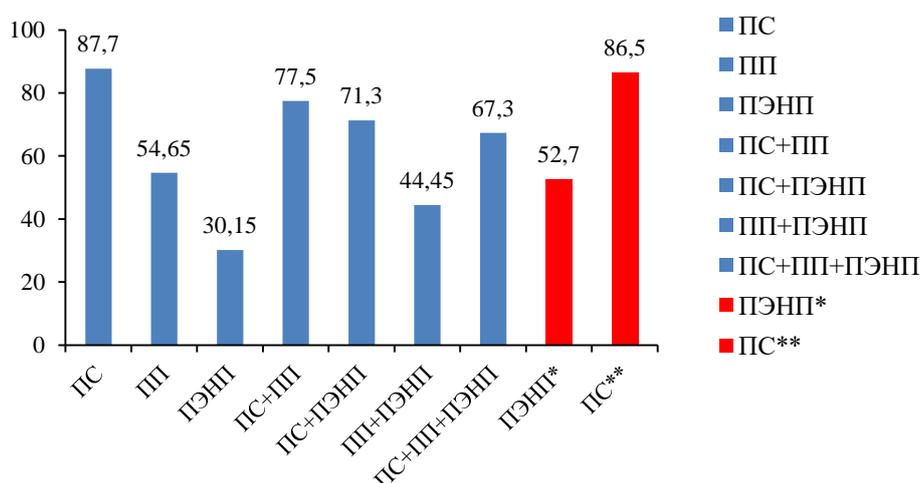


Рис. 9. Выход масла при оптимальных условиях для различных образцов пластика и их смесей в присутствии железной катушки и при мощности МВИ для ПС – 2100 Вт, для ПП, ПЭНП, ПС+ПЭНП, ПП+ПЭНП – 2500 Вт и для ПС+ПП – 2300 Вт. Адаптировано по приведенным в [80] данным. Красным цветом показаны выходы масла для некаталитического МВП *ПЭНП при мощности МВИ 450 Вт и графит как поглотитель [46]; **ПС при мощности – 3000 Вт и углерод как поглотитель [50].

Fig. 9. Oil yield under optimal conditions for different plastic samples and their mixtures in the presence of an iron coil and at a microwave pyrolysis power of 2100 W for PS, 2500 W for PP, LDPE, PS+LDPE, PP+LDPE and 2300 W for PS+PP. Adapted from the data given in [80]. Oil yields for non-catalytic MVP are shown in red *LDPE at a microwave pyrolysis power of 450 W and graphite as an absorber [46]; **PS at a power of 3000 W and carbon as an absorber [50].

Некоторые результаты МВП пластиков в присутствии металлов представлены в таблице 4.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОГО МАСШТАБИРОВАНИЯ МВП

Успешное промышленное применение технологии МВП пластика будет зависеть от различных факторов, таких как конструкция реактора, условия катализа, оптимизация параметров процесса, а также логистика и предварительная обработка сырья.

Из-за необходимости обработки более высоких скоростей потока при микроволновом пиролизе эта технология должна быть масштабирована до промышленного уровня, а управление большими объемами сырья будет возможно только с помощью непрерывного реактора. Однако переход к промышленному масштабу не распространен и весьма ограничен [81].

Для масштабирования этой технологии до промышленного уровня необходимо:

- обеспечить распространение волн и их поглощение в больших объемах;
- контролировать проникновение волн таким образом, чтобы облучаемый объем продолжал быть совместимым с глубиной проникновения;
- контролировать эволюцию многофазной среды (твердое тело-жидкость-газ)
- разработать вакуумирование и разделение продуктов процесса;
- учесть загрязнение реактора;

Таблица 4. МВП пластика в присутствии металлов
Table 4. Addition of metal in microwave pyrolysis of plastic

Тип пластика	Металл	Форма металла	Параметры процесса			Оптимальный выход, (%мас.)			Ссылки
			Температура (°C)	Время (мин)	Мощность (W)	Масло	Газ	Уголь	
Отходы ПС + уголь (1:1)	Медь	Медная катушка	-	16	-	66	6	18	[82]
Отходы ПС	Алюминий	Плотно скрученная проволока, полоски и цилиндр	Температура плавления алюминия	8-40	-	88	10	2	[83]
ПС, ПП, ПЭНП	Железо	Катушка	154–937	30	500-2500	-	-	-	[84]
Отходы ПС	Железо	Железная сетка, полоски, цилиндр	1100-1200	10-30	700	80	15	5	[85]

- рассчитать энергоэффективность технологии;
- рассмотреть совместимость плотности мощности с изменением масштаба с учетом того, что мощность магнетронов ограничена.
- разрабатывать катализаторы с более высокой стабильностью и возможностью регенерации для максимального увеличения срока их службы.

В научном исследовании [86] сообщается, что использование катализатора в сочетании с микроволновым поглотителем в технологии микроволнового пиролиза биомассы приводит к обеспечению оптимальных температурных условий, которые улучшают качество и выход целевых продуктов. Представлен сравнительный анализ различных экспериментов с использованием катализаторов, из которого сделаны следующие выводы:

1. *Цеолиты* способствуют выходу ароматических соединений.
2. *Оксиды металлов и катализаторы на основе углерода* увеличивают выход синтез-газа.
3. *Катализаторы с высокой площадью поверхности* (микропористые) способствуют выходу жидкости.
4. *Макропористые катализаторы* могут увеличить выход жидкости и угля.

В статье [61] возможность каталитического пиролиза пластиковых отходов для производства топлива была изучена в системе непрерывного микроволнового пиролиза с многообещающим потенциалом для промышленного применения. Эта система имела нисходящий слой смешивания шариков из карбида кремния, общую выходную мощность микроволн 9 кВт и скорость обработки до 10 кг пластика в час. Кроме того, был установлен и оценен энергетический баланс процесса.

Катализаторы снижают рабочую температуру, что приводит к экономии энергии. Это является преимуществом для МВП, однако отделение катализатора и его регенерация представляют собой дополнительные эксплуатационные расходы для процесса.

Технико-экономический анализ (ТЭА), как метод определения экономической эффективности и жизнеспособности процесса пиролиза представлен в работе [87]. ТЭА можно оценить, зная капитальные затраты, эксплуатационные затраты и себестоимость продукции [88]. Капитальные затраты определяются путем сложения всех затрат, связанных с приобретением оборудования. В качестве базовых данных для расчетов использовались расценки, полученные при приобретении оборудования. Фактор прямых затрат, включающий коммунальные услуги и стоимость строительства, умножался на стоимость оборудования. Инвестиции в основной капитал определялись путем суммирования значений фактора прямых затрат и фактора косвенных затрат.

Эксплуатационные расходы рассчитывались с учетом стоимости сырья, стоимости обслуживания, стоимости электроэнергии и стоимости рабочей силы. Стоимость обслуживания зависит от процента инвестиций в основной капитал. Стоимость сырья, рабочей силы и электроэнергии рассматриваются как переменные эксплуатационные расходы. А себестоимость продукции рассчитывалась на основе данных исследования.

Для масштабируемости процесса микроволнового пиролиза экспериментальный результат, полученный в ходе лабораторного микроволнового пиролиза, использовался для оценки ключевых параметров. Масштабированная установка была спроектирована для обработки 100 кг/ч пластиковых отходов с рабочими днями 300 дней в году и работой завода 8 ч/день. Расчеты по ценам в Индии показали, что себестоимость производства пиролизного масла составила 18 рупий/л, что намного ниже, чем бензиновое топливо, которое продается по цене 76 рупий/л. Это говорит о том, что производство топлива из пластиковых отходов имеет огромный потенциал для производства недорогого топлива. Но экономические аспекты еще предстоит подробно изучить для использования МВП в промышленных масштабах.

В обзоре [89] обобщены результаты научных статей, а также многочисленных патентов 1969–2020 гг., в которых представлены стратегии проектирования для максимально оптимизированного непрерывного реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микроволновый пиролиз обещает стать более эффективным и быстрым способом переработки пластиковых отходов в ценные материалы по сравнению с традиционным пиролизом. Этот процесс можно регулировать, меняя мощность и температуру микроволн, а также вводя катализаторы и изменяя конструкцию оборудования. Оптимальные температуры для получения жидких продуктов составляют от 500 до 600 °С, тогда как при более высоких температурах (выше 700 °С) образуется больше газа. Углерод и карбид кремния часто используются в качестве поглотителей микроволн, что повышает выход масла. Совместное действие температуры, времени пребывания и катализатора ускоряет разложение длинноцепочечных углеводородов. Устойчивость к термической деградации обычных типов пластика, как правило, следует порядку ПВХ < ПС < ПП < ПЭНП < ПЭВП [61]. Добавление металлических частиц разного размера, формы и типа многократно отражает микроволновое излучение, улучшая эффективность процесса. Ожидается, что микроволновый пиролиз сократит время переработки, увеличит выход жидких продуктов и станет экономически выгодным для промышленного применения. Полученные жидкости обладают топливными характеристиками, сравнимыми с характеристиками бензина или дизельного топлива, и могут использоваться как компонент топливной смеси. Хорошие перспективы имеет совместный МВП ПВХ и биомассы для получения продуктов пиролиза с низким содержанием хлора. Микроволновое облучение может сначала избирательно нагревать ПВХ из-за его более высоких коэффициентов диэлектрических потерь, чем у других пластиков. Это может потенциально позволить отделить реакции дегидрохлорирования ПВХ от термического разложения других пластиков [20].

Однако у МВП есть ряд проблем, которые требуют своих решений. Среди них такие как:

- Сложность измерения точной температуры, поскольку обычные металлические датчики температуры не могут использоваться в

микроволновом реакторе. Обычно применяются волоконно-оптические зонды или ИК-пирозонды [89–91]. Волоконно-оптические зонды имеют ограниченный температурный диапазон, поэтому ИК-датчики чаще используются для высокотемпературных термохимических процессов.;

- Образование горячей точки, что связано с нелинейной зависимостью электромагнитного поля от тепловых свойств материала [92]. Возникновение горячей точки может привести к неравномерному нагреву, поскольку материалы за пределами области горячей точки не нагреваются с одинаковой скоростью. Необходим надежный метод для определения местоположения и температуры горячей точки. Непостоянные температуры внутри микроволнового реактора могут привести к тому, что пиролизное масло, полученное при разложении пластика, затвердеет на стенке реактора.
- Эффективность микроволнового нагрева может отличаться для каждого материала, поскольку она сильно зависит от их диэлектрических свойств.
- Необходимость использования для реактора прочных и термостойких материалов, которые являются, как правило, более дорогими и экономически невыгодными.

Кроме того, текущие исследования микроволнового пиролиза в основном сосредоточены на изучении экспериментальных условий. Практически отсутствует изучение механизма взаимодействия поглотителя, сырья и катализатора, что затрудняет достижение технологических прорывов в микроволновом пиролизе пластиковых отходов и биомассы. Связь преобразования энергии, передачи и реакции является сложной. Форма, структура, состав и режим смешивания материалов являются важными факторами, влияющими на эту сложную взаимосвязь. Исследование механизма взаимодействия микроволнового поглотителя, сырья и катализатора является основной научной проблемой, решение которой позволит продвинуться в технологии применения микроволнового пиролиза.

Важным моментом является подбор соответствующих параметров процесса МВП, которые необходимо выбирать в соответствии с требованиями к продукту. Кроме того, недостаточно изучена роль катализатора в этой системе и все еще требуются ее дальнейшие исследования.

Работа выполнена за счет субсидии Министерства науки и высшего образования России, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме «Междисциплинарные подходы к созданию и изучению микро-/наноструктурированных систем» (№ 125012200595-8).

ACKNOWLEDGEMENT

This study was carried out as part of the state assignment on the topic “Interdisciplinary approaches to the creation and study of micro-/nanostructured systems” (registration No. 125012200595-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

References:

1. Leadbeater N. E., Torenius H. M., Tye H. (2003). Ionic liquids as reagents and solvents in conjunction with microwave heating: rapid synthesis of alkyl halides from alcohols and nitriles from aryl halides. *Tetrahedron*, 59(13), 2253–2258. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(03\)00214-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(03)00214-X).
2. Padwa A., Flic A. C. (2013) *Advances in Heterocyclic Chemistry*. *110*, 1–41. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-408100-0.00001-X>.
3. Das, A., & Banik, B. K. (2021). Microwave-assisted enzymatic. *Microwaves in Chemistry Applications: Fundamentals, Methods and Future Trends*, Elsevier. 245–281. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822895-1.00009-6>.
4. Kobayashi S. (2012) *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. 4.15 - *Polymerization of Oxazolines*. Elsevier. 4, 397–426. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00110-2>.
5. Bogdal D. (2012). *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. 4.39 - *Microwave-Assisted Polymerization*. Elsevier. 4, 981–1027. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00121-7>.
6. Zagatto, E. A., Oliveira, C. C., Townshend, A., & Worsfold, P. (2012). *Flow analysis with spectrophotometric and luminometric detection*. Elsevier. (2012). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385924-2.00008-2>.
7. Zaritovskii A. N., Kotenko E. N., Grishchuk S. V., Glazunova V. A., Volkova G. K. (2024). Studying catalytic synthesis of carbon nanostructures during microwave-assisted pyrolysis of cellulose. Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials, (16). 864–872.
8. Sutradhar P., Debnath N., Saha M. Microwave-assisted rapid synthesis of alumina nanoparticles using tea, coffee and triphala extracts // *Advances in Manufacturing*. 2013. V. 1, N4. Pp. 357–361.
9. Bhuvanaree, S. R., Harini, D., Rajaram, A., & Rajaram, R. (2013). Rapid synthesis of gold nanoparticles with *Cissus quadrangularis* extract using microwave irradiation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 106, 190-196.
10. Bilecka, I., & Niederberger, M. (2010). Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*, 2(8), 1358–1374.
11. Liu, Y., Lu, Y., Liu, S., & Yin, Y. (1999). The effects of microwaves on the catalyst preparation and the oxidation of o-xylene over a V₂O₅/SiO₂ system. *Catalysis today*, 51(1), 147-151. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00017-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00017-6).
12. Zhang, P., Wang, Q., Fang, Y., Chen, W., Kirchon, A. A., Baci, M., ... & Zhou, H. C. (2019). Metal-organic frameworks for capture and degradation of organic pollutants. In *Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Environmental Applications* (pp. 203–229). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814633-0.00009-0>.
13. Kovaleva N. Yu. Raevskaya E. G., & Roshchin A. V. (2020). Plastic waste pyrolysis – a review. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(2), 48–79. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17004>.
14. Kovaleva N. Yu. (2023). Processing of biomass and plastics waste by their copyrolysis – a review. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(2), 48–79. 7(2), 95–133. <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.2.25007>.
15. Pat. 5,330,623. U.S. 1994.
16. Pat.5,387,321. U.S. 1995.
17. Zaker A., Chen Z., Wang X.L., & Zhang Q. (2019). Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: a review. *Fuel Process Technol*; 187, 84–104. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.011>

18. Capodaglio A. G., & Callegari A. (2018). Feedstock and process influence on biodiesel produced from waste sewage sludge. *J Environ Manage*, 216:176–82
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.089>
19. Lam, S. S., & Chase, H. A. (2012). A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis. *Energies*, 5(10), 4209–4232. <https://doi.org/10.3390/en5104209>.
20. Motasemi, F., & Afzal, M. T. (2013). A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renewable and sustainable energy reviews*, 28, 317–330.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.008>.
21. Mahari, W. A. W., Chong, C. T., Cheng, C. K., Lee, C. L., Hendrata, K., Yek, P. N. Y., & Lam, S. S. (2018). Production of value-added liquid fuel via microwave co-pyrolysis of used frying oil and plastic waste. *Energy*, 162, 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.08.002>.
22. Lam, S.S., Liew, R. K., Cheng, C. K., Rasit, N., Ooi, C. K., Ma, N. L., & Chase, H. A. (2018). Pyrolysis production of fruit peel biochar for potential use in treatment of palm oil mill effluent. *Journal of environmental management*, 213, 400–408.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.092>.
23. Eskicioglu, C., Terzian, N., Kennedy, K. J., Droste, R. L., & Hamoda, M. (2007). Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge. *Water Research*, 41(11), 2457–2466. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.008>.
24. Kappe, C. O., Stadler, A., & Dallinger, D. (2012). *Microwaves in organic and medicinal chemistry* (Vol. 52). John Wiley & Sons. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527647828>.
25. Mishra, R. R., & Sharma, A. K. (2016). Microwave–material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 81, 78–97. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.035>.
26. Bhattacharya, M., & Basak, T. (2016). A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. *Energy*, 97, 306–338. [10.1016/j.energy.2015.11.034](https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.11.034).
27. Putra, P. H. M., Rozali, S., Patah, M. F. A., & Idris, A. (2022). A review of microwave pyrolysis as a sustainable plastic waste management technique. *Journal of environmental management*, 303, 114240. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114240>.
28. Sun, J., Wang, W., & Yue, Q. (2016). Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies. *Materials*, 9(4), 231.
<https://doi.org/10.3390/ma9040231>.
29. Russell, A. D., Antreou, E. I., Lam, S. S., Ludlow-Palafox, C., & Chase, H. A. (2012). Microwave-assisted pyrolysis of HDPE using an activated carbon bed. *RSC advances*, 2(17), 6756–6760.
30. Zhang, X., & Hayward, D. O. (2006). Applications of microwave dielectric heating in environment-related heterogeneous gas-phase catalytic systems. *Inorganica Chimica Acta*, 359(11), 3421–3433.
31. Udalov, E. I., Bolotov, V. A., Tanashev, Y. Y., Chernousov, Y. D., & Parmon, V. N. (2011). Pyrolysis of liquid hexadecane with selective microwave heating of the catalyst. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 46, 384–392.
32. Zhang, Y., Chen, P., Liu, S., Fan, L., Zhou, N., Min, M., ... & Ruan, R. (2017). Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass for Bio-Oil. *Pyrolysis*, 129.
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.04.030>
33. Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., & Bermúdez, J. M. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.021>
34. Zhang, Y., Cui, Y., Liu, S., Fan, L., Zhou, N., Peng, P., ... & Ruan, R. (2020). Fast microwave-assisted pyrolysis of wastes for biofuels production—A review. *Bioresource technology*, 297, 122480. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122480>.
35. Gupta, M., & Leong, E. W. W. (2008). *Microwaves and metals*. John Wiley & Sons.
<https://doi.org/10.1002/9780470822746>

36. Moulart, A., Marrett, C., & Colton, J. (2004). Polymeric composites for use in electronic and microwave devices. *Polymer Engineering & Science*, 44(3), 588–597.
<https://doi.org/10.1002/pen.20053>
37. Jiles, D. (2015). *Introduction to magnetism and magnetic materials*. CRC press.
<https://doi.org/10.1201/b18948>.
38. Gieras, J. F., Piech, Z. J., & Tomczuk, B. (2018). *Linear synchronous motors: transportation and automation systems*. CRC press. <https://doi.org/10.1201/b11105>
39. Hu, G., Gao, F., Liu, L., Xu, B., & Liu, Z. (2012). Microstructure and dielectric properties of highly tunable BaO_{0.6}SrO_{0.4}TiO₃/MgO/Al₂O₃/ZnO composite. *Journal of alloys and compounds*, 518, 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.105>.
40. Sturm, G. S. J., Stefanidis, G. D., Verweij, M. D., Van Gerven, T. D. T., & Stankiewicz, A. I. (2010). Design principles of microwave applicators for small-scale process equipment. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(9), 912–922.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.07.017>.
41. Undri, A., Rosi, L., Frediani, M., & Frediani, P. (2014). Efficient disposal of waste polyolefins through microwave assisted pyrolysis. *Fuel*, 116, 662–671. [10.1016/j.fuel.2013.08.037](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.037)
42. Aguado, R., Olazar, M., San José, M. J., Gaisán, B., & Bilbao, J. (2002). Wax formation in the pyrolysis of polyolefins in a conical spouted bed reactor. *Energy & fuels*, 16(6), 1429–1437.
43. Fan, L., Zhang, Y., Liu, S., Zhou, N., Chen, P., Liu, Y., ... & Ruan, R. (2017). Ex-situ catalytic upgrading of vapors from microwave-assisted pyrolysis of low-density polyethylene with MgO. *Energy Conversion and Management*, 149, 432–441.
44. Aguado, J., Serrano, D. P., San Miguel, G., Castro, M. C., & Madrid, S. (2007). Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1-2), 415–423. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.11.008>
45. Cypres, R. (1987). Aromatic hydrocarbons formation during coal pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 15, 1–15. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(87\)90030-0](https://doi.org/10.1016/0378-3820(87)90030-0).
46. Suriapparao, D. V., & Vinu, R. (2015). Resource recovery from synthetic polymers via microwave pyrolysis using different susceptors. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 113, 701–712. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.04.021>
47. Kruse, T. M., Wong, H. W., & Broadbelt, L. J. (2003). Mechanistic modeling of polymer pyrolysis: polypropylene. *Macromolecules*, 36(25), 9594–9607.
<https://doi.org/10.1021/ma030322y>
48. Wong, H. W., & Broadbelt, L. J. (2001). Tertiary resource recovery from waste polymers via pyrolysis: neat and binary mixture reactions of polypropylene and polystyrene. *Industrial & engineering chemistry research*, 40(22), 4716–4723. <https://doi.org/10.1021/ie010171s>.
49. Tsuge, S., Ohtani, H., & Watanabe, C. (2011). *Pyrolysis-GC/MS data book of synthetic polymers: pyrograms, thermograms and MS of pyrolyzates*. Elsevier.
50. Undri, A., Frediani, M., Rosi, L., & Frediani, P. (2014). Reverse polymerization of waste polystyrene through microwave assisted pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.001>.
51. Aishwarya, K. N., & Sindhu, N. (2016). Microwave assisted pyrolysis of plastic waste. *Procedia technology*, 25, 990–997. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.08.197>
52. Rex, P., Masilamani, I. P., & Miranda, L. R. (2020). Microwave pyrolysis of polystyrene and polypropylene mixtures using different activated carbon from biomass. *Journal of the Energy Institute*, 93(5), 1819–1832. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.03.013>.
53. Mahari, W. A. W., Chong, C. T., Cheng, C. K., Lee, C. L., Hendrata, K., Yek, P. N. Y., ... & Lam, S. S. (2018). Production of value-added liquid fuel via microwave co-pyrolysis of used frying oil and plastic waste. *Energy*, 162, 309–317.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.08.002>.
54. Juliastuti, S. R., Hendrianie, N., Ramadhan, P. J., & Satria, D. H. (2017, May). Microwave pyrolysis of multilayer plastic waste (LDPE) using zeolite catalyst. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1840, No. 1). AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.4982331>.

55. Artetxe, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Bilbao, J., & Olazar, M. (2012). Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process. *Chemical Engineering Journal*, 207, 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.105>.
56. Zhang, X., Lei, H., Yadavalli, G., Zhu, L., Wei, Y., & Liu, Y. (2015). Gasoline-range hydrocarbons produced from microwave-induced pyrolysis of low-density polyethylene over ZSM-5. *Fuel*, 144, 33-42. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.013>.
57. Tian, Y., Zuo, W., Ren, Z., & Chen, D. (2011). Estimation of a novel method to produce bio-oil from sewage sludge by microwave pyrolysis with the consideration of efficiency and safety. *Bioresource Technology*, 102(2), 2053-2061.
58. Bu, Q., Lei, H., Ren, S., Wang, L., Holladay, J., Zhang, Q., ... & Ruan, R. (2011). Phenol and phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis. *Bioresource technology*, 102(13), 7004-7007.
59. Fan, L., Su, Z., Wu, J., Xiao, Z., Huang, P., Liu, L., ... & Ruan, R. (2021). Integrating continuous-stirred microwave pyrolysis with ex-situ catalytic upgrading for linear low-density polyethylene conversion: Effects of parameter conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 157, 105213. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105213>.
60. Jing, X., Dong, J., Huang, H., Deng, Y., Wen, H., Xu, Z., & Ceylan, S. (2021). Interaction between feedstocks, absorbers and catalysts in the microwave pyrolysis process of waste plastics. *Journal of cleaner production*, 291, 125857. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125857>.
61. Zhou, N., Dai, L., Lv, Y., Li, H., Deng, W., Guo, F., ... & Ruan, R. (2021). Catalytic pyrolysis of plastic wastes in a continuous microwave assisted pyrolysis system for fuel production. *Chemical Engineering Journal*, 418, 129412. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129412>.
62. Hong, K., Fu, W., Guang, M., Zhang, Y., & Li, B. (2021). Microwave heating performances of low density polyethylene (LDPE) plastic particles. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 160, 105356.
63. Khaghanikavkani, E. M. F. M., Farid, M. M., Holdem, J., & Williamson, A. (2013). Microwave pyrolysis of plastic. *J. Chem. Eng. Process Technol*, 4(10.4172), 2157-7048. <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000150>.
64. Prathiba, R., Shruthi, M., & Miranda, L. R. (2018). Pyrolysis of polystyrene waste in the presence of activated carbon in conventional and microwave heating using modified thermocouple. *Waste Management*, 76, 528-536. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.029>.
65. Rosi, L., Bartoli, M., & Frediani, M. (2018). Microwave assisted pyrolysis of halogenated plastics recovered from waste computers. *Waste Management*, 73, 511-522. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.037>.
66. Moriwaki, S., Machida, M., Tatsumoto, H., Otsubo, Y., Aikawa, M., & Ogura, T. (2006). Dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) by microwave irradiation. *Applied thermal engineering*, 26(7), 745-750. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2005.09.001>.
67. Moriwaki, S., Machida, M., Tatsumoto, H., Kuga, M., & Ogura, T. (2006). Study on dehydrochlorination of waste poly (vinyl chloride) resins by microwave irradiation. *Journal of Environmental Conservation Engineering* 36 (4), 273-281, 2007.
68. Ludlow-Palafox, C., & Chase, H. A. (2001). Microwave-induced pyrolysis of plastic wastes. *Industrial & engineering chemistry research*, 40(22), 4749-4756. <https://doi.org/10.1021/ie010202j>
69. Bartoli, M., Rosi, L., Frediani, M., Undri, A., & Frediani, P. (2015). Depolymerization of polystyrene at reduced pressure through a microwave assisted pyrolysis. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 113, 281-287. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.026>.
70. Ding, K., Liu, S., Huang, Y., Liu, S., Zhou, N., Peng, P., ... & Ruan, R. (2019). Catalytic microwave-assisted pyrolysis of plastic waste over NiO and HY for gasoline-range hydrocarbons production. *Energy Conversion and Management*, 196, 1316-1325. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.07.001>.

71. Juliastuti, S. R., Hendrianie, N., Ramadhan, P. J., & Satria, D. H. (2017, May). Microwave pyrolysis of multilayer plastic waste (LDPE) using zeolite catalyst. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1840, No. 1). AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.4982331>.
72. Moriwaki, Saburo; Machida, Motoi; Tatsumoto, Hideki; Kuga, Masumi; Ogura, Toshio (2006) Activation Energy for the Dehydrochlorination Reaction on Poly (Vinyl Chloride) by Microwave Irradiation. *Journal of the Japan Society of Waste Management Experts*, 17(4), 293–298.
73. Yu, H., Qu, J., Liu, Y., Yun, H., Li, X., Zhou, C., ... & Bi, X. (2022). Co-pyrolysis of biomass and polyvinyl chloride under microwave irradiation: Distribution of chlorine. *Science of The Total Environment*, 806, 150903. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150903>.
74. Dai, M., Xu, H., Yu, Z., Fang, S., Chen, L., Gu, W., & Ma, X. (2018). Microwave-assisted fast co-pyrolysis behaviors and products between microalgae and polyvinyl chloride. *Applied Thermal Engineering*, 136, 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.02.102>.
75. Tang, Y., Huang, Q., Sun, K., Chi, Y., & Yan, J. (2018). Co-pyrolysis characteristics and kinetic analysis of organic food waste and plastic. *Bioresource technology*, 249, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.210>.
76. Yin, C. (2012). Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. *Bioresource technology*, 120, 273-284. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.016>.
77. Sharuddin, S. D. A., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W., & Aroua, M. K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy conversion and management*, 115, 308–326 <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>.
78. Sun, J., Wang, W., & Yue, Q. (2016). Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies. *Materials*, 9(4), 231. <https://doi.org/10.3390/ma9040231>.
79. Wu, Z. S., Ren, W., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Liu, B., ... & Cheng, H. M. (2009). Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. *ACS nano*, 3(2), 411-417. <https://doi.org/10.1021/nm900020u>.
80. Arshad, H., Sulaiman, S. A., Hussain, Z., Naz, M. Y., & Moni, M. N. Z. (2021). Effect of input power and process time on conversion of pure and mixed plastics into fuels through microwave-metal interaction pyrolysis. *Waste and Biomass Valorization*, 12, 3443-3457. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01225-9>.
81. Ge, S., Yek, P. N. Y., Cheng, Y. W., Xia, C., Mahari, W. A. W., Liew, R. K., ... & Lam, S. S. (2021). Progress in microwave pyrolysis conversion of agricultural waste to value-added biofuels: a batch to continuous approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110148. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110148>.
82. Hussain, Z., Khan, K. M., Basheer, N., & Hussain, K. (2011). Co-liquefaction of Makarwal coal and waste polystyrene by microwave–metal interaction pyrolysis in copper coil reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90(1), 53-55. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.10.002>.
83. Hussain, Z., Khan, K. M., Perveen, S., Hussain, K., & Voelter, W. (2012). The conversion of waste polystyrene into useful hydrocarbons by microwave-metal interaction pyrolysis. *Fuel processing technology*, 94(1), 145-150. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.10.009>.
84. Arshad, H., Sulaiman, S. A., Hussain, Z., & Moni, M. N. Z. (2020, May). Effect of reaction time and microwave power on coil temperature during microwave-metal interaction pyrolysis of plastics. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 863, No. 1, p. 012007). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/863/1/012007>.
85. Hussain, Z., Khan, K. M., & Hussain, K. (2010). Microwave–metal interaction pyrolysis of polystyrene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(1), 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.05.003>.
86. State, R. N., Volceanov, A., Muley, P., & Boldor, D. (2019). A review of catalysts used in microwave assisted pyrolysis and gasification. *Bioresource technology*, 277, 179-194. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.036>.

87. Rex, P., Masilamani, I. P., & Miranda, L. R. (2020). Microwave pyrolysis of polystyrene and polypropylene mixtures using different activated carbon from biomass. *Journal of the Energy Institute*, 93(5), 1819-1832. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.03.013>.
88. Lam, S. S., Mahari, W. A. W., Ok, Y. S., Peng, W., Chong, C. T., Ma, N. L., ... & Tsang, D. C. (2019). Microwave vacuum pyrolysis of waste plastic and used cooking oil for simultaneous waste reduction and sustainable energy conversion: Recovery of cleaner liquid fuel and techno-economic analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 115, 109359. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109359>
89. Li, L., Wang, H., Jiang, X., Song, Z., Zhao, X., & Ma, C. (2016). Microwave-enhanced methane combined reforming by CO₂ and H₂O into syngas production on biomass-derived char. *Fuel*, 185, 692-700. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.098>
90. Ma, R., Huang, X., Zhou, Y., Fang, L., Sun, S., Zhang, P., ... & Zhao, X. (2017). The effects of catalysts on the conversion of organic matter and bio-fuel production in the microwave pyrolysis of sludge at different temperatures. *Bioresource Technology*, 238, 616-623. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.103>.
91. Muley, P. D., Henkel, C. E., Aguilar, G., Klasson, K. T., & Boldor, D. (2016). Ex situ thermocatalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using a traveling wave microwave reactor. *Applied Energy*, 183, 995-1004. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.047>.
92. Appleton, T. J., Colder, R. I., Kingman, S. W., Lowndes, I. S., & Read, A. G. (2005). Microwave technology for energy-efficient processing of waste. *Applied energy*, 81(1), 85-113. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2004.07.002>.



Предупреждение аварий

УДК: 622.692.4.07

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28007

**Тенденции инновационных решений для снижения рисков при транспортировке водорода с использованием трубопроводов
Обзор*****Р.А. Исмаилова¹✉, Э.Н. Алиев¹, С.А. Герайбейли²***

¹Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и Химия»
Баку, Азербайджан, e-mail: ruqiyya.ismailova@mail.ru

²Азербайджанский Государственный университет Нефти и Промышленности
Баку, Азербайджан

Поступила в редакцию: 18.03.2025 г.; после доработки: 16.05.2025 г. принята в печать: 20.05.2025 г.

Аннотация – Сегодня водород, полученный из возобновляемых ресурсов, это не только перспективный энергоноситель, снижающий зависимость от ископаемого топлива, но и важный фактор в борьбе с глобальным потеплением, сокращающий вредные выбросы в атмосферу. Успешность масштабного использования водорода зависит от способа его передачи потребителям. Общеизвестным и приоритетным является трубопроводная транспортировка. Предложенная статья представляет собой аналитический обзор инновационных решений, направленных на обеспечение безопасности транспортировки водорода по трубопроводу. Приведен механизм водородной хрупкости металлов, которая ухудшает их механические свойства, что приводит к утечке водорода в стальных трубопроводах. Рассмотрены созданные технические решения, способные обеспечить безопасную транспортировку водорода, среди которых новые функциональные материалы для производства стальных и полимерных трубопроводов. Показана возможность транспортировки водорода совместно с природным газом с использованием как стальных, так и полимерных трубопроводов. Уделено внимание вопросу контроля утечки и накопления водорода при эксплуатации магистрального трубопровода.

Ключевые слова: транспортировка водорода, водородная хрупкость, стальные трубы, полимерные трубы, транспортировка смешанной энергии; контроль утечки водорода.

Chemical accident/incident prevention

UDC: 622.692.4.07

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28007

Trends in innovative solutions to reduce risks hydrogen transportation using – a review***Rugiya A. Ismailova¹✉, Elshan N. Aliyev¹, and Samira A. Garaybeyli²***

¹Scientific Research Institute of Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry, Baku, Republic of Azerbaijan, e-mail: ruqiyya.ismailova@mail.ru

²Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Republic of Azerbaijan

Abstract – Today, hydrogen obtained from renewable resources is not only a promising energy source that reduces dependence on fossil fuels, but also an important factor in the fight against global warming, reducing harmful emissions into the atmosphere. The success of large-scale use of hydrogen depends on its delivery to consumers, the priority type of which is pipeline transport. The proposed article is an analytical review of innovative solutions aimed at ensuring the safety of hydrogen transportation by pipeline. The mechanism of hydrogen embrittlement of metals is given, which is a key factor, deteriorating their mechanical properties, leading to hydrogen leakage in steel pipelines. The created technical solutions capable of ensuring safe transportation of hydrogen are considered, including new functional materials for the production of steel and polymer pipelines. The possibility of transporting hydrogen together with natural gas using both steel and polymer pipelines is shown. Attention is paid to the issue of monitoring leakage and accumulation of hydrogen during operation of the main pipeline.

Key words: hydrogen transportation, hydrogen embrittlement, steel pipes, polymer pipes; transportation the mixed energy; hydrogen leakage control.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время использование водорода приобрело разнообразное применение во многих отраслях промышленности. Помимо традиционного использования водорода для получения энергии, возросли темпы роста его использования в развивающихся отраслях. К примеру, за последние три года в нефтеперерабатывающей промышленности использование водорода возросло до 42%, металлургической промышленности до 5% от общего спроса на водород для промышленного использования [1].

В качестве источника энергии водород может обеспечивать до 20% всех энергетических нужд, в частности, покрывать от 20% до 50% потребностей в транспортном секторе и от 5% до 20% потребностей промышленности [2].

Не менее важно использование 10% мировых запасов водорода как топливо для двигателей внутреннего сгорания, ракетных двигателей, охлаждающей жидкости электрогенераторов [3].

Такие характерные особенности как высокая температура сжигания и отсутствие образования углекислого газа при его использовании позволяют рассматривать водород как альтернативу перспективного производства топливных ресурсов, развивая новое направление энергетической области – «водородная энергетика» [4].

Обладая огромным потенциалом для решения мировых энергетических потребностей, связанных как с промышленным, так и с бытовым сектором, возможностью обеспечить нулевые выбросы углерода, водородная энергетика не лишена проблем, одной из которых является передача и распределение H_2 .

Существующие наземные и морские транспортные средства для транспортировки сжатого водорода ограничены вместимостью и требуют больших затрат, связанных с переводом водорода в жидкое состояние при температуре -253°C , а также наличие специальных криогенных резервуаров для минимизации потерь водорода. Транспортировка водорода потребителю с использованием носителей, вступающих с ним во взаимодействие, несмотря на

уменьшение утечки, требует наличия установок, перерабатывающих образовавшиеся соединения с получением исходного водорода [5].

В настоящее время для доставки водорода на дальние расстояния магистральная транспортировка считается коммерчески предпочтительной, тем более что использование транспортировки посредством трубопровода сопровождается наименьшим выбросом парниковых газов. Строительство новых трубопроводов, а также использование трубопроводов природного газа для транспортировки водорода, приобретает огромное значение в энергетических системах многих стран. По прогнозу возросший спрос на «чистый» водород приведет к росту рынка водородных трубопроводов, доведя его до 25,7 млрд долларов США к 2030 году при среднегодовом темпе роста 16,0% с 2023 по 2030 [6].

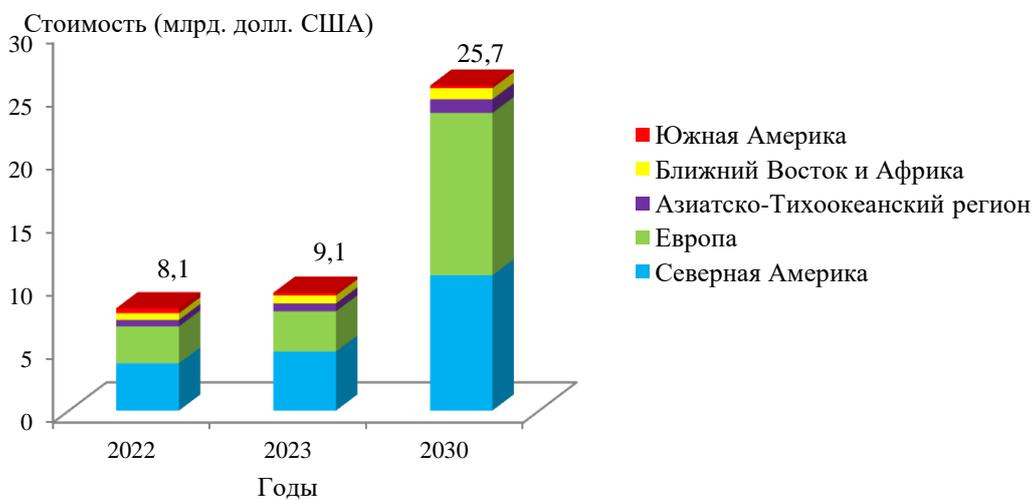


Рис.1. Рынок водородных трубопроводов.

Fig. 1. Hydrogen pipeline market.

В перспективе сегмент стационарных трубопроводов будет демонстрировать наиболее высокие темпы роста среди существующих средств водородных коммуникаций мирового рынка. Трубопроводы изготавливаются из прочных материалов, таких как сталь или пластик. Играя ключевую роль в транспортировке водорода от производственных площадок к различным конечным пользователям, включая промышленные предприятия и нефтеперерабатывающие заводы, фиксированные трубопроводы становятся практичным и жизнеспособным выбором, особенно в регионах, ожидающих значительного роста спроса на водород.

Такой прогнозируемый масштабный всплеск рынка водородных трубопроводов потребует обеспечения эффективной транспортировки водорода от объектов его производства до потребителя. Выбор способа транспортировки зависит от расстояния между производителем и потребителем водорода, от объемов поставок, возможностей проникновения на рынок и т.д.

Однако водород является одним из самых воспламеняемых элементов с широким диапазоном взрывоопасности:

- Концентрационный предел воспламеняемости в воздухе 4–74% (у природного газа 5,3–15%).
- Энергия воспламенения 0,02 МДж.
- Концентрационный предел взрываемости 18,3–59%.

Утечки водорода могут привести к образованию взрывоопасных смесей водорода и воздуха, для воспламенения которых достаточно искры или статического разряда. Это свойство может сдерживать рост рынка водородных трубопроводов и требует самых высоких стандартов безопасности. Кроме того, при эксплуатации трубопроводного транспорта под большим давлением водород может воздействовать на материал трубопровода, вызывая так называемую водородную хрупкость [7].

Чтобы обеспечить широкое и безопасное применение водородных трубопроводов, исследователи активно работают над решением проблемы утечки водорода. Эти усилия сосредоточены на следующих ключевых направлениях:

- Создание высокопрочных сплавов с применением таких технологий как термомеханическая обработка, ускоренное охлаждение и прямая закалка, введение легирующих элементов.
- Микроструктурные ловушки для водорода. Эти устройства эффективно снижают коэффициент диффузии водорода, что позволяет уменьшить его утечку.
- Смешение водорода с другими газами. Добавление специальных газов помогает пассивировать поверхность стальной трубы, препятствуя адсорбции водорода и уменьшая его поглощение.

Основная цель работы – предоставить исследователям возможность ознакомиться с современным уровнем техники в области трубопроводного транспорта водорода. Ознакомление с предоставленной в обзорной статье информацией может выявить недостатки достигнутых исследований, способствовать возникновению новых идей, служить ориентиром для будущих направлений исследований.

СТАЛЬНЫЕ ТРУБОПРОВОДЫ

Выбор материала трубопровода для транспортировки любого газа должен учитывать его устойчивость к длительному воздействию сжатого газа для сохранности структурной целостности трубопровода в течение длительного срока эксплуатации. Традиционно используемые для транспортировки водорода стальные трубопроводы подвержены воздействию молекул водорода, что приводит к водородной хрупкости, т.е. к снижению прочности трубопровода и безопасности его эксплуатации.

1. Механизм деградации стального трубопровода

Несмотря на то, что водород является универсальным и чистым энергоносителем, существуют значительные риски его транспортировки по трубопроводу. Помимо высокой огне- и взрывоопасности, взаимодействие

водорода в условиях рабочей среды с металлом трубопровода приводит к ухудшению механических свойств металла.

Проникновение водорода в материал состоит из двух отдельных этапов: адсорбция и абсорбция (поглощение). [8]. Адсорбция (взаимодействие газ-металл) включает механизмы физической адсорбции и хемосорбции, прежде чем в конечном итоге произойдет абсорбция и/или десорбция. Эти два процесса отличаются друг от друга с точки зрения энергии связи с поверхностью.

Когда молекула H_2 приближается к поверхности металла, слабые силы притяжения Ван-дер-Ваальса (менее 0,5 эВ) становятся более ощутимыми между молекулой H_2 и поверхностными атомами и приводят к небольшому минимуму на энергетической кривой (рис. 2а). В этой точке нет обмена или переноса электронов между молекулой H_2 и поверхностью металла. Удержание молекулярного водорода на поверхности металла требует большого количества энергии. Этот процесс упрощается, когда молекулы диссоциируют на атомы, которые по отдельности притягиваются к поверхности силами хемосорбции, что иллюстрируется глубоким минимумом энергии на кривой (рис. 2а). Хемосорбция происходит в результате химического взаимодействия с образованием ковалентной связи между молекулой адсорбента (H_2) и поверхностным атомом металла. Схематичное изображение физической сорбции, хемосорбции и абсорбции водорода металлом показано на рисунке 2б [8].

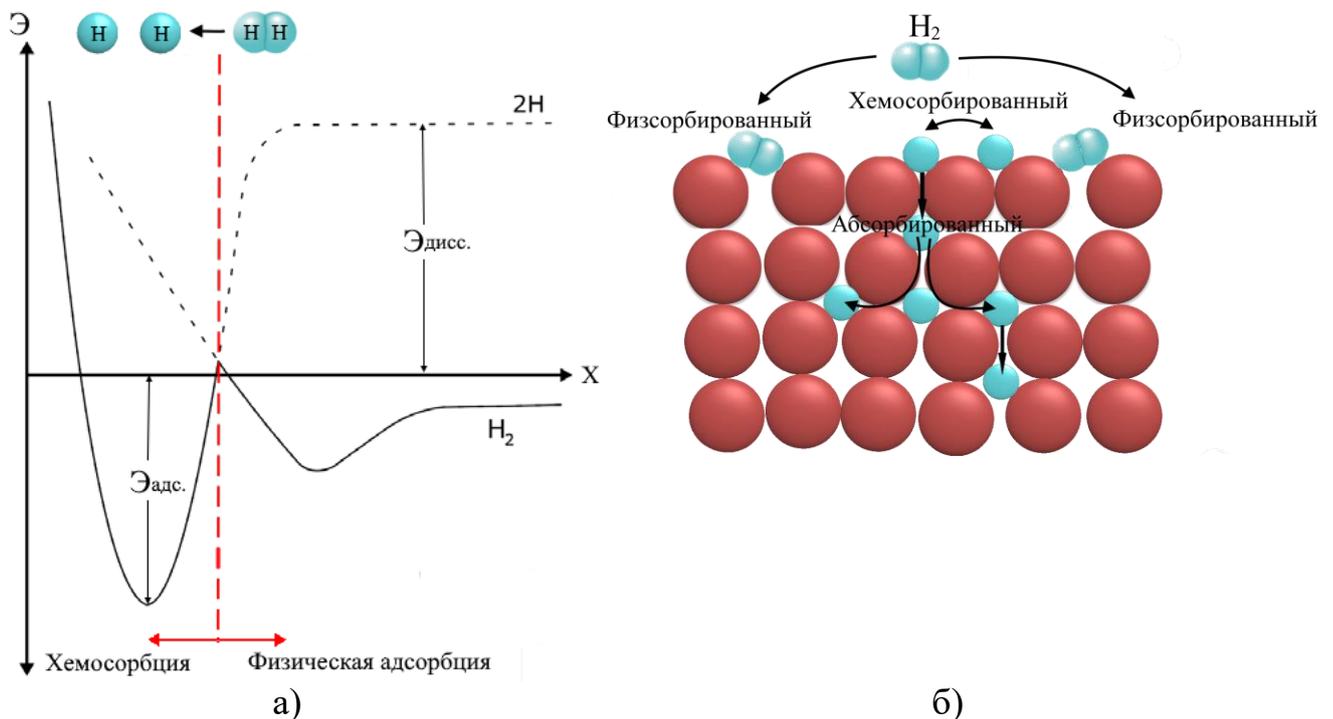


Рис. 2. а) Диаграмма потенциальной энергии для адсорбции водорода при приближении к поверхности металла на расстоянии X . б) Схема процесса хемосорбции и физической адсорбции.

Fig. 2. a) Potential energy diagram for hydrogen adsorption when approaching the metal surface at a distance X . б) Schematic diagram of the chemisorption and physical adsorption process.

Процесс адсорбции сильно зависит от давления, температуры и состояния поверхности металла, причем давление играет главенствующую роль для диффузии атомов водорода в объеме материала. Захват атомов металла во время диффузии может происходить несколькими способами, изображенными на рисунке 3 [9].

Атом водорода проникает в интерстициальные (междоузельные) либо вакантные участки кристаллической решетки металла, накапливаясь в структуре металла в максимально возможных концентрациях. Накопление водорода в кристаллической решетке приводит к их перемещению в различные микроструктуры, например, границы зерен, пустоты, которые служат потенциальными ловушками для водорода, вызывая расширение трещины. Возможно также взаимодействие накопленного водорода с другими компонентами кристаллической решетки, изменяя напряжение и состав материала трубопровода. Перераспределение водорода существенно зависит от очень сложной эволюции микроструктуры, локальных напряженных состояний и дефектов в металле, вызванных деформацией.

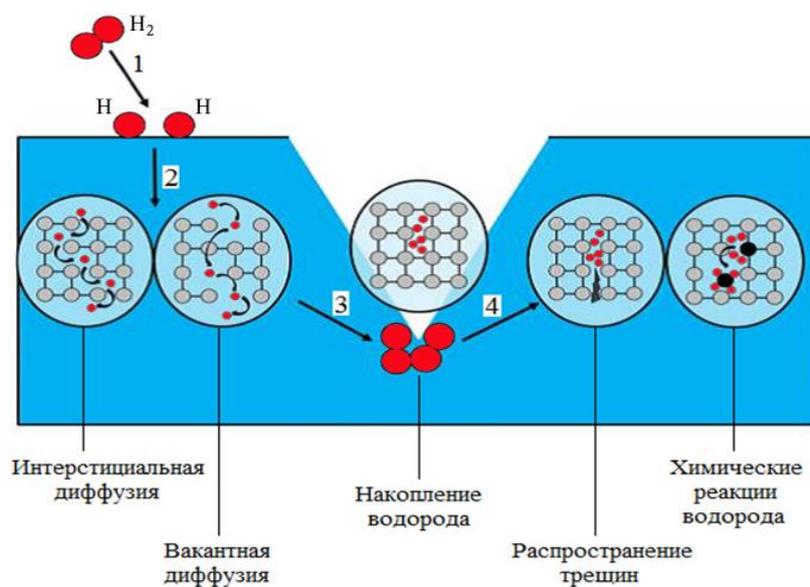


Рис. 3. Схематичное изображение взаимодействий между атомами водорода и кристаллической решеткой металла.

Fig. 3. Schematic representation of the interactions between hydrogen atoms and the metal crystal lattice.

Водородная хрупкость приводит к уменьшению пластичности металлов и зависит от синергического воздействия многих факторов [9]. К первой группе определяющих факторов относятся факторы окружающей среды: давление, температура и чистота водорода. Ко второй группе факторов водородной хрупкости относятся такие характеристики металла, как кристаллическая структура, химический состав, размер зерна, наличие микроструктурных дефектов, фазовая стабильность, неоднородность, уровень прочности, поверхностные условия и др. [10]. На рисунке 4 схематически представлена взаимозависимость факторов, влияющих на восприимчивость промышленного оборудования к водородной хрупкости.

При взаимодействии водорода с металлом трубопровода температура оказывает влияние на растворимость водорода, диффузию и улавливание, при этом диффузия и растворимость сильно зависят от материала системы. Влияние температуры объясняется моделью захвата водорода, в которой атомы водорода, диффундируя через решетку металла, захватываются дефектами микроструктуры. При увеличении температуры подвижность водорода увеличивается, что способствует высвобождению захваченных атомов водорода дефектами микроструктуры.

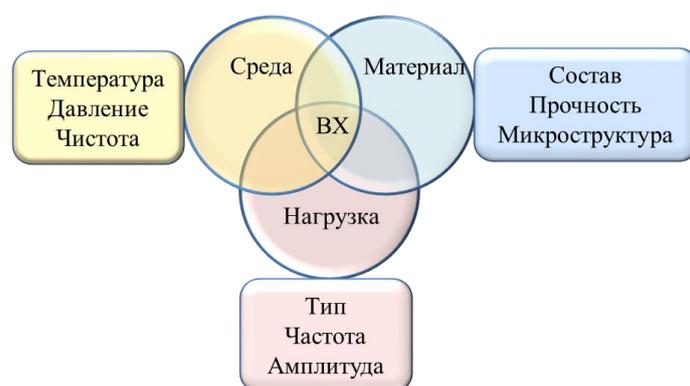


Рис. 4. Факторы, влияющие на восприимчивость к водородной хрупкости. ВХ – водородная хрупкость.

Fig. 4. Factors of susceptibility to hydrogen embrittlement. ВХ – hydrogen embrittlement.

Важным параметром окружающей среды, оказывающим влияние на величину деградации водорода, является парциальное давление водорода. Несмотря на то, что высокое давление водорода увеличивает концентрацию атомов водорода в кристаллической решетке металла, эксплуатацию трубопровода вынуждены осуществлять при высоком давлении для преодоления проблемы низкой плотности водорода [10].

Относительно чистоты водорода в литературе приведены примеры ее влияния на поглощение водорода металлом. Добавление небольших количеств определенных газов может уменьшить либо увеличить, либо сохранить предрасположенность к водородной хрупкости неизменной. Таким образом, примеси определенных газов могут выступать в роли ингибиторов водородной хрупкости, уменьшая поверхностные реакции поглощения [11].

Третий важный фактор проявления водородной хрупкости представлен полем напряжений, учитывающий:

- тип нагрузки (монотонная или циклическая),
- частоты приложенного напряжения,
- наличие остаточного напряжения.

Высокие уровни растягивающих напряжений, возникающие при изготовлении или эксплуатации материала (сплава), способствуют повышению его уязвимости к водородной хрупкости. При статической либо динамической нагрузке на сплавы может наблюдаться коррозионное растрескивание [12].

Механизм проявления водородной хрупкости, включающий растворимость протонов водорода в ловушках, существующих в микроструктуре стали, включая вакансии, границы зерен, дислокации, трещины и т. д., подтверждает важность микроструктурного фактора, условий изготовления и химического контроля стали. В этой связи в задачу исследователей входит создание марок сталей с низким содержанием примесей и потенциальным микролегированием для понижения чувствительности стали к водородной хрупкости.

2. Инновационные технологии производства стальных трубопроводов

Составы стали для труб. При значительном расстоянии от места производства водорода под давлением до пункта его назначения, важными характеристиками материала для изготовления труб является высокие прочность, свариваемость и устойчивость к водородной хрупкости.

Таковыми свойствами обладает свариваемая низколегированная высокопрочная сталь, содержащая, % мас.:

C 0,02–0,2	Mn 0,8–4,0	Al 0,01–0,2	Si 0,05–0,5
Ni 0,8–2,5	Cr 0,3–1,0	Mo 0,3–1,0	B 0,0005–0,005

микролегирующие элементы $\leq 0,2\%$, остальное – Fe и неизбежные элементы-примеси. Среди неизбежных элементов-примесей $S \leq 0,01\%$, $P \leq 0,02\%$ и $N \leq 0,02\%$, $C 0,02–0,2\%$ [13]. Свариваемая низколегированная высокопрочная сталь имеет превосходную износостойкость, прочность на растяжение 800 МПа и низкую чувствительность к водородной хрупкости.

Безопасность трубопровода при транспортировке водорода под большим давлением обеспечивается использованием труб из листовой аустенитной нержавеющей стали с высоким содержанием Mn, которая имеет следующий состав, масс. %:

C 0,040–0,090	Si 0,01–0,50	Mn 1,50–2,50
P 0,002–0,020	S 0,0002–0,0020	Al 0,010–0,080
Nb 0,005–0,080	Ti 0,005–0,050	N 0,0020–0,0080

Для обеспечения высокой прочности стальной лист может содержать дополнительно к вышеупомянутым элементам хотя бы один или несколько элементов из ряда: Cu, Cr, Ni, V, Mo, Ca, Mg, Fe и O [14].

Изготовление высокопрочного стального листа включает нагрев стальной заготовки вышеуказанного состава, горячую прокатку при температуре 1000–1250°C, водяное охлаждение готового листа в температурном интервале 250 до 550°C. Предпочтительная толщина стального листа должна составлять 15–35 мм. Компонентный состав в рекомендуемом диапазоне и условия изготовления стального листа позволили довести предел прочности на разрыв до порядка 600 МПа, обеспечивая высокую вязкость разрушения при транспортировке водорода под давлением 21 МПа.

Обработка внутренней поверхности труб. Повысить надежность использования стальных труб в условиях высоких температур и давления при транспортировке водорода позволит специальная обработка внутренней поверхности труб, включающая несколько этапов [15]. Первоначально

внутреннюю поверхность трубы подвергают пескоструйной обработке для образования микропор. Затем на подготовленную поверхность наносят термопластическую заготовку при нормальном давлении, нагревают трубу до температуры плавления термопласта, вращая ее с последующим охлаждением до 100°C. Возможно нанесение термопласта напылением. Второй этап включает заполнение полости трубы водой, нагрев до 70–100°C для создания давления в полости не более 10 МПа, обеспечивающего плотное прижатие высокоэластичного пластика к внутренней поверхности трубы. Наружная поверхность стальной трубы формируется методом напыления пластика, толщина напыления составляет не менее 0,1 мм.

Предлагается металлическая трехслойная композитная стальная труба, содержащая базовую трубу из низкоуглеродистой стали, на внутренней поверхности которой последовательно расположен слой сплава с высоким содержанием никеля и керметный слой оксида алюминия [16].

Базовую стальную трубу из низкоуглеродистой стали нагревают до 200–1250°C и при вращении осуществляют напыление внутренней стенки порошком самофлюсующегося сплава на основе никеля, содержащего: $C \leq 0,3\%$, $Cr \ 5\text{--}18\%$, $B \leq 5$, $Fe \leq 5\%$ и $Si \leq 4,5\%$. Далее в трубу помещают термитный порошок, содержащий элементарный $Al \geq 85\%$ и $SiO_2 \leq 15\%$. При вращении центрифуги с большой скоростью при высокой температуре протекает термитная реакция с образованием керметного слоя расплавленного триоксида алюминия. Двойное покрытие внутренней поверхности трубы позволит улучшить показатели безопасности трубопроводов, снизить экологические риски.

Для предотвращения диффузии атомов водорода в стальной корпус трубопровода (1), на внутреннюю поверхность трубы (2) распылением нанесено нанокompозитное покрытие, представляющее собой W/ZnAl либо керамическое покрытие, представляющее собой Al/Al_2O_3 или TiN/AlN [17].

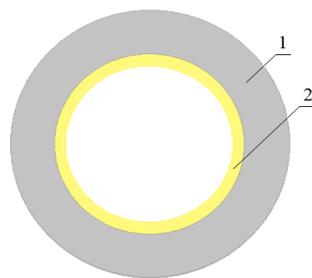


Рис. 5. Трубопровод с внутренним нанокompозитным покрытием.

Fig. 5. Pipeline with internal nanocomposite coating.

За счет плотности нанокompозитного покрытия обеспечивается его прочная связь с внутренней поверхностью корпуса, способствуя высокой термостойкости, предотвращению диффузии атомов водорода через корпус и устранению водородной хрупкости стального материала. Толщина стального корпуса трубы не превышает 10 мм.

Следующий вариант композитного стального трубопровода для транспортировки водорода содержит внутреннюю трубу 1, слой армирования 2 и внешний защитный слой 9. Внутренняя тонкостенная труба 1 из нержавеющей стали 316 имеет четырехслойную структуру с покрытием из Al_2O_3 на внутренней поверхности. Внешняя поверхность стальной трубы 1 покрыта поочередно слоями полиэтилена высокой плотности 3, полиамидной смолы 4, термостойкого антистатического полиэтилена 5. Армирующий слой 6 состоит из двух слоев проволоки 7, 8 из аустенитной нержавеющей стали, намотанных один вправо, а другой влево, образуя сетчатую структуру. Внешний защитный слой 9 изготовлен из полиэтилена высокой плотности смешанного с антипиренами и проводящими агентами, позволяющими улучшить огнезащитные и антистатические свойства трубопровода [18].

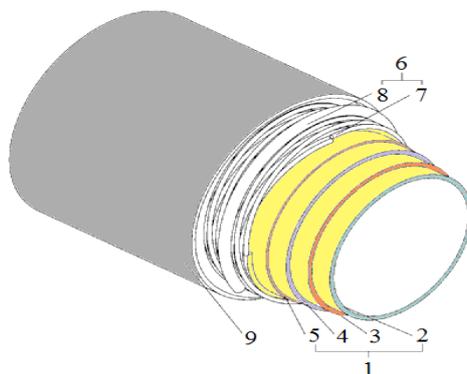


Рис. 6. Композитный стальной трубопровод для транспортировки водорода.

Fig. 6. Composite steel pipeline for hydrogen transportation.

Первый слой получают с помощью технологии трехслойной совместной экструзии. После охлаждения и формования наносят термоплавкий клей и помещают внешнюю сторону нагретого полиэтиленового слоя к внешней поверхности стальной трубы для плотного прилегания. Для нанесения покрытия Al_2O_3 на трубу из нержавеющей стали используют технологию реактивного магнетронного распыления. Представленная конструкция трубы обеспечивает достаточно надежные водородные барьерные характеристики трубопровода, а устойчивость трубопровода к давлению придает армирующий слой из стальной проволоки.

Предложенные составы сплавов, а также использованные технологии их получения направлены на снижение водородной хрупкости и обеспечения механической прочности стальных труб.

ПОЛИМЕРНЫЕ ТРУБЫ ДЛЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ ВОДОРОДА

Использование полимеров для производства трубопровода для транспортировки водорода связано с тем, что полимеры значительно меньше подвержены коррозии, по сравнению с трубами, изготовленными из стали. Однако, обладая высокой долговечностью, полимеры имеют и высокую проницаемость по H_2 , что приводит к поступлению водорода в окружающую среду, создавая экологические проблемы.

Полиэтилен высокой плотности. Для предотвращения попадания водорода в воздух в качестве барьерной облицовки внутренней поверхности трубы предложен полимерный композит, представляющий собой матрицу полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с молекулярной массой в диапазоне от 50000 до 300000 а.е.м. (атомных единиц массы), включающую 1,2–15% от веса полимерной матрицы восстановленный оксид графена (ВОГ), содержащий от 0,1 до 50 масс. % кислорода.

Композитный материал может содержать бис(салицилато)борат лития (БСБЛ), а также, в дополнение к восстановленному оксиду графена, наноглину в количестве 90–110 масс.% от массы оксида графена. Проверена возможность использования в композитном материале наночастиц глины (НЧГ), в состав которой могут входить минеральные силикаты, например, монтмориллонит или бентонит. Зависимость проницаемости водорода от концентрации добавок, введенных в матрицу полимера, приведена на рисунке 7 [19].

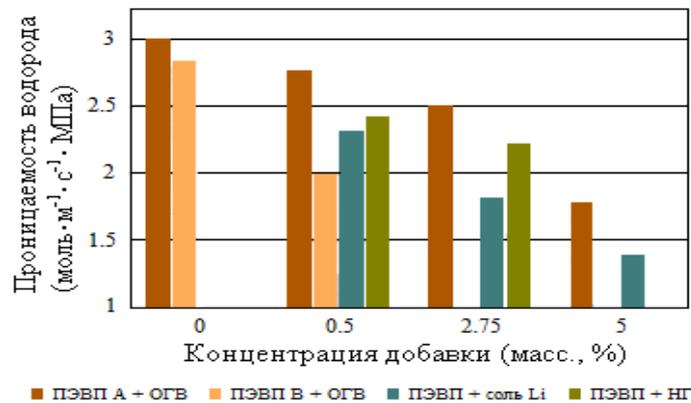


Рис. 7. Зависимость проницаемости водорода от состава материала.

Fig. 7. Dependence of hydrogen permeability on the composition of the material.

Для обработки предложенного композитного материала возможно использование одного из стандартных методов, например, выдувного формования и/или экструзии. Повышение концентрации оксида графена выше 15%, несмотря на уменьшение проницаемости водорода, будет затруднять обработку материала.

Для улучшения барьерных свойств полиэтиленовых труб для транспортировки водорода используют смесь мультимодального полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), имеющего скорость течения расплава в диапазоне от 0,19 до 0,3 г/10мин, с зародышеобразователем стеаратом цинка и 1,2-циклогександикарбоной кислотой, а в качестве наполнителя соль кальция. Как вариант в качестве полимера возможно использование сополимера ПЭВП с 1-бутеном [20]. Испытания труб, двух видов, изготовленных экструзией из ПЭВП и сополимера с 1-бутеном для контрольных полимеров и зародышеобразователем, проведены при температуре 23°C при высоком рабочем давлении 6,3 бар в течение 21 дня. Результаты показали снижение скорости проникновения водорода в составах, содержащих от ~0,10% до ~0,30% зародышеобразователя, по сравнению с составами без него.

Наблюдаемая значительная разница между двумя типами труб объясняется влиянием на проницаемость полимера таких факторов как ориентация цепи, присутствие наполнителей и сложность боковой цепи, а также наличием наполнителей, сокращающих свободный объем в матрице, уменьшая молекулярную диффузию водорода. Улучшенные барьерные свойства газообразного водорода могут быть достигнуты при хорошей дисперсии и однородности зародышеобразованного полиэтилена в матрице.

При изготовлении композитной трубы, содержащей внешний и внутренний слой, в качестве основного материала используют ПЭВП, с содержанием углерода менее 0,25%. Внешняя поверхность внутреннего слоя армирована переплетенной стальной проволокой с алюминиевым или медным покрытием, толщиной 20 мкм или более. Проволока изготовлена из нержавеющей стали, содержащей Ni от 10,00% до 14,00%, Cr от 16,00% до 19,00% и Mo от 1,80% до 2,50% [21]. На рисунке 8 показана схема композитной трубы [21].

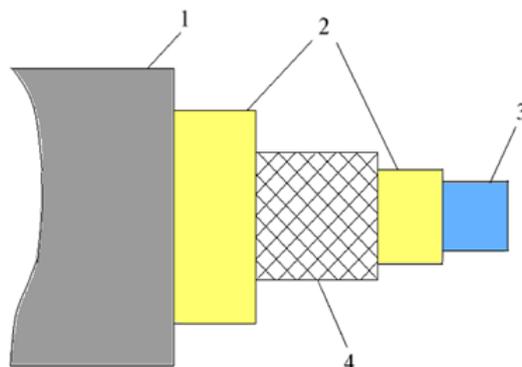


Рис. 8. Схема композитной трубы. Внешняя труба – 1, термопластичный клей – 2, внутренняя труба – 3, обмотка проволокой – 4.

Fig. 8. Composite pipe diagram. Outer pipe – 1, hot melt adhesive – 2, inner pipe – 3, wire wrap – 4.

По сравнению с обычной стальной трубой для транспортировки чистого водорода предложенная композитная труба обладает гибкостью, обеспечивая стойкость к водородной хрупкости.

Полиэфирэфиркетон, полиэфиркетонэфиркетон, полифениленсульфид, поливинилиденфторид, полиамид, полипропилен. Предложена композитная труба, на внешней поверхности которой имеется накладка, причем сама труба 1 и накладка 2 могут быть выполнены как из одного и того же, так и из разных материалов, представляющие собой термопластичную полимерную матрицу в которую внедрены волокна длиной от 0,05 мм до 10 мм. Полимерная матрица композитной трубы содержит полимер, выбранный из полиэфирэфиркетона (ПЭЭК), полиэфиркетонэфиркетона, полифениленсульфида, поливинилиденфторида, полиамида, полипропилена, полиэтилена или их смесей [22]. Встроенные в полимерную матрицу волокна изготовлены из материала, выбранного из ряда: углерод, арамид, базальт, стекло и их смеси. Труба 1 была сформирована вокруг вкладыша 3, изготовленного из ПЭЭК. Выполненная в виде ленты композитная накладка наматывается вокруг трубы под углом близким к

90°. Затем наматывают дополнительные слои, каждый из которых сплавляется с предыдущим, достигая требуемой толщины накладки. На конце трубы, изображенной на рисунке 9 [22], предусмотрено заполнение 4.

Такое конструктивное решение, помимо снижения водородной проницаемости, позволит значительно снизить вероятность растрескивания из-за термического напряжения во время производства и колебания температуры во время эксплуатации трубы.

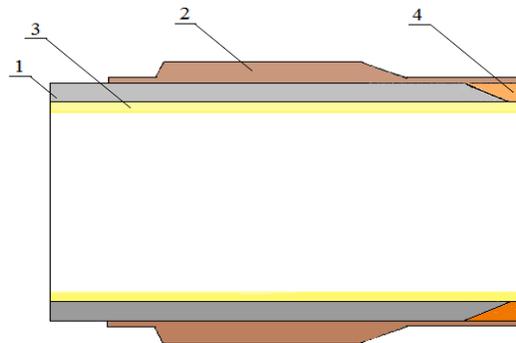


Рис.9. Полимерная композитная труба.

Fig. 9. Polymer composite pipe.

Сополимер этилена с виниловым спиртом. Хорошо известные превосходные свойства сополимера этилена с виниловым спиртом уменьшать водородную проницаемость [23] позволили разработать многослойную структуру трубопровода для транспортировки водорода с минимальным числом слоев равным трем [24]. Внутренний и внешний слой трубы могут быть выполнены из полимеров с разными или одинаковыми химическими составами, причем в первом случае во внешнем слое скорость прохождения паров воды должна быть больше скорости прохождения внутреннего слоя. Средний слой выполнен из сополимера этилена и винилового спирта (СЭВС), подвергнутого омылению. Для обеспечения термической стабильности средний слой модифицируют солью щелочного металла или соединениями бора. Разработанная многослойная структура помимо улучшения барьерных свойств водорода повышает механическую прочность.

Полиэтилен с защитой инертным газом. Разработана рабочая труба для транспортировки водорода, изготовленная из полиэтилена с многослойным армированием внешней поверхности [25]. На внешнюю поверхность рабочей трубы наносится клейкий слой, на который наматывается алюминиевая фольга. Затем наносят второй клейкий слой с последующим обертыванием трубы несколькими слоями лентой из стекловолокна под углом 55° при температуре экструзии стекловолокна 160–200°С для гарантии хорошего уровня сжатия армирующего слоя. На внешнем армирующем слое из стекловолокна крепятся ребра жесткости, позволяющие образовать с внешней полиэтиленовой трубой пространство, заполненное инертным газом. Состав используемой алюминиевой фольги, % мас.:

Si – 0,25 Fe – 0,35 Cu – 0,05 Mn – 0,03 Mg – 0,03 Ti – 0,03 Al – 99,26
 Конструкция предложенной трубы представлена на рисунке 10[25].

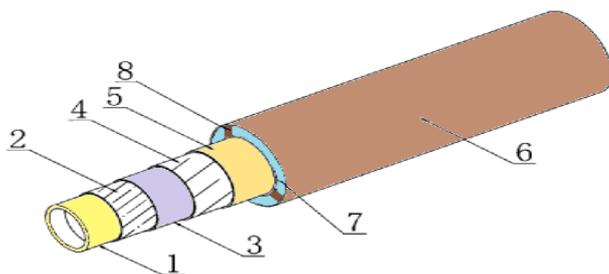


Рис. 10. Полиэтиленовая труба для транспортировки водорода: полиэтиленовая рабочая труба – 1; первый связующий клейкий слой – 2; слой алюминиевой фольги – 3; второй связующий клейкий слой – 4; армирующий слой намотки стекловолоконной ленты – 5; ребра жесткости – 6; защитный слой инертного газа – 7; внешняя полиэтиленовая защитная труба – 8.

Fig. 10. Polyethylene pipe for transporting hydrogen: polyethylene working pipe – 1; first adhesive bonding layer – 2; aluminum foil layer – 3; second adhesive bonding layer – 4; reinforcing layer of fiberglass tape winding – 5; stiffening ribs – 6; protective layer of inert gas – 7; outer polyethylene protective pipe – 8.

Используемая алюминиевая фольга не только обеспечивает защиту от коррозии, но и способствует предотвращению утечки водорода.

Пенополиуретан и ПЭПВ. Оптимизацией конструкции полимерного трубопровода является трехслойная композитная структура, представляющая собой полиэтиленовую трубу с нанесенными на внешнюю поверхность последовательно слоями пенополиуретана и полиэтилена высокой плотности, изображенная на рисунке 11 [26].

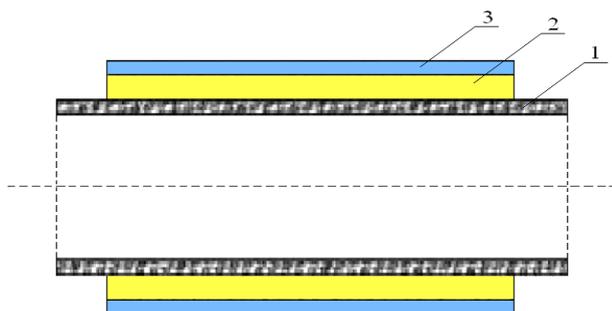


Рис. 11. Конструкция полимерного трубопровода: 1 – полиэтиленовая рабочая труба, 2 – слой пенополиуретана, 3 – слой полиэтилена высокой плотности.

Fig. 11. Construction of a polymer pipeline: 1 – polyethylene working pipe, 2 – layer of polyurethane foam, 3 – layer of high-density polyethylene.

Каждый слой конструкции выполняет свою функцию. Слой пенополиуретана приготавливают вспениванием полиэфира и дифенилметандиизоцианата. Обладая большой пористостью, за счет вспенивания полиуретан поглощает и предотвращает диффузию водорода в наружный слой. Внешний защитный полиуретановый слой, имеющий толщину

от 4 до 10 мм, защищает трубопровод от механических повреждений, обеспечивает гидроизоляцию и предотвращает коррозию. Полиэтиленовая рабочая труба выдерживает высокое давление потока водорода, обладая хорошей гибкостью и коррозионной стойкостью.

Многослойная конструкция трубы. Для обеспечения газонепроницаемости трубопровода водорода разработана многослойная армированная труба, схема которой представлена на рисунке 12 [27].

Защитный слой из полиамида-12, нанесенный на внешнюю поверхность трубы, обладает высокой стойкостью к растрескиванию под нагрузкой, истиранию и абразивному износу. Внешний и внутренний слои трубы выполнены из полимерного материала (например, полифениленсульфида, полиэтилена, сополимера пропилена, и т.п.). Поперечноармирующий слой может содержать металлические ленты, металлические проволоки, полимерные ленты и полимерные нити в любом сочетании или состоять только из одного такого армирующего элемента. Материалом разделительного слоя должен быть высокоплавкий полимер, например, полиэтилентерефталат. Продольноармирующий слой выполнен из высокопрочной оцинкованной стальной проволоки. Для уменьшения взаимодействия оцинкованной стальной проволоки между собой экструзией нанесен предохранительный слой, выполненный из полимера, обладающего высокой текучестью расплава, например, полипропилена, полиэтилена, полиэтилентерефталата, поливинилхлорида и др.

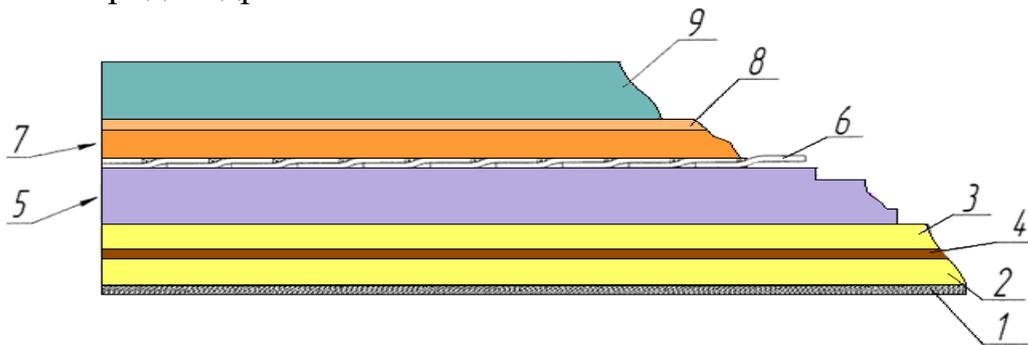


Рис. 12. Гибкая полимерная труба содержит: флюидозащитный слой, внешняя поверхность трубы 2, внутренняя поверхность трубы 3, газозащитный слой 4, поперечноармирующий слой 5, разделительный слой 6, продольноармирующий слой 7, предохранительный слой 8 и оболочку 9.

Fig. 12. Flexible polymer pipe contains: fluid-protective layer 1, outer surface of the pipe 2, inner surface of the pipe 3, gas-protective layer 4, transverse reinforcement, separating layer 6, longitudinal reinforcing layer 7, protective layer 8 and shell 9.

Приведенные примеры демонстрируют возможность использования как стальных, так и полимерных трубопроводов для транспортировки водорода.

Инновационные подходы в решении вопроса транспортировки водорода направлены на снижение негативных проявлений, создание надежных технологий, позволяющих избежать утечек водорода и снизить риски для окружающей среды, а также содействовать развитию водородной энергетики.

Трубопроводный транспорт для смешанных энергоносителей

Транспортировка природного газа совместно с водородом является развивающейся отраслью и сопряжена с высокими факторами риска, на снижение которых направлены разработанные инновационные решения. С учетом проблем, возникающих при транспортировке водорода в смеси с природным газом по стальному трубопроводу, усилия исследователей в первую очередь направлены на создание материала, позволяющего уменьшить проникновение атомов водорода в кристаллическую решетку стали, вызывающее образование трещин и повышение хрупкости.

Разработанный материал для трансмиссионной транспортировки водорода с природным газом имеет следующий химический состав, масс. %:

C 0,08~0,09	Mo 0,10~0,11	P < 0,010
Si 0,32~0,33	Cr 0,18~0,20	S < 0,003
Mn 0,96~0,98	Ti 0,014~0,017	Pb < 0,001

остальное Fe и неизбежные примеси [28]. Трубы из такого материала обладают хорошей устойчивостью к HCl и стойкостью к водородной хрупкости.

Технология производства труб включает следующие стадии:

- предварительное обессеривание расплавленного чугуна до содержания S–0,04%, P–0,10%;
- конвертерную плавку с температурой выпуска стали ≥ 1620 °C;
- низкотемпературное рафинирование с содержанием Al в расплавленной стали около 0,050%, CaO/SiO₂ поддерживают на уровне 3,5–4,5%. Время удерживания белого шлака ≥ 18 мин. Вакуумную обработку проводят при ≤ 67 МПа в течение ≥ 20 мин. Время мягкой продувки ≥ 15 мин.

Интересным представляется передача смешанных энергоносителей, в частности, водорода и природного газа с использованием гибридного трубопровода. Трубопровод включает изнутри наружу последовательно расположенные внутреннюю трубу для передачи водорода, слой связующей смолы, первый барьерный и защитный слои, армирующий слой, второй защитный слой, внешнюю трубу для передачи природного газа, второй барьерный слой, третий защитный слой [29].

Труба для передачи водорода может быть выполнена из полиэтилена, полипропилена, политетрафторэтилена или полиамида, труба для передачи природного газа выполнена из сополимера этилена и винилового спирта. Все защитные слои представлены полиэтиленом. В качестве первого барьерного слоя использована алюминиевая трубка, для армирования которой используют ленту из стекловолокна, намотанную в два ряда соответственно по часовой стрелке и против нее под углом 30–60°.

Для смешанной транспортировки природного газа и водорода по трубопроводу предложено смесительное устройство, включающее наружную трубу 1, в которой установлен эластичный сильфон 2 из нержавеющей стали марки AISI 304 (аналог по ГОСТ — 08X18H10), представленное на рисунке 13. На концах наружной трубы 1 закреплены фланцы 8. На верхнем конце эластичного сильфона 2 закреплено соединительное фланцевое кольцо 9, разъемно - фиксированное на фланце 8. На нижнем конце эластичного

сильфона закреплено поршневое кольцо 4, касающееся внутренней поверхности трубы 1, в которой встроена демпфирующая перегородка 5 с множеством отверстий на нижней конической части перегородки. Нижний конец наружной трубы 1 внутренней резьбой соединен с блокирующим кольцом 7, образующий с поршневым кольцом 4 полость самовозбуждающихся колебаний. В образованной полости расположен узел распределения водорода 6, соединенный с двух сторон с трубами подвода водорода 3 снаружи наружной трубы 1. Узел распределения водорода 6 включает спирально расположенный фитинг V-образной формы адаптированный к форме конической секции демпфирующей перегородки 5. На нижней торцевой поверхности фитинга имеется множество отверстий для перелива водорода [30].

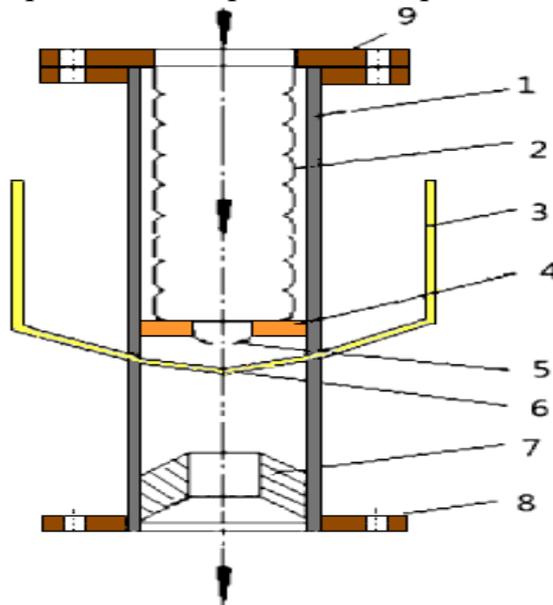


Рис. 13. Смесительное устройство для транспортировки природного газа совместно с водородом.

Fig. 13. Mixing device for transporting natural gas together with hydrogen.

Конструкция узла распределения водорода выполняет роль диспергатора потока и разрезает пузырьки природного газа, способствуя равномерному смешиванию водорода и природного газа и распылению их в режиме импульсного потока, обеспечивая безопасность и надежность транспортировки.

В настоящее время помимо создания новых материалов для изготовления трубопроводов и конструктивного решения совместной транспортировки водорода с природным газом, рассматривается возможность использования существующих трубопроводов природного газа. Поскольку эти трубопроводы изготовлены из высококачественной стали чувствительной к водороду, концентрация водорода является ключевым фактором для обеспечения безопасной транспортировки смеси. Для предотвращения локального накопления водорода в трубопроводе необходимо иметь надежную систему перемешивания подаваемого водорода с природным газом.

Решение этой задачи можно достигнуть совокупностью систем, включающих мониторинг и управление, высокоэффективное смешение газов и

аварийный сброс [31]. Система мониторинга (А) содержит блок обнаружения магистрального потока природного газа, оповещающий его режим в реальном времени, установленный вне трубопровода, и блок управления, подключенный к трубопроводу. Блок смешения газов (С) установлен непосредственно на магистральном трубопроводе и соединен с блоком подачи водорода (В), осуществляющий его подачу точечным впрыскиванием. Система мониторинга показана на рисунке 14[31].

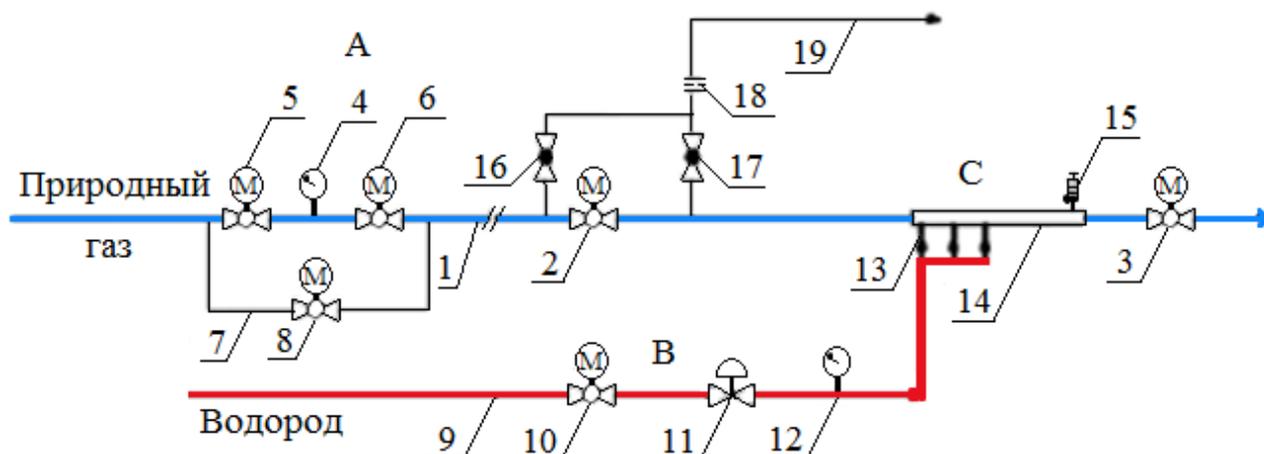


Рис. 14. Мониторинг, управление и аварийный сброс при транспортировке водорода совместно с природным газом.

Fig. 14. Monitoring, control and emergency release during transportation of hydrogen together with natural gas.

На магистральном трубопроводе (1) со стационарными клапанами (2) и (3) на входе и выходе трубопровода, в системе мониторинга установлен датчик расхода (4) на входе и выходе которого установлен первый и второй запорные клапаны (5, 6), байпас (7) с запорным клапаном (8), используемый для соединения входного и выходного трубопроводов подачи природного газа при капитальном ремонте датчика расхода (4). На трубопроводе подачи водорода (9) последовательно расположены запорный клапан (10), регулирующий клапан (11), датчик расхода водорода (12). Один конец трубопровода водорода (9) подсоединен к источнику водорода, а второй к системе смешивания газов, содержащей минимум три патрубка для впрыскивания водорода (13), трубопровод смешения (14), расположенный на линии магистрального трубопровода 1, трубопровод отбора проб смеси газов (15). Трубопровод смешения (14) соединен с магистральным трубопроводом (1). Система аварийного выпуска природного газа включает клапан (16), клапан сброса (17) на отводе магистрального трубопровода, ограничительное отверстие (18) на выпускном трубопроводе (19). Разработанная система предназначена для выполнения дистанционного обнаружения потока на трубопроводе природного газа, обеспечения достаточного времени управления входным потоком водородного трубопровода, гарантии концентрации водорода в смешанном газе на безопасном уровне.

Учитывая возросший в последнее время спрос на водородную энергетику, транспортировка смеси водорода и природного газа в странах с крупномасштабной сетью трубопроводов обеспечит возможность транспортировки природного газа по имеющейся сети трубопроводов.

КОНТРОЛЬ БЕЗОПАСНОСТИ МАГИСТРАЛЬНОГО ТРУБОПРОВОДА

Возросший рост замены традиционного использования нефти в качестве источника энергии использованием водородной энергетики повлек за собой увеличение сети трубопроводного транспорта. При транспортировке водорода по магистральным трубопроводам утечка и накопление водорода может привести к серьезным последствиям, в частности к возгоранию и взрыву.

Создана система обнаружения утечки водорода при транспортировке по трубопроводу (1), содержащему внутреннюю транспортную трубу (2) и внешний защитный слой (3) (рис. 16). Внутренняя труба может включать транспортный внутренний слой из полимерного материала, такого как полиэтилен, полипропилен или полиамид, блокирующий слой из материала с низкой проницаемостью водорода (этиленвиниловый спирт, либо такие металлы как Al, Cu, Pb) и адгезивный слой. Вокруг внутреннего слоя расположен слой армирования 4 для обеспечения стойкости к давлению, создаваемому сжатым водородом при транспортировке и может быть сформирован из армированного волокнами пластика. Самый внешний защитный слой 5 может включать полимерный материал и служить буфером против внешнего удара. Наружная поверхность внешнего защитного слоя из полиэтилена высокой плотности или полиамида, спирально обмотана лентой 6 из оптического волокна в продольном направлении по всей длине трубопровода, изображенного на рисунке 15[32].

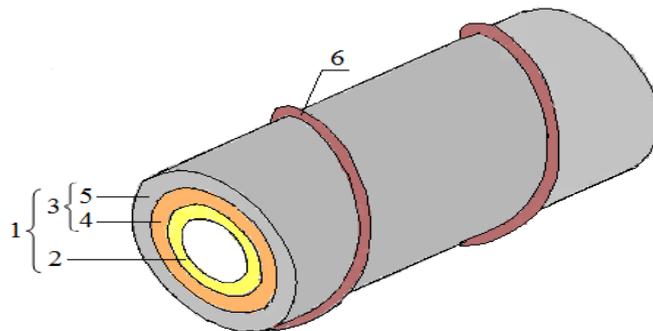


Рис. 15. Трубопровод для транспортировки водорода.

Fig. 15. Hydrogen transportation pipeline.

Сама система обнаружения утечки 8 содержит оптический волоконный блок 9, генератор оптических сигналов 10, блок обнаружения оптических сигналов 11. Сигналы с блока обнаружения через блок связи передают последовательно на внешнее устройство, блок отображения информации, блок управления и хранения сигналов нормального состояния оптического волокна и отклонения оптических характеристик для определения объема утечки

водорода, а также распознавания места положения утечки. Блок обнаружения водорода показан на рисунке 16 [32].

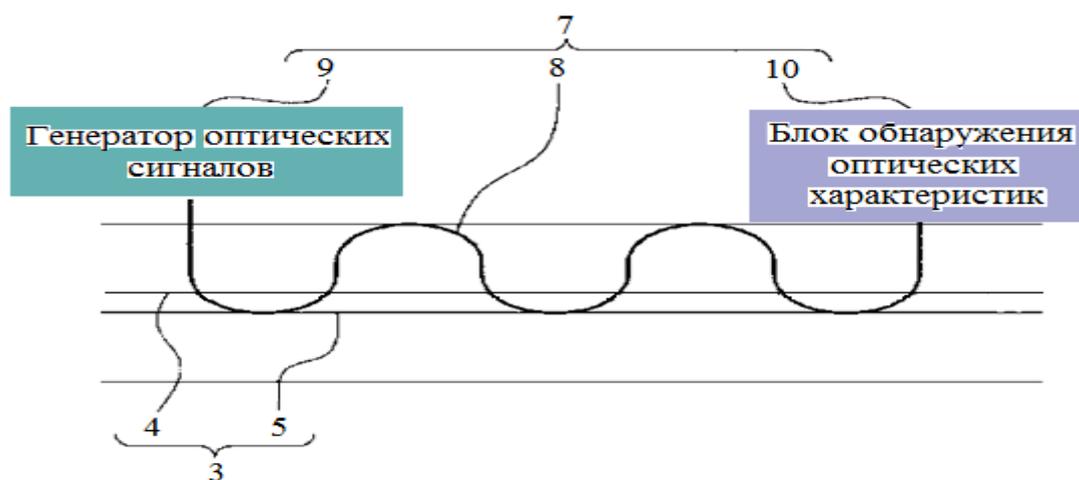


Рис. 16. Система обнаружения утечки водорода в трубопроводе.

Fig. 16. Hydrogen leak detection system in pipeline.

Для предупреждения утечки водорода посредством магистрального трубопровода предусмотрена система мониторинга безопасности оборудования, включающая устройство генерации импульса обнаружения; эластичную трубную решетку в качестве защитного покрытия оборудования, покрытую материалом чувствительным к водороду, например, композитным материал Pt/WO₃, которая осуществляет прием импульса обнаружения и отражение сигнала; фотодетектор, используемый для приема сигнала отражения от покрытия и демодуляции информации о температуре, концентрации водорода и вибрации; усилитель на основе легированного эрбием волокна для усиления сигнала импульса обнаружения, подключенный к первому ответвлению; циркулятор, подключенный к усилителю и к решетке. Система мониторинга безопасности оборудования для транспортировки водорода может также содержать память, процессор и компьютерную программу [33].

Для исключения прямого попадания водорода в воздух и предупреждения детонации, предложен трубопровод по типу труба в трубе, в котором внутренняя труба 1 предназначена для транспортировки водорода, а внешняя для транспортировки природного газа 2[34]. При таком конструктивном решении, водород в случае утечки выходит из трубопровода водорода, попадая в трубопровод транспортировки природного газа. Транспортировка смешенного газа помимо требования к материалу трубопровода требует поддержания содержания водорода в трубопроводе природного газа на уровне, не превышающем порог безопасности.

Для решения проблем безопасности транспортировки водорода в рассматриваемом трубопроводе, система контроля содержит первый датчик определения концентрации водорода 3, установленный в трубе транспортировки природного газа 1, насос природного газа 4, расположенный

на входе трубопровода, запорный клапан 5 заборника природного газа 6, контролер 7. При обнаружении превышения заданной концентрации водорода в трубопроводе природного газа 1, контролер 7 регулирует подачу природного газа изменением скорости вращения насоса 4 для понижения концентрации водорода в смеси до заданного уровня. Система контроля представлена на рисунке 17 [34].

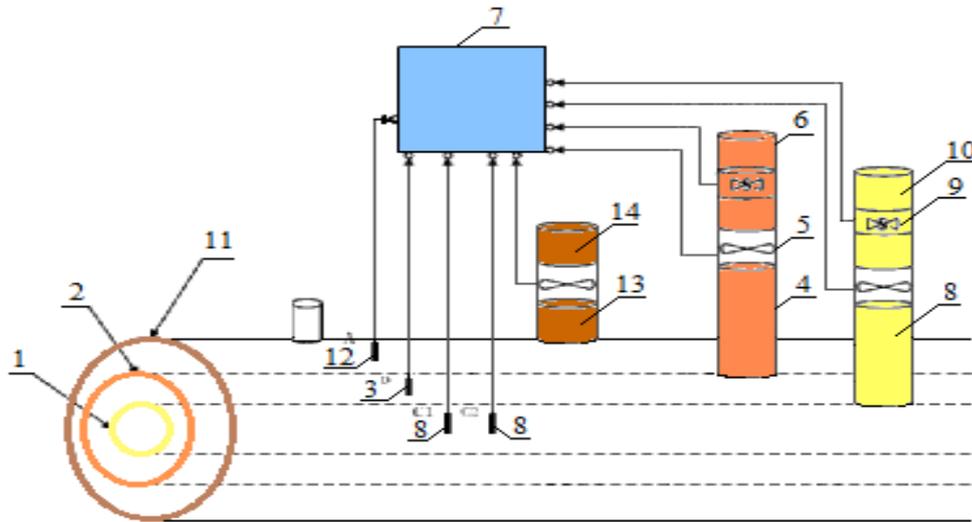


Рис. 17. Система контроля концентрации водорода при транспортировке в смеси с природным газом.

Fig. 17. Hydrogen concentration control system during transportation in a mixture with natural gas.

Система контроля также содержит датчик давления водорода 8, установленный во внутреннем трубопроводе 2. Контролер 7 при обнаружении концентрации водорода в трубопроводе транспортировки водорода 1, превышающем заданное давление, регулирует скорость вращения водородного насоса 8 клапаном 9 заборника водорода 10. Датчиков давления водорода, установленных во внутренней трубе 2, может быть множество для контроля давления водорода по всей длине трубопровода в режиме реального времени.

Во время эксплуатации трубопровода возможно повреждение трубопровода транспортировки природного газа, например в результате образования ржавчины. В этом случае накопившийся водород может выделиться в атмосферу, создавая угрозу взрыва. Для обеспечения безопасности вокруг трубопровода природного газа предусмотрена воздушная труба 11, внутри которой расположен второй датчик давления водорода 12 для определения концентрации водорода в воздушной трубе в режиме реального времени и вывода сигнала обнаружения водорода на контроллер 7. При повышении концентрации выше заданной, контролер 7 подает сигнал воздушному насосу 13 для подачи воздуха из воздухозаборника 14 в воздушную трубу 11 для снижения концентрации водорода до допустимого значения.

Примером безопасной транспортировки водорода может служить конструкция трубопровода и системы контроля для предупреждения рисков транспортировки, представленные на рисунке 18 [35].

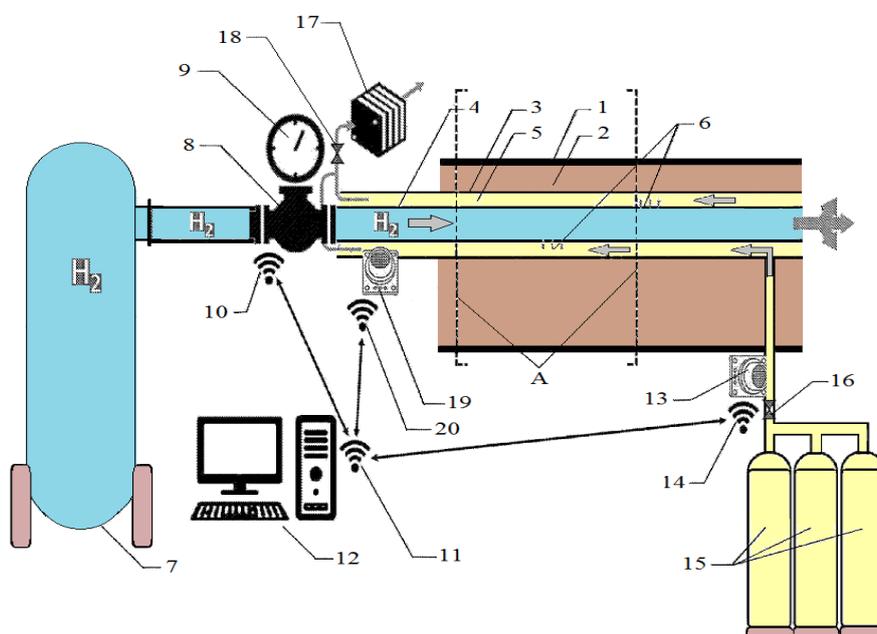


Рис. 18. Система транспортировки и контроля утечки водорода.

Fig. 18. Hydrogen transportation and leakage control system.

В трубопроводе 1 со своей структурой 2, установлена предохранительная труба 3, внутри которой расположена линия транспортировки водорода 4 (стальная труба), между наружной поверхностью которой и внутренней поверхностью трубопровода образуется канал (линия очистки от водорода) 5 для вывода водорода из системы при обнаружении утечки в местах 6 [35].

Пунктирными линиями выделен участок А, на котором осуществляют контроль утечки водорода. Предохранительная труба 3 может быть выполнена из материала, совместимого с водородом, а также с очистительным газом, проходящим по каналу 5, например, из металла, пластика либо композита. Пунктирными линиями выделен участок А, на котором осуществлен контроль и предотвращение утечки водорода в окружающую среду. От источника производства водорода 7 по линии подачи через впускной клапан 8 впрыскивают в трубу 4. Манометром 9 контролируют давление водорода до и после подачи в систему и через приемопередатчики 10 и 11 подают на активную систему мониторинга 12 для записи, анализа и принятия мер при необходимости. С помощью датчика водорода 13, приемопередатчик 14 через приемопередатчик 11 к мониторингу 12, контролируют содержание водорода в канале 5, оповещают оператора о необходимости подачи газа-очистителя из резервуара 15, открыв клапан 16, для вытеснения водорода из канала предохранительной трубы 3 в рекомбинатор 17, открыв клапан 18, для извлечения и вторичного использования водорода. Система может дополнительно содержать датчик 19 для контроля уровня водорода в линии

газа-очистителя и беспроводное соединение 20 для связи с компьютером для мониторинга 12 .

Имея значительную протяженность трубопроводов, не исключена возможность их пролегания через населенные пункты, поэтому наличие систем контроля утечки водорода является особо важным мероприятием в инфраструктуре трубопроводного транспорта.

ВЫВОДЫ

Возросшая потребность в водороде связана с его миссией в решении энергетических потребностей общества, а также с большим потенциалом для декарбонизации многих промышленных процессов. Успех обеспечения потребности в водороде зависит от эффективности его транспортировки от производителя до потребителя. Рассмотренные в данном обзоре технические решения позволяют иметь представление о том, что будущее безопасного существования инфраструктуры трубопроводного транспорта зависит от синергетического воздействия нескольких факторов.

Инновационными решениями, направленными на смягчение воздействия водородной хрупкости, приводящей к утечке водорода, предлагается использование низколегированных и аустенитных нержавеющей сталей с суммарным многофункциональным воздействием компонентного состава. Для повышения надежности использования стальных труб при высоких температурах и давлении созданы технологии специальной обработки внутренней поверхности труб и нанесения однослойного или многослойного покрытия. Такие решения в итоге позволят создание микроструктур стали, позволяющих увеличить сопротивление растрескиванию, обеспечить свариваемость и высокую прочность.

Альтернативным решением борьбы с водородной хрупкостью выступают предложенные решения по использованию полимерных труб. С учетом высокой проницаемости водорода, для исключения его попадания в окружающую среду и предотвращения экологических последствий, предложен большой выбор полимерных труб, при использовании которых внешняя или внутренняя поверхность имеет защитное покрытие, выступающее в качестве ловушек водорода. Интересным представляется создание композитных труб из полимерного материала, внешняя поверхность которых армирована стальной проволокой. Такое решение позволяет повысить предел прочности на разрыв.

Следует отметить прогресс в исследованиях изучения возможности использования гибридных трубопроводов для совместной транспортировки водорода с природным газом. В таких решениях обращено внимание на материал изготовления трубопровода водорода, поскольку ключевым фактором безопасной транспортировки смеси является концентрация локального накопления водорода в трубопроводе природного газа.

Важному критерию обеспечения безопасности трубопроводного транспорта посвящены разработанные системы мониторинга и контроля, как для трубопровода водорода, так и гибридного трубопровода. Разработанные технические решения позволяют обеспечить контроль в реальном времени таких

важных параметров, как давление и температура, способствующих снижению механических свойств стали (водородной хрупкости) с экологическими последствиями, а также объемное соотношение водорода к природному газу при их совместной транспортировке.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

References:

1. Li J., Song F., & Zhang X. (2024). A review on hazards and risks to pipeline operation under transporting hydrogen energy and hydrogen-mixed natural gas. *Science and Technology for Energy Transition*.79(6), 1–13. <https://doi.org/10.2516/stet/2024004>.
2. Genovese, M., Schlüter, A., Scionti, E., Piraino, F., Corigliano, O., & Fragiaco, P. (2023). Power-to-hydrogen and hydrogen-to-X energy systems for the industry of the future in Europe. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(44), 16545–16568. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.194>
3. Ozcanli M., Bas O., Akar M., Yildizhan S., & Serin H. (2018) Recent studies on hydrogen usage in Wankel SI engine. *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 18037–18045. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.202>.
4. Filippov S.P., & Yaroslavl'tsev A.B. (2021). Hydrogen energy: development prospects and materials. *Advances in Chemistry*. 90(6), 627–643 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RCR5014>.
5. KindraV, Maksimov I, OparinM., ZlyvkoO., & Rogalev A. (2023). Hydrogen Technologies: A Critical Review and Feasibility Study. *Energies*, 16(14), 5482; <https://doi.org/10.3390/en16145482>.
6. Hydrogen Pipeline Market. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/hydrogen-pipeline-market-154873652.html>
7. Akbar Dauletbay. (2024). *Transportation of Hydrogen: Hydrogen Usage*. In book: *Hydrogen Technologies – Advances, Insights, and Applications*. 109. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1005066>
8. Hagen . A. B., A. & Alvaro A. (2020). Report. Hydrogen Influence on Mechanical Properties InPipelineSteel.114.<https://www.sintef.no/en/publications/publication/1958342/>.
9. Abebe B. A., & Altuncu E. (2024), A Review on hydrogen embrittlement behavior of steel structures and measurement methods. *International advanced researches and engineering journal*.8(2), 91–110.<https://doi.org/10.35860/iarej.1414085>.
10. Campari A., UstolinF., Alvaro A., & Paltrinieri N. (2023). A review on hydrogen embrittlement and risk-based inspection of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 48(90),.35316–35346. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.293>.
11. Shang J., Chen W., Zheng J., Hua Z., Zhang L., Zhou C., & Gu C. (2020). Enhanced hydrogen embrittlement of low-carbon steel to natural gas/hydrogen mixtures. *ScriptaMaterialia*, 189, 67–71. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.08.011>.
12. Barrera O., Bombac D., Chen Y., Daff T. D., Galindo-Nava E., Gong P., Haley D., Horton R., Katarov I., Kermod J. R., Liverani C., Stopher M., & Sweeney F. (2018). Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum. *Journal of Materials Science*.53(9). 6251–6290. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1978-5>.
13. Pat. 117144269, CN, 2023.

14. WO2024171518, 2024.
15. Pat. 113103613, CN, 2022.
16. Pat. 113464732, CN, 2023.
17. Pat. 20230341075, US, 2023.
18. Pat. 114962804, CN, 2022.
19. WO2024133959, 2024.
20. Pat.20240263721,US, 2024.
- 21.Pat. 20240304611, US, 2024.
22. Pat.2626801, GB, 2024.
23. Pat. 2016135833, JP, 2016.
24. Pat.20240399720, US, 2024.
25. Pat. 115654227, CN, 2023.
26. WO2023185141, 2023.
27. Pat. 0002761477, RU, 2021.
28. Pat. 116837286, CN, 2023.
29. Pat. 114484098, CN, 2022.
30. Pat. 219955069, CN, 2023.
31. Pat.116263236, CN, 2023.
32. Pat. 4394345, EP, 2024.
- 33.Pat. 114720069, CN, 2022.
34. Pat. 116336388, CN, 2023.
35. Pat, 20240384840, US, 2024.



Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 57.044

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28008

Воздействие La(III), Cu(II) и их комбинации на одноклеточную водоросль *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb**М. А. Сысолятина¹, А. М. Шеромов¹, А. С. Олькова¹✉**,¹Вятский государственный университет, г. Киров, Кировская область, Россия,
e-mail: usr08617@vyatsu.ru

Поступила в редакцию: 06.02.2025 г.; после доработки: 22.02.2025 г.; принята в печать: 24.02.2025 г.

Аннотация – Металлы попадают в окружающую среду совместно. Целью представленной работы была оценка воздействия La(III), Cu(II) и их комбинации (1:1) на одноклеточную водоросль *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb при низких концентрациях металлов в водной среде. В воду питьевого качества добавляли соли CuSO₄·5H₂O и La₂(SO₄)₃·8H₂O до достижения концентраций 0,000008–0,0016 ммоль/л в расчете на ион металла или их сумму (1:1). Проводили биотестирование модельных растворов по методу учета численности клеток водорослей через 72 часа экспозиции. Действие Cu(II) имело слабый стимулирующий эффект: максимально численность клеток увеличилась в растворах с 0,0008 и 0,0016 ммоль/л металла (в 1,2 и 1,3 раза к контролю). La(III) во всем диапазоне тестируемых концентраций значительно стимулировал увеличение численности клеток водорослей (4,2–11,1 раз). При совместном действии Cu(II) и La(III) гормезис имел среднюю степень по сравнению с эффектами металлов по отдельности (1,8–2,9 раз к контролю). Таким образом, впервые показано, что витальные концентрации Cu(II), La(III) и их комбинаций в водной среде приводят к увеличению размножения зеленых водорослей, причем эффекты La(III) превышают эссенциальное действие Cu(II). Следовательно, даже незначительное поступление металлов в водные экосистемы может приводить к их эвтрофикации.

Ключевые слова: биотестирование, лантан, медь, совместные эффекты, *Scenedesmus quadricauda*, токсичность, металлы

Monitoring soil, air, water status

UDC 57.044

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28008

La(III), Cu(II) and their combinations effect on the unicellular alga *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb**Maria A. Sysolyatina¹, Anton M. Sheromov¹, and Anna S. Olkova¹✉**¹Vyatka State University, Kirov, Kirov region, Russia,
e-mail: usr08617@vyatsu.ru

Received: February 6, 2025; Revised: February 22, 2025; Accepted: February 24, 2025

Abstract – Metals enter the environment together. The aim of the work was to evaluate the effect of La(III), Cu(II) and their combination (1:1) on the unicellular alga *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Breb at low concentrations of metals in the aquatic environment. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ salts were added to drinking water to achieve concentrations of 0.000008–0.0016 mmol/l calculated per metal ion or their sum (1:1). Biotesting was carried out using the method of accounting for the number of algae cells after 72 hours of exposure. The effect of Cu(II) had a slight stimulating effect: the number of cells increased maximally in solutions with 0.0008 and 0.0016 mmol/l of metal (1.2–1.3 relative to control). La(III) significantly stimulated increasing amount of algae cells (4.2–11.1 times) for the entire range of tested concentrations. With the combined effect of Cu(II) and La(III), the hormesis was of medium intensity compared to the effects of the metals separately (1.8–2.9 times of the control). Thus, it was shown for the first time that vital concentrations of Cu(II), La(III) and their combinations in the aquatic environment lead to an increase in the reproduction of green algae. The effects of La(III) exceed the essential effect of Cu(II). Consequently, even a minor influx of metals into aquatic ecosystems can lead to their eutrophication.

Keywords: Bioassay, lanthanum, copper, synergistic effects, *Scenedesmus quadricauda*, toxicity, metals.

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ), включая лантаноиды, иттрий (Y) и скандий (Sc), приобретают все большее значение в промышленном обороте металлов. В связи с этим возникает обеспокоенность научного сообщества по поводу возможных токсических эффектов этих элементов [1, 2]. В то же время металлы, условно относимые к группе тяжелых, также не утрачивают своего значения для производства и техники [3, 4]. Более того, некоторые РЗЭ и ТМ, например, La и Cu используются совместно, например, в сплавах [5].

Экологические эффекты и риски ТМ в экосистемах известны и широко изучены [6, 7, 8]. РЗЭ встречаются в природе в незначительных количествах. Тем не менее, имеются сведения о том, что повышение концентрации РЗЭ в окружающей среде, особенно в водных системах, создает потенциальные экотоксикологические риски для организмов [9, 10, 11].

Химические факторы среды существенно влияют на виды соединений и биодоступность РЗЭ, а также на связанную с этим токсичность. Например, в воде с рН ниже 7–8 РЗЭ в основном существуют в виде свободных ионов [12]. Присутствие неорганических лигандов, таких как фосфат, карбонат, сульфат и хлорид, наряду с органическими коллоидами, такими как гуминовые кислоты и природные органические вещества, может изменять их растворимость и сорбцию на поверхностях [13, 14, 15]. Эффекты комбинаций РЗЭ с другими металлами остаются недостаточно изученными.

В водных экосистемах указанные неизвестные эффекты особенно актуально изучать в отношении одноклеточных водорослей, так как они являются основой пищевой цепи. Как продуценты они аккумулируют солнечную энергию в виде органических веществ, накапливая при этом и элементы, растворенные в воде. Далее вещества естественного и антропогенного происхождения мигрируют по цепям питания, что может приводить к эффектам биоаккумуляции и биомагнификации элементов.

Следовательно, уровень продуцентов крайне важен для понимания экотоксикологических процессов, происходящих в экосистеме в целом.

Сведения о действии РЗЭ, в частности, La на растения крайне противоречивы. Встречаются сообщения о стимулирующем характере действия La как на растительные организмы на клеточном, так и организменном уровне [16, 17]. С другой стороны, доказаны отрицательные эффекты для развития растений [18, 19, 20]. Данных о совместном действии La и Cu на низшие растения нами не найдены.

Целью представленной работы была оценка воздействия La(III), Cu(II) и их комбинаций (1:1) на одноклеточную водоросль *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Gréb при низких концентрациях металлов в водной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были модельные растворы. Они готовились на водопроводной воде, удовлетворяющей требованиям к питьевым водам. Добавками были сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и сульфат лантана $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а также и комбинации этих солей. Диапазон тестируемых концентраций составил 0,000008–0,0016 ммоль/л в расчете на ион металла или их сумму (1:1).

Тест-организмом была одноклеточная водоросль *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Gréb, 1829. Использовалась альгологически чистая культура, поддерживаемая в Научно-исследовательской экоаналитической лаборатории Вятского государственного университета (г. Киров, Россия) на среде Успенского.

Свежеприготовленные растворы тестировали на острую токсичность по показателю изменения численности клеток по сравнению с контролем (вода без добавок). Экспозиция – 72 часа. Метод учета тест-функции – подсчет клеток в камере Горяева под микроскопом Микромед-2 (Россия). Алгоритмы биотеста и обработки первичных результатов соответствовали методике [21].

Данные обрабатывали стандартными методами с представлением результатов на диаграммах в виде среднего и его стандартного отклонения. Для сравнения численности клеток в разных вариантах экспериментальных растворов использовали метод дисперсионного анализа ANOVA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытуемые концентрации металлов являются достаточно низкими. Так, в массовом выражении диапазон концентраций ионов меди составил 0,0004–0,000002 мг/л, тогда как норматив содержания меди для воды водоемов рыбохозяйственного назначения составляет 1 мг/л. Моделирование загрязнения воды относительно небольшими концентрациями металлов было проведено намеренно: выбранные концентрации относятся к витальным, то есть таким, которые организмы способны длительно переносить. Именно такие уровни содержания меди свойственны большинству водных объектов, расположенных вне зоны добычи металлов и их переработки [22, 23].

На рисунке 1 представлены результаты биотестирования серий модельных растворов, содержащих Cu(II).

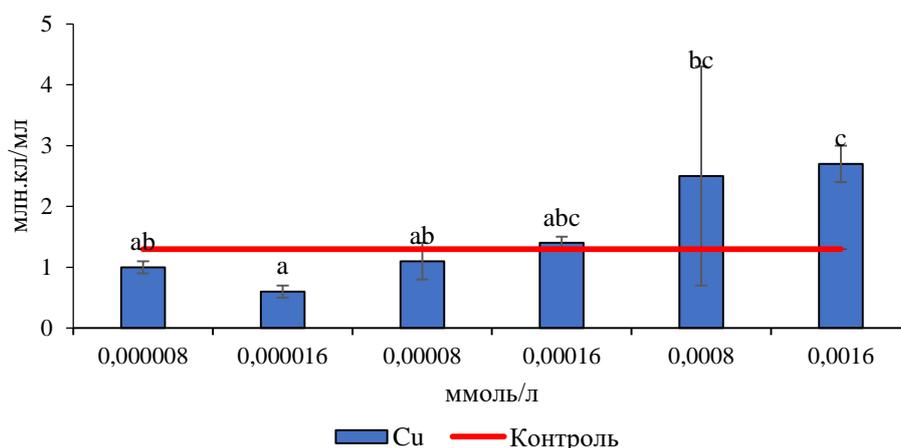


Рис. 1. Оценка реакции водоросли *S. quadricauda* на растворы, содержащие Cu(II) по сравнению с контролем. Разноименные буквенные индексы указывают на достоверные различия между вариантами ($p < 0,05$).

Fig. 1. Evaluation of the reaction of *S. quadricauda* algae to solutions containing Cu(II) compared with the control. The different letter indexes indicate significant differences between the variants ($p < 0.05$).

На представленной диаграмме (рис. 1) видим, что медь в диапазоне концентраций 0,000008–0,00008 ммоль/л не оказывала значимого влияния на численность клеток водорослей по сравнению с контролем. Далее наметилась тенденция к стимуляции *S. quadricauda*, которая в вариантах с максимальными тестируемыми концентрациями 0,008 и 0,0016 ммоль/л привела к достоверному увеличению численности клеток водорослей к контролю. Вероятно, дальнейшее увеличение концентрации растворов привело бы сначала к нарастанию гормезиса, поскольку в низких дозах медь выступает как эссенциальный микроэлемент, необходимый как растениям, так и животным [24]. Дальнейшее повышение концентрации Cu(II) в растворе неминуемо вызывает угнетение гидробионтов.

Показанное отсутствие реакции водорослей *S. quadricauda* на низкие концентрации металла в воде говорит о том, что до определенного порога (0,00008 ммоль/л) Cu(II) не изменяет биохимических процессов в клетках, а встраивается в обмен веществ фототрофов. Гормезис, который наблюдался при повышении концентрации, является начальной стадией стресса [25].

Реакция водорослей на эквимоллярные концентрации La(III) резко отличается от ситуации, описанной для меди (рис. 2).

Все тестируемые растворы с La(III) оказывали достоверное стимулирующее действие на размножение клеток водорослей в сравнении с контрольными данными. Увеличение количества клеток составило 4,2–11,1 раз. Причем, для первых четырех растворов отмечено закономерное возрастание уровня стимуляции с ростом концентрации лантана, затем наблюдается спад гормезиса. Можно предположить, что дальнейшее увеличение концентраций приведет к угнетению развития водорослей.

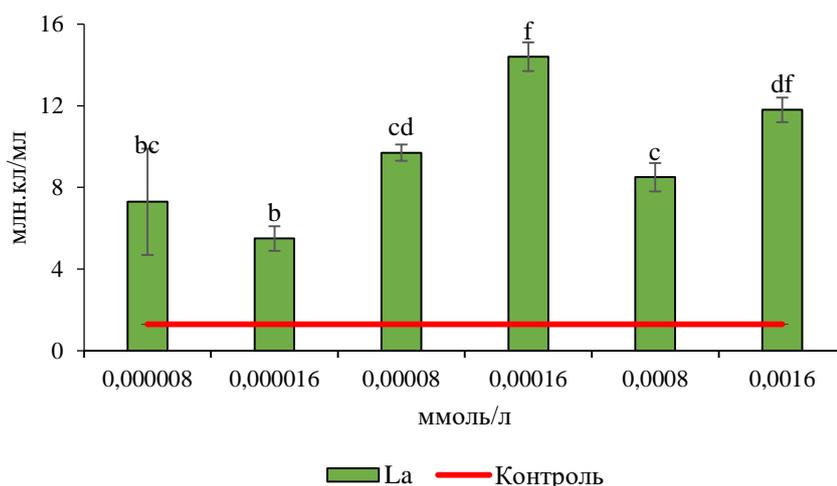


Рис. 2. Оценка реакции водоросли *S. quadricauda* на растворы, содержащие La(III) по сравнению с контролем. Разноименные буквенные индексы указывают на достоверные различия между вариантами ($p < 0,05$).

Fig. 2. Evaluation of the reaction of *S. quadricauda* algae to solutions containing La(III) compared with the control. The different letter indexes indicate significant differences between the variants ($p < 0.05$).

При совместном присутствии Cu(II) и La(III) в модельной водной среде гормезис также проявлялся, но был менее выражен, чем при индивидуальном действии La(III) (рис. 3).

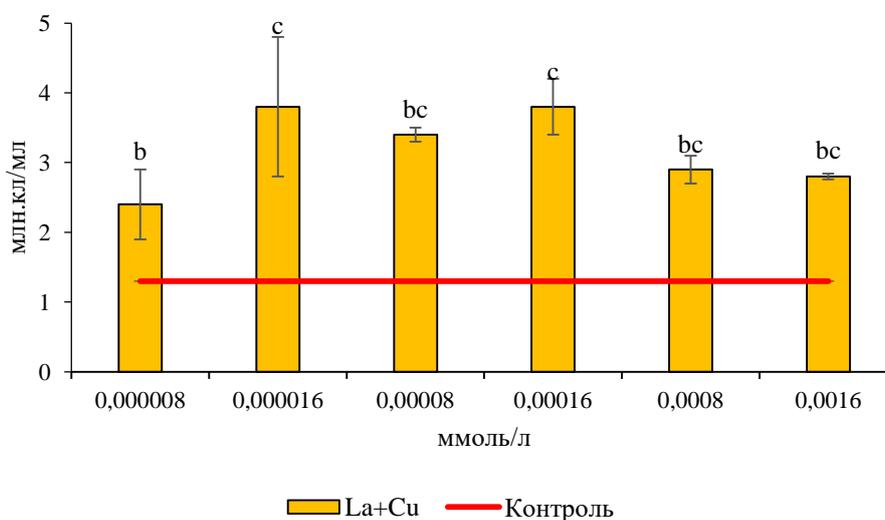


Рис. 3. Оценка реакции водоросли *S. quadricauda* на растворы, содержащие комбинацию Cu(II) и La(III) по сравнению с контролем. Разноименные буквенные индексы указывают на достоверные различия между вариантами ($p < 0,05$).

Fig. 3. Evaluation of the reaction of *S. quadricauda* algae to solutions containing Cu(II) and La(III) compared with the control. The different letter indexes indicate significant differences between the variants ($p < 0.05$).

В сравнении с контролем увеличение численности клеток водорослей составило 1,8–2,9 раз. Нарастание гормезиса наблюдается до варианта с концентрацией металлов 0,00016 ммоль/л, далее эффект снижается. В опыте с

максимальными исследуемыми концентрациями достоверных отличий от контроля уже не наблюдали.

Положительным фактом является то, что в данной серии опытов не выявлено потенцирования действия Cu(II) в присутствии La(III), как это было показано для *Daphnia magna* [26] и *Hyalella azteca* [27].

Таким образом, основной отличительной реакцией *S. quadricauda* на действие La(III) в диапазоне концентраций 0,000008–0,0016 ммоль/л является значительная стимуляция размножения клеток. Ранее другими исследователями было показано, что La(III) стимулирует рост и развитие высших растений [28, 29].

Эффект стимуляции, рассматриваемый для отдельного организма, часто воспринимается как положительное явление. На таких эффектах основана концепция ведения интенсивного сельского хозяйства с применением удобрений. Однако, на примере агроэкосистем известно, что стимуляция высших растений азотными удобрениями приводит к дистрофии почвенного микробиома, изменению структуры сообщества [30]. Для водных экосистем негативные последствия размножения зеленых водорослей известны. Это эвтрофикация водной среды. В настоящее время признаки эвтрофикации водоемов проявляются на фоне нормативных значений концентраций макроэлементов [31, 32]. Возможно, такие явления могут быть связаны с неучтенными микроэлементами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования воздействия La(III) на организмы различной систематической принадлежности продолжают оставаться актуальными. Появляется всё больше фактов о его нестандартных эффектах.

В проведённой работе показано, что La(III) в диапазоне концентраций 0,000008–0,0016 ммоль/л стимулирует нарастание клеток *S. quadricauda*, тогда как воздействие аналогичных концентраций Cu(II) практически не оказывало воздействия на водоросли. Сочетание Cu(II) и La(III) оказывало горметическое действие на тест-организмы за счет La(III) – пропорционально его присутствию в комбинированных растворах.

Закономерности воздействия на одноклеточные фототрофные организмы сопоставимы с известными данными о стимуляции лантаном высших растений.

С точки зрения экосистемы выявленные эффекты La(III) и его сочетания с Cu(II) означают, что эвтрофикацию водоемов могут вызывать не только минеральные удобрения, но и микроэлементы, активно вовлекаемые в биогеохимические круговороты антропогенной деятельностью.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Opere E.O., Struhs E., Mirkouei A. (2021). A comparative state-of-technology review and future directions for rare earth element separation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 143, 110917. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110917>.
2. Zhou B., Li Z., Chen C. (2017) Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals*, 7(11), 203. <https://doi.org/10.3390/min7110203>.
3. Ильин В.М., Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К. (2022). Разработка технологии применения наноструктурированных комплексов на основе тяжелых металлов в строительных растворах. *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*, 14(5), 398–404. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-398-404>.
4. Демидов А.М., Калмыков А.В., Косников Г.А., Каштанов А.Д. (2021). Применение металлотермии как способа получения композиционных алюминиевых сплавов. *Композиты и наноструктуры*, 13(1), 19–22. <https://doi.org/10.36236/1999-7590-2021-13-1-19-22>.
5. Moeller T. (2013). *The chemistry of the lanthanides: Pergamon texts in inorganic chemistry*. Oxford: Elsevier. P. 35.
6. Лянгузова И.В. (2016). *Тяжелые металлы в северотаежных экосистемах России*. Саарбрюккен: LAP Lambert.
7. Янтурин С.М., Кужина Г.Ш., Боброва О.Б., Черчинцев В.Д. (2015). *Тяжелые металлы в компонентах эко-систем промышленных регионов с развитой металлургической промышленностью*. Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова.
8. Колесников С.М., Вальков В.Ф., Казеев К.Ш. (2000). *Экологические последствия загрязнения почв тяжелыми металлами*. Ростов-на-Дону: Северо-Кавказский научный центр высшей школы федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования Южный федеральный университет.
9. Gwenzi W., Mupatsi N.M., Mtisi M., Mungazi A.A. (2021). Sources and health risks of rare earth elements in waters. *Water pollution and remediation: Heavy metals*, 1–36. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52421-0_1.
10. Pagano G., Guida M., Tommasi F., Oral R. (2015) Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements – knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and environmental safety*, 115, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.030>.
11. Sysolyatina M.A., Olkova A.S. (2023). Sources of rare earth elements in the environment and their impact on living organisms. *Environmental reviews*, 31(2), 206–217. <https://doi.org/10.1139/er-2022-0081>.
12. Takeno N (2005). Atlas of Eh-pH diagrams. Geological survey of Japan open file report No.419. <https://www.nrc.gov/docs/ML1808/ML18089A638.pdf> (дата обращения: 01.02.2025)
13. Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A., Jin D., Gaertner D. (2008). Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption. *Chemical geology*, 247(1–2), 154–170. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.10.010>.
14. Marsac R., Davranche M, Gruau G., Dia A., Pédrot M., Le Coz-Bouhni M., Briant N. (2013). Effects of Fe competition on REE binding to humic acid: origin of REE pattern variability in organic waters. *Chemical geology*, 342, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.01.020>.
15. Millero F.J. (1992). Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochimica et cosmochimica acta*, 56(8), 3123–3132. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90293-R](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90293-R).
16. Ben Y., Cheng M., Liu Y., Wang L., Yang Q., Huang X., Zhou Q. (2023). The stimulatory effect and mechanism of low-dose lanthanum on soybean leaf cells. *Journal of hazardous materials*, 441, 129924. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129924>.

17. Iguchi S., Tokunaga T., Kamon E., Takenaka Y., Koshimizu S., Watanabe M., Ishimizu T. (2023). Lanthanum supplementation alleviates tomato root growth suppression under low light stress. *Plants*, 12(14), 2663. <https://doi.org/10.3390/plants12142663>.
18. Sharma P., Jha A.B., Dubey, R.S. (2024). Addressing lanthanum toxicity in plants: Sources, uptake, accumulation, and mitigation strategies. *Science of the total environment*, 929, 172560. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172560>.
19. Xu Q., Fu Y., Min H., Cai S., Sha S., Cheng G. (2012). Laboratory assessment of uptake and toxicity of lanthanum (La) in the leaves of *Hydrocharis dubia* (Bl.) *Backer. environmental science and pollution research*, 19, 3950–3958. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0982-1>.
20. Zilber L., Parlanti E., Fortin C. (2024). Impact of organic matter of different origins on lanthanum speciation, bioavailability and toxicity toward a green alga. *Frontiers in environmental chemistry*, 5, 1342500. <https://doi.org/10.3389/fenvc.2024.1342500>.
21. ФР 1.39.2007.03223. Биологические методы контроля. Методика определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей. Москва: Акварос, 2007. 47 с.
22. Даувальтер В.А., Слукровский З.И., Денисов Д.Б., Черепанов А.А. (2021). Особенности химического состава воды городских озер Мурманска. Вестник Санкт-Петербургского университета. *Науки о Земле*, 66(2), 252–266. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2021.204>.
23. Яковлев Е.Ю., Дружинин С.В., Дружинина А.С., Зыков С.Б., Иванченко Н.Л. (2023). Сезонная динамика содержания тяжелых металлов и оценка загрязнения воды в реке Северная Двина (Архангельск). *Арктика: экология и экономика*, 13(2), 223–233. <https://doi.org/10.25283/2223-4594-2023-2-223-233>.
24. Климова Т.А., Барышева Е.С. (2017). Значение эссенциальных элементов в жизнедеятельности микроорганизмов. Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры. Материалы Всероссийской научно-методической конференции. Оренбург: Оренбургский государственный университет. С. 1925–1929.
25. Ерофеева Е.А. Гормезис и парадоксальные эффекты у растений в условиях автотранспортного загрязнения и при действии поллютантов в эксперименте: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Нижний Новгород, 2017.
26. Sysolyatina M.A., Olkova A.S. (2023). Potentization of the toxic effect of copper in the presence of lanthanum in bioassays for *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea). *Biology bulletin*, 50(10), 2677–2680. <https://doi.org/10.1134/S1062359023100163>.
27. Ложкина Р.А., Сысолятина М.А., Томилина И.И., Олькова А.С. (2024). Ответные реакции *Hyalella azteca* на действие лантана в условиях хронического эксперимента. *Труды Института биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН*, 108(111), 47–57.
28. Yanjun R.E.N., Xuejun R.E.N., Jianjun M.A., Lijing Y.A.N. (2014). Effects of mixed rare earth fertilizer on yield and nutrient quality of leafy vegetables during different seasons. *Journal of rare Earths*, 34, 638–643. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60073-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60073-X).
29. Корвиго И.О., Першина Е.В., Иванова Е.А., Матюк Н.С., Савоськина О.А., Чирак Е.Л., Проворов Н.А., Андронов Е.Е. (2016). Оценка длительного воздействия агротехнических приемов и сельскохозяйственных культур на почвенные микробные сообщества. *Микробиология*, 85(2), 199–210. <https://doi.org/10.7868/S0026365616020117>.
30. Jia T., Gu J., Ma M., Song Y. (2024). Lanthanum significantly contributes to the growth of the fine roots' morphology and phosphorus uptake efficiency by increasing the yield and quality of *Glycyrrhiza uralensis*. *Taproots. Plants*, 13(4), 474. <https://doi.org/10.3390/plants13040474>.
31. Башкот Е.Н., Ижаев И.А-Ю. (2007). Оценка экологической ситуации на реках Тебердинского заповедника. *Теоретическая и прикладная экология*, 3, 39–43. <https://doi.org/110.25750/1995-4301-2007-3-039-043>.
32. Минченок Е.Е., Пахомова Н.А. (2016). Оценка состояния городских водных экосистем по гидробиологическим показателям. *Теоретическая и прикладная экология*, (3), 48–55. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2016-3-048-055>.

References:

1. Opare, E.O. Struhs, E., & Mirkouei, A. (2021). A comparative state-of-technology review and future directions for rare earth element separation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 143, 110917. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110917>.
2. Zhou, B. Li, Z., & Chen, C. (2017) Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals*, 7(11), 203. <https://doi.org/10.3390/min7110203>.
3. Ilin, V.M. Boev E.V., Islamutdinova A.A., & Aminova, E.K. (2022). Development of heavy metal-based nanostructured complex technology for use in building mortar. *Nanotechnologies in construction*, 14(5), 398–404. (in Russ). <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-398-404>.
4. Demidov, A.I. Kalmykov, A.V., Kosnikov, G.A., & Kashtanov, A.D. (2021). Metallothermy as a method for producing aluminum-matrix composites. *Composites and nanostructures*, 13(1), 19–22. (in Russ). <https://doi.org/10.36236/1999-7590-2021-13-1-19-22>.
5. Moeller, T. (2013). *The chemistry of the lanthanides: Pergamon texts in inorganic chemistry*. Oxford: Elsevier. P. 35.
6. Lyanguzova, I.V. (2016). *Heavy metals in northern taiga ecosystems of Russia*. Saarbrücken: LAP Lambert (in Russ.).
7. Yanturin, S.M. Kuzhina, G.S., Bobrova, O.B., & Cherchintsev, V.D. (2015). *Heavy metals in the components of ecosystems of industrial regions with developed metallurgical industry*. Magnitogorsk: Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov (in Russ.).
8. Kolesnikov, S.M. Valkov, V.F., & Kazeev, K.Sh. (2000). *Ecological consequences of soil pollution with heavy metals*. Rostov-on-Don: North Caucasus Scientific Center of Higher Education of the Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education Southern Federal University. (in Russ).
9. Gwenzi, W. Mupatsi, N.M., Mtisi, M., & Mungazi, A.A. (2021). Sources and health risks of rare earth elements in waters. *Water pollution and remediation: Heavy metals*, 1–36. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52421-0_1.
10. Pagano, G. Guida, M., Tommasi, F., & Oral, R. (2015) Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements – knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and environmental safety*, 115, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.030>.
11. Sysolyatina, M.A. & Olkova, A.S. (2023). Sources of rare earth elements in the environment and their impact on living organisms. *Environmental reviews*, 31(2), 206–217. <https://doi.org/10.1139/er-2022-0081>.
12. Takeno, N (2005). Atlas of Eh-pH diagrams. Geological survey of Japan open file report No.419. <https://www.nrc.gov/docs/ML1808/ML18089A638.pdf> (дата обращения: 01.02.2025)
13. Davranche, M. Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., Jin, D., & Gaertner, D. (2008). Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption. *Chemical geology*, 247(1–2), 154–170. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.10.010>.
14. Marsac, R. Davranche, M, Gruau, G., Dia, A., Pédrot, M., Le Coz-Bouhni, M., & Briant, N. (2013). Effects of Fe competition on REE binding to humic acid: origin of REE pattern variability in organic waters. *Chemical geology*, 342, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.01.020>.
15. Millero, F.J. (1992). Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochimica et cosmochimica acta*, 56(8), 3123–3132. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90293-R](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90293-R).
16. Ben, Y. Cheng, M., Liu, Y., Wang, L., Yang, Q., Huang, X., & Zhou, Q. (2023). The stimulatory effect and mechanism of low-dose lanthanum on soybean leaf cells. *Journal of hazardous materials*, 441, 129924. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129924>.

17. Iguchi, S. Tokunaga, T., Kamon, E., Takenaka, Y., Koshimizu, S., Watanabe, M., & Ishimizu, T. (2023). Lanthanum supplementation alleviates tomato root growth suppression under low light stress. *Plants*, 12(14), 2663. <https://doi.org/10.3390/plants12142663>.
18. Sharma, P. Jha, A.B., & Dubey, R.S. (2024). Addressing lanthanum toxicity in plants: Sources, uptake, accumulation, and mitigation strategies. *Science of the total environment*, 929, 172560. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172560>.
19. Xu, Q. Fu, Y., Min, H., Cai, S., Sha, S., & Cheng, G. (2012). Laboratory assessment of uptake and toxicity of lanthanum (La) in the leaves of *Hydrocharis dubia* (Bl.) Backer. *environmental science and pollution research*, 19, 3950–3958. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0982-1>.
20. Zilber, L. Parlanti, E., & Fortin, C. (2024). Impact of organic matter of different origins on lanthanum speciation, bioavailability and toxicity toward a green alga. *Frontiers in environmental chemistry*, 5, 1342500. <https://doi.org/10.3389/fenvc.2024.1342500>.
21. FR 1.39.2007.03223. Biological methods of control. Methodology for determination of toxicity of waters, aqueous extracts from soils, sewage sludge and wastes by changes in chlorophyll fluorescence level and number of algae cells. Moscow: Akvaros, 2007. 47 p. (in Russ.).
22. Dauvalter, V.A. Slukovsky, Z.I., Denisov, D.B., & Cherepanov, A.A. (2021). Features of the chemical composition of water in the urban lakes of Murmansk. *Vestnik of Saint Petersburg university. Earth sciences*, 66(2), 252–266. (in Russ.) <https://doi.org/10.21638/spbu07.2021.204>.
23. Yakovlev, E.Y. Druzhinin, S.V., Druzhinina, A.S., Zykov, S.B., & Ivanchenko, N.L. (2023). Seasonal dynamics of heavy metals content and assessment of water pollution in the northern dvina river (Arkhangelsk). *Arctic: Ecology and Economy*, 13(2), 223–233. <https://doi.org/10.25283/2223-4594-2023-2-223-233> (in Russ.).
24. Klimova, T.A. & Barysheva, E.S. (2017). The importance of essential elements in the vital activity of microorganisms. *University complex as a regional center of education, Science and Culture. Proceedings of the all-Russian scientific and methodological conference*. Orenburg: Orenburg State University. P. 1925–1929. (in Russ.).
25. Erofeeva, E.A. (2017). *Hormesis and paradoxical effects in plants under conditions of motor vehicle pollution and under the influence of pollutants in an experiment* (Ph.D. dissertation). Nizhny Novgorod (in Russ.).
26. Sysolyatina, M.A. & Olkova, A.S. (2023). Potentization of the toxic effect of copper in the presence of lanthanum in bioassays for *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea). *Biology bulletin*, 50(10), 2677–2680. <https://doi.org/10.1134/S1062359023100163>.
27. Lozhkina, R.A. Sysolyatina, M.A., Tomilina, I.I., & Olkova, A.S. (2024). Responses of *Hyaella azteca* to the action of lanthanum under conditions of a chronic experiment. *Transactions of the Papanin Institute for Biology of inland waters RAS*, 108(111), 47–57. (in Russ.).
28. Yanjun, R.E.N. Xuejun, R.E.N., Jianjun, M.A., & Lijing, Y.A.N. (2014). Effects of mixed rare earth fertilizer on yield and nutrient quality of leafy vegetables during different seasons. *Journal of rare Earths*, 34, 638–643. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60073-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60073-X).
29. Korvigo, I.O. Pershina, E.V., Ivanova, E.A., Chirak, E.L., Provorov, N.A., Andronov, E.E., Matyuk, N.S., & Savos'kina, O.A. (2016). Effect of long-term application of agrotechnical techniques and crops on soil microbial communities. *Microbiology*, 85(2), 199–210. (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0026365616020117>.
30. Jia, T. Gu, J., Ma, M., & Song, Y. (2024). Lanthanum significantly contributes to the growth of the fine roots' morphology and phosphorus uptake efficiency by increasing the yield and quality of *Glycyrrhiza uralensis*. *Taproots*. *Plants*, 13(4), 474. <https://doi.org/10.3390/plants13040474>.
31. Bashkot, E.N. & Izhaev I.A (2007). Estimation of the ecological situation on the rivers of the Teberda reserve. *Theoretical and applied ecology*, 3, 39–43. (in Russ). <https://doi.org/110.25750/1995-4301-2007-3-039-043>.
32. Minchenok, E.E. & Pakhomova, N.A. (2016). Assessment of urban water ecosystems using hydrobiological indicator. *Theoretical and applied ecology*, 3, 48–55. (in Russ). <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2016-3-048-055>.



Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 551.594:504.3.054

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28009

Зависимость оценок аэрозольного загрязнения мегаполиса на базе напряженности атмосферного электрического поля от невозмущенного профиля проводимости

А. В. Крашенинников¹✉, Д. Н. Локтев¹, С. П. Соловьев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт динамики геосферы имени академика М.А. Садовского Российской академии наук, Москва, Россия
e-mail: pranfo@gmail.com

Поступила в редакцию: 15.04.2025 г.; после доработки: 25.05.2025 г.; принята в печать: 26.05.2025 г.

Аннотация – Взвешенные ультрадисперсные частицы представляют собой большую опасность для здоровья людей, поэтому крайне важно развитие опосредованных методов оценки концентрации аэрозольных частиц размерами до 0,1 мкм. Связь аэрозольных частиц с напряженностью электрического поля атмосферы позволяет использовать его для таких оценок. Значительная сложность проведения измерений высотных зависимостей параметров атмосферы в пунктах наблюдений, в особенности, для функции проводимости, требует проведения исследования по зависимости получаемых результатов от взятого конкретного модельного профиля проводимости. В данном исследовании проанализирована связь параметров модели оценки концентрации аэрозолей в воздухе на базе значений напряженности электрического поля для трех профилей проводимости атмосферы: а) профиля, состоящего из единой экспоненты, б) из трех экспонент и в) для профиля, хорошо отражающего характеристики, влияющие на электрическое поле атмосферы приземного слоя. Показано, что использование близких профилей, отражающих высотную неоднородность профиля проводимости, дает почти одинаковый результат, однако, сильно отличающийся от них профиль значительно изменяет получаемые оценки – концентрация частиц в мегаполисе отличается почти на порядок от наблюдаемых значений.

Ключевые слова: атмосферное электричество, загрязнение атмосферы, мегаполис

Monitoring soil, air, water status

UDC 551.594:504.3.054

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28009

Dependence of megacity aerosol pollution estimates based on the atmospheric electric field strength on the unperturbed conductivity profile

Alexey V. Krasheninnikov¹✉, Dmitry N. Loktev¹, and Sergey P. Soloviev¹

¹Sadovsky Institute of Geosphere Dynamics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
e-mail: pranfo@gmail.com

Received: May 15, 2025; Revised: May 25, 2025; Accepted: May 26, 2025

Abstract – Ultrafine particles are very harmful to human health, so it is extremely important to develop indirect methods for estimating the concentration of aerosol particles with sizes up to 0.1 μm in diameter in atmosphere. Aerosol particles and the atmospheric electric field strength are tightly related with each other what allows the electric field usage for such estimates. The impossibility of in situ measurements of altitude dependencies, especially for the conductivity function, necessitates a study on the dependence of the results obtained on the specific profile taken. In this study, numerical estimates of the parameters of the model for estimating aerosol concentration in the air on the basis of electric field strength values for three conductivity profiles proposed from literature sources are used: a profile consisting of a single exponent, a profile consisting of three exponents, and a profile that well reflects the characteristics affecting the electric field of the surface layer atmosphere. It is shown that the use of two close profiles reflecting the altitudinal inhomogeneity of the conductivity profile gives almost indistinguishable results, however, a very different profile strongly changes the obtained estimates (the particle concentration in a megacity changes by almost an order of magnitude).

Keywords: atmospheric electricity, atmospheric pollution, megacity.

ВВЕДЕНИЕ

Во всем мире у жителей крупных мегаполисов вызывает сильное беспокойство ухудшение качества атмосферного воздуха, которое обусловлено высокой концентрацией антропогенных и техногенных факторов.

Чтобы оценить качество атмосферного воздуха, концентрация взвешенных частиц (PM – particulate matter) различного происхождения (пыль, пыльца, сажа, дым, химикаты, сульфаты, минеральная пыль и т.д.), контролируется на пунктах наблюдения. Вдыхание взвешенных частиц вредит здоровью человека и чем меньше размер частиц, тем они опаснее [1]. Классификация PM основана на их размерах. Цифра после букв PM означает их размер в мкм. Наиболее распространенными являются PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁ и PM_{0,1}.

PM_{0,1} относятся к ультрадисперсным частицам (УДЧ), их размер менее 0,1 мкм, и они присутствуют в атмосфере в большом количестве. В сельской местности счётная концентрация частиц менее 0,1 мкм составляет $(1-5) \cdot 10^9/\text{м}^3$, а в воздухе городов – $(1-10) \cdot 10^{10}/\text{м}^3$ [1–3]. Согласно данным за 2006–2009 гг. Центральной Аэрологической Обсерватории концентрация частиц диапазона 0,01–0,1 мкм находится в пределах $(1-4) \cdot 10^{10}/\text{м}^3$ в зависимости от сезона [4].

Недостаточное количество пунктов наблюдений за концентрацией УДЧ приводит к необходимости разработки опосредованных методов ее оценки. Для определения наиболее тесно связанных с аэрозольным загрязнением атмосферы факторов в Центре геофизического мониторинга города Москвы ИДГ РАН проводятся совместные систематические наблюдения за целым рядом параметров [5]. Во время многих экстремальных событий возникают вариации в различных геополях [6–7], одним из которых является атмосферное электрическое поле. Согласно исследованиям [8] атмосферное электрическое поле наиболее чувствительно к частицам размерами 0,01–0,2 мкм. Учитывая такую взаимосвязь, можно рассматривать напряжённость электрического поля

для проведения оценок общего загрязнения атмосферы ультрадисперсными частицами.

Проводимость атмосферы во многом определяется подвижностью лёгких ионов. Свободно движущиеся в атмосфере лёгкие ионы при появлении аэрозольных частиц присоединяются к ним, формируя тяжёлые ионы с пониженной подвижностью, что в конечном итоге снижает общую электропроводность атмосферы. При неизменной плотности тока, текущего между ионосферой и поверхностью Земли, снижение её электропроводности ведёт к усилению электрического поля в данной точке. Связь электрических параметров атмосферы с аэрозольными частицами отмечается и при проведении натуральных наблюдений. В измерениях напряженности электрического поля и концентрации частиц разного размера, принесенных пожаром, могут быть отчетливо видны сильные синхронные вариации [9]. На станциях, расположенных в крупных городах или рядом с предприятиями, величина напряженности электрического поля в рабочие дни сильно отличается от выходных дней, причём в сельской местности такой эффект практически не проявляется [10]. Ветер, дующий со стороны города и промышленных предприятий, приносит с собой аэрозольные частицы техногенного происхождения, повышая напряженность электрического поля [11, 12].

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

Цикл предшествующих работ [13–15] посвящён разработке модели антропогенной нагрузки на атмосферу мегаполиса на базе изменений напряженности атмосферного электрического поля. Данная модель предназначена для оценки концентрации однозарядного монодисперсного аэрозоля в городской среде. Она основана на предположении о его распределении по высоте и зависимости от разницы в напряженности электрического поля в приземном слое города, при наличии антропогенного влияния, и вне города при его отсутствии.

Рассматривается уравнение ионно-рекомбинационного равновесия для однозарядного монодисперсного аэрозоля без учёта знака в стационарных условиях $q = \alpha n^2 + \beta nZ$ [16–18], где n – концентрация лёгких ионов, q – интенсивность ионообразования, α – коэффициент рекомбинации лёгких ионов, β – коэффициент присоединения лёгких ионов к аэрозольным частицам, Z – число аэрозольных частиц в единице объёма. Использовались следующие значения коэффициентов, взятые из литературных источников: $q = 10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$, $\beta = 1,65 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ [14–20].

Рассмотрение аналогичных величин в двух пунктах – одном, подверженном воздействию мегаполиса, а другом – вне зоны его влияния, позволяет использовать отношение этих величин в качестве параметров модели. Одним из таких параметров является отношение концентрации лёгких ионов в городе к концентрации лёгких ионов в пригороде, где нет добавочного аэрозоля, связанного с жизнью в мегаполисе: ν , изменения которого происходят между 0 и 1. По этому параметру и концентрации фонового аэрозоля в

пригороде F , можно оценить концентрацию аэрозольных частиц в мегаполисе, M :

$$M = \frac{2q\alpha - v^2(\beta^2 F^2 + 2q\alpha - \beta F \sqrt{\beta^2 F^2 + 4q\alpha})}{v\beta(\sqrt{\beta^2 F^2 + 4q\alpha} - \beta F)}.$$

Для каждого пункта наблюдения рассматривалась одномерная ситуация, где координаты меняются вдоль оси Oz , при этом предполагалось, что параметры вблизи каждого пункта наблюдения остаются неизменными в горизонтальном направлении. Стационарность позволяет сосредоточиться на установившемся состоянии и использовать усреднённые значения. В рамках модели не рассматриваются горизонтальный перенос и турбулентность, которые могут исказить наблюдаемый эффект. Также исследование ограничивается только условиями, так называемой хорошей погоды (или близкими к ним), которые определяются отсутствием сильных погодных возмущений.

В этих условиях в каждом из пунктов наблюдений можно записать выражение $E_z = -\varphi_\infty / \left(\sigma(0) \int_0^H \frac{dz}{\sigma(z)} \right)$, где E_z — напряженность электрического поля, σ — высотная функция проводимости атмосферы, $\sigma(0)$ — значение проводимости у поверхности, H — высота ионосферы, φ_∞ — потенциал ионосферы.

Пусть аэрозоль распределён в приземном слое от поверхности земли до высоты h , причём функция электропроводности в этом слое имеет вид $\sigma^a(z) = g(z)\sigma(z) = v\nu^{-z/h}\sigma(z)$, а выше него остаётся неизменной и равной $\sigma(z)$. Приравняв потенциал ионосферы над каждым пунктом друг к другу, получаем формулу:

$$d := \frac{E_z}{E_z^a} = \frac{\sigma^a(0) \int_0^H \frac{dz}{\sigma^a(z)}}{\sigma(0) \int_0^H \frac{dz}{\sigma(z)}}.$$

Формулы, связывающие параметры модели, имеют вид:

$$\nu(J + U) = d(1 + U - e^{-\alpha_0 h}),$$

$$J = \alpha_0 \int_0^h \frac{\nu^{z/h} \sigma(0) dz}{\nu \sigma(z)}, \quad U = \alpha_0 \int_h^H \frac{\sigma(0) dz}{\sigma(z)}.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данном исследовании рассматривались 3 высотных профиля функции проводимости $\sigma(z)$, задаваемых с помощью экспонент (рис. 1). Первый профиль, который больше подходит для описания верхней части тропосферы, стратосферы и выше, задаётся одной экспонентой $\sigma(z) = \sigma_0 e^{\theta z}$, где $\theta = 1/6,4$ [2] или $\theta = 0,2-0,3$ [17]. Для определенности было выбрано конкретное значение $\theta = 0,3$. При модельных расчётах он используется для удобства, являя собой одну простую непрерывно-дифференцируемую функцию. Вторым профилем взят из

статьи [19]. Он наиболее точно из всех рассматриваемых в работе профилей учитывает происходящие в приземном слое процессы, включая изменяющийся с высотой профиль ионизации атмосферы и содержание аэрозольных частиц. После подстановки параметров для чистого воздуха в приземном слое получится следующая формула:

$$\sigma(z) = 9,6 \cdot e^{\frac{z}{8} - 20z} \left(\sqrt{1 + 0,1e^{40z} \left(2e^{\frac{z}{0,46}} + 6e^{-\frac{z}{1,1}} \right)} - 1 \right).$$

Третий профиль отражает неоднородность изменения проводимости с высотой и представляет собой склеенные вместе три экспоненциальных зависимости для разных диапазонов высот [2]:

$$\sigma(z) = \begin{cases} \sigma_0 e^{\alpha_0 z}, & z \in [0; H_0] \\ \sigma_1 e^{\alpha_1 z}, & z \in [H_0; H_1] \\ \sigma_2 e^{\alpha_2 z}, & z \in [H_1; H] \end{cases} = \begin{cases} \sigma_0 \exp\left(\frac{z}{0,82}\right), & z \in [0; 3,6] \text{ км}, \\ \sigma_1 \exp\left(\frac{z}{4,1}\right), & z \in [3,6; 17,7] \text{ км}, \\ \sigma_2 \exp\left(\frac{z}{7,0}\right), & z \in [17,7; 70] \text{ км}, \end{cases}$$

где $H_0=3,6$ км, $H_1=17,7$ км, $H=70$ км, $\alpha_0=1/0,82$, $\alpha_1=1/4,1$, $\alpha_2=1/7$, а коэффициенты σ_1 и σ_2 выбирались согласно представлению $\sigma_1 = \sigma_0 e^{\alpha_0 H_0 - \alpha_1 H_0}$; $\sigma_2 = \sigma_0 e^{\alpha_0 H_0 - \alpha_1 H_0 + \alpha_1 H_1 - \alpha_2 H_1}$, чтобы обеспечить непрерывность функции проводимости. Так как в уравнениях модели значение σ_0 сокращается, то оно не приводится для профилей № 1 и 3.

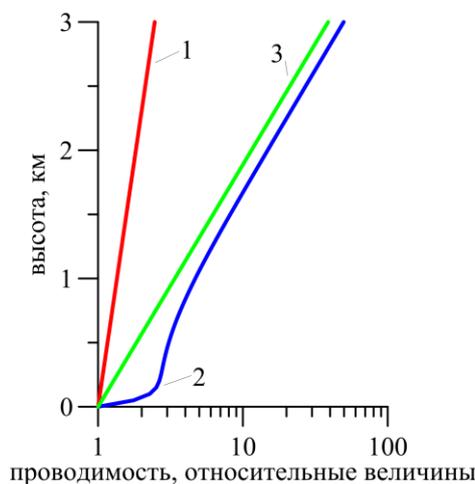


Рис. 1. Нормированные на значение при $z=0$ профили проводимости. 1 — профиль с одной экспонентой, 2 — профиль из статьи [19], 3 — профиль с тремя экспонентами

Fig. 1. Conductivity profiles normalized to the value at $z=0$. 1 — profile with one exponent, 2 — profile from the article [19], 3 — profile with three exponents

В таблицах 1–3 приведено сравнение рассчитанных величин параметра модели ν для трёх указанных профилей проводимости и экспоненциального профиля распределения аэрозолей. Эти значения были найдены с помощью численного метода приближенного интегрирования. Рассматриваемые значения параметра d соответствуют полученным значениям при изучении натуральных наблюдений в результате проведённого предварительного анализа. За период с

2014 по 2019 гг. эти значения менялись в диапазоне от 0,3 до 0,9, со средним значением около 0,7. Поведение параметров соответствует предполагаемому эффекту: уменьшение параметра d сопровождается снижением параметра ν , что соответствует увеличению оцениваемой концентрации частиц в городе, которое привело к данному эффекту. Считая, что вариации d составили 0,3–0,9, получается при предположении о фоновой концентрации $F=5 \cdot 10^9 \text{ м}^{-3}$ и для высоты аэрозольного слоя $h=1$ км для профиля № 1 концентрация в Москве варьируется в пределах $1,1 \cdot 10^{10} - 2 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-3}$, а для профилей № 2 и 3 в пределах $7 \cdot 10^9 - 5,4 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-3}$. Сравнивая с данными Центральной Аэрологической Обсерватории, в Московском регионе концентрация частиц диапазона 0,01-0,1 мкм составляет около $(1-4) \cdot 10^{10} \text{ м}^{-3}$, что ближе к оценкам, полученным по 2 и 3 профилям.

Таблица 1. Сравнение получающихся значений параметра ν для разных профилей проводимости невозмущенной атмосферы, случай толщины слоя аэрозольных частиц $h=1$ км

Table 1. Comparison of the parameter ν resulting values for different unperturbed atmosphere conductivity profiles, the case of aerosol particle layer thicknesses $h=1$ km

№ профиля	$d=0,3$	$d=0,5$	$d=0,7$	$d=0,9$
1	0,03	0,08	0,19	0,52
2	0,1	0,23	0,44	0,77
3	0,11	0,24	0,45	0,78

Таблица 2. Сравнение получающихся значений ν для разных профилей проводимости невозмущенной атмосферы, случай толщины слоя аэрозольных частиц $h=1,5$ км

Table 2. Comparison of the parameter ν resulting values for different unperturbed atmosphere conductivity profiles, the case of aerosol particle layer thicknesses $h=1,5$ km

№ профиля	$d=0,3$	$d=0,5$	$d=0,7$	$d=0,9$
1	0,05	0,12	0,27	0,62
2	0,14	0,29	0,51	0,81
3	0,14	0,3	0,52	0,82

Таблица 3. Сравнение получающихся значений ν для разных профилей проводимости невозмущенной атмосферы, случай толщины слоя аэрозольных частиц $h=2$ км

Table 3. Comparison of the parameter ν resulting values for different unperturbed atmosphere conductivity profiles, the case of aerosol particle layer thicknesses $h=2$ km

№ профиля	$d=0,3$	$d=0,5$	$d=0,7$	$d=0,9$
1	0,06	0,15	0,33	0,68
2	0,16	0,34	0,56	0,84
3	0,17	0,34	0,57	0,84

Стоит отметить, что профили № 2 и 3 дают весьма близкие величины. Профиль № 1, в свою очередь, сильно отличается от двух других, что предположительно можно обосновать тем, что профили № 2 и 3 лучше отражают происходящие в приземном слое процессы. Аккуратное задание проводимости в приземном слое до высот нескольких км наиболее важно, потому что именно он вносит определяющий вклад в сопротивление единичного столба атмосферы. При этом эффект не изменится при небольшом изменении параметра θ , так, при его уменьшении относительно рассмотренного значения произойдёт увеличение отрыва получаемых значений от значений для других профилей. Поэтому целесообразно использование в данной модели профиля № 2 (использованный в [13–15]), который сочетает в себе точность проводимых оценок и более простой вид.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы было проведено исследование влияния изменения профиля проводимости атмосферы на получаемый результат моделирования концентрации аэрозолей в городе. Проведённый анализ позволяет сделать вывод, что для профилей, более аккуратно отражающих состояние приземной (до высот нескольких километров) атмосферы, различие в получаемых оценках незначительно, что даёт возможность использовать любой из представленных профилей. Отличающийся от них профиль (на рис. 1, профиль – 1), более подходит для описания проводимости на больших высотах. Однако, идентичное поведение данного профиля с профилем из трёх экспонент на высотах от 17,7 км и выше (при $\theta=1/7\approx 0,14$) не даёт совпадения в получаемых оценках концентрации аэрозолей, что связано с разным вкладом в сопротивление единичного столба атмосферы разных высот.

Работа выполнена в рамках госзадания № 125012700798-8.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was performed within the state assignment framework № 125012700798-8.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Schraufnagel, D.E. (2020). The health effects of ultrafine particles. *Exp. Mol. Med.*, 52, 311–317. <https://doi.org/10.1038/s12276-020-0403-3>.
2. Атмосфера. Справочник. Под ред. Ю. С. Седунова. (1991). Л.: Гидрометеиздат, С. 508.
3. Morawska L., Ristovski Z., Jayaratne R., Keogh D.U., Ling X. (2008). Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: characteristics, ambient processing and

- implications on human exposure. *Atmos. Environ.* 42, 8113–8138. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.050>.
4. Плауде Н.О., Стулов Е.А., Паршуткина И.П., Сосникова Е.В., Монахова Н.А. (2013). Характеристики атмосферного аэрозоля в московском регионе. М.: Науч. мир, С. 80.
 5. Рыбнов С.Ю., Крашенинников А.В., Соловьев С.П., Рыбнов Ю.С. (2024). Мониторинг термодинамического режима атмосферной турбулентности. *Динамические процессы в геосферах*, 16(1), 43–51. http://doi.org/10.26006/29490995_2024_16_1_43.
 6. Рыбнов Ю.С., Соловьев С.П., Крашенинников В.А., Рыбнов С.Ю. (2023). Вариации геофизических полей при извержении вулкана Хунга-Тонга-Хунга-Хаапай 15 января 2022 г. *Динамические процессы в геосферах*, 15(1), 63–72. http://doi.org/10.26006/29490995_2023_15_1_63.
 7. Спивак А.А., Гаврилов Б.Г., Рябова С.А., Тихонова А.В. (2024). О возможности формулировки прогностических признаков опасных атмосферных явлений на основе анализа вариаций геофизических полей. *Динамические процессы в геосферах*, 16(4), 54–63. https://doi.org/10.26006/29490995_2024_16_4_54.
 8. Шварц Я.М., Огуряева Л. В. (1987). Анализ многолетнего хода величин атмосферного электричества в приземном слое. *Метеорология и гидрология*, 7, 59–67.
 9. Jayaratne E.R., Verma T.S. (2004). Environmental aerosols and their effect on the Earth's local fair-weather electric field. *Meteorol. and Atmosph. Physics*, 86, 275–280. <https://doi.org/10.1007/s00703-003-0028-9>.
 10. Sheftel V.M., Chernyshev A.K., Chernysheva S.P. (1994). Air conductivity and atmospheric electric field as an indicator of antropogenic atmospheric pollution. *J. Geophys. Res.*, 99, D5, 10793–10795. <https://doi.org/10.1029/94JD00287>.
 11. Пустовалов К.Н., Нагорский П.М., Оглезнева М.В., Смирнов С.В. (2024). Влияние направления ветра на приземное электрическое поле в г. Томске. *Труды XXX Юбилейного международного симпозиума "Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы"*, D125–D129.
 12. Silva H.G., Matthews J.C., Conceição R., Wright M.D., Pereira S.N., Reis A.H., Shallcross D.E. (2015). Modulation of urban atmospheric electric field measurements with the wind direction in Lisbon. *J. Physics. Conference Ser.*, 646(1), 012013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/646/1/012013>.
 13. Krasheninnikov A.V., Loktev D.N., Soloviev S.P. (2018). Atmospheric electric field in megacity aerosol pollution conditions. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 1083370. <https://doi.org/10.1117/12.2502313>.
 14. Крашенинников А.В., Локтев Д.Н., Соловьев С.П. (2020). Аэрозольное загрязнение мегаполиса и возмущения атмосферного электрического поля. *Геофизические процессы и биосфера*, 19(2), 5–18. <https://doi.org/10.21455/gpb2020.2-1>.
 15. Крашенинников А.В., Локтев Д.Н., Соловьев С.П. (2024). Оценка аэрозольного загрязнения г. Москва на базе измерений атмосферного электрического поля. *Геофизические процессы и биосфера*, 23(2), 5–11. <https://doi.org/10.21455/GPB2024.2-1>.
 16. Harrison R.G., Carslaw K.S. (2003). Ion-aerosol-cloud processes in the lower atmosphere. *Rev. Geophys.*, 41(3), 1012–1037. <https://doi.org/10.1029/2002RG000114>.
 17. Морозов В.Н. (2011). Математическое моделирование атмосферно-электрических процессов с учетом влияния аэрозольных частиц и радиоактивных веществ. СПб.: РГГМ. С. 253.
 18. Морозов В.Н., Зайнетдинов Б.Г., Занюков В.В. (2022). Влияние аэрозольных частиц на глобальную электрическую цепь. *Системный синтез и прикладная синергетика. Сборник научных работ XI Всероссийской научной конференции*, 304–309. <https://doi.org/10.18522/syssyn-2022-58>.
 19. Surkov, V. V. (2015). Pre-seismic variations of atmospheric radon activity as a possible reason for abnormal atmospheric effects. *Annals of Geophysics*, 58(5), A0554. <https://doi.org/10.4401/ag-6808>.

20. Куповых Г.В., Морозов В.Н., Шварц Я.М. (1998). Теория электродного эффекта в атмосфере. Таганрог: ТРТУ. С. 124.

References:

1. Schraufnagel, D.E. (2020). The health effects of ultrafine particles. *Exp. Mol. Med.*, 52, 311–317. <https://doi.org/10.1038/s12276-020-0403-3>.
2. Atmosphere. Handbook. Edited by Yu. S. Sedunov. (1991). L.: Hydrometeoizdat, P. 508 (in Russ.).
3. Morawska, L., Ristovski, Z., Jayaratne, R., Keogh, D.U. & Ling, X. (2008). Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: characteristics, ambient processing and implications on human exposure. *Atmos. Environ.* 42, 8113–8138. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.050>.
4. Plaude, N.O, Stulov, Ye.A., Parshutkina, I.P., Sosnikova, Ye.V. & Mohahova, N.A. (2013). Characteristics of atmospheric aerosol in the Moscow region. M.: Nauchn. mir, P. 80 (in Russ.).
5. Rybnov, S.Yu., Krasheninnikov, A.V., Soloviev, S.P. & Rybnov, Yu.S. (2024). Monitoring of the thermodynamic regime of atmospheric turbulence. *Dynamic Processes in Geospheres*, 16(1), 43–51 (in Russ.). http://doi.org/10.26006/29490995_2024_16_1_43.
6. Rybnov, Yu.S., Krasheninnikov, A.V., Soloviev, S.P. & Rybnov, S.Yu. (2023). Variations of geophysical fields during the eruption of the Hunga-Tonga-Hunga-Haapai volcano on January 15, 2022. *Dynamic Processes in Geospheres*, 15(1), 63–72 (in Russ.). http://doi.org/10.26006/29490995_2023_15_1_63.
7. Spivak, A.A., Gavrilov, B.G., Ryabova, S.A. & Tikhonova, A.V. (2024). On the possibility of formulating prognostic signs of dangerous atmospheric phenomena based on the analysis of variations of geophysical fields. *Dynamic Processes in Geospheres*, 16(4), 54–63 (in Russ.). https://doi.org/10.26006/29490995_2024_16_4_54.
8. Shvarts, Ja.M. & Oguraeva, L.V. (1987). Analysis of multiyear variations of atmospheric electricity values in the surface layer. *Meteorology and hydrology*, 7, 59–67 (in Russ.).
9. Jayaratne, E.R. & Verma, T.S. (2004). Environmental aerosols and their effect on the Earth's local fair-weather electric field. *Meteorol. and Atmosph. Physics*, 86, 275–280. <https://doi.org/10.1007/s00703-003-0028-9>.
10. Sheftel, V.M., Chernyshev, A.K. & Chernysheva, S.P. (1994). Air conductivity and atmospheric electric field as an indicator of antropogenic atmospheric pollution. *J. Geophys. Res.*, 99, D5, 10793–10795. <https://doi.org/10.1029/94JD00287>.
11. Pustovalov, K.N., Nagorskij, P.M., Oglezneva, M.V. & Smirnov, S.V. (2024). The influence of wind direction on the ground electric field in Tomsk. *Proceedings of the XXX Jubilee International Symposium "Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric Physics"*, D125–D129 (in Russ.).
12. Silva, H.G., Matthews, J.C., Conceição, R., Wright, M.D., Pereira, S.N., Reis, A.H. & Shallcross, D.E. (2015). Modulation of urban atmospheric electric field measurements with the wind direction in Lisbon. *J. Physics. Conference Ser.*, 646(1), 012013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/646/1/012013>.
13. Krasheninnikov, A.V., Loktev, D.N. & Soloviev, S.P. (2018). Atmospheric electric field in megacity aerosol pollution conditions. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 1083370. <https://doi.org/10.1117/12.2502313>.
14. Krasheninnikov, A.V., Loktev, D.N. & Soloviev, S.P. (2020). Megacity aerosol pollution and atmospheric electric field disturbances. *Izvestiya, atmospheric and oceanic physics*, 56(8), 759–772. <https://doi.org/10.1134/S0001433820080046>.
15. Krasheninnikov, A.V., Loktev, D.N. & Soloviev, S.P. (2024). Assessment of aerosol pollution in the city of Moscow based on measurements of the atmospheric electric field. *Izvestiya*

atmospheric and oceanic physics, 60(8), 877–883.

<https://doi.org/10.1134/S0001433824701287>.

16. Harrison, R.G. & Carslaw, K.S. (2003). Ion-aerosol-cloud processes in the lower atmosphere. *Rev. Geophys.*, 41(3), 1012–1037. <https://doi.org/10.1029/2002RG000114>.
17. Morozov, V.N. (2011). Mathematical modeling of atmospheric-electrical processes taking into account the influence of aerosol particles and radioactive substances. SPb.: RGGM. P. 253 (in Russ.).
18. Morozov, V.N., Zajnetdinov, B.G., Zanutov, V.V. (2022). Influence of aerosol particles on the global electric circuit. *System synthesis and applied synergetics. Collection of scientific papers of the XI All-Russian Scientific Conference*, 304–309 (in Russ.).
<https://doi.org/10.18522/syssyn-2022-58>.
19. Surkov, V. V. (2015). Pre-seismic variations of atmospheric radon activity as a possible reason for abnormal atmospheric effects. *Annals of Geophysics*, 58(5), A0554.
<https://doi.org/10.4401/ag-6808>.
20. Kupovich, G.V., Morozov, V.N. & Shvarts Ja.M. (1998). Theory of the electrode effect in the atmosphere. Taganrog: TRTU. P. 124 (in Russ.).

Особенности расчета индивидуального риска с учетом сезонного фактора

В. С. Гасилов¹, О. А. Тучкова¹✉, Л. И. Хайруллина¹, Ю. И. Сагитдинов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, e-mail: touchkova-o-a@mail.ru

Поступила в редакцию: 25.03.2025 г.; после доработки: 09.04.2025 г.; принята в печать: 15.04.2025 г.

Аннотация – Сезонные колебания и факторы оказывают значительное влияние на различные сферы деятельности современного предприятия. Понимание этих факторов позволяет более точно оценивать производственные риски и принимать обоснованные решения. Сезонные факторы в России, учитывая её размеры и разнообразие климатических зон, оказывают существенное влияние на деятельность опасных производственных объектов (далее - ОПО), а в условиях глобальных изменений климата и экономической нестабильности они становятся все более значимыми при эксплуатации ОПО. В этой связи необходим более гибкий адаптивный подход к оценке рисков, что создает потребность в исследовании и внедрении новых расчетных методик. В последние годы наблюдается рост интереса к интеграции сезонного фактора в риск-менеджмент. Это создает возможность для дальнейших исследований и обмена опытом, поэтому исследование особенностей расчета индивидуального риска с учетом сезонного фактора является актуальным как для теоретического понимания, так и для практического применения в различных отраслях. В статье рассматриваются ключевые аспекты и методологические подходы к расчету индивидуального риска с учетом сезонных колебаний температуры. Авторы анализируют существующие подходы для расчета индивидуального (потенциально-территориального) риска и отмечают, что указанные методы справедливы для технологических процессов, которые проводятся при температуре выше максимальной температуры воздуха в соответствующей климатической зоне, а для производств, технологический процесс которых проводится при температуре окружающей среды, подобный подход дает сильно завышенный результат, что приводит к излишним материальным затратам при проектировании и новом строительстве ОПО. Поэтому для производств, технологический процесс которых проводится при температуре окружающей среды, индивидуальный (потенциально-территориальный) риск предлагается рассчитывать с учетом сезонного фактора. Такая интеграция анализа влияния сезонного фактора в систему управления рисками повысит эффективность принятия решений и позволит более точно прогнозировать потенциальные угрозы.

Ключевые слова: сезонные факторы, индивидуальный риск, управление риском, загрязнение окружающей среды.

Peculiarities of calculation of individual risk taking into account seasonal factor

Vladislav S. Gasilov¹, Oksana A. Tuchkova¹✉, Liaisan I. Khairullina¹, and Yuldash I. Sagitdinov¹

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia,
e-mail: touchkova-o-a@mail.ru

Received: March 25, 2025; Revised: April 9, 2025; Accepted: April 15, 2025

Abstract – Seasonal fluctuations and factors have a significant impact on various spheres of activity of a modern enterprise. Understanding these factors allows for a more accurate assessment of production risks and making informed decisions. Seasonal factors in Russia, given its size and diversity of climatic zones, have a significant impact on the operations of hazardous production facilities (hereinafter - HPF), and in the context of global climate change and economic instability, they are becoming increasingly significant in the operation of HPF. In this regard, a more flexible adaptive approach to risk assessment is required, which creates a need for research and implementation of new calculation methodologies. In recent years there has been a growing interest in integrating the seasonal factor into risk management. This creates an opportunity for further research and exchange of experience, so the study of the peculiarities of calculating individual risk taking into account the seasonal factor is relevant for both theoretical understanding and practical application in various industries. The article discusses the key aspects and methodological approaches to the calculation of individual risk taking into account seasonal temperature fluctuations. The authors analyse existing approaches to calculate individual (potential-territorial) risk and note that these methods are valid for technological processes, which are carried out at temperatures above the maximum air temperature in the corresponding climatic zone, and for industries, the technological process of which is carried out at ambient temperature, such an approach gives highly overestimated results, which leads to unnecessary material costs in the design and new construction of GRO. Therefore, it is proposed to calculate the individual (potential-territorial) risk taking into account the seasonal factor for production facilities, the technological process of which is carried out at ambient temperature. Such integration of the seasonal factor impact analysis into the risk management system will increase the efficiency of decision-making and allow more accurate forecasting of potential threats.

Keywords: seasonal factors, individual risk, risk management, environmental pollution.

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатация современных опасных производственных объектов сопряжена с концентрацией на ограниченной производственной площадке (далее – площадка) значительного количества взрывопожароопасных и токсичных веществ, что, при определенных нештатных ситуациях (авариях), может привести к гибели людей (обслуживающего персонала промышленного объекта, жителей близлежащей селитебной территории), причинению материального ущерба, загрязнению окружающей природной среды.

В то же время на безопасную эксплуатацию ОПО значительное влияние оказывают сезонные факторы. Изменение метеорологических условий под влиянием сезонных факторов (ледяные дожди, сильные снегопады, низкие или

высокие температуры и т.п.) может привести к возникновению чрезвычайных ситуаций (далее – ЧС) природного характера (наводнения или ураганы), а также вызвать нарушения в работе систем электрообеспечения, связи, сигнализации, противоаварийной защиты с последующим возникновением ЧС техногенного характера (крупных аварий на технических устройствах ОПО).

Законодательство Российской Федерации предъявляет предприятиям, эксплуатирующим ОПО, требования по готовности к действиям по локализации и ликвидации последствий ЧС. Это включает в себя наличие соответствующих планов, таких, как планы мероприятий по локализации и ликвидации последствий аварий, планы по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов, планы основных мероприятий по гражданской обороне (далее – ГО) и ЧС, а также обучение персонала действиям по сценариям указанных планов в случае ЧС.

При этом эксплуатация ОПО допускается только при условии, что индивидуальный риск в зданиях, сооружениях и на территории площадки не превышает допустимых значений.

Как видно из краткого обзора сезонные изменения влияют на множество аспектов – от климатических условий и состояния оборудования до поведения работников и экологической ситуации. Эффективное управление рисками требует интеграции данных о сезонности в процессы проектирования, оценки и мониторинга, а организации, эксплуатирующие ОПО, должны учитывать сезонные факторы при разработке и внедрении мер по обеспечению безопасности производства, чтобы минимизировать риски и обеспечить защиту работников от воздействия поражающих факторов при ЧС на технологических объектах с учетом зон разрушения и термического воздействия.

Законодательством Российской Федерации [1] определен порядок организации управления эксплуатацией ОПО в зависимости от значений риска, установленных в ходе анализа (далее – анализ риска), что является составной частью управления промышленной безопасностью.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Под анализом риска понимается процедура, включающая:

- идентификацию опасностей, сопутствующих реализации производственного процесса на ОПО;
- проведение процедуры оценки риска с применением методик, применяемых для определения расчетных величин риска на производственных объектах;
- сравнение результатов оценки риска (значения риска) с допустимыми значениями и разработка рекомендаций по уменьшению уровня риска (в случае необходимости).

Проведение процедуры оценки риска позволяет объективно сравнивать различные ОПО по уровням их опасности.

Оценка риска аварий при эксплуатации ОПО [1], а также применение риск-ориентированного подхода при осуществлении контрольно-надзорной деятельности [2, 3] является одной из наиболее обсуждаемых тем в научной литературе [4–7].

При оценке риска аварии на ОПО широкое применение получили методы качественного и количественного анализа риска.

При качественном анализе используют методы идентификации риска с использованием ключевых слов [8].

В качестве основных показателей, применяемых при количественной оценке риска, используются индивидуальный (потенциально-территориальный) риск, а в некоторых случаях и социальный риск [9].

Для ОПО при разработке декларации промышленной безопасности, документации по обоснованию безопасности ОПО преимущественно используются количественные методы анализа, по результатам которых приводится графическое отображение потенциально-территориального риска на площадке рассматриваемого объекта и прилегающей местности [1, 10].

При расчете индивидуального (потенциально-территориального) риска используют следующие подходы [11, 12]:

1) предполагается аварийная разгерметизация технологического оборудования на рассматриваемой площадке;

2) газовая и жидкая фазы из технологического блока выделяются в окружающее пространство;

3) площадь испарения жидкой фазы принимается исходя из конструктивных особенностей площадки;

4) в качестве расчетной температуры принимается наибольшая из двух возможных температур – максимальная температура воздуха в соответствующей климатической зоне [13] или температура веществ в технологическом процессе;

5) номенклатура показателей пожаровзрывоопасности веществ принимается на основании действующих стандартов [14] и справочной литературы [15];

6) на генеральный план площадки накладывается «сетка» (рис. 1) с определенным шагом и в каждой точке (x, y) рассчитывается индивидуальный (потенциально-территориальный) риск.

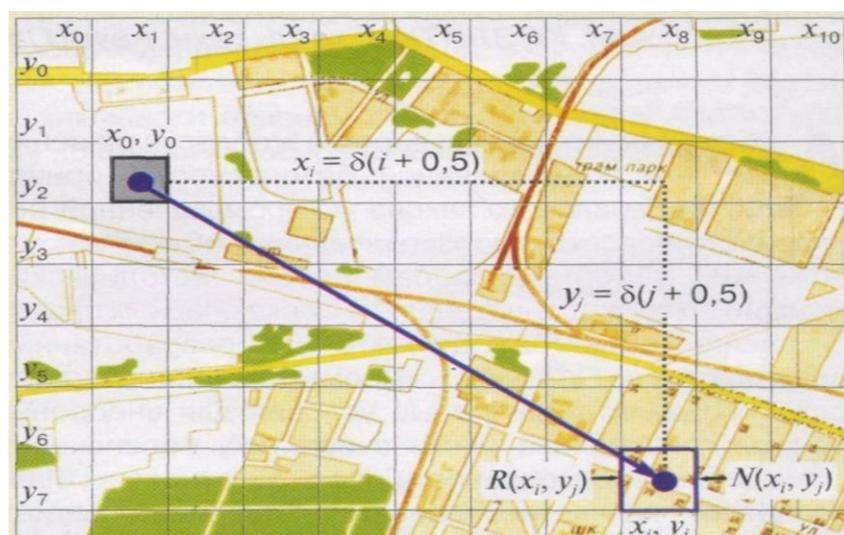


Рис. 1. Генеральный план производственной площадки.

Fig. 1. The general plan of the production site.

По действующим методикам [12, 16] индивидуальный (потенциально-территориальный) риск в точке (x, y) рассчитывается по формуле (1):

$$R_{\Sigma}(x, y) = \sum_j^n \lambda_j \cdot Q_j \cdot \varphi, \quad (1)$$

где $R_{\Sigma}(x, y)$ – индивидуальный (потенциально-территориальный) риск в точке (x, y), 1/год;

n – число сценариев аварий;

λ_j – частота реализации j-го сценария аварии, 1/год;

Q_j – вероятность поражения персонала при реализации j-го сценария аварии;

φ – вероятность присутствия персонала в точке воздействия поражающего фактора аварии (для расчета индивидуального риска);

$\varphi=1$ – для расчета потенциально-территориального риска.

В свою очередь вероятность поражения персонала (Q_j) по сценарию аварии со взрывом паровоздушной смеси определяется на основании пробит-функции (Pr), исходя из массы опасных веществ (m), испарившихся с поверхности разлива жидкой фазы [12, 16–20], и рассчитывается по формулам (2–8):

$$Pr = 5,0 - 0,26 \cdot \ln V, \quad (2)$$

$$V = \left(\frac{17500}{\Delta P} \right)^{8,4} + \left(\frac{290}{i} \right)^{9,3}, \quad (3)$$

$$\Delta P = P_0 \left(\frac{0,8 m_{\text{пр}}^{0,33}}{r} + \frac{3 m_{\text{пр}}^{0,66}}{r^2} + \frac{5 m_{\text{пр}}}{r^3} \right), \quad (4)$$

$$m_{\text{пр}} = \frac{Q_{\text{сг}}}{Q_0} \cdot m \cdot Z, \quad (5)$$

$$i = \frac{123 m_{\text{пр}}^{0,66}}{r}, \quad (6)$$

$$m = W(t) \cdot S \cdot \tau, \quad (7)$$

$$W(t) = 10^{-6} \cdot \eta \cdot P \cdot \sqrt{M}, \quad (8)$$

где $W(t)$ – интенсивность испарения, кг/м²·с;

Pr – пробит-функция (таблица 1);

ΔP – избыточное давление взрыва в точке (x, y), Па;

P_0 – атмосферное давление, Па;

i – импульс фазы сжатия в точке (x, y), Па·с;

r – расстояние от эпицентра взрыва до точки на производственной площадке с координатами (x, y), м;

$m_{\text{пр}}$ – приведенная масса, кг;

Q_0 – константа (4520 кДж/кг);

$Q_{\text{сг}}$ – удельная теплота сгорания горючего вещества, кДж/кг;

Z – коэффициент участия горючего вещества во взрыве (при отсутствии данных коэффициент Z принимается равным 0,1);

η – коэффициент, зависящий от расчетной температуры и скорости движения воздуха;

P – давление насыщенных паров жидкой фазы при расчетной температуре, Па;

M – молярная масса, г/моль;

S – площадь поверхности разлива жидкой фазы, м²;

τ – время испарения, с.

Зависимость условной вероятности поражения человека от величины пробит-функции (Pr) представлена в таблице 1 [20].

Таблица 1. Зависимость условной вероятности поражения человека от величины пробит-функции (Pr)

Table 1. Dependence of the conditional probability of human injury on the value of the probit function (Pr)

Условная вероятность поражения, %	Величина пробит-функции Pr									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	-	2,67	2,95	3,12	3,25	3,36	3,45	3,52	3,59	3,66
10	3,72	3,77	3,82	3,87	3,92	3,96	4,01	4,05	4,08	4,12
20	4,16	4,19	4,23	4,26	4,29	4,33	4,36	4,39	4,42	4,45
30	4,48	4,50	4,53	4,56	4,59	4,61	4,64	4,67	4,69	4,72
40	4,75	4,77	4,80	4,82	4,85	4,87	4,90	4,92	4,95	4,97
50	5,00	5,03	5,05	5,08	5,10	5,13	5,15	5,18	5,20	5,23
60	5,25	5,28	5,31	5,33	5,36	5,39	5,41	5,44	5,47	5,50
70	5,52	5,55	5,58	5,61	5,64	5,67	5,71	5,74	5,77	5,81
80	5,84	5,88	5,92	5,95	5,99	6,04	6,08	6,13	6,18	6,23
90	6,28	6,34	6,41	6,48	6,55	6,64	6,75	6,88	7,05	7,33
99	7,33	7,37	7,41	7,46	7,51	7,58	7,65	7,75	7,88	8,09

7) по результатам расчетов приводится графическое отображение потенциального территориального риска на площадке (рис. 2).

Однако такой подход справедлив для технологических процессов, которые проводятся при температуре выше максимальной температуры воздуха в соответствующей климатической зоне.

Для производств, технологический процесс которых проводится при температуре окружающей среды (например, товарные парки хранения жидких углеводородов), подобный подход дает сильно завышенный результат, что приводит к излишним материальным затратам при проектировании и новом строительстве ОПО. Это обусловлено тем, что реализация сценариев аварий, связанных с горением паров легковоспламеняющихся жидкостей, размер распространения поражающих факторов аварий, а также размер зон распределения потенциального территориального риска на производственной

площадке существенно зависят от температуры веществ, а при температуре веществ ниже нижнего температурного предела распространения пламени [14] реализация подобных сценариев аварии совсем невозможна.

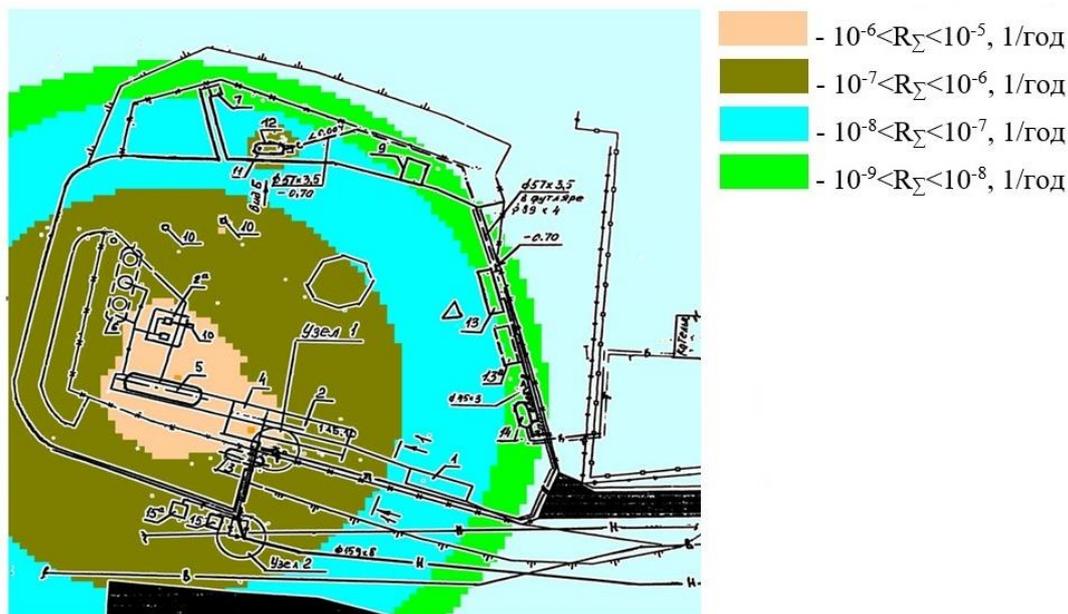


Рис. 2. Графическое отображение потенциального территориального риска на производственной площадке.

Fig. 2. Graphical representation of the potential territorial risk at the production site.

По действующим методикам определения расчетных величин риска [12, 16, 20] размер зон действия поражающих факторов аварии, вероятность поражения персонала (Q_j) рассчитываются исходя из массы опасных веществ (m), испарившихся с поверхности разлива жидкой фазы, определяемой по формулам (2–8), которая пропорциональна давлению насыщенных паров (P).

В свою очередь давление насыщенных паров (P) является функцией температуры и может быть рассчитано с использованием пособия по применению СП 12.13130.2009 «Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности» [21] по формуле Антуана (9):

$$\lg P = A - \frac{B}{t + C_A}, \quad (9)$$

где P – давление насыщенного пара, кПа;

A, B, C_A – константы формулы Антуана;

t – температура, °С.

Из формулы Антуана следует, что с понижением температуры (t) величина давления насыщенных паров (P) уменьшается, что приводит к снижению испаряемости жидкой фазы (рис. 3), уменьшению общей массы опасных веществ (m), испарившихся с поверхности разлива жидкой фазы за определенное время (τ), участвующих в аварии, и, как следствие, приводит к уменьшению масштаба аварии, что, в свою очередь, приводит к уменьшению

величины индивидуального (потенциально-территориального) риска (R_{Σ}) в конкретной точке (x, y) на производственной площадке.

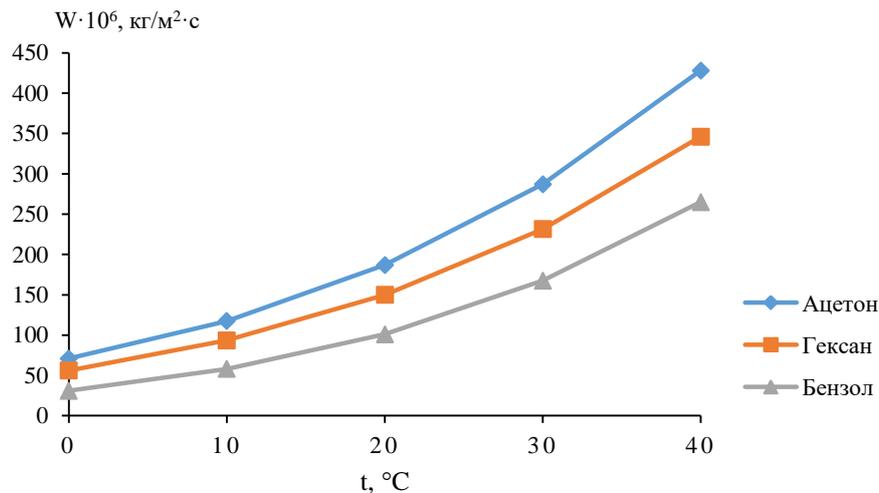


Рис. 3. Зависимость интенсивности испарения $W(t)$ от температуры (t).

Fig. 3. The dependence of the evaporation rate $W(t)$ on the temperature (t).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, так как разница температур в теплый и холодный периоды года в некоторых регионах РФ могут составлять более 100°C [13], то для производств, технологический процесс которых проводится при температуре окружающей среды, индивидуальный (потенциально-территориальный) риск предлагается рассчитывать с учетом сезонного фактора (Se_i) по формуле (10):

$$R_{\Sigma}(x, y) = \sum_i^k \cdot \sum_{ij}^n \cdot Se_i \cdot \lambda_{ij} \cdot Q_{ij} \cdot \varphi, \quad (10)$$

где $R_{\Sigma}(x, y)$ – индивидуальный (потенциально-территориальный) риск в точке (x, y), 1/год;

n – число сценариев аварий;

k – количество промежутков времени в году с одинаковым температурным показателем;

Se_i – сезонный фактор (относительная частота реализации в течение года i -го промежутка времени с одинаковым температурным показателем);

λ_{ij} – частота реализации j -го сценария аварии, при Se_i сезонном факторе, 1/год;

Q_{ij} – вероятность поражения персонала при реализации j -го сценария аварии, при Se_i сезонном факторе;

φ – вероятность присутствия персонала в точке воздействия поражающего фактора аварии (для расчета индивидуального риска);

$\varphi=1$ – для расчета потенциально-территориального риска.

Такой подход к расчету индивидуального (потенциально-территориального) риска позволит более корректно оценить риск эксплуатации ОПО. А внедрение комплексного анализа индивидуального риска с учетом сезонных факторов может стать одним из направлений применения системы оценки и управления рисками на ОПО, позволит создать более гибкую систему

идентификации, анализа и прогнозирования рисков аварий для всех участников производственного процесса.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Федеральный закон от 21 июля 1997 года № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».
2. Федеральный закон от 26 декабря 2008 года № 294-ФЗ «О защите прав юридических лиц и индивидуальных предпринимателей при осуществлении государственного контроля (надзора) и муниципального контроля».
3. Постановление Правительства Российской Федерации от 17 августа 2016 года № 806 «О применении риск-ориентированного подхода при организации отдельных видов государственного контроля (надзора) и внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации».
4. Федосов А.В., Закирова З.А., Абдрахимов И.Р. (2018). Перспективы применения риск-ориентированного подхода в области промышленной безопасности. *Нефтегазовое дело*, 1, 145–161.
5. Гражданкин А.И., Печеркин А.С., Николаенко О.В. (2017). Об установлении допустимых уровней риска аварии для оценки достаточности компенсирующих мероприятий в обосновании безопасности опасного производственного объекта нефтегазового комплекса. *Безопасность труда в промышленности*, (12), 51–57. <https://doi.org/10.24000/0409-2961-2017-12-51-57>.
6. Борно О.И., Семенов А.Ю., Илюшин Д.Б., Квашнин Д.Г. (2015). Критерии допустимого риска при декларировании промышленной безопасности и обосновании безопасности опасного производственного объекта. *Нефтегазовое дело*, (2), 446–456.
7. Лисанов М.В. О техническом регулировании и критериях приемлемого риска. (2004). *Безопасность труда в промышленности*, (5), 11–14.
8. ГОСТ Р 27.012-2019 (МЭК 61882:2016). Надежность в технике. Анализ опасности и работоспособности (HAZOP).
9. Жуков И.С., Лисанов М.В., Самусева Е.А. (2020). Критерии допустимого социального риска при авариях на опасных производственных объектах. *Безопасность труда в промышленности*, (5), 79–86. <https://doi.org/10.24000/0409-2961-2020-5-79-86>.
10. Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 16 октября 2020 года № 414 «Об утверждении Порядка оформления декларации промышленной безопасности опасных производственных объектов и перечня включаемых в нее сведений».
11. Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15 декабря 2020 года № 533 «Об утверждении федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств».
12. Методика определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах (утв. приказом МЧС Российской Федерации 26.06.2024 № 533).
13. СП 131.13330.2020 «СНиП 23-01-99* Строительная климатология».

14. ГОСТ 12.1.044-2018. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
15. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник: в 2-х книгах; под ред. А.Н. Баратова, А.Я. Корольченко. М.: Химия, 1990. 496 с.
16. Руководство по безопасности «Методические основы анализа опасностей и оценки риска аварий на опасных производственных объектах» (утв. приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору 03.11.2022 № 387).
17. Богач В.В., Виноградов В.Ю., Хайруллина Л.И., Тучкова О.А. (2024). Особенности определения массы испарения веществ из растворов при расчете экологического вреда окружающей среде. *Химическая безопасность*, 8(1), 8–16.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2024.1.26001>.
18. Галеев А.Д., Поникаров С.И. (2010). Моделирование испарения нефти с поверхности аварийного пролива. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 7, 13–17.
19. Тучкова О.А., Гасилов В.С., Мустафина Т.З. (2017). Разливы нефти и нефтепродуктов. Часть 2. Расчет количества испарившегося вещества. *Вестник Технологического университета*, 20(5), 44–46.
20. СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности. <https://docs.cntd.ru/document/1200071156> (дата обращения 08.03.2025).
21. Пособие по применению СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности. М.: ВНИИПО, 2014. 147 с.

References:

1. On industrial safety of hazardous production facilities. Federal law of the Russian Federation of July 21, 1997, No. 116-FL (in Russ.).
2. On the protection of the rights of legal entities and individual entrepreneurs in the exercise of state control (supervision) and municipal control. Federal law of the Russian Federation of December 26, 2008, No. 294-FL (in Russ.).
3. On the application of a risk-based approach in the organisation of certain types of state control (supervision) and the introduction of amendments to certain acts of the Government of the Russian Federation. Resolution of the Government of the Russian Federation of August 17, 2016, No. 806 (in Russ.).
4. Fedosov, A.V., Zakirova, Z.A., & Abdrahimova, I.R. (2018). Prospects for risk-based approach usage in industrial safety sphere. *Neftegazovoe delo = Oil and gas business*, 1, 145–161 (in Russ).
5. Grazhdankin, A.I., Pecherkin, A.S., & Nikolaenko, O.V. (2017). On the establishment of the tolerable risk levels of accident for assessment of compensatory measures sufficiency in substantiation of safety of hazardous production facility of oil and gas complex. *Bezopasnost' truda v promyshlennosti = Occupational Safety in Industry*, (12), 51–57 (in Russ).
<https://doi.org/10.24000/0409-2961-2017-12-51-57>.
6. Borno, O.I., Semenov, A.Ju., Iljushhin, D.B., & Kvashnin, D.G. (2015). Criteria of the admissible risk during the declaring of industrial safety and justification of safety of the hazardous production facility. *Neftegazovoe delo = Oil and gas business*, (2), 446–456 (in Russ).
7. Lisanov, M.V. On technical regulation and acceptable risk criteria. (2004). *Bezopasnost' truda v promyshlennosti = Occupational Safety in Industry*, (5), 11–14 (in Russ).
8. GOST (State Standard) 27.012-2019 (MJeK 61882:2016). Reliability in engineering. Hazard and serviceability analyses (HAZOP) (in Russ.).
9. Zhukov, I.S., Lisanov, M.V., & Samuseva E.A. (2020). Criteria for tolerable social risk in case of accidents at hazardous production facilities. *Bezopasnost' truda v promyshlennosti =*

- Occupational Safety in Industry*, (5), 79–86 (in Russ.). <https://doi.org/10.24000/0409-2961-2020-5-79-86>.
10. Order of the Federal Service for Environmental, Technological and Nuclear Supervision of October, 16, 2020, No. 414 “On Approval of the Procedure for drawing up a declaration of industrial safety of hazardous production facilities and the list of information to be included therein” (in Russ.).
 11. Order of the Federal Service for Environmental, Technological and Nuclear Supervision of December 15, 2020, No. 533. “On the approval of federal norms and rules in the field of industrial safety “General rules of explosion safety for explosion- and fire-hazardous chemical, petrochemical and oil refining production facilities” (in Russ.).
 12. Methodology for determining estimated fire risk values at production facilities. Approved by the order of the Ministry of Emergency Situations of the Russian Federation on 26.06.2024, No. 533 (in Russ.).
 13. SP 131.13330.2020 “SNiP 23-01-99* Building climatology” (in Russ.).
 14. GOST (State Standard) 12.1.044-2018. System of labour safety standards. Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indicators and methods of their determination (in Russ.).
 15. Fire and explosion hazards of substances and materials and means of extinguishing them: in 2 books; pod red. A.N. Baratova, A.Ja. Korol'chenko. M.: Himija, 1990. 496 p. (in Russ.).
 16. Safety Manual “Methodological basis for hazard analysis and accident risk assessment at hazardous production facilities”. Approved by the order of the of the Federal Service for Environmental, Technological and Nuclear Supervision on 03.11.2022, No. 387 (in Russ.).
 17. Bogach, V.V., Vinogradov, V.Ju., Hajrullina, L.I., & Tuchkova, O.A. (2024). Features of determining the mass of evaporation from solutions when calculating environmental damage to the environment. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 8(1), 8–16 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.1.26001>.
 18. Galeev, A.D., & Ponikarov, S.I. (2010). Modeling of oil evaporation from the surface of an accidental spill. *Environmental protection in the oil and gas complex*, 7, 13–17 (in Russ.).
 19. Tuchkova, O.A., Gasilov, V.S., & Mustafina, T.Z. (2017). Oil and petroleum product spills. Part 2. Calculation of the amount of vaporized substance. *Bulletin of the Technological University = Herald of Technological University*, 20(5), 44–46 (in Russ.).
 20. SP 12.13130.2009. Determination of categories of premises, buildings and outdoor installations in terms of explosion and fire hazards. <https://docs.cntd.ru/document/1200071156> (accessed 08.03.2025) (in Russ.).
 21. Application Manual SP 12.13130.2009. Determination of categories of premises, buildings and outdoor installations in terms of explosion and fire hazards. M.: VNIIPO, 2014. 147 p. (in Russ.).



Импортозамещение в области химических и биологических технологий

УДК 547.857.4: 54.056: 543.054.2/9

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28011

Мониторинг новых бинарных систем экстракции кофеина из природного сырья*А. С. Мельников¹✉, С. А. Мещерякова¹*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение «Башкирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации, Уфа, Российская Федерация, e-mail: melnikus@yandex.ru

Поступила в редакцию: 22.04.2025 г.; после доработки: 21.05.2025 г.; принята в печать: 22.05.2025 г.

Аннотация – Обобщены результаты мониторинга новых бинарных систем экстракции (методом диспергирования) кофеина из природного сырья на примере листьев чая *Camellia sinensis* L. и бобов *Coffea arabica* L. Чай (*Camellia sinensis* L.) в Российской Федерации выращивают на территории Краснодарского края, поэтому модификация методик мацерации кофеина из данного сырья, безусловно, увеличит потенциальные возможности российского производства данного алкалоида. В свою очередь подобные методики как экологически более безопасные со временем смогут заменить существующие методы конденсации цианосодержащих реагентов и амидов с мочевиной (*метод Траубе*). В качестве органической фазы новых экономически более выгодных систем использовались бинарные сочетания «этилацетат/алифатический спирт» в различных соотношениях. Методикой сравнения выбрана классическая методика экстракции хлороформом. В данном исследовании в качестве второго компонента органической фазы системы экстракции проанализированы алифатические ациклические предельные спирты в разных структурных формах. В результате доказано, что новые системы экстракции позволяют более полно извлекать кофеин из природных компонентов. Модификация процесса экстракции позволит получать чистый и экологически безопасный кофеин из природного сырья, а также обеспечит экономически подходящий процесс производства кофеина для отечественного производителя.

Ключевые слова: кофеин, природное сырье, метод диспергирования, бинарные системы экстракции, коэффициент распределения, количество алкалоида.

Import substitution in the field of chemical and biological technologies

UDC 547.857.4: 54.056: 543.054.2/9

DOI: 10.25514/CHS.2025.1.28011

Monitoring of new binary systems for caffeine extraction from natural raw materials*Alexander S. Melnikov¹✉, and Svetlana A. Meshcheryakova*

Bashkir State Medical University, Ufa, Russian Federation, e-mail: melnikus@yandex.ru

Received: April 22, 2025; Revised: May 21, 2025; Accepted: May 22, 2025

Abstract – The article summarizes the results of monitoring new binary systems for caffeine extraction (dispersion method) from natural raw materials using *Camellia sinensis* L. leaves and *Coffea arabica* L. beans as an example. Tea (*Camellia sinensis* L.) in the Russian Federation is grown in the Krasnodar region, so modification of methods of caffeine maceration from this raw material will certainly increase the potential of Russian production of this alkaloid. In turn, such methods, as more environmentally friendly, will eventually be able to replace the existing methods of condensation of cyanide-containing reagents and amides with urea (Traube method). Binary combinations of “ethyl acetate/aliphatic alcohol” in various ratios were used as the organic phase of the new, more economically advantageous systems, and the classical chloroform extraction method was chosen as the comparison method. In this research, the aliphatic acyclic saturated alcohols in different structural forms were analyzed as the second component of the organic phase of the extraction system. As a result, it has been proven that new extraction systems allow for a more complete extraction of caffeine from natural components. Modification of the extraction process will produce pure and environmentally friendly caffeine from natural raw materials, and will provide an economically suitable caffeine production process for the domestic producer.

Keywords: caffeine, natural raw materials, dispersion method, binary extraction systems, distribution coefficient, alkaloid quantity.

ВВЕДЕНИЕ

Методы концентрирования и выделения различных органических соединений известны со времен появления одной из ветвей натурфилософии - «алхимии» [1]. Однако, на данном этапе развития науки и техники наблюдается постоянное совершенствование различных методик и технологий данной части инструментальных методов органической химии. Органические вещества, проявляющие биологическую активность, чаще всего содержатся в природных компонентах, для которых применение высокотемпературных, ультразвуковых и иных методов концентрирования и выделения неизбежно приводит к деструктуризации [2]. Наиболее эффективным и безопасным методом извлечения веществ из природного сырья является метод жидкостной экстракции путем диспергирования [3]. Экстракционные системы *вода – органическая фаза* используются для концентрирования и выделения органических веществ различной природы [4–6], при этом органическая фаза должна соответствовать основным классическим принципам: высокая степень извлечения, малая растворимость в сопутствующей фазе, химическая инертность по отношению к компонентам экстракционной станции [7]. Органическая фаза подобных бинарных систем подбирается эмпирически и по принципу *non-singula*.

Кофеин, как известно, является алкалоидом ксантиновой группы, который проявляет широкий спектр биологической активности [8]. Выделение данного алкалоида из природных компонентов является достаточно актуальной задачей органической [9], медицинской [10], фармацевтической [11], физической и аналитической составляющих химической науки [12].

Анализ качественных и количественных данных исследований в этой области показал, что наиболее распространенным экстрагентом для кофеина является хлороформ [13, 14]. Также отмечается возможность использования дихлорметана [15], систем алкилгалогенид–спирт [16], в различных условиях [17]. Для бинарных органических фаз содержащих систему

«этилацетат/алифатический спирт» данные о параметрах процесса экстракции (коэффициентах распределения и выходах извлечения кофеина) достаточно фрагментарны или отсутствуют вовсе.

Таким образом, мониторинг параметров экстракции кофеина для данной группы экстрагентов представляет значительный интерес для органической химии и открывает широкий спектр возможных практических применений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве природного сырья в исследовании использовали: листья *Camellia sinensis* L. сорта Улун (*Bigelow Tea Company, США*), содержание кофеина в котором составляет 5% мас.; бобы *Coffea arabica* L. сорта Арабика (*ООО «Лалибела Кофе», Россия*), содержание кофеина 1,5–2,5% мас.).

Все экстрагенты коммерчески доступны и предварительно обезвожены. Обезвоживание проводили четыре раза, с расчетом среднего содержания воды после обезвоживания. В исследовании использовали: хлороформ (чда) (*Экос-1, Россия*); этилацетат (чда) (*Экос-1, Россия*); этанол абсолютированный, ч.д.а. (*neoFroxx GmbH, Германия*); пропан-1-ол р.А. (*neoFroxx GmbH, Германия*); изопропиловый спирт/пропан-2-ол (хч) (*Экос-1, Россия*); бутиловый спирт/бутан-1-ол (чда) (*Экос-1, Россия*); изоамиловый спирт/3-Метил-бутан-1-ол (чда) (*Экос-1, Россия*); бутан-2-ол, (хч) (*Scharlab, Испания*), трет-бутанол/2-метилпропан-2-ол (хч) (*Merck KGaA, Германия*).

Физико-химические свойства используемых экстрагентов представлены в таблице 1.

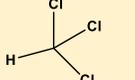
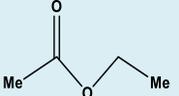
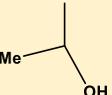
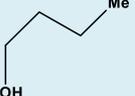
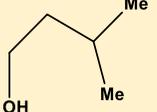
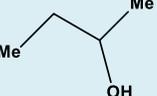
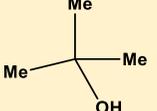
Экстракцию осуществляли из 400 мл водного настоя, полученного методом кипячения измельченного исходного природного сырья. Кипячение проводили в течение 1,5 ч при комнатной температуре и стандартном атмосферном давлении. Сопутствующие танины осаждали 10% раствором гидроксида бария после остывания водного настоя до комнатной температуры. Фильтрование проводили под вакуумом на фильтре с размером пор 16–40 мкм. Фильтрат помещали в делительную воронку объемом 1 л, порционно добавляли экстрагирующую смесь, отделяя органический слой методом декантации. Экстрагент отгоняли на ротационном испарителе TAISITE R1050 (*Taisite, КНР*). Перекристаллизацию кофеина проводили из *aqua purificata*, с последующей сушкой в сушильном шкафу ШСВЛ-80 (*АО «ГРПЗ», Россия*) при температуре 55°C. Очищенный кофеин взвешивали на аналитических весах ViBRA (*Shinko Denshi, Япония*). Идентификацию кофеина проводили согласно [19].

Экономический эффект рассчитывали по средней цене за 1 л экстрагента по данным трех наиболее топовых сайтов продажи химических реактивов (<https://chem-ex.ru/>, <https://chimmed.ru/>, <https://www.krezol.ru/>) в поисковой системе Яндекс (Яндекс, Россия).

Бинарные экстракционные смеси этилацетат/алифатический спирт готовили в шести мольных соотношениях (подобрано эмпирически): 1:1, 1:2, 1:3, 2:3, 3:1, 4:1.

Таблица 1. Базовые физико-химические свойства экстрагентов

Table 1. Basic physical and chemical properties of extractants

№ п/п	*Название экстрагента	^{2*} Структурная формула	^{3*} Температура кипения, °С	^{3*} Температура заморзания, °С	^{4*} Содержание воды на 1 л, %	^{5*} Плотность, г/мл 20°С
1.	Хлороформ		61,20	-63,50	0,063 [0,050-0,080]	1,471–1,483
2.	Этилацетат		77,10	-83,60	0,074 [0,060-0,090]	0,898–0,900
3.	Этанол		78,39	-114,15	0,096 [0,080-0,110]	0,789–0,791
4.	Пропан-1-ол		97,40	-89,50	0,101 [0,090-0,120]	0,800–0,803
5.	Пропан-2-ол (изопропиловый спирт)		82,40	-90,00	0,099 [0,080-0,110]	0,785–0,786
6.	Бутан-1-ол (н-бутиловый спирт)		117,00	-115,67	0,085 [0,070-0,100]	0,810–0,816
7.	3-метил-бутан-1-ол (изоамиловый спирт)		130,00	-117,00	0,079 [0,060-0,090]	0,812–0,819
8.	Бутан-2-ол (втор-бутиловый спирт)		99,50	-115,00	0,092 [0,080-0,110]	0,808–0,811
9.	2-метилпропан-2-ол (трет-бутиловый спирт)		82,20	-25,70	0,265 [0,250-0,280]	0,789–0,792

Примечание: * – значения даны согласно [18], ^{2*} – дано согласно документации поставщика, ^{3*} – рассчитано после обезвоживания (прокаленный CaCl₂) и последующей фильтрации (данные представлены в виде MD [95% CI]), ^{4*} – дана, согласно системе ИЮПАК, Me-группа (–CH₃), ^{5*} – определено ареометром АНТ-2 990-1070 (АО «ГосНИИхиманалит», Россия).

Оценку экстракционных характеристик проводили с помощью расчета логарифма ($\lg D$) коэффициента распределения (согласно алгоритму [20], для этанола и изопропанола вводили дополнительный коэффициент, учитывающий их растворимость в воде) и оценки выхода (h_x) целевого кофеина. Показатель коэффициента экстракции определяли, используя чистый безводный кофеин (*HiMedia Laboratories, Индия*). Значение pH поддерживали на постоянном уровне используя аммиачный буфер, поскольку экстракция кофеина лучше протекает в слабощелочной среде [21]. Статистическую обработку результатов проводили с использованием лицензионной программы StatTech v. 4.7.2 (*ООО «Статтех», Россия*). Количественные показатели оценивались на предмет соответствия нормальному распределению с помощью критерия Шапиро-Уилка. В случае отсутствия нормального распределения количественные данные описывались с помощью медианы (Me) и нижнего и верхнего квартилей (Q1 – Q3). Критерии Краскела-Уоллиса и Данна с поправкой Холма (p) использовали для оценки достоверности и репрезентативности характеристик. Для средних показателей дополнительно рассчитывались границы 95% доверительного интервала (95% CI) по методу Клоппера-Пирсона, с использованием онлайн-сервиса Learnabout Electronics (*Eric Coates MA BSc, Соединенное Королевство*). Статистически значимыми считались различия при $p < 0,05$ [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования провели анализ экономической выгоды модифицированной методики экстракции. Результаты представлены в таблице 2. В качестве контроля выбрана цена за 1 л хлороформа.

Таблица 2. Средние показатели цены за 1 л исследуемых экстрагентов
Table 2. Average prices for 1 liter of the extractants

№ п/п	Система экстракции	Средняя цена за 1 л, руб. [95% CI]	Среднее значение изменения цены относительно контроля, контроль $\pm\%$
1.	Хлороформ (контроль)	1089 [694,24-1483,76]	X
2.	Этилацетат/этанол	960 [921,94-998,06]	X-11,85
3.	Этилацетат/пропан-1-ол	529 [503,36-554,64]	X-51,42
4.	Этилацетат/пропан-2-ол	437 [408,88-465,12]	X-59,87
5.	Этилацетат/ бутан-1-ол	1385 [1108,44-1661,56]	X+27,18
6.	Этилацетат/3-метил-бутан-1-ол	855 [802,03-907,97]	X-21,47
7.	Этилацетат/ бутан-2-ол	1238 [981,32-1494,68]	X+13,68
8.	Этилацетат/2-метилпропан-2-ол	969 [928,46-1009,54]	X-11,02

Примечание: красная маркировка – экономический эффект $>50\%$ в сравнении с контролем; фиолетовая маркировка экономический эффект $<25\%$ в сравнении с контролем.

Анализ данных таблицы 1 демонстрирует наиболее выраженный положительный экономический эффект для систем 3, 4, 6 (цена ниже на 51,42%; 59,87% и 21,47% соответственно). Заметим, что предложенные экстрагирующие системы 2 и 8, также более выгодны в сравнении с классической системой. Таким образом, большинство выбранных нами экстрагирующих смесей имеют эффект *commodus* как экономически более практичные.

На втором этапе исследования нами изучен экстрагирующий эффект по логарифмическому показателю коэффициента распределения. Результаты данного анализа для исследуемых систем экстрагентов представлены на рисунке 1.

Согласно анализу рисунка 1 можно выделить несколько наиболее эффективных мольных соотношений в исследуемых экстрагирующих системах, относительно классической системы хлороформа по логарифмическому показателю коэффициента распределения. Таким образом, для системы этилацетат/этанол оптимальное соотношение для максимального усиления экстрагирующей способности составило 4:1 (по величине среднего логарифмического показателя коэффициента распределения $-0,1784 [(-0,1774)-(-0,1796)]$ vs $0,1622 [0,1611-0,1632]$); этилацетат/пропан-1-ол – соотношение 2:3 ($-0,1784 [(-0,1774)-(-0,1796)]$ vs $0,1932 [0,1920-0,1943]$); этилацетат/пропан-2-ол – соотношения 4:1 и 2:3 ($-0,1784 [(-0,1774)-(-0,1796)]$ vs $0,1754 [0,1740-0,1768]$ и $0,1662 [0,1650-0,1674]$); этилацетат/ бутан-1-ол – соотношения 4:1 и 2:3 ($-0,1784 [(-0,1774)-(-0,1796)]$ vs $0,1684 [0,1669-0,1697]$ и $0,1782 [0,1770-0,1794]$); этилацетат/3-метил-бутан-1-ол – соотношение 4:1 ($-0,1784 [(-0,1774)-(-0,1796)]$ vs $0,1358 [0,1342-0,1375]$); этилацетат/ бутан-2-ол – соотношения 4:1 и 2:3 ($-0,1784 [(-0,1774)-(-0,1796)]$ vs $0,1450 [0,1438-0,1462]$ и $0,1624 [0,1611-0,1637]$); этилацетат/2-метилпропан-2-ол – соотношения 3:1 и 4:1 ($-0,1784 [(-0,1774)-(-0,1796)]$ vs $0,0828 [0,0816-0,1840]$ и $0,1084 [0,1073-0,1095]$).

Заметим, что наши данные исследования коэффициентов распределения коррелируются с показателями других исследователей [23], однако, в отличие от полученных нами параметров, ими не учитывается экономический эффект и в качестве первого компонента бинарных смесей рассматривается только хлороформ.

Таким образом, в ходе исследования экономического эффекта и коэффициентов распределения было выбрано 7 бинарных смесей, для определения количества извлекаемого кофеина из природного сырья (*Camellia sinensis* L. и *Coffea arabica* L.): этилацетат/этанол (4:1) – система I; этилацетат/пропан-1-ол (2:3) – система II; этилацетат/пропан-2-ол (2:3 и 4:1) – системы III, IV; этилацетат/3-метил-бутан-1-ол (2:3) – система V; этилацетат/2-метилпропан-2-ол (3:1 и 4:1) – системы VI, VII.

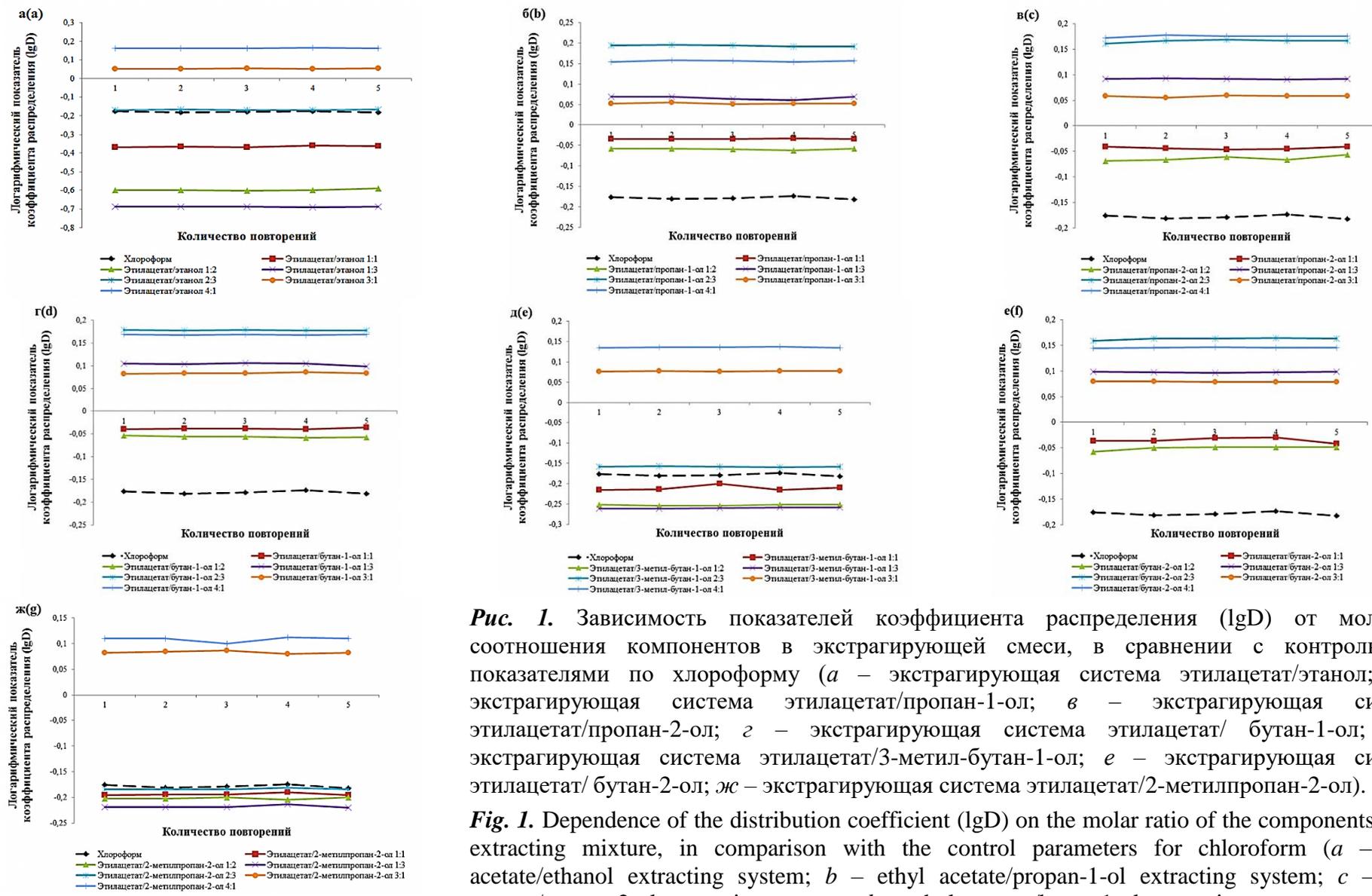


Рис. 1. Зависимость показателей коэффициента распределения (lgD) от мольного соотношения компонентов в экстрагирующей смеси, в сравнении с контрольными показателями по хлороформу (*a* – экстрагирующая система этилацетат/этанол; *b* – экстрагирующая система этилацетат/пропан-1-ол; *c* – экстрагирующая система этилацетат/пропан-2-ол; *d* – экстрагирующая система этилацетат/бутан-1-ол; *e* – экстрагирующая система этилацетат/3-метил-бутан-1-ол; *f* – экстрагирующая система этилацетат/бутан-2-ол; *ж* – экстрагирующая система этилацетат/2-метилпропан-2-ол).

Fig. 1. Dependence of the distribution coefficient (lgD) on the molar ratio of the components in the extracting mixture, in comparison with the control parameters for chloroform (*a* – ethyl acetate/ethanol extracting system; *b* – ethyl acetate/propan-1-ol extracting system; *c* – ethyl acetate/propan-2-ol extracting system; *d* – ethyl acetate/butan-1-ol extracting system; *e* – ethyl acetate/3-methyl-butan-1-ol extracting system; *f* – ethyl acetate/butan-2-ol extracting system; *g* – ethyl acetate/2-methylpropan-2-ol extracting system).

Результаты исследования количества кофеина представлены в таблице 3. Экстракцию проводили в трех повторностях.

Таблица 3. Показатели среднего количества, экстрагируемого кофеина при использовании различных систем экстракции

Table 3. Average amounts of caffeine extracted using different extraction systems

Экстрагирующая система	Среднее содержание кофеина на 1г сухого продукта после перекристаллизации, мг [95 CI %]	Выход продукта после перекристаллизации, % [95 CI %]
<i>Camellia sinensis</i> L.		
Система I	17,35 [14,82-19,89]*	34,70 [32,27-37,13] *
Система II	36,32 [33,74-38,90]*	72,64 [70,21-75,07] *
Система III	38,92 [36,34-41,50]*	77,84 [75,41-80,27] *
Система IV	45,88 [43,22-48,53]*	91,76 [89,33-94,19] *
Система V	31,21 [28,63-33,79]*	62,42 [59,99-64,85]*
Система VI	19,19 [16,66-21,72]*	39,80 [37,37-42,23]*
Система VII	22,44 [19,81-25,07]*	44,88 [42,45-47,31]*
Контроль (хлороформ)	35,18 [32,60-37,76]	70,36 [67,93-72,79]
<i>Coffea arabica</i> L.		
Система I	5,03 [4,79-5,27]*	25,15 [24,91-25,39]*
Система II	12,09 [11,82-12,36]*	60,45 [58,16-62,74]*
Система III	14,02 [13,57-14,47]*	70,10 [67,71-72,39]*
Система IV	19,10 [18,70-19,50]*	95,50 [93,21-97,79]*
Система V	6,76 [6,36-7,16]*	13,52 [11,26-15,78]*
Система VI	3,23 [2,99-3,47]*	6,46 [4,70-8,22]*
Система VII	11,19 [10,95-11,43]*	55,95 [53,79-58,11]*
Контроль (хлороформ)	13,07 [12,81-13,35]	65,35 [62,94-67,76]

Примечание: Вертикальные различия между значениями статистически значимые (* $p < 0.05$, в сравнении с контролем). Фиолетовой маркировкой отмечены показатели контрольной системы, красная маркировка показывает системы, превосходящие контрольные показатели, синяя маркировка показывает системы близкие по значению к контролю.

Данные таблицы 3 четко свидетельствуют о лучшем извлечении кофеина из природного сырья с использованием систем II, III, IV для *Camellia sinensis* L. в сравнении с классической системой экстракции и систем III и IV для *Coffea arabica* L. Стоит отметить, что система V проявляет близкие к контролю значения (31,21 [28,63-33,79] мг в сравнении с 35,18 [32,60-37,76] мг для контроля) при извлечении кофеина из листьев *Camellia sinensis* L. Для процесса извлечения из бобов *Coffea arabica* L. такими системами являются системы II и VII (12,09 [11,82-12,36] мг и 11,19 [10,95-11,43] мг в сравнении с 35,18 [32,60-37,76] мг для контроля).

В ходе исследования выявлены экономически более выгодные бинарные экстрагирующие системы, которые позволяют более полно извлекать кофеин из природных источников в процессе экстракции.

Ограничения исследования

Заметим, что для внедрения подобных бинарных систем в масштабный процесс получения кофеина на базах отечественных компаний необходимо более детальные исследования технологических характеристик процесса, что в свою очередь открывает возможность исследований в области органического синтеза и химической технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении можно отметить, что кофеин, будучи мощным стимулятором, широко используется в напитках, лекарствах и косметических средствах. Однако его извлечение требует эффективных и экологически безопасных методов.

Существуют различные методы экстракции кофеина, включая использование органических растворителей, сверхкритических флюидов и воды. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки, влияющие на эффективность, стоимость и экологичность процесса. Традиционно, органические растворители (дихлорметан, хлороформ и пр.), использовались для экстракции кофеина из природных компонентов, но в связи с проблемами токсичности и воздействия на окружающую среду, все больше внимания уделяется более экологичным альтернативам.

Исследование бинарных экстрагирующих систем, содержащих экологичные органические растворители, открывает широкие перспективы анализа процессов экстракции в органической химии, а также будет способствовать получению экологически безопасного кофеина из природного сырья, и со временем обеспечит экономически подходящий процесс производства кофеина для отечественного производителя.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Черномор Е. А., Зацепина А. А., Ненахов И. Г. (2021). История жизни Парацельса - швейцарского алхимика, врача, философа и основателя ятрохимии. *Молодежный инновационный вестник*, 10(S2), 211–213.
2. Злотин С. Г., Егорова К. С., Анаников В. П., Акулов А.А., Вараксин М.В., Чупахин О.Н. и др. (2023). Парадигма зеленой химии в современном органическом синтезе. *Успехи химии*, 92(12), RCR5104.
3. Кармишин А. М., Елеев Ю. А., Глухан Е. Н., Абашкин И.А., Кондратьев В.Б., Кучинский Е.В. и др. (2023). О кинетике экстракции из растительного сырья оптимальном времени экстракции. *Химия и технология органических веществ*, 3(27), 36–53.
4. Платонов Б. Г., Валентинов Г. Т., Сухих В. В., Дунаев В. А., Волочаева М. В. (2021). Химический состав n-гексанового экстракта травы чабреца (тимьяна ползучего)

- (Thymusserpylluml., семейство яснотковые - Lamiaceae). *Вестник новых медицинских технологий*, 15(5), 54–63. <https://doi.org/10.24412/2075-4094-2021-5-3-2>.
5. Мишина Н. М., Зыкова И. В. (2024). К вопросу об условиях экстракции гуминовых кислот из сапропелей с высокой долей органического вещества. *Вестник молодых ученых Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна*, (3), 3–8.
 6. Хабиева Н. А., Люст Е. Н., Тимерзянов М. И. (2024). Разработка методик изолирования карбамазепина из биологических объектов. *Вестник Смоленской государственной медицинской академии*, 23(1), 214–222. <https://doi.org/10.37903/vsgma.2024.1.28>
 7. Коренман И.М. (1977) Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия. 200 с.
 8. Бондарева Е. А., Решетников Д. В., Бурова Л. Г., Патрушев С.С., Захарова Л.Н., Евстропов А.Н. и др.(2023) Изучение антибактериальных свойств новых производных кофеина в отношении условно-патогенных бактерий in vitro. *Journal of Siberian Medical Sciences*, 7(1), 45–52. <https://doi.org/10.31549/2542-1174-2023-7-1-45-52>.
 9. Kadhim A., Betti N., H. A. Al-Bahrani Al-Ghezi M.K.S., Gaaz T., Kadhum A.H. et al. (2021). A mini review on corrosion, inhibitors and mechanism types of mild steel inhibition in an acidic environment. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 10(3), 861–884. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-2>
 10. Gardiner C., Weakley J., Burke L.M., Roach G.D., Sargent C., Maniar N. et al. (2023). The effect of caffeine on subsequent sleep: A systematic review and meta-analysis. *Sleep Med Rev.*, 69:101764. <https://doi.org/10.1016/j.smrv.2023.101764>.
 11. Kochman, J., Jakubczyk K., Antoniewicz J., Mruk H., Janda K. (2020). Health Benefits and Chemical Composition of Matcha Green Tea: A Review. *Molecules*, 26(1), 85. <https://doi.org/10.3390/molecules26010085>
 12. Тиньков О. В., Григорьев В. Ю., Григорьева Л. Д. (2020). QSPR анализ способности индивидуальных авермектинов к биоцентрированию. *Химическая безопасность*. 4(2), 8–23. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18001>.
 13. Нилова Л. П., Малютенкова С. М., Тверской В. Р., Мухутдинов Р. Р. (2024). Кофе: содержание кофеина и Антиоксидантная активность на разных этапах экстрагирования. *Вестник КрасГАУ*, 10(211), 192–199. <https://doi.org/10.36718/1819-4036-2024-10-192-199>.
 14. Saracostea L. M., Sîrbu R., Buşuricu F. (2021) Determination of Caffeine Content in Arabica and Robusta Green Coffee of Indian Origin. *European Journal of Natural Sciences and Medicine*, 4(1), 67–77. <https://doi.org/10.26417/425qba31z>.
 15. Teeuwen H.W., Elbers E.L., J.M. van Rossum (1991). Rapid and sensitive gas-chromatographic determination of caffeine in blood plasma, saliva, and xanthine beverages. *Mol. Biol. Rep*, 15(1), 1–7.
 16. Пивовар М. Л., Жебентяев А. И. (2008). Определение количественных характеристик экстракции производных ксантина различными органическими растворителями. *Вестник фармации*, 4(42), 64–71.
 17. Минаков Д. В., Саврасов Е. С., Базарнова Н. Г., Тихонов С.Л., Егорова Е.Ю. (2024). Экстракция биологически активных соединений *Cordyceps militaris* в условиях ультразвукового воздействия. *Химия растительного сырья*, (2), 355–364. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20240214209>.
 18. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. (1987) Краткий справочник по химии. Киев.: НАУКОВА ДУМКА, 480 с..
 19. Фармакопея. Издание XV. 2. Фармацевтические субстанции/ 2.1. Фармацевтические субстанции синтетического происхождения/ Кофеин. https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/2/2-1/kofein/?sphrase_id=331469 (дата обращения 12.04.2025).
 20. Коренман Я. И. (2010). Экстракция органических соединений: общие закономерности применение в анализе. *Журн. аналит. Химии*, 57(10), 1064–1071.
 21. Бехтерев В. Н. (2020). Экстракционное вымораживание кофеина из водных растворов в условиях действия поля центробежных сил. *Журн. аналит. Химии*, 75(9), 771–776.

22. Харькова О. А., Гржибовский А. М. (2014). Сравнение двух несвязанных выборок с использованием пакета статистических программ СТАТА: непараметрические критерии. *Экология человека*, (4), 60–64.
23. Пивовар М.Л., Жебентяев А.И. (2010). Изучение экстракции метилпроизводных ксантина бинарными смесями органических растворителей. *Вестник фармации*, 1(47), 25–33.

References:

1. Chernomor, E. A., Zatssepina, A. A. & Nenakhov, I. G. (2021). The life story of Paracelsus - a Swiss alchemist, physician, philosopher and founder of iatrochemistry. *Molodezhnyy innovatsionnyy vestnik*, 10(S2), 211–213. (in Russ.)
2. Zlotin, S. G., Egorova, K. S., Ananikov, V. P., Akulov, A. A., Varaksin, M. V., Chupakhin, O. N. ... & Zolotukhina A.V. (2023). The green chemistry paradigm in modern organic synthesis. *Russian Chemical Reviews*, 92(12), RCR5104. (in Russ.)
3. Karmishin, A. M., Eleev, Yu. A., Glukhan, E. N., Abashkin, I. A., Kondratiev, V. B., Kuchinsky, E. V. ... & Kutkin A.V. (2023). On the kinetics of extraction from plant materials and the optimal extraction time. *Chemistry and Technology of Organic Substances*, 3(27), 36–53. (in Russ.)
4. Platonov, B. G., Valentinov, G. T., Sukhikh, V. V., Dunaev, V. A. & Volochaeva, M. V. (2021). Chemical composition of n-hexane extract of thyme herb (*Thymus serpyllum* L., Lamiaceae family). *Journal of new medical technologies*, 15(5), 54–63. <https://doi.org/10.24412/2075-4094-2021-5-3-2>. (in Russ.)
5. Mishina, N. M. & Zykova, I. V. (2024). On the conditions of extraction of humic acids from sapropels with a high proportion of organic matter. *Vestnik molodykh uchenykh Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta tekhnologii i dizayna*, (3), 3–8. (in Russ.)
6. Khabieva, N. A., Lyust E. N. & Timerzyanov, M. I. (2024) Development of methods for isolating carbamazepine from biological objects. *Vestnik Smolenskoj gosudarstvennoy meditsinskoy akademii*, 23(1), 214–222. <https://doi.org/10.37903/vsgma.2024.1.28>. (in Russ.)
7. Korenman, I. M. (1977) Extraction in the analysis of organic substances. Moscow: *Chemistry*. 200 p.
8. Bondareva, E. A., Reshetnikov, D. V., Burova, L. G., Patrushev, S. S., Zakharova, L. N., Evstropov, A. N. ... & Shul'ts E. E. (2023). Study of antibacterial properties of new caffeine derivatives against opportunistic bacteria in vitro. *Journal of Siberian Medical Sciences*, 7(1), 45–52. <https://doi.org/10.31549/2542-1174-2023-7-1-45-52>.
9. Kadhim, A., Betti, N., H. A. Al-Bahrani, Al-Ghezi, M. K. S., Gaaz, T., Kadhun, A. H. ... & Alamiery, A. (2021). A mini review on corrosion, inhibitors and mechanism types of mild steel inhibition in an acidic environment. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 10(3), 861–884. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-2>.
10. Gardiner, C, Weakley, J, Burke, LM, Roach, GD, Sargent, C, Maniar, N. ... & Halson, S.L. (2023). The effect of caffeine on subsequent sleep: A systematic review and meta-analysis, *Sleep Med Rev.*;69:101764. <https://doi.org/10.1016/j.smrv.2023.101764>.
11. Kochman, J., Jakubczyk, K., Antoniewicz, J., Mruk, H. & Janda, K. (2020) Health Benefits and Chemical Composition of Matcha Green Tea: A Review. *Molecules*, 26(1), 85. <https://doi.org/10.3390/molecules26010085>.
12. Tinkov, O. V., Grigoriev, V. Yu. & Grigorieva, L. D. (2020). QSPR analysis of the bioconcentration ability of individual avermectins. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(2), 8–23. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18001> (in Russ.)
13. Nilova, L. P., Malyutenkova, S. M., Tverskoy, V. R. & Mukhutdinov, R. R. (2024). Coffee: Caffeine Content and Antioxidant Activity at Different Extraction Stages. *Vestnik KrasGAU*, 10(211), 192–199. <https://doi.org/10.36718/1819-4036-2024-10-192-199>. (in Russ.)

14. Caracostea, L. M., Sîrbu, R. & Buşuricu, F. (2021). Determination of Caffeine Content in Arabica and Robusta Green Coffee of Indian Origin. *European Journal of Natural Sciences and Medicine*, 4(1), 67–77. <https://doi.org/10.26417/425qba31z>.
15. Teeuwen, H.W., Elbers E.L. & J.M. van Rossum (1991). Rapid and sensitive gas-chromatographic determination of caffeine in blood plasma, saliva, and xanthine beverages. *Mol. Biol. Rep*, 15(1), 1–7.
16. Pivovarov, M. L. & Zhebentyaev, A. I. (2008). Determination of quantitative characteristics of xanthine derivatives extraction with various organic solvents. *Vestnik farmatsii*, 4(42), 64–71. (in Russ.)
17. Minakov, D. V., Savrasov, E. S., Bazarnova, N. G., Tikhonov, S. L. & Egorova, E. Yu. (2024) Extraction of biologically active compounds of *Cordyceps militaris* under ultrasound exposure. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, (2), 355–364. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20240214209>. (in Russ.)
18. Goronovsky, I. T., Nazarenko, Yu. P. & Nekryach, E. F. (1987). Brief Handbook of Chemistry. Kyiv.: *NAUKOVA DUMKA*, 480 p.
19. Pharmacopoeia. Edition XV. 2. Pharmaceutical substances / 2.1. Pharmaceutical substances of synthetic origin / Caffeine. https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/2/2-1/kofein/?sphrase_id=331469 (date of access 12.04.2025).
20. Korenman, Ya. I. (2010) Extraction of organic compounds: general patterns of application in analysis. *J. Analyt. Chemistry*, 57(10), 1064–1071.
21. Bekhterev, V. N. (2020). Extraction freezing of caffeine from aqueous solutions under the action of a centrifugal force field. *J. Analyt. Chemistry*, 75(9), 771–776.
22. Kharkova, O. A. & Grzhibovsky, A. M. (2014). Comparison of two unrelated samples using the STATA statistical software package: nonparametric criteria. *Human Ecology*, (4), 60–64.
23. Pivovarov, M. L. & Zhebentyaev, A. I. (2010). Study of the extraction of methyl xanthine derivatives by binary mixtures organic solvents. *Vestnik farmatsii*, 1(47), 25–33. (in Russ.).