

№ 1

ISSN 2541-9811
(online)

ИЮНЬ
2020

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 4 № 1 июнь 2020

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

Рощин Александр Викторович

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

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Кумпаненко Илья Владимирович

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

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель совета

Мясоедов Борис Федорович

– академик РАН, Советник РАН, Президиум РАН, Москва, Россия

Члены редакционного совета

Алонсо-Ванте Николас
(Nicolas Alonso-Vante)

– профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция

Банеманн Детлеф В.
(Detlef W. Bahnemann)

– доктор химических наук, профессор факультета естествознания Ганноверского университета им. Лейбница. Ганновер, Германия

Даниелян Карине Суменовна

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

Колесников Владимир Александрович

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

Кондратьев Владимир Борисович	– доктор технических наук, генеральный директор, ГосНИИОХТ, Москва, Россия
Кнез Желько (Željko Knez)	– доктор технических наук, профессор факультета химии и химической технологии Мариборского Университета, член Академии наук Словении, Марибор, Словения
Кулак Анатолий Иосифович	– член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь
Мустафина Вера Владиленовна	– директор Центра «Содействие устойчивому развитию Республики Казахстан», Алматы, Республика Казахстан
Петросян Валерий Самсонович	– доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по химической безопасности, заведующий лабораторией, МГУ, Москва, Россия
Печенюк Олег Викторович	– доктор делового администрирования (DBA), директор НПО «Независимая экологическая Экспертиза», Бишкек, Кыргызстан
Сперанская Ольга Александровна	– кандидат физико-математических наук, Руководитель Центра «Эко-Согласие» некоммерческая общественная организация, Москва, Россия
Стороженко Павел Аркадьевич	– академик РАН, доктор химических наук, генеральный директор, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Москва, Россия
Сычик Сергей Иванович	– кандидат медицинских наук, доцент, директор республиканского унитарного предприятия «Научно-практический центр гигиены», Минск, Республика Беларусь
Сяксте Николас (Nikolajs Sjakste)	– действительный член академии наук Латвии, профессор, доктор биологических наук, Латвийский университет, Рига, Латвия
Тихомирова Елена Ивановна	– доктор биологических наук, заведующая кафедрой «Экология», Саратовский технический университет, Саратов, Россия
Усин Валерий Викторович	– доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Чая Кристина (Krystyna Czaja)	– профессор, доктор технических наук, заведующая кафедрой «Химическая технология и химия полимеров», Опольский университет, Ополе, Польша

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Берлин Александр Александрович	– академик РАН, научный руководитель ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Анисимов Александр Владимирович	– доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химического факультета МГУ, Москва, Россия
Лобанов Антон Валерьевич	– профессор, доктор химических наук, Московский государственный педагогический университет, Москва, Россия
Колмаков Константин Михайлович	– доктор технических наук, профессор кафедры «Химия», ПГУ, Пенза, Россия

Морозов Игорь Иллиодорович	– доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Савицкая Татьяна Вадимовна	– доктор технических наук, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Саратовских Елена Анатольевна	– доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия
Стрельников Владимир Николаевич	– член-корреспондент Российской академии наук, директор ИТХ УрО РАН, Пермь, Россия
Тервурт Елена (Elena Tervoort)	– PhD, Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, Цюрих, Швейцария
Трегер Юрий Анисимович	– доктор химических наук, советник, НИИЦ «Синтез», Москва, Россия
Штамм Елена Валентиновна	– доктор химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
РЕДАКЦИЯ	
Ковалева Наталья Юрьевна	– заведующая редакцией, выпускающий редактор, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Раевская Елена Геннадьевна	– ответственный редактор, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Тихонов Игорь Петрович	– координатор, кандидат технических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Крашенинников Вадим Геннадьевич	– администратор сайта издания, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Эпинатьев Игорь Даниилович	– редактор, кандидат технических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Дюбанов Михаил Викторович	– секретарь редакции, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

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

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Химическая безопасность. Том 4, № 1, июнь 2020

Индикация и идентификация опасных веществ

СОВРЕМЕННЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ. ОБЗОР

Е. И. Савельева, М. А. Ленинский, И. А. Васильева 8

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ ЕВРОПИЯ В ВОДЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

А. В. Лобанов, О. А. Грузнова, Н. А. Рубцова 31

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Е. Е. Перепелица, М. С. Васильева, Г. И. Маринина 38

Утилизация и биodeградация отходов

ПИРОЛИЗ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ. ОБЗОР

Н. Ю. Ковалева, Е. Г. Раевская, А. В. Роцин 48

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ПРОБОПОДГОТОВКИ ИЛОВЫХ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД И БИОТЕСТИРОВАНИЯ ИХ ТОКСИЧНОСТИ

А. В. Игнатенко 80

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ВОЛОКНИСТОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ В СОСТАВЕ СЛОИСТЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Н. В. Филатова, Н. Ф. Косенко 97

ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ В УДОБРЕНИЯ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНОГО ТИПА

Р. А. Исмаилова, М. С. Алоسمанов, Г. М. Мамедова 105

ЭФФЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОДОЕМОВ ОТ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ГЕОКОНТЕЙНЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

С. Н. Гайдамака, В. П. Мурыгина, М. А. Гладченко, А. А. Зубайдуллин 114

Технологии ликвидации источников химической опасности

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ДОЛГОЖИВУЩИХ РАДИОНУКЛИДОВ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Л. Г. Бондарева, И. Г. Тананаев, Н. Е. Федорова 128

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕРМОРАСШИРЕННЫМ ГРАФИТОМ

А. А. Войташ, Ю. В. Берестнева, Е. В. Ракша, А. А. Давыдова, М. В. Савоськин 144

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОРОХОВ

В. Ю. Мелешко, Г. Я. Павловец, С. В. Чуйко, А. М. Червякова 157

ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ С ПОМОЩЬЮ АКТИВИРОВАННОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО СОРБЕНТА <i>М. А. Эимухамедов, Т. В. Понамарева, Е. Г. Раевская</i>	170
БЕСХЛОРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-АКРИЛОНИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА <i>С. Н. Ахметов, В. В. Мясоедова, А. В. Грачев</i>	183
Источники химической опасности. Опасные химические вещества	
ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ В ГРУДНОМ МОЛОКЕ ГОРОДСКИХ ЖИТЕЛЬНИЦ КЫРГЫЗСТАНА <i>Р. М. Тойчуев, Л. В. Жилова, А. У. Тойчуева, Т. Р. Пайзылдаев, М. Ш. Хаметова, А. Рахматиллаев</i>	197
ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЖИДКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ТОПЛИВА <i>Л. Ю. Джаббаров, И. И. Мустафаев</i>	216
Предупреждение аварий	
РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАТАМИ И ПОЛИСАХАРИДОМ <i>Р. И. Исмоилов, О. А. Шералиева, Н. А. Кадыров, А. А. Кадыров</i>	227
Общие вопросы по обеспечению химической безопасности	
ОСОБО ОПАСНЫЕ ПЕСТИЦИДЫ В КАЗАХСТАНЕ: ТЕКУЩАЯ СИТУАЦИЯ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МИНИМИЗАЦИИ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ <i>В. В. Мустафина, Ю. Н. Душкина, Е. М. Аргынбаева, Н. В. Гор</i>	236
РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА И БАЗЫ ДАННЫХ ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ И МАРКИРОВКИ ОПАСНЫХ ГРУЗОВ <i>Е. Ю. Авинова, П. Г. Михайлова, Т. В. Савицкая</i>	248

CONTENTS

Chemical Safety Science (Khimicheskaya Bezopasnost'). V. 4, Issue 1, June 2020

Indication and identification of hazardous substances

MODERN ANALYTICAL APPROACHES FOR CHEMICAL SAFETY CONTROL – A REVIEW

Elena I. Savelieva, Mikhail A. Leninskiy, Irina A. Vasilieva 8

TETRAPHENYLPORPHYRINE BASED NANOSIZED FILM ELEMENTS FOR DETECTION OF EU(III) CATIONS IN WATER BY FLUORESCENT METHOD

Anton V. Lobanov, Olga A. Gruznova, Natalia A. Rubtsova 31

SENSORY PROPERTIES OF PHOSPHORUS-CONTAINING OXIDE LAYERS ON TITANIUM FORMED BY PLASMA-ELECTROLYTIC OXIDATION

Elena E. Perepelitsa, Marina S. Vasilyeva, Galina I. Marinina 38

Utilization and biodegradation of wastes

PLASTIC WASTE PYROLYSIS – A REVIEW

Natalia Yu. Kovaleva, Elena G. Raevskaya, Alexander V. Roshchin 48

EXPRESS METHOD FOR SAMPLE PREPARATION AND SEWAGE SLUDGE WASTE TOXICITY BIOTESTING

Arkadiy V. Ignatenko 80

FIBER HEAT INSULATION WASTE RECYCLING IN LAMINATED HIGH-TEMPERATURE COMPOSITES WITH PHOSPHATE BINDER

N. V. Filatova, N. F. Kosenko 97

CONVERSION OF HOUSEHOLD SOLID WASTE ORGANIC INGREDIENTS INTO FERTILIZERS CONTAINING ORGANIC AND MINERAL CONSTITUENTS

Rugiya A. Ismayilova, Mirali S. Alosmanov, Gulnura M. Mamedova 105

EFFICIENT CLEANING UP OF OIL-POLLUTED BOTTOM SEDIMENTS OF WATER BODIES USING GEOTUBE TECHNOLOGY

Sergey N. Gaydamaka, Valentina P. Murygina, Marina A. Gladchenko, Azat A. Zubaydullin 114

Technologies for elimination of chemical hazards

TECHNOLOGY FOR WATER PURIFICATION FROM LONG-LIVED RADIONUCLIDES AND HEAVY METALS USING POLYURETHANE FOAM DERIVED NANOSTRUCTURED SORBENT

Lidia G. Bondareva, Ivan G. Tananaev, Natalia E. Fedorova 128

STUDY OF SORPTION OF AROMATIC COMPOUNDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY THERMALLY EXPANDED GRAPHITE

Anna A. Voitash, Yulia V. Berestneva, Elena V. Raksha, Alina A. Davydova, Mikhail V. Savoskin 144

POSSIBLE APPROACHES TO ENVIRONMENTAL SAFETY OF NITROCELLULOSE POWDER PRODUCTION

Vladimir Yu. Meleshko, Georgiy Ya. Pavlovets, Sergey V. Chuiko, Anastasiya M. Chervyakova 157

PURIFICATION OF GAS EMISSIONS FROM SULFUR DIOXIDE BY MEANS OF ACTIVATED GRANULATED SORBENT

Murad A. Eshmukhamedov, Tatiana V. Ponamaryova, Elena G. Raevskaya 170

NON-CHLORINATED POLYMER COMPOSITIONS BASED ON ACRYLONITRILE BUTADIENE RUBBER AND STYRENE COPOLYMER <i>Serik N. Akhmetov , Vera V. Myasoedova, Andrey V. Grachev</i>	183
Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances	
ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN BREAST MILK OF URBAN WOMEN RESIDENTS OF KYRGYZSTAN <i>Rakhman M. Toichuev , Lyudmila V. Zhilova, Asel U. Toichueva, Timur R. Paizildaev, Madina Sh. Khametova, Abdygapar Rakhmatillaev</i>	197
EFFECT OF IONIZING RADIATION AND TEMPERATURE ON LIQUID ORGANIC FUELS <i>Lala Y. Jabbarova, Islam I. Mustafaev</i>	216
Chemical accident/incident prevention	
CONTROL OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF DRILLING FLUIDS STABILIZED WITH POLYACRYLATES AND POLYSACCHARIDE <i>Ravshan I. Ismoilov, Ozoda A. Sheralieva, Nodyr A. Kadyrov, Abdusamig A. Kadyrov</i>	227
General information on chemical safety	
HIGHLY HAZARDOUS PESTICIDES IN KAZAKHSTAN: CURRENT SITUATION AND RECOMMENDATIONS FOR MINIMIZING THEIR NEGATIVE IMPACT <i>Vera M. Mustafina¹, Yuliya N. Dushkina, Yerkezhan M. Argynbayeva , Nina V. Gor</i>	236
DEVELOPMENT OF ALGORITHM AND DATABASE FOR CLASSIFICATION AND LABELING OF HAZARDOUS GOODS <i>Ekaterina Y. Avinova, Pavla G. Mikhaylova, Tatiana V. Savitskaya</i>	248



Современные аналитические методы контроля химической безопасности. Обзор

Е. И. Савельева, М. А. Ленинский[✉], И. А. Васильева

Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» Федерального медико-биологического агентства, Ленинградская обл., Россия, e-mail: ya.mishkail@yandex.ru

Поступила в редакцию: 20.03.2020 г., после доработки: 20.04.2020 г., принята в печать: 30.04.2020 г.

Аннотация – Актуальной задачей обеспечения химической безопасности является разработка современных методов аналитического контроля, способных своевременно с высокой точностью и надежностью выявлять и идентифицировать токсичность химических соединений в различных источниках. В обзоре рассмотрены современные проблемы санитарно-химической экспертизы, среди которых – необходимость расширения номенклатуры контролируемых соединений и учета продуктов их химической трансформации, часто более токсичных, чем исходные вещества, а также необходимость учета комплексного воздействия опасных веществ на живые организмы и природную среду. Обсуждается подход согласованного химического и токсикологического анализа, сочетающий обзорный и целевой анализ с методами биотестирования. Рассмотрены инновационные подходы при проведении экспертизы, такие как метод корреляции структура–свойства, приоритизация наиболее опасных веществ, направления развития методологии обнаружения и идентификации органических соединений в различных объектах. Большие ожидания связаны с совершенствованием способов оценки токсичности *in silico*. Подчеркивается, что при обнаружении, идентификации, многоцелевом скрининге и количественном определении токсичных органических соединений возрастает роль высокоэффективной жидкостной хроматографии–масс-спектрометрии. Предложены возможные направления реформирования концепции контроля химической безопасности в РФ.

Ключевые слова: экологическая экспертиза, токсичные органические соединения, продукты трансформации, приоритизация, корреляции структура-активность, жидкостная хроматография-масс-спектрометрия.

Modern analytical approaches for chemical safety control – a review

Elena I. Savelieva, Mikhail A. Leninskiy[✉], and Irina A. Vasilieva

Research Institute of Hygiene, Occupational Pathology and Human Ecology of Federal Medical and Biological Agency, Leningrad region, Russia, e-mail: ya.mishkail@yandex.ru

Received March 20, 2020, Revised: April 20, 2020, Accepted: April 30, 2020

Abstract – One of the most important tasks for ensuring chemical safety is development of modern analytical procedures for relevant and time-bound detection and identification of toxicity of chemical compounds in different sources, with high accuracy and reliability. This review highlights current issues of sanitary-chemical expertise covering the necessity to expand the range of regulated compounds taking into account products of their chemical transformation which are often even more toxic than starting materials, as well as the need to take into consideration a complex effect of hazardous substances on living organisms and the environment. An integrated chemical and toxicological analytical approach is discussed which combines both targeted and non-targeted analyses with bioassay-directed procedures. Innovative approaches to examining hazardous chemical sources are considered, such as quantitative structure-activity relationship(s), prioritization of the most hazardous substances, including progress in developing methodology for detection and identification of organic compounds derived from variable sources. High expectations are associated with the improvement of *in silico* approaches for assessing toxicity. It is emphasized a key role of high-performance liquid chromatography-mass spectrometry in the detection, identification, multitargeted screening and quantification of toxic organic compounds. Possible ways for upgrading the concept of chemical safety control in the Russian Federation are proposed.

Keywords: environmental impact assessment, toxic organic compounds, transformation products, prioritization, quantitative structure-activity relationship(s), liquid chromatography-mass spectrometry.

ВВЕДЕНИЕ

Контакт человека с токсичными химикатами, поступающими из различных источников, неизбежен. Контроль химической безопасности в связи с воздействием органических соединений, в сравнении с воздействием токсичных металлов, методически менее обеспечен.

Приоритетные направления государственной политики РФ в области обеспечения химической и биологической безопасности на период до 2025 г. и дальнейшую перспективу [1] включают разработку процедур проведения химического анализа токсикантов в окружающей среде и биологическом материале. Современный уровень развития инструментальной техники предоставляет большие возможности для повышения чувствительности и надежности аналитических процедур. При этом важно, чтобы содержание показателей, контролируемых с помощью этих процедур, отвечало современному уровню концепции химической безопасности.

За два десятилетия нового века аналитическая химия сделала огромный скачок в развитии. Новые технологии обнаружения, идентификации и высокочувствительного количественного определения органических соединений в различных объектах природной и техногенных сред радикально расширили представления о возможных источниках химической опасности. Появились данные, свидетельствующие о том, что соединения, ранее считавшиеся нейтральными, способны оказывать негативное воздействие на окружающую среду и человека. Создалась парадоксальная ситуация: с одной стороны, выбросы контролируемых супертоксиантов в окружающую среду в целом снизились, а, с другой стороны, химическая опасность как будто бы стала более грозной, причем не только за счет новых соединений, но и за счет новых знаний о токсичности и опасности известных веществ и продуктов их трансформации. Существующая регуляторная система контроля химической

безопасности при этом радикально не изменилась. Санитарные паспорта предприятий и территорий разрабатываются на основе данных только о тех загрязнителях, для которых существуют гигиенические нормативы. Остальные химические соединения во внимание просто не принимаются. Аттестованные методики контроля охватывают только нормируемые показатели. Причем, в большинстве своем эти методики устарели. В то же время модернизация методического потенциала – это то средство, которое сможет найти эффективное применение в рамках новой идеологии, нацеленной действительно на раннее предупреждение экологически обусловленных заболеваний.

Цель настоящего обзора – представить новые возможности современных аналитических процедур для обнаружения, идентификации и количественного определения в различных матрицах органических соединений, потенциально опасных для здоровья человека и окружающей среды, а также рассмотреть эволюцию методов выделения токсичной доминанты в объектах сложного состава.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

Если ранее в экоаналитических исследованиях в качестве целевых выступали вещества с установленным токсическим действием, то в настоящее время значительное внимание уделяется анализам, которые ранее к приоритетным токсикантам не относили, но для которых установлено, что постоянное их поступление в организм инактивирует иммунную систему, оказывает повреждающее воздействие на ДНК, провоцирует аллергические реакции и т.д. К числу таких соединений относятся крупнотоннажные промышленные химикаты, пестициды, дезинфектанты и продукты их деградации, консерванты, лекарственные препараты и др.

Промышленные химикаты

Поступая в окружающую среду, органические соединения претерпевают трансформации, в результате которых могут образовываться продукты, токсичность которых сопоставима или даже превышает токсичность исходных веществ. Классическим примером является трансформация 1,1-диметилгидразина, используемого в качестве ракетного топлива, с образованием суперканцерогена N,N-нитрозодиметиламина. С применением различных методов анализа (газовая хроматомасс-спектрометрия, ионная хроматография и др.) был установлен перечень продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в окружающей среде и разработаны методики целевого количественного определения этих соединений [2]. Расширенные исследования с привлечением метода высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС) показали, что продуктов трансформации значительно больше [3, 4]. В результате окисления 1,1-диметилгидразина образуются не идентифицированные ранее вещества, относящиеся к различным классам: имины, пиперидины, пирролидины, дигидропиразолы, дигидроимидазолы, триазолы, аминотриазины, тетразины.

Большинство из этих соединений не охарактеризовано параметрами токсичности.

Недавно той же группой исследователей [5] были подобраны условия каталитического окисления идентифицированных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина, что позволяет снизить риск химической опасности, однако ни один из предложенных режимов детоксикации не был эффективен в отношении всех 300 продуктов трансформации. Свойственное многим экологическим и санитарно-химическим экспертизам отсутствие учета вклада продуктов трансформации загрязнителей в интегральную оценку токсичности и опасности объектов является причиной недостоверных оценок и последующего принятия ошибочных решений регуляторными органами. Сотрудники Центра стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью Минздрава РФ А. Г. Малышева и С. М. Юдин характеризуют трансформацию химических веществ в окружающей среде как неучтенный фактор опасности для здоровья населения [6]. Отмечается, что существующие правила регулирования технологических выбросов предприятий, а также нормативы для контроля воздуха закрытых помещений никак не учитывают трансформацию химических веществ, что создает опасность для здоровья человека. Единый подход к преодолению этой серьезной проблемы пока не установлен, но в качестве аналитического метода для идентификации продуктов трансформации органических веществ в большинстве работ доминирует ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения в сочетании обзорного и целевого алгоритмов применения этого метода. Так, в работе [7] представлен общий подход к обнаружению, идентификации и количественной оценке содержания продуктов трансформации органических загрязнителей в водной среде.

При оценке экологических рисков, обусловленных попаданием токсикантов в почвенные и водные экосистемы, важным аспектом является учет их влияния на сообщество микроорганизмов. Некоторые токсиканты, помимо прямого токсического действия на млекопитающих, способствуют перерождению микрофлоры и нарушению процессов микробной биodeградации ксенобиотиков. Широко распространенными представителями таких токсикантов являются бензотриазолы.

Известно, что бензотриазолы оказывают негативное воздействие на окружающую среду, в то же время они чрезвычайно широко используются промышленностью во всем мире [8]. Все противообледенительные и противогололедные жидкости, которые на протяжении ряда лет исследовались в нашей лаборатории, содержали бензотриазол (до 0,04 г/л) и/или метилбензотриазол (до 2 г/л). В литературе токсичность стоков предприятий, использующих противообледенительные и противообледенительные жидкости, связывают преимущественно с бензотриазолами, входящими в состав так называемых пакетов присадок в качестве ингибиторов коррозии [9–11]. Доказано, что бензотриазол и его производные препятствуют самоочищению водоемов [12].

Установлено, что бензотриазолы оказывают отрицательное влияние на сообщество микроорганизмов в грунте и биоразлагаемость поллютантов [13]. В частности, показано, что биоразлагаемость формиатов и гликолей снижается в присутствии бензотриазола [14]. Как уже отмечено выше, проблемой является токсическое воздействие на микрофлору компонентов пакета присадок. В работе [15] было проведено сравнительное исследование токсичности для водных микроорганизмов чистого пропиленгликоля, ингибитора коррозии метилбензотриазола и смеси веществ, составляющих типичный пакет присадок. Установлено, что для всех микроорганизмов без исключения наименее токсичен был пропиленгликоль, наиболее токсичен – метилбензотриазол. Только два вида микроорганизмов – *Ceriodaphnia dubia* и *Pimephales promelas* оказались более чувствительными к пакету присадок, чем к метилбензотриазолу. В США бензотриазолы причислены к группе приоритетных загрязнителей поверхностных вод. Отметим, что в отношении бензотриазолов также существует проблема токсичных продуктов их трансформации. В наиболее высоких концентрациях в поверхностных водах были идентифицированы 1Н-бензотриазол; 4-метил- и 5-метил-1Н-бензотриазол (до 0,3 мкг/л суммарно) и толлуилтриазолы (до 0,5 мкг/л) [16].

Известно, что бензотриазолы, наряду с бис-фенолами [17], способны оказывать негативное воздействие на эндокринную систему [18] человека и животных. В работе [19] сообщается, что различные производные бензотриазола характеризуются разной токсичностью. В частности, 5-метилбензотриазол на порядок более токсичен в сравнении с 4-метилбензотриазолом. Кроме того, оказалось, что порог токсического действия бензотриазола, установленный ранее [20], должен быть пересмотрен в сторону снижения как минимум на порядок. Ревизия пороговых величин токсического действия в сторону снижения действующих нормативов (как правило) и повышения (крайне редко) является также знаковой тенденцией в области обеспечения химической безопасности. Этот процесс обусловлен появлением новых научных данных о механизмах и отдаленных последствиях воздействия, казалось бы, ранее всесторонне изученных промышленных токсикантов на окружающую среду и человека. Не менее заметной тенденцией, обусловленной также появлением новых научных данных, стало расширение номенклатуры контролируемых соединений, поскольку к токсичным и опасным стали относить вещества, которые ранее таковыми не считали.

Фармацевтические препараты

В настоящее время фармацевтические препараты все чаще стали рассматривать в качестве экотоксикантов. В частности, было доказано, что хроническое воздействие микроконцентраций кортикостероидов приводит к нарушению кортикостероидной сигнальной системы в организме. В работе [21] представлена валидированная ВЭЖХ-МС/МС методика для определения 26-ти кортикостероидов в сточной и природной воде. Высокая скорость сканирования и быстрое переключение режимов регистрации положительно и отрицательно заряженных ионов обеспечивает многоцелевой анализ практически без потери

чувствительности в сравнении со стандартными протоколами определения небольшой группы родственных аналитов. Если на сегодня хроническое воздействие на население через питьевую воду лекарственных препаратов (антибиотиков, гормонов и др.) рассматривается в качестве признанной угрозы здоровью [22], проблема токсичности и опасности продуктов конверсии лекарственных средств пока не привлекла внимания. Тем не менее, в ряде оригинальных работ сообщается о рисках здоровью, связанных с продуктами распада лекарственных средств. В работе [23] методами *in silico* было показано, что некоторые продукты деградации широко используемого антидепрессанта дулоксетина обладают мутагенным эффектом. Ранее это лекарство не рассматривали с позиций возможной экотоксичности, поскольку оно быстро распадается как под действием ультрафиолета, так и при хлорировании воды.

Пестициды

Аналогичный подход применяли для оценки токсичности и опасности пестицидов, рассматривая в качестве ключевого показателя скорость их распада в объектах окружающей среды и не учитывая в полной мере продукты трансформации, многие из которых оставались не идентифицированными.

В работе [24] методом ВЭЖХ-МС высокого разрешения идентифицированы продукты фотодегradации нитенпирама, относящегося к группе неоникотиноидов. Неоникотиноидные инсектициды получили широкое распространение с конца 80-х годов. Их считали безопасными из-за ограниченной способности проникновения через гематоэнцефалический барьер и ввиду этой особенности низкой токсичности для человека. Позднее было установлено [25], что продукты деградации нитенпирама более гидрофильны, способны преодолевать гематоэнцефалический барьер, что обуславливает их более высокую токсичность в сравнении с исходным инсектицидом. Нитенпирам считали относительно безопасным еще и по той причине, что время его полураспада варьировало от нескольких секунд до 10 минут в зависимости от среды. Продукты трансформации оказались не только более токсичными, но и более персистентными.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ОРИЕНТИРОВАННЫЙ НА БИОЛОГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Начиная с 80-х годов, при оценке токсичности и опасности объектов неизвестного состава стали применять процедуры согласованного физико-химического и токсикологического исследования, включавшие в себя оценку токсичности объекта, выделение токсичной фракции, идентификацию токсикантов и их последующее целевое определение. Ключевыми факторами процедуры были индикация биологического (токсического) эффекта и идентификация соединений, обуславливающих этот эффект [26].

Сопряжение методов экспрессного группового анализа с более трудоемкими и менее производительными хромато-спектральными методами позволяло более или менее успешно решать задачи выделения токсичной доминанты (основного источника химической опасности) среди загрязняющих веществ [27]. Методология была основана на воплощении трех принципов [28]:

- 1) согласованное проведение химического и биологического анализа;
- 2) снижение степени сложности объекта за счет разделения его на фракции;
- 3) сочетание методов экспресс-тестирования с детальным инструментальным анализом на уровне разрешающей способности оборудования того времени.

Накопление отрицательного опыта в области жестко регламентированного целевого анализа привело к выводу о бесперспективности экоаналитического контроля, ограничивающегося определением нормируемых показателей, и появлению концепции обзорного (нецелевого) анализа [29]. Технический подход, используемый при фракционировании, был ориентирован на требования методов (преимущественно хромато-спектральных), которые использовались для исследования состава каждой фракции. Ферменты, занимающие «ключевые» позиции в метаболических процессах, лимитирующие циклы или отдельные биохимические процессы, находят применение в биологических экспресс-тестах. К ним относятся: гексокиназа, фосфофруктокиназа, транскетолаза, пируватдегидрогеназа, глутамат дегидрогеназа и др. [30, 31].

В США в 90-е годы появились первые работы в области согласованной идентификации химикатов и оценки их токсичности (toxicity identification evaluation – TIE). Стандартные процедуры Агентства по охране окружающей среды США, опубликованные в то время, регламентировали последовательное прохождение 3-х стадий:

- 1) характеристику токсичности [32];
- 2) идентификацию компонентов в пробах, проявивших острую или хроническую токсичность [33];
- 3) подтверждение результатов идентификации фактора токсичности [34].

Основная идея стратегии инструментального анализа, ориентированного на биологический эффект [35], заключается в комбинации биологических и химических методов в целях получения информации о потенциальных биологических свойствах и, в то же время, химической структуре компонентов сложных смесей. Наиболее развернутое изложение концепции инструментального анализа, ориентированного на биологический эффект, было представлено в монографии [36]. Предпринимались попытки совмещения фракционирования и биотестирования в одной стадии, например, путем удерживания токсичных химикатов на аффинных колонках, с последующим фракционным элюированием [37], но чаще фракционирование, биотестирование и химический анализ проводили в рамках отдельных модулей [38, 39]. В биотестах часто используются мелкие ракообразные родов *Artemia* и *Daphnia*, одноклеточные объекты, такие как дрожжи, водоросли, инфузории, бактерии, в частности, люминесцирующие бактерии [40]. Общий алгоритм экспертизы, включающей фракционирование сложного объекта и отбор фракций с максимальной биологической активностью для обзорного и целевого инструментального анализа, представлен на рисунке 1.

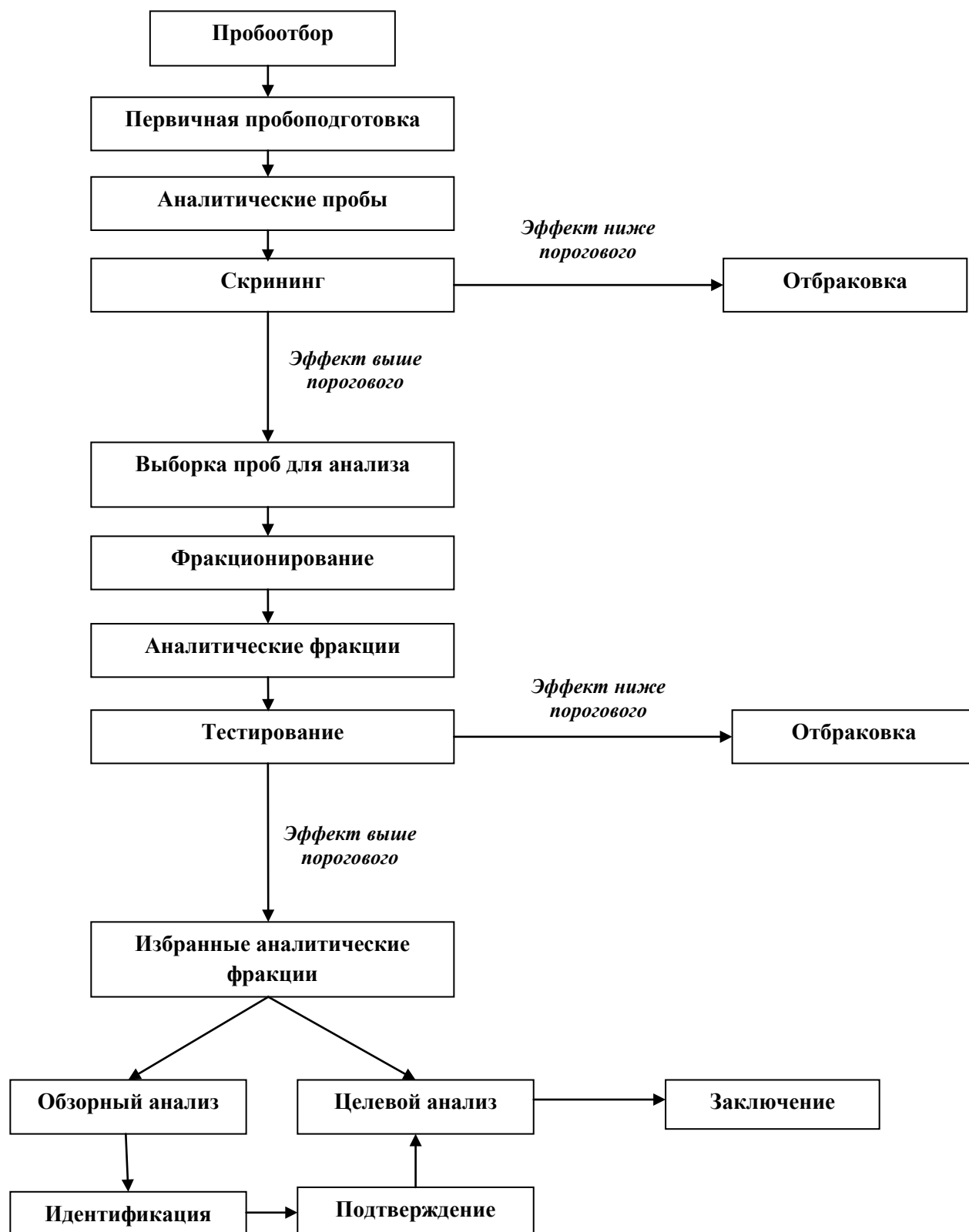


Рис. 1. Схема согласованной химико-токсикологической экспертизы источников опасности.

Fig. 1. Scheme of integrated chemical-toxicological examination of hazardous sources.

Комплексный метод оценки токсичности отходов

При демонтаже и ликвидации предприятий, связанных с крупнотоннажным производством или использованием токсичных химикатов, разрушаемые строительные конструкции рассматриваются как потенциальные отходы, дальнейшая судьба которых (переработка, складирование, утилизация, уничтожение) зависит от уровня их потенциальной опасности для человека и окружающей среды, который, в соответствии с нормативными документами, действующими на территории России, оценивается как класс опасности.

Определение класса опасности проводится в рамках комплексной экспертизы, требующей согласованного участия химиков, токсикологов, экологов и других специалистов при обязательном учете специфики производства, использовавшихся технологий, свойств токсичных химикатов и продуктов их трансформации (персистентность, липофильность, летучесть и т.д.), имевших место аварий, путей их ликвидации, характера и периодичности плановых проверок и т.д. [41]. Применение стратегии комплексной оценки токсичности и опасности отходов можно проиллюстрировать на примере проведенной с нашим участием экспертизы строительных отходов подлежащего демонтажу химического предприятия по производству, а впоследствии уничтожению фосфорорганических отравляющих веществ [42].

Основными проблемами при выполнении этой работы были большое количество проб для анализа (несколько тысяч) и необходимость достижения низких пределов обнаружения в сложных матрицах для высокотоксичных веществ. При планировании работ первая проблема решалась за счет отбора ограниченного числа проб (с учетом пропускной способности лаборатории по полному циклу физико-химического анализа число проб не должно было превышать 200–250). Для создания ограниченной выборки представительных образцов необходимо было проведение скрининговых тестов, которые позволили бы ранжировать пробы по степени опасности. Поскольку фосфорорганические вещества и некоторые продукты их трансформации обладают антихолинэстеразной активностью, скрининговые тесты были основаны на ингибировании холинэстеразы. Для выявления проб с максимальной интегральной токсичностью проводили биотестирование с использованием микроорганизмов *Daphnia magna*. Пропускная способность биохимического тестирования составляла 400 проб/сутки, биологического – 100 проб/неделю. Разработанная нами схема комплексной экспертизы представлена на рисунке 2.

Несмотря на то, что в составе загрязнителей было идентифицировано около 20 продуктов трансформации фосфорорганических веществ, токсичность большинства проб была обусловлена не этими соединениями, а компонентами технологических и дегазирующих рецептур. Степень корреляции между интегральной токсичностью и химическим составом проб была достаточно высокой, что подтвердило эффективность биотестирования с использованием дафний для скринингового ранжирования проб.

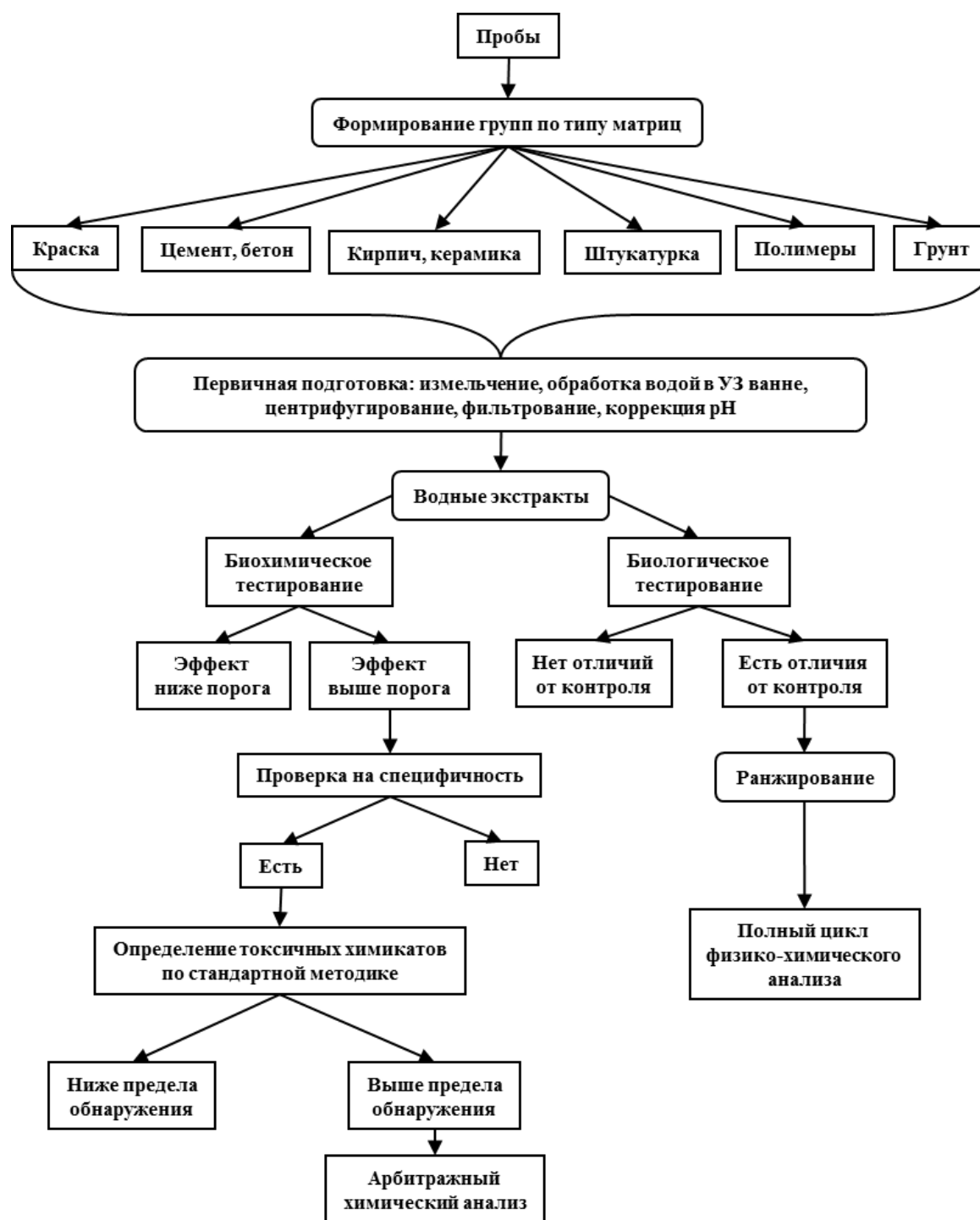


Рис. 2. Схема комплексной химико-токсикологической экспертизы при оценке токсичности и опасности отходов ликвидированного предприятия.

Fig. 2. Scheme of integrated chemical-toxicological examination in assessing toxicity and hazard of waste from dismantled enterprise.

ИННОВАЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЭКСПЕРТИЗЫ

Корреляции структура-активность

Концепция согласованных химического анализа и биотестирования в экологической экспертизе за прошедшие десятилетия доказала свою эффективность и по-прежнему актуальна [43], но методические приемы как в химическом анализе, так и в биотестировании эволюционировали в

соответствии с новыми возможностями, открывшимися в каждом из этих направлений. Современный уровень развития аналитической техники позволил создать методическую платформу для обнаружения и идентификации токсичных химикатов и продуктов их трансформации в контролируемых объектах без их фракционирования, а экспериментальные исследования по оценке специфической и интегральной токсичности все больше перемещаются в область *in silico*. Факторы природной среды, влияющие на трансформацию токсичных химикатов, также моделируются в лабораторных условиях. Если продукты деградации представлены большой группой, экспериментальное установление их индивидуальной токсичности и персистентности становится длительной и трудоемкой задачей.

Ориентировочные оценки могут быть произведены *in silico* с использованием компьютерных программ, основанных на корреляциях «структура-активность» (Quantitative Structure-Activity Relationships (QSARs)). В частности, такие оценки были выполнены в отношении экотоксичности продуктов деградации никосара, также относящегося к группе упоминавшихся выше неоникотиноидных инсектицидов [44].

Разработчики и последователи способов QSARs оценки токсичности и опасности неизученных химикатов связывают с этим направлением большие надежды в части снижения экологических рисков в условиях нарастающего количества новых химикатов, обращающихся в промышленности и бытовой сфере [45].

Приоритизация

Авторы исследования [46] предложили концепцию для идентификации загрязнителей сточных вод, образующихся при континентальной добыче нефти и газа. На основании литературных источников они составили список из 1198 загрязнителей сточных вод и установили, что большинство из них (56%) ни в одной из публикаций не рассматривались с позиций химической безопасности, а 86% не охарактеризованы параметрами токсичности, необходимыми для оценки рисков. Основной целью таких исследований является выбор приоритетных токсикантов – ограниченной группы соединений, мониторинг которых далее необходимо вести в режиме целевого анализа. Авторы задались целью произвести отбор группы приоритетных токсикантов на основе каталогизации доступных экспериментальных показателей, а также баз данных по токсичности химикатов и расчетных параметров токсичности. Все эти разнородные данные были использованы для определения, так называемого, индекса токсикологического приоритета (Toxicological Priority Index (ToxPi)).

Приоритизация, т.е. выбор из множества химических соединений наиболее токсичных и опасных является ключевым звеном процесса оценки экологических рисков [47]. Авторы [48] представили современный облик концепции согласованного проведения токсикологических тестов и химического анализа с акцентом на оценку экологических рисков. С развитием аналитической техники и систем экспресс-тестов по оценке специфической токсичности концепция приобретает новое методическое воплощение: при

оценке рисков за основу берутся токсикологические эффекты, направленные на нарушение определенных функций и систем организма. Среди неблагоприятных биологических эффектов наибольшее внимание уделяется эндокринным нарушениям, цитотоксичности и генотоксичности.

Как правило, деградация соединений происходит с образованием более гидрофильных продуктов. Как уже отмечалось, в структуре методов физико-химического анализа, используемых при обнаружении и идентификации токсичных органических соединений и продуктов их трансформации, все большее применение находят методы ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС. Возрастающая потребность в расширении набора контролируемых показателей обусловлена как увеличением количества обрабатываемых химикатов, так и появлением новых сведений об опасности известных веществ и/или продуктов их трансформации.

Основные направления и проблемы в развитии методологии обнаружения и идентификации органических соединений в различных объектах

Анализируя обзоры, посвященные применению ВЭЖХ-МС в анализе объектов окружающей среды, в качестве доминирующих можно выделить следующие темы:

- возможности и ограничения целевого и обзорного (нецелевого) ВЭЖХ-МС анализа [49, 50];
- преимущества масс-спектрометрии высокого разрешения в нецелевом скрининге [51];
- общие тенденции и сохраняющиеся различия в методологии анализа биогенных и абиогенных объектов [52];
- повышение производительности анализа за счет быстрой ВЭЖХ [53];
- новые приемы подготовки проб к ВЭЖХ-МС анализу [54];
- стратегии идентификации продуктов трансформации органических загрязнителей [55].

Перечисленные направления отражают современные тенденции совершенствования методологии химического анализа в связи с требованиями к полноте и достоверности оценки экологических рисков. Если желательно в одном анализе объединить большую группу аналитов с различающимися физико-химическими свойствами, приходится мириться с низкой степенью извлечения некоторых аналитов из матрицы и жертвовать процедурами очистки. Подготовка к анализу сводится к упариванию, лиофилизации с последующим перерастворением в подвижной фазе или просто разбавлению образца подвижной фазой. Аналиты в пробе будут присутствовать в разных концентрациях, а диапазон линейности в методе ВЭЖХ-МС для большинства аналитов не слишком велик. Многоцелевые по набору определяемых веществ и унифицированные по матричному составу анализируемых объектов методики заведомо не могут отвечать требованиям, предъявляемым к химическому анализу. В связи с этим, современный хромато-спектральный анализ в экологической экспертизе может проводиться в соответствии с тремя протоколами:

- 1) обзорный анализ в целях идентификации;
- 2) многоцелевой скрининг в режиме подтверждения и полуколичественной оценки;
- 3) количественный анализ с применением валидированных процедур определения ограниченного набора родственных соединений в определенных матрицах в установленном диапазоне концентраций.

Разрешающая способность и, соответственно, стоимость оборудования, требования к квалификации персонала должны последовательно снижаться в направлении от 1) к 3), чем, вероятно, и должно быть обусловлено распределение задач между лабораториями федерального, ведомственного и регионального уровней.

ВОЗМОЖНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РЕФОРМИРОВАНИЯ КОНЦЕПЦИИ КОНТРОЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Подводя итоги, следует отметить, что количество и разнообразие органических веществ, рассматриваемых в контексте возможной химической опасности, неуклонно возрастает, а система контроля, ориентированная на определение конкретных соединений в конкретных матрицах, не способна быстро меняться и не обеспечивает адекватного контроля и предупреждения химической опасности как в части источников, так и в части номенклатуры целевых веществ. Приоритетными становятся задачи быстрой идентификации продуктов трансформации новых химикатов и разработка методик определения больших групп химикатов и продуктов их конверсии в широком диапазоне концентраций в матрицах различной природы. Иными словами, требуются быстрая и надежная идентификация загрязнителей и оперативная разработка методик, многоцелевых по набору аналитов и унифицированных по типам матриц. Важными требованиями к процедурам контроля являются простота и экспрессность. Алгоритм учета основных факторов при контроле химической безопасности отражает рисунок 3. Суть реформирования системы контроля химической опасности должна, по нашему мнению, заключаться в пересмотре методов и приемов санитарно-химического анализа, а именно:

- в пересмотре номенклатуры контролируемых показателей в первую очередь за счет учета продуктов трансформации химикатов;
- в согласованном проведении химического и токсикологического анализа в целях обоснованного выделения токсичной доминанты (приоритизации);
- в сочетании целевого и обзорного протоколов анализа для достоверных количественных оценок ожидаемых токсикантов и идентификации токсикантов, априори не предсказанных;
- в быстром внедрении в практику экспертиз новых аналитических технологий, ревизии и отмене устаревших подходов.

Если в практике судебно-химического и химико-токсикологического анализа лабораториям разрешено использовать любые методики с подтвержденными воспроизводимостью и правильностью, то в санитарно-химическом анализе результаты, полученные по неаттестованным методикам,

находятся вне правового поля и не принимаются в расчет при принятии административных решений.



Рис. 3. Общая схема аналитического контроля химической безопасности.

Fig. 3. General scheme of chemical safety analytical control.

Аттестация одной методики кроме выполнения всех валидационных испытаний, требует от разработчика значительных финансовых затрат на экспертизу и легализацию методики. В то же время, на законодательном уровне не требуется и не стимулируется такая деятельность. Обеспечение химической безопасности является первоочередной потребностью общества и гарантировано законодательством. В то же время, модернизация системы контроля химической безопасности не только требует значительных инвестиций, но и выявит целый ряд новых проблем и угроз, парирование которых будет связано с неизмеримо более высокими затратами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предупреждение экологически обусловленных заболеваний путем снижения химической нагрузки на работников и население является важной государственной задачей. Потенциальными источниками химической опасности могут быть не только промышленные выбросы и полигоны токсичных отходов, но и воздух, вода, пищевые продукты. Согласно современным представлениям, непреднамеренное хроническое потребление пестицидов и лекарственных препаратов представляет не меньшую опасность,

чем воздействие промышленных химикатов. При проведении большинства экспертиз не учитываются риски от воздействия продуктов трансформации химикатов, ряд из которых превосходит по токсичности исходные вещества.

Современные хромато-спектральные технологии обеспечивают идентификацию продуктов трансформации химикатов, позволяют проводить высокочувствительное многоцелевое определение больших групп соединений и продуктов их трансформации в матрицах различной природы. За счет пополнения библиотек справочных характеристик и совершенствования алгоритмов обращения к ним достигается надежная идентификация априори не ожидаемых загрязнителей контролируемых объектов в рамках обзорного анализа. Согласованное применение химического анализа и токсикологического скрининга позволяет выделить токсичную доминанту в многокомпонентных объектах.

В комплексных экспертизах экспериментальное токсикологическое тестирование применяется наряду с технологиями *in silico*, которые утилизируют последние достижения в области обработки больших массивов разнородных данных и на этой основе обеспечивают расчет, так называемых, индексов токсикологического приоритета. Современные технологии и возрастающий объем информации о токсичности и опасности органических соединений и продуктов их трансформации способны обеспечить более достоверную оценку рисков химической опасности для работников предприятий и населения. Инновационные подходы для более достоверной оценки рисков от химического фактора могут быть внедрены в практику только при реформировании регуляторной политики в данной сфере.

Список литературы:

1. Указ Президента РФ от 11 марта 2019 г. № 97 «Об Основах государственной политики Российской Федерации в области обеспечения химической и биологической безопасности на период до 2025 года и дальнейшую перспективу».
2. Ульяновский Н.В., Покрышкин С.А., Косяков Д.С., Кожевников А.Ю., Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г. (2012). Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в торфяной почве. *Химия растительного сырья*, 3, 181 - 187.
3. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Bogolitsyn K.G., & Shpigun O.A. (2014). Simultaneous determination of 1,1-dimethylhydrazine and products of its oxidative transformations by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 94(12), 1254 - 1263. <https://doi.org/10.1080/03067319.2014.940342>
4. Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., & Khabarov Y.G. (2017). Characterisation of oxidation products of 1,1-dimethylhydrazine by high-resolution orbitrap mass spectrometry. *Chemosphere*, 174, 66 - 75. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.118>
5. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Pikovskoi I.I., Kenessov B., Bakaikina N.V., Zhubatov Z., & Lebedev A.T. (2019). Effects of oxidant and catalyst on the transformation products of rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine in water and soil. *Chemosphere*, 228, 335 - 344. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.141>
6. Малышева А.Г., Юдин С.М. (2019). Трансформация химических веществ в окружающей среде как неучтенный фактор опасности для здоровья населения. *Химическая безопасность*, 3(2), 45 - 66. <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16005>

7. Bletsou A.A., Jeon J., Hollender J., Archontaki E., & Thomaidis N.S. (2015). Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment. *TrAC-Trends Anal. Chem.*, 66, 32 - 44. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.11.009>
8. Janna H., Scrimshaw M.D., Williams R.J., Churchley J., & Sumpter J.P. (2011). From Dishwasher to Tap? Xenobiotic substances benzotriazole and tolyltriazole in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 45(9), 3858 - 3864. <https://doi.org/10.1021/es103267g>
9. Cancilla D.A., Holtkamp A., Matassa L., & Fang X. (1997). Isolation and characterization of Microtox®-active components from aircraft de-icing/anti-icing fluids. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(3), 430 - 434. <https://doi.org/10.1002/etc.5620160306>
10. Cancilla D.A., Baird J.C., Geis S.W., & Corsi S.R. (2003). Studies of the environmental fate and effect of aircraft deicing fluids: Detection of 5-methyl-1H-benzotriazole in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(1), 134 - 140. <https://doi.org/10.1002/etc.5620220117>
11. Cancilla D.A., Baird J.C., & Rosa R. (2003). Detection of aircraft deicing additives in groundwater and soil samples from Fairchild Air Force Base, a small to moderate user of deicing fluids. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 70(5), 0868 - 0875. <https://doi.org/10.1007/s00128-003-0063-8>
12. Liu Y.-S., Ying G.-G., Shareef A., & Kookana R.S. (2011). Biodegradation of three selected benzotriazoles in aquifer materials under aerobic and anaerobic conditions. *J. Contam. Hydrol.*, 151, 131 - 139. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.05.006>
13. Jia Y., Bakken L.R., Breedveld G.D., Aagaard P., & Frostegard A. (2006). Organic compounds that reach subsoil may threaten ground water quality; effect of benzotriazole on degradation kinetics and microbial community composition. *Soil Biology & Biochemistry*, 38, 2543 - 2556. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.03.010>
14. Jia Y., Molstad L., Frostegard A., Aagaard P., Breedveld G.D., & Bakken L.R. (2007). Kinetics of microbial growth and degradation of organic substrates in subsoil as affected by an inhibitor, benzotriazole: Model based analyses of experimental results. *Soil Biology & Biochemistry*, 39, 1597 - 1608. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.01.011>
15. Cornell J.S., Pillard D.A., & Hernandez M.T. (2000). Comparative measures of the toxicity of component chemicals in aircraft deicing fluid. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(6), 1465 - 1472. <https://doi.org/10.1002/etc.5620190601>
16. Gorga M., Petrovic M., & Barcelo D. (2013). Multi-residue analytical method for the determination of endocrine disruptors and related compounds in river and waste water using dual column liquid chromatography switching system coupled to mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1295, 57 - 66. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.04.028>
17. Fent K., Escher C., & Caminada D. (2006). Estrogenic activity of pharmaceuticals and pharmaceutical mixtures in a yeast reporter gene system. *Reprod. Toxicol.*, 22(2), 175 - 185. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2006.04.010>
18. Tangtian H., Bo L., Wenhua L., Shin P.K.S., & Wu R.S.S. (2012). Estrogenic potential of benzotriazole on marine medaka (*Oryzias melastigma*). *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 80, 327 - 332. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.03.020>
19. Llorca M., Badia-Fabregat M., Rodríguez-Mozaz S., Caminal G., Vicent T., & Barceló D. (2017). Fungal treatment for the removal of endocrine disrupting compounds from reverse osmosis concentrate: Identification and monitoring of transformation products of benzotriazoles. *Chemosphere*, 184, 1054 - 1070. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.053>
20. Harris C.A., Routledge E.J., Schaffner C., Brian J.V., Giger W., & Sumpter J.P. (2007). Benzotriazole is antiestrogenic in vitro but not in vivo. *Environ. Toxicol. Chem.*, 26(11), 2367 - 2372. <https://doi.org/10.1897/06-587R.1>

21. Wu S., Jia A., Daniels K.D., Park M., & Snyder S.A. (2019). Trace analysis of corticosteroids (CSs) in environmental waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Talanta*, 195, 830 - 840. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.113>
22. Writer J.H., Ferrer I., Barber L.B., & Thurman E.M. (2013). Widespread occurrence of neuro-active pharmaceuticals and metabolites in 24 Minnesota rivers and wastewaters. *Sci. Total Environ.*, 461–462, 519 - 527. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.099>
23. Osawa R.A., Carvalho A.P., Monteiro O.C., Oliveira M.C., & Florêncio M.H. (2019). Degradation of duloxetine: Identification of transformation products by UHPLC-ESI(+)-HRMS/MS, in silico toxicity and wastewater analysis. *Journal of Environmental Sciences*, 82, 113 - 123. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.02.025>
24. González-Mariño I., Rodríguez I., Rojo L., & Cela R. (2018). Photodegradation of nitenpyram under UV and solar radiation: Kinetics, transformation products identification and toxicity prediction. *Science of The Total Environment*, 644, 995 - 1005. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.318>
25. Aregahegn K.Z., Ezell M.J., & Finlayson-Pitts B.J. (2018). Photochemistry of solid films of theneonicotinoid Nitenpyram. *Environ. Sci. Technol.*, 52, 2760 - 2767. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06011>
26. Schuetzie D., & Lewtas J. (1986). Bioassay-directed chemical analysis in environmental research. *Anal. Chem.*, 58(11), 1060 - 1075. <https://doi.org/10.1021/ac00124a001>
27. Манвелова Н.Е., Сергиенко Е.Г., Чениб И.Т., Храмова Л.В., Вольф И.В., Ельницкая З.П., Савельева Е.И., Синякова М.А. и др. (2003). Химический состав и токсичность сточных вод производства химико-термомеханической массы. *Журнал прикладной химии*, 76(5), 795 - 799.
28. Brenner-Weiss G., & Obst U. (2003). Approaches to bioresponse-linked instrumental analysis in water analysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, 377, 408 - 416. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2162-0>
29. Бродский Е.С., Ключев П.А. (1994). Определение органических загрязнителей в окружающей среде с помощью сочетания газовой хроматографии и масс-спектрометрии. *Ж. эколог. химии*, 1, 1 - 9.
30. Brack W., Kind T., Hollert H., Schrader S., & Moder M. (2003). Sequential fractionation procedure for the identification of potentially cytochrome P4501A-inducing compounds. *J. Chromatogr. A*, 986(1), 55 - 66. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01909-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01909-X)
31. Bobeldijk I., Stoks P.G.M., Vissers J.P.C., Emke E., Leerdam J.A. van, Muilwijk B., Berbee R., & Noij T.H.M. (2002). Surface and wastewater quality monitoring: combination of liquid chromatography with (geno)toxicity detection, diode array detection and tandem mass spectrometry for identification of pollutants. *J. Chromatogr. A*, 970(1-2), 167 - 181. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00398-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00398-9)
32. U.S. Environmental Protection Agency (1991). Methods for aquatic toxicity identification evaluations. Phase I toxicity characterization procedures. EPA-600/6-91/0303. Office of Research and Development, Duluth, MN.
33. U.S. Environmental Protection Agency (1993). Methods for aquatic toxicity identification evaluations: Phase II toxicity identification procedures for samples exhibiting acute and chronic toxicity. EPA-600/R-92/080. Office of Research and Development, Duluth, MN.
34. U.S. Environmental Protection Agency (1993). Methods for aquatic toxicity identification evaluations: Phase III toxicity confirmation procedures for samples exhibiting acute and chronic toxicity. EPA-600/R-92/081. Office of Research and Development, Duluth, MN.
35. Blackwell B.R., Ankley G.T., Corsi S.R., Decicco L.A., Houck K.A., Judson R.S., Li S., Martin M.T., Murphy E., Schroeder A.L., Smith E.R., Swintek J., & Villeneuve D.L. (2017). An “eAR” on environmental surveillance and monitoring: a case study on the use of exposure-activity ratios (EARs) to prioritize sites, chemicals, and bioactivities of concern in Great Lakes waters. *Environ. Sci. Technol.*, 51, 8713 - 8724. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01613>

36. Hock B. (2001). *Bioresponse-linked instrumental analysis*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.
37. Sharom M.S., & Solomon K.R. (1981). Adsorption and desorption of permethrin and other pesticides on glass and plastic materials used in bioassay procedures. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 38(2), 199 - 204. <https://doi.org/10.1139/f81-026>
38. Bailey H.C., Miller J.L., Miller M.J., & Dhaliwal B.S. (1995). Application of toxicity identification procedures to the echinoderm fertilization assay to identify toxicity in municipal effluent. *Environ. Toxicol. Chem.*, 14(12), 2181 - 2186. <https://doi.org/10.1002/etc.5620141223>
39. Bailey H.C., DiGiorgio C., Kroll K., Miller J.L., Hinton D.E., & Starrett G. (1996). Development of procedures for identifying pesticide toxicity in ambient waters: Carbofuran, diazinon, chlorpyrifos. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(6), 837 - 845. <https://doi.org/10.1002/etc.5620150604>
40. Ben-Israel O., Ben-Israel H., & Ulitzur S. (1998). Identification and Quantification of Toxic Chemicals by Use of Escherichia coli Carrying lux Genes Fused to Stress Promoters. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(11), 4346 - 4352.
41. Химико-аналитический и санитарно-химический контроль основных продуктов распада фосфорорганических отравляющих веществ. Методические указания МУК 4.1-04. 2004 г.
42. Рембовский В.Р., Ермолаева Е.Е., Савельева Е.И., Гончаров Н.В., Цибульская Е.А., Корягина Н.Л., Хлебникова Н.С., Цимбал Ф.А. (2007). Токсиколого-гигиеническая оценка опасности отходов бывших предприятий по производству и использованию отравляющих веществ. *Российский химический журнал*, 2, 77 - 82.
43. Aalizadeh R., Nika M.-C., & Thomaidis N.S. (2019). Development and application of retention time prediction models in the suspect and non-target screening of emerging contaminants. *Journal of Hazardous Materials*, 363, 277 - 285. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.047>
44. Decourtye A., & Devillers J. (2010). Ecotoxicity of neonicotinoid insecticides to bees. Insect Nicotinic Acetylcholine Receptors. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 683, 85 - 95. New York: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6445-8_8
45. Worth A.P., van Leeuwen C.J., & Hartung T. (2004). The prospects for using (Q)SARs in a changing political environment: high expectations and a key role for the Commission's Joint Research Centre. *SAR QSAR Environ. Res.*, 15(5-6), 331 - 343. <https://doi.org/10.1080/10629360412331297371>
46. Danforth C., Chiu W.A., Rusyn I., Schultz K., Bolden A., Kwiatkowski C., & Craft E. (2020). An integrative method for identification and prioritization of constituents of concern in produced water from onshore oil and gas extraction. *Environment International*, 134, 105280. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105280>
47. Guillén D., Ginebreda A., Farré M., Darbra R.M., Petrovic M., Gros M., & Barceló D. (2012). Prioritization of chemicals in the aquatic environment based on risk assessment: Analytical, modeling and regulatory perspective. *Science of The Total Environment*, 440, 236 - 252. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.064>
48. Dopp E., Pannekens H., Itzel F., & Tuerk J. (2019). Effect-based methods in combination with state-of-the-art chemical analysis for assessment of water quality as integrated approach. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 222(4), 607 - 614. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.03.001>
49. Petrovic M., Farre M., Lopez de Alda M., Perez S., Postigo C., Kock M., Radjenovic J., Gros M., & Barcelo D. (2010). Recent trends in the liquid chromatography - mass-spectrometry analysis of organic contaminants in environmental samples. *J. Chromatogr. A*, 1217, 4004 - 4017. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.02.059>
50. Krauss M., Singer H., & Hollender J. (2010). LC-high resolution MS in environmental analysis: from target screening to the identification of unknowns. *Anal. Bioanal. Chem.*, 397, 943 - 951. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3608-9>

51. Hernandez F., Sancho J.V., Ibanez M., Abad E., Portoles T., & Mattioli L. (2012). Current use of high-resolution mass spectrometry in the environmental sciences. *Anal. Bioanal. Chem.*, 403, 1251 - 1264. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-5844-7>
52. Farre M., Kantiani L., Petrovic M., Perez S., & Barcelo D. (2012). Achievements and future trends in the analysis of emerging organic contaminants in environmental samples by mass spectrometry and bioanalytical techniques. *J. Chromatogr. A*, 1259, 86 - 99. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.07.024>
53. Nunez O., Gallart-Ayala H., Martins C.P.B., & Lucci P. (2012). New trends in fast liquid chromatography for food and environmental analysis. *J. Chromatogr. A*, 1228, 298 - 323. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.10.091>
54. Berton P., Lana N.B., Ríos J.M., García-Reyes J.F., & Altamirano J.C. (2016). State of the art of environmentally friendly sample preparation approaches for determination of PBDEs and metabolites in environmental and biological samples: a critical review. *Anal. Chim. Acta*, 905, 24 - 41. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.11.009>
55. LaFarre M., Perez S., Kantiani L., & Barcelo D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC-Trends Anal. Chem.*, 27(11), 991 - 1007. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.010>

References:

1. Fundamentals of the state policy of the Russian Federation in the field of ensuring chemical and biological safety for the period up to 2025 and beyond. RF Presidential Edict No. 97 of March 11, 2019 (in Russ.).
2. Ul'yanovsky, N.V., Pokryshkin, S.A., Kosyakov, D.S., Kozhevnikov, A.Yu., Ivakhnov, A.D., & Bogolitsyn, K.G. (2012). Chromatography-mass spectrometric identification of transformation products of 1,1-dimethylhydrazine in peat soil. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of Plant Raw Materials*, 3, 181 - 187 (in Russ.).
3. Kosyakov, D.S., Ul'yanovskii, N.V., Bogolitsyn, K.G., & Shpigun, O.A. (2014). Simultaneous determination of 1,1-dimethylhydrazine and products of its oxidative transformations by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 94(12), 1254 - 1263. <https://doi.org/10.1080/03067319.2014.940342>
4. Ul'yanovskii, N.V., Kosyakov, D.S., Pikovskoi, I.I., & Khabarov, Y.G. (2017). Characterisation of oxidation products of 1,1-dimethylhydrazine by high-resolution orbitrap mass spectrometry. *Chemosphere*, 174, 66 - 75. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.118>
5. Kosyakov, D.S., Ul'yanovskii, N.V., Pikovskoi, I.I., Kenessov, B., Bakaikina, N.V., Zhubatov, Z., & Lebedev, A.T. (2019). Effects of oxidant and catalyst on the transformation products of rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine in water and soil. *Chemosphere*, 228, 335 - 344. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.141>
6. Malysheva, A.G., & Yudin, S.M. (2019). Transformation of chemicals in the environment as an overlooked hazard factor for public health. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 3(2), 45 - 66. <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16005>
7. Bletsou, A.A., Jeon, J., Hollender, J., Archontaki, E., & Thomaidis, N.S. (2015). Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment. *TrAC-Trends Anal. Chem.*, 66, 32 - 44. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.11.009>
8. Janna, H., Scrimshaw, M.D., Williams, R.J., Churchley, J., & Sumpter, J.P. (2011). From Dishwasher to Tap? Xenobiotic substances benzotriazole and tolyltriazole in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 45(9), 3858 - 3864. <https://doi.org/10.1021/es103267g>
9. Cancilla, D.A., Holtkamp, A., Matassa L., & Fang, X. (1997). Isolation and characterization of Microtox®-active components from aircraft de-icing/anti-icing fluids. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(3), 430 - 434. <https://doi.org/10.1002/etc.5620160306>

10. Cancilla, D.A., Baird, J.C., Geis, S.W., & Corsi, S.R. (2003). Studies of the environmental fate and effect of aircraft deicing fluids: Detection of 5-methyl-1H-benzotriazole in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(1), 134 - 140. <https://doi.org/10.1002/etc.5620220117>
11. Cancilla, D.A., Baird, J.C., & Rosa, R. (2003). Detection of aircraft deicing additives in groundwater and soil samples from Fairchild Air Force Base, a small to moderate user of deicing fluids. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 70(5), 0868 - 0875. <https://doi.org/10.1007/s00128-003-0063-8>
12. Liu, Y.-S., Ying, G.-G., Shareef, A., & Kookana, R.S. (2011). Biodegradation of three selected benzotriazoles in aquifer materials under aerobic and anaerobic conditions. *J. Contam. Hydrol.*, 151, 131 - 139. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.05.006>
13. Jia, Y., Bakken, L.R., Breedveld G.D., Aagaard P., & Frostegard, A. (2006). Organic compounds that reach subsoil may threaten ground water quality; effect of benzotriazole on degradation kinetics and microbial community composition. *Soil Biology & Biochemistry*, 38, 2543 - 2556. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.03.010>
14. Jia, Y., Molstad, L., Frostegard, A., Aagaard, P., Breedveld, G.D., & Bakken, L.R. (2007). Kinetics of microbial growth and degradation of organic substrates in subsoil as affected by an inhibitor, benzotriazole: Model based analyses of experimental results. *Soil Biology & Biochemistry*, 39, 1597 - 1608. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.01.011>
15. Cornell, J.S., Pillard, D.A., & Hernandez, M.T. (2000). Comparative measures of the toxicity of component chemicals in aircraft deicing fluid. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(6), 1465 - 1472. <https://doi.org/10.1002/etc.5620190601>
16. Gorga, M., Petrovic, M., & Barcelo, D. (2013). Multi-residue analytical method for the determination of endocrine disruptors and related compounds in river and waste water using dual column liquid chromatography switching system coupled to mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1295, 57 - 66. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.04.028>
17. Fent, K., Escher, C., & Caminada, D. (2006). Estrogenic activity of pharmaceuticals and pharmaceutical mixtures in a yeast reporter gene system. *Reprod. Toxicol.*, 22(2), 175 - 185. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2006.04.010>
18. Tangtian, H., Bo, L., Wenhua, L., Shin, P.K.S., & Wu, R.S.S. (2012). Estrogenic potential of benzotriazole on marine medaka (*Oryzias melastigma*). *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 80, 327 - 332. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.03.020>
19. Llorca, M., Badia-Fabregat, M., Rodríguez-Mozaz, S., Caminal, G., Vicent, T., & Barceló, D. (2017). Fungal treatment for the removal of endocrine disrupting compounds from reverse osmosis concentrate: Identification and monitoring of transformation products of benzotriazoles. *Chemosphere*, 184, 1054 - 1070. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.053>
20. Harris, C.A., Routledge, E.J., Schaffner, C., Brian, J.V., Giger, W., & Sumpter, J.P. (2007). Benzotriazole is antiestrogenic in vitro but not in vivo. *Environ. Toxicol. Chem.*, 26(11), 2367 - 2372. <https://doi.org/10.1897/06-587R.1>
21. Wu, S., Jia, A., Daniels, K.D., Park, M., & Snyder, S.A. (2019). Trace analysis of corticosteroids (CSs) in environmental waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Talanta*, 195, 830 - 840. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.113>
22. Writer, J.H., Ferrer, I., Barber, L.B., & Thurman, E.M. (2013). Widespread occurrence of neuro-active pharmaceuticals and metabolites in 24 Minnesota rivers and wastewaters. *Sci. Total Environ.*, 461–462, 519 -527. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.099>
23. Osawa, R.A., Carvalho, A.P., Monteiro, O.C., Oliveira, M.C., & Florêncio, M.H. (2019). Degradation of duloxetine: Identification of transformation products by UHPLC-ESI(+)-HRMS/MS, in silico toxicity and wastewater analysis. *Journal of Environmental Sciences*, 82, 113 - 123. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.02.025>
24. González-Mariño, I., Rodríguez, I., Rojo, L., & Cela, R. (2018). Photodegradation of nitenpyram under UV and solar radiation: Kinetics, transformation products identification and

- toxicity prediction. *Science of The Total Environment*, 644, 995 - 1005.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.318>
25. Aregahegn, K.Z., Ezell, M.J., & Finlayson-Pitts, B.J. (2018). Photochemistry of solid films of the neonicotinoid Nitenpyram. *Environ. Sci. Technol.*, 52, 2760 - 2767.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06011>
 26. Schuetzie, D., & Lewtas, J. (1986). Bioassay-directed chemical analysis in environmental research. *Anal.Chem.*, 58(11), 1060 - 1075. <https://doi.org/10.1021/ac00124a001>
 27. Manvelova, N.E., Sergienko, E.G., Chenib, I.T., Khramova, L.V., Volf, I.V., El'nitskaya, Z.P., Savelieva, E.I. & Sinyakova, M.A. (2003). The chemical composition and toxicity of wastewater produced by the chemical-thermomechanical mass. *Zhurnal prikladnoi khimii = Journal of Applied Chemistry*, 76(5), 795 - 799 (in Russ.).
 28. Brenner-Weiss, G., & Obst, U. (2003). Approaches to bioresponse-linked instrumental analysis in water analysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, 377, 408 - 416. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2162-0>
 29. Brodsky, E.S., & Klyuev, P.A. (1994). Determination of organic pollutants in the environment using a combination of gas chromatography and mass spectrometry. *Zhurnal ekologicheskoi khimii = Journal of Environmental Chemistry*, 1, 1 - 9 (in Russ.).
 30. Brack, W., Kind, T., Hollert, H., Schrader, S., & Moder, M. (2003). Sequential fractionation procedure for the identification of potentially cytochrome P4501A-inducing compounds. *J. Chromatogr. A*, 986(1), 55 - 66. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01909-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01909-X)
 31. Bobeldijk, I., Stoks, P.G.M., Vissers, J.P.C., Emke, E., Leerdam, J.A. van, Muilwijk, B., Berbee, R., & Noij, T.H.M. (2002). Surface and wastewater quality monitoring: combination of liquid chromatography with (geno)toxicity detection, diode array detection and tandem mass spectrometry for identification of pollutants. *J. Chromatogr. A*, 970(1 - 2), 167-181.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00398-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00398-9)
 32. U.S. Environmental Protection Agency. (1991). Methods for aquatic toxicity identification evaluations. Phase I toxicity characterization procedures. EPA-600/6-91/0303. Office of Research and Development, Duluth, MN.
 33. U.S. Environmental Protection Agency (1993). Methods for aquatic toxicity identification evaluations: Phase II toxicity identification procedures for samples exhibiting acute and chronic toxicity. EPA-600/R-92/080. Office of Research and Development, Duluth, MN.
 34. U.S. Environmental Protection Agency (1993). Methods for aquatic toxicity identification evaluations: Phase III toxicity confirmation procedures for samples exhibiting acute and chronic toxicity. EPA-600/R-92/081. Office of Research and Development, Duluth, MN.
 35. Blackwell, B.R., Ankley, G.T., Corsi, S.R., Decicco, L.A., Houck, K.A., Judson, R.S., Li, S., Martin, M.T., Murphy, E., Schroeder, A.L., Smith, E.R., Swintek, J., & Villeneuve, D.L. (2017). An "eAR" on environmental surveillance and monitoring: a case study on the use of exposure-activity ratios (EARs) to prioritize sites, chemicals, and bioactivities of concern in Great Lakes waters. *Environ. Sci. Technol.*, 51, 8713 - 8724.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01613>
 36. Hock, B. (2001). *Bioresponse-linked instrumental analysis*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.
 37. Sharom, M.S., & Solomon, K.R. (1981). Adsorption and desorption of permethrin and other pesticides on glass and plastic materials used in bioassay procedures. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 38(2), 199 - 204. <https://doi.org/10.1139/f81-026>
 38. Bailey, H.C., Miller, J.L., Miller, M.J., & Dhaliwal, B.S. (1995). Application of toxicity identification procedures to the echinoderm fertilization assay to identify toxicity in municipal effluent. *Environ. Toxicol. Chem.*, 14(12), 2181 - 2186. <https://doi.org/10.1002/etc.5620141223>
 39. Bailey, H.C., DiGiorgio, C., Kroll, K., Miller, J.L., Hinton, D.E., & Starrett, G. (1996). Development of procedures for identifying pesticide toxicity in ambient waters: Carbofuran, diazinon, chlorpyrifos. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(6), 837 - 845.
<https://doi.org/10.1002/etc.5620150604>

40. Ben-Israel, O., Ben-Israel, H., & Ulitzur, S. (1998). Identification and Quantification of Toxic Chemicals by Use of *Escherichia coli* Carrying lux Genes Fused to Stress Promoters. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(11), 4346 - 4352.
41. Chemical-analytical and sanitary-chemical control of main decomposition products of organophosphorus toxic substances. Methodology guidelines. MUK 4.1-04.2004 (in Russ.).
42. Rembovsky, V.R., Ermolaeva, E.E., Savelyeva, E.I., Goncharov, N.V., Tsibulskaya, E.A., Koryagina, N.L., Khlebnikova, N.S., & Tsimbal, F.A. (2007). Toxicological and hygienic hazard assessment of the waste of the former enterprises for the production and use of toxic substances. *Rossiiskii Khim. Zhurnal = Russian Journal of General Chemistry*, 2, 77 - 82 (in Russ.).
43. Aalizadeh, R., Nika, M.-C., & Thomaidis, N.S. (2019). Development and application of retention time prediction models in the suspect and non-target screening of emerging contaminants. *Journal of Hazardous Materials*, 363, 277 - 285.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.047>
44. Decourtye, A., & Devillers, J. (2010). Ecotoxicity of neonicotinoid insecticides to bees. Insect Nicotinic Acetylcholine Receptors. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 683, 85 - 95. New York: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6445-8_8
45. Worth, A.P., van Leeuwen, C.J., & Hartung, T. (2004). The prospects for using (Q)SARs in a changing political environment: high expectations and a key role for the Commission's Joint Research Centre. *SAR QSAR Environ. Res.*, 15(5-6), 331 - 343.
<https://doi.org/10.1080/10629360412331297371>
46. Danforth, C., Chiu, W.A., Rusyn, I., Schultz, K., Bolden, A., Kwiatkowski, C., & Craft, E. (2020). An integrative method for identification and prioritization of constituents of concern in produced water from onshore oil and gas extraction. *Environment International*, 134, 105280.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105280>
47. Guillén, D., Ginebreda, A., Farré, M., Darbra, R.M., Petrovic, M., Gros, M., & Barceló, D. (2012). Prioritization of chemicals in the aquatic environment based on risk assessment: Analytical, modeling and regulatory perspective. *Science of The Total Environment*, 440, 236 - 252. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.064>
48. Dopp, E., Panneken, H., Itzel, F., & Tuerk, J. (2019). Effect-based methods in combination with state-of-the-art chemical analysis for assessment of water quality as integrated approach. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 222(4), 607 - 614.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.03.001>
49. Petrovic, M., Farre, M., Lopez de Alda, M., Perez, S., Postigo, C., Kock, M., Radjenovic, J., Gros, M., & Barcelo, D. (2010). Recent trends in the liquid chromatography - mass-spectrometry analysis of organic contaminants in environmental samples. *J. Chromatogr. A*, 1217, 4004 - 4017. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.02.059>
50. Krauss, M., Singer, H., & Hollender, J. (2010). LC-high resolution MS in environmental analysis: from target screening to the identification of unknowns. *Anal. Bioanal. Chem.*, 397, 943 - 951. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3608-9>
51. Hernandez, F., Sancho, J.V., Ibanez, M., Abad, E., Portoles, T., & Mattioli, L. (2012). Current use of high-resolution mass spectrometry in the environmental sciences. *Anal. Bioanal. Chem.*, 403, 1251 - 1264. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-5844-7>
52. Farre, M., Kantiani, L., Petrovic, M., Perez, S., & Barcelo, D. (2012). Achievements and future trends in the analysis of emerging organic contaminants in environmental samples by mass spectrometry and bioanalytical techniques. *J. Chromatogr. A*, 1259, 86 - 99.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.07.024>
53. Nunez, O., Gallart-Ayala, H., Martins, C.P.B., & Lucci, P. (2012). New trends in fast liquid chromatography for food and environmental analysis. *J. Chromatogr. A*, 1228, 298 - 323.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.10.091>
54. Berton, P., Lana, N.B., Ríos, J.M., García-Reyes, J.F., & Altamirano, J.C. (2016). State of the art of environmentally friendly sample preparation approaches for determination of PBDEs and

- metabolites in environmental and biological samples:a critical review. *Anal. Chim. Acta*, 905, 24 - 41. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.11.009>
55. LaFarre, M., Perez, S., Kantiani, L., & Barcelo, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC-Trends Anal. Chem.*, 27(11), 991 - 1007. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.010>



Indication and identification of hazardous substances

UDC 543.48 + 577.1

DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17002

Tetraphenylporphyrine based nanosized film elements for detection of Eu(III) cations in water by fluorescent method

Anton V. Lobanov^{1,2}, Olga A. Gruznova^{1,3}, and Natalia A. Roubtsova¹

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: av.lobanov@mpgu.su

²Moscow State Pedagogical University, Moscow, Russia

³Russian Research Center for Molecular Diagnostics and Therapy, Moscow, Russia

Received: April 27, 2020, Revised: May 29, 2020, Accepted: June 8, 2020

Abstract – Monomolecular layer of tetraphenylporphyrin mixed with stearic acid transferred onto modified quartz plates is shown to exhibit fluorescent properties sensitive to the presence of europium(III) cations in aqueous media. A principal possibility of producing a sensor element for quantitative determination of europium in water is proposed, and its performance parameters are determined.

Keywords: water analysis, europium, porphyrins, fluorescence, thin films.

Наноразмерные пленочные элементы на основе тетрафенилпорфирина для обнаружения катионов европия в воде флуоресцентным методом

А. В. Лобанов^{1,2}, О. А. Грузнова^{1,3}, Н. А. Рубцова¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: av.lobanov@mpgu.su

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», Институт биологии и химии, Москва, Россия

³Открытое акционерное общество «Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения», Москва, Россия

Поступила в редакцию: 27.04.2020 г., после доработки: 29.05.2020 г., принята в печать: 08.06.2020 г.

Аннотация – Показано, что мономолекулярный слой тетрафенилпорфирина в смеси со стеариновой кислотой, перенесенный на модифицированные кварцевые пластины, проявляет флуоресцентные свойства, чувствительные к присутствию катионов европия(III) в водных средах. Предложен сенсорный элемент для количественного определения европия в воде и определены его рабочие параметры.

Ключевые слова: анализ воды, европий, порфирины, флуоресценция, тонкие пленки.

INTRODUCTION

Macrocyclic tetrapyrrole compounds and their numerous metal complexes are widely used in a variety of applications related to ensuring chemical safety and environment protection issues. Thus, metal complexes of porphyrins and phthalocyanines are known to induce reactive oxygen species and can effectively deactivate pathogenic microorganisms due to the relevant catalytic [1–3] and photocatalytic [4] activity. In addition, intense absorption bands in the electronic spectra of porphyrins make it possible to use these compounds for sensitive analysis of various chemical and biological species [5]. Since fluorescent properties of tetrapyrroles are able to change significantly in the presence of specific compounds, they can be potentially used for developing sensor elements based on fluorescence based detection principle [6, 7].

It is well known that fluorescence of many dyes is quenched by rare-earth element (REE) ions, including ions of certain lanthanides, both in solutions and solid media [8]. In that regard, it would be interesting to find out the extent of sensitivity of fluorescence parameters of tetrapyrroles to the presence of various lanthanides ions.

It bears mentioning that toxicity issues of lanthanide compounds have not been adequately studied, although there are available literature data allowing us to classify REE compounds as low toxic substances [9–13]. Nevertheless, monitoring the circulation of lanthanides in the environment is of great importance, since the list of applications of these metals is rather long [14–17], it involves not only their use in technologies for manufacturing optical and luminescent items, but also developing materials applied as magnets, catalysts, alloys, components of medical devices, nanomaterials, etc.

In this work, we are considering an effect of quantitative response of lanthanide cations in aqueous solutions to the fluorescence of zinc complex of tetraphenylporphyrin immobilized in nanosized films on a solid surface with the aim of potential using this effect in sensor devices for control the content of lanthanide cations in an aqueous medium.

EXPERIMENTAL

The zinc complex of tetraphenylporphyrin (ZnTPP) of spectral purity was synthesized at Ivanovo State University of Chemical Technology. The structure of the complex is shown in Figure 1. The identity and purity of ZnTPP were additionally confirmed by MALDI mass spectrometry on a Thermo DSQ II instrument.

Nanosized films were obtained using a molecular layering unit (Joyce Loebel, UK) [18]. The preparation of the substrates was carried out using a procedure of modifying quartz plates 10 x 44 x 1 mm by applying monolayers of stearic acid (SA) formed on the surface of a subphase (bidistilled water containing 0.05 M KCl, pH 6.5). To obtain a monolayer of SA, 150 μ l of the 1 mM SA solution in chloroform was applied with a microsyringe. The formed monolayers with a barrier velocity of 2.5 mm/s and a surface pressure of 30 mN/m were transferred onto the quartz plate by vertical lifting at a speed of 0.3 mm/s according to the Langmuir-Blodgett method. Polar or nonpolar substrates were obtained by transferring in this way 10 or 11 SA-monolayers, respectively.

A monolayer of ZnTPP was obtained by the procedure involving a dropwise addition of 150 μl of the 0.5 mM solution of ZnTPP in 1 mM SA in chloroform onto the surface of the same subphase. A monolayer was formed in the same conditions as in the case of the preparation of SA films. Next, one monolayer of the mixture of ZnTPP and SA was transferred by vertical lifting onto polar or nonpolar substrates, thereby obtaining a nonpolar or polar working surface of the sensor element, respectively. The subphase temperature was 22°C in all the experiments with the air humidity in the installation of $50 \pm 5\%$.

Substrates with polar and nonpolar ZnTPP monolayers were immersed in 8 ml of aqueous solutions of the LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , SmCl_3 , EuCl_3 , GdCl_3 , TbCl_3 , DyCl_3 , HoCl_3 , ErCl_3 , TmCl_3 , YbCl_3 , or LuCl_3 salts solutions (provided by colleagues from Russian Technological University MIREA) with the concentrations in the range of 10^{-8} – 10^{-4} M in such a manner that the size of the monolayer area contacting with the solution was 26 x 10 mm. The temperature of the solution was maintained at 25°C. After 10 min, the plates were removed from the solutions, washed with bidistilled water, and dried in the air. After that, fluorescence spectra were recorded for the samples in the range of 600–750 nm upon excitation at a wavelength of 430 nm, which corresponds to the maximum absorption of ZnTPP.

Fluorescence spectra were recorded on a Shimadzu RF 5000 spectrofluorimeter (Japan) using a ZhS-16 yellow filter with cutting off scattered light. Quartz plates with the monolayers were placed at an angle of 45° in the path of the incident light. The spectra were processed using the Origin 6.1 computer program with measuring the integrated intensity (S) as the area under the spectrum curve.

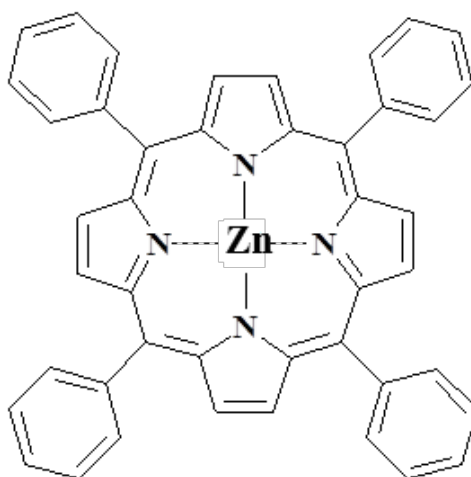


Fig. 1. Structure of zinc complex of tetraphenylporphyrin (ZnTPP).

RESULTS AND DISCUSSION

The molecular layering procedure applied in this study provides obtaining multilayers in which the external molecular layer is polar or nonpolar depending on the orientation of the stearic acid (SA) molecule. The thickness of the films obtained by this procedure was determined by the number of the monolayers and varied in the

range of 20–25 nm (this evaluation is relied on the fact the length of the SA molecule is about 2 nm).

ZnTPP molecules immobilized in the films containing SA, retain their inherent fluorescence with a maximum of ~660 nm. At the same time, the fluorescence spectra are independent of the orientation of the SA molecules. ZnTPP fluorescence spectra were not affected by soaking the films of polar and nonpolar structure in water.

When polar films were maintained in EuCl_3 solutions, an effect of quenching ZnTPP fluorescence was observed (Figure 2). Furthermore, we revealed that the quenching became noticeable at the EuCl_3 concentration of $1 \cdot 10^{-8}$ M with its intensification up to the EuCl_3 concentration of $1 \cdot 10^{-4}$ M. The quenching coefficient was estimated as S_0/S ratio, where S_0 and S are the integrated intensities in the absence and in the presence of lanthanide ions, respectively, and was found to be 2.4 (extrapolation error ± 0.2). At higher concentrations of europium chloride, no more quenching of ZnTPP fluorescence was observed.

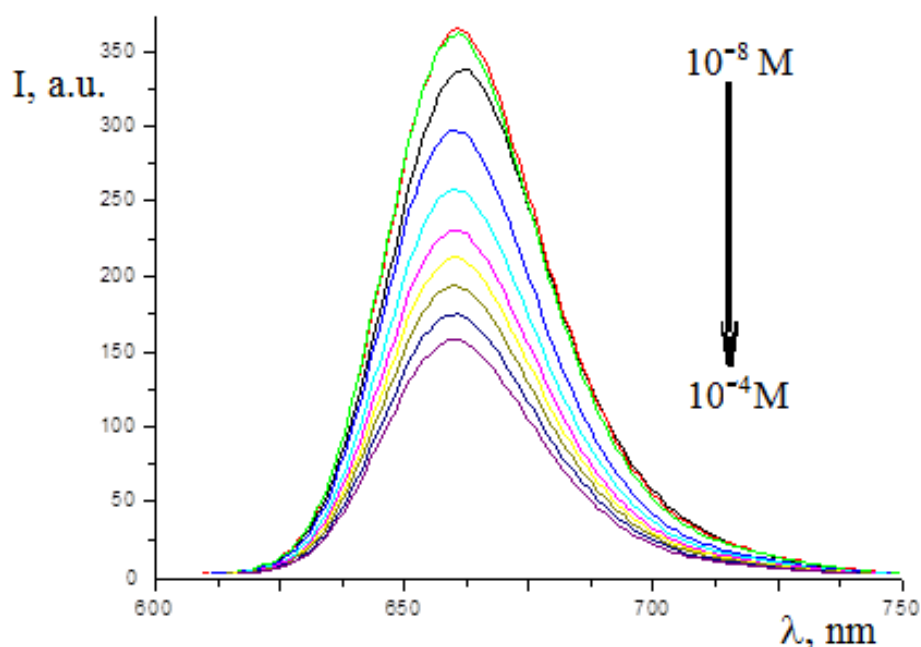


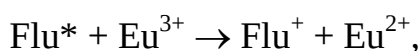
Fig. 2. Fluorescence spectra of ZnTPP in polar films mixed with stearic acid on quartz plates after contact with water (red line) and with EuCl_3 solutions with the concentration of $1 \cdot 10^{-8}$, $5 \cdot 10^{-8}$, $1 \cdot 10^{-7}$, $5 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, and $1 \cdot 10^{-4}$ M (the color of lines changes from green to purple).

It is noteworthy that the fluorescence intensity demonstrated only a slight decrease after contacting ZnTPP films with the aqueous solutions of the salts of other metals of the lanthanide series. Moreover, fluorescence intensity even remained unchanged in the cases of the solutions of cerium and dysprosium chlorides. The data for the ZnTPP fluorescence quenching coefficients in polar films for the cases of their interaction with chloride solutions of various lanthanides studied are shown in Table 1 for the concentration of $1 \cdot 10^{-4}$ M.

Table 1. Fluorescence quenching coefficients of ZnTPP in polar films upon contact with lanthanide chloride solutions with the concentration of $1 \cdot 10^{-4}$ M for 10 min

REE	La ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
S ₀ /S	1.2	1.1	1.4	1.1	2.4	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.4	1.1

Examples of the relatively high quenching ability of europium(III) cations (compared to the related lanthanide metals) with respect to the luminescence of a number of fluorophores (Flu), such as anthracene, phenanthrene, and phenosafranin, are described in the literature [8]. In [19], it was proposed that the reason for the relatively high degree of quenching of fluorescence of aromatic compounds by Eu³⁺ ions is the reversible electron transfer in accordance with the following mechanism:



where Flu* and Flu⁺ are fluorophore excited state and its radical cation, respectively. We suppose that the selective ability of Eu³⁺ of quenching fluorescence of dyes is due to the fact that the Eu³⁺ cation has the highest electron affinity compared to that for other ions of REEs, thus, it can be relatively easily reduced to Eu²⁺. In the studied cases of ZnTPP fluorescence, the europium chloride solution turned out to be the only example among the considered systems which exhibited the significant quenching ability. Therefore, we can conclude that it is possible to use the investigated systems for selective determination of Eu³⁺ cations in aqueous media. This statement is consistent with the experimental data obtained for the aqueous solutions containing mixtures of two to four lanthanides of different nature. In contrast to the EuCl₃ solution, the effect of quenching of fluorescence of ZnTPP changed insignificantly in these systems (Table 2).

Table 2. Fluorescence quenching coefficients of ZnTPP in polar films upon contact with the mixtures of lanthanide chloride solutions with the concentration of $1 \cdot 10^{-4}$ M for 10 min

REE	Eu ³⁺ + Sm ³⁺	Eu ³⁺ + Dy ³⁺	Eu ³⁺ + Tb ³⁺ + Gd ³⁺	Eu ³⁺ + Sm ³⁺ + Yb ³⁺ + Nd ³⁺
S ₀ /S	2.2	2.3	2.0	2.2

As far as nonpolar films are concerned, their contact with the solutions of lanthanide salts produced no changes in the ZnTPP fluorescence spectrum even at high salt concentrations, which allows us to conclude that diffusion of the cations into the nonpolar film is not observed. In the case of polar surfaces, one can assume an active involvement of the surface carboxyl groups of SA into the binding of metal cations.

Thus, the detection of europium (III) salts can be performed by fluorescence method. The data obtained in this study are of interest for the development of portable devices for monitoring the content of europium (III) cation presence in natural and waste waters. Sources of europium emissions into the environment come

from various industrial sectors, such as metallurgy, hydrogen and nuclear energy industries, manufacturing of laser and luminescent materials, medical industry, etc. [20].

CONCLUSION

In summary, applying the molecular layering procedure makes it is possible to obtain a miniature element on quartz plates that is found to be sensitive to the presence of europium(III) cations in water. Thus, a principle possibility is demonstrated to create a polar contact layer containing a fluorescent dye. The sensitivity of the obtained sensor element is $1 \cdot 10^{-8}$ M, the detection time is 10 min. The time for recording the fluorescence spectrum does not exceed 1 min. The advantages of the element are its high selectivity towards the analyte, the relative ease of its preparation, a possibility of its serial production, and availability of the required components. Further research can be focused at studying the effect of water quality by this analytical procedure.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was carried out as part of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project 0082–2018–0006, registration number No. AAAA-A18-118020890097-1).

References:

1. Bannikova, D.A., Kononenko, A.B., & Lobanov, A.V. (2017). Influence of metallic and metall complex nanoparticles on bacterial populations. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 1(2), 88 - 96 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.2.10983>
2. Lobanov, A.V., Olkhov, A.A., & Popov, A.A. (2018). Bactericidal properties of fibrous material based on polyhydroxybutyrate and metal porphyrin complexes. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 2(2), 88 - 96 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.2.14104>
3. Fomichev, V.A., & Lobanov, A.V. (2019). Hydroxyapatite as a mineral matrix for antibacterial substances. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 3(2), 37 - 44 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16002>
4. Lobanov, A.V., & Melnikov, M.Ya. (2019). Photocatalytic activity of immobilized metallo-tetrapyrrole complexes in hydrogen peroxide media. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 3(1), 28 - 34. <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.1.15001>
5. Lobanov, A.V., Gromova, G.A., Gorbunova, Yu.G., & Tsivadze, A.Yu. (2017). Lanthanide complexes of phthalocyanines for identification of nanosized silica in water. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 1(1), 54 - 61 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.1.11431>
6. Shchelkunova, A.E., Boltukhina, E.V., Rumyantseva, V.D., Shilov, I.P., & Karakotova, S.D. (2019). Development of the synthesis of 2,4-di(α -methoxyethyl)-deuteroporphyrin IX ytterbium complex dipotassium salt. *Macroheterocycles*, 12(4), 382 - 388. DOI: 10.6060/mhc190658s
7. Ivanovskaya, N.P., Shilov, I.P., Shchamkhalov, K.S., Markushev, V.M., Ivanov, A.V., Rumyantseva, V.D., & Mironov, A.F. (2015). Nanoparticles based on lexan polymer matrix and the ytterbium complex of porphyrin: synthesis, spectral-luminescence properties and

- prospects of using for neoplasm diagnostics. *Macroheterocycles*, 8(1), 50 - 55. DOI: 10.6060/mhc140715r
8. Ermolaev, V.L., Sveshnikova, E.V., & Shakhverdov, T.A. (1976). Investigation of the formation of complexes of organic molecules and lanthanide ions in solutions by the electronic energy transfer method. *Uspekhi khimii = Russ. Chem. Rev.*, 45(10), 896 - 912. <https://doi.org/10.1070/RC1976v045n10ABEH002732>
 9. Goecke, F., Jerez, C.G., Zachleder, V., Figueroa, F.L., Bisova, K., Rezanka, T., & Vitova, M. (2015). Use of lanthanides to alleviate the effects of metal ion-deficiency in *Desmodesmus quadricauda* (Sphaeropleales, Chlorophyta). *Frontiers in Microbiology*, 6. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00002>
 10. Palasz, A., & Czekaj, P. (2000). Toxicological and cytophysiological aspects of lanthanides action. *Acta Biochimica Polonica*, 47(4), 1107 - 1114. https://doi.org/10.18388/abp.2000_3963
 11. Cotruvo, J.A. (2019). The chemistry of lanthanides in biology: recent discoveries, emerging principles, and technological applications. *ACS Central Science*, 5(9), 1496 -1506. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00642>
 12. Teo, R.D., Termini, J., & Gray, H.B. (2016). Lanthanides: applications in cancer diagnosis and therapy. *Journal of Medicinal Chemistry*, 59(13), 6012 - 6024. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b01975>
 13. Zheng, Q., Dai, H., Merritt, M.E., Malloy, C., Pan, C.Y., & Li, W.-H. (2005). A new class of macrocyclic lanthanide complexes for cell labeling and magnetic resonance imaging applications. *Journal of the American Chemical Society*, 127(46), 16178 - 16188. <https://doi.org/10.1021/ja054593v>
 14. Eliseeva, S.V., & Bünzli, J.-C.G. (2011). Rare earths: jewels for functional materials of the future. *New Journal of Chemistry*, 35(6), 1165 - 1176. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00969E>
 15. Morin, M., Bador, R., & Dechaud, H. (1989). Detection of europium(III) and samarium(III) by chelation and laser-excited time-resolved fluorimetry. *Analytica Chimica Acta*, 219, 67 - 77. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)80334-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)80334-7)
 16. Pagis, C., Ferbinteanu, M., Rothenberg, G., & Tanase, S. (2016). Lanthanide-based metal organic frameworks: synthetic strategies and catalytic applications. *ACS Catalysis*, 6(9), 6063 - 6072. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01935>
 17. Zhu, Q., Zhang, L., Van Vliet, K., Miserez, A., & Holten-Andersen, N. (2018). White light-emitting multistimuli-responsive hydrogels with lanthanides and carbon dots. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(12), 10409 - 10418. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17016>
 18. Lobanov, A.V., Nagovitsyn, I.A., & Chudinova, G.K. (2018). Determination of albumin by immunosensor technique with fluorescent type of detection. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 2(2), 119 - 130 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.2.14109>
 19. Shakhverdov, T.A. (1970). Photon transfer of an electron from molecules of organic compounds to Eu^{3+} in liquid solutions. *Optika i spektroskopiya = Optics and spectroscopy*, 29(2), 315 - 321 (in Russ.).
 20. Greinacher, E. (1981). History of rare earth applications, rare earth market today. *Industrial Applications of Rare Earth Elements. ACS Symposium Series*, 164. Chapter 1, 3 - 17. DOI: 10.1021/bk-1981-0164.ch001

Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 543.554

DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17003

Сенсорные свойства фосфорсодержащих оксидных слоев на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования***Е. Е. Перепелица¹✉, М. С. Васильева^{1,2}, Г. И. Маринина¹***

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия,
e-mail: tarakanovskaia.ee@students.dvfu.ru

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

Поступила в редакцию: 01.06.2020 г., после доработки: 20.06.2020 г., принята в печать: 23.06.2020 г.

Аннотация – Изучены состав, морфология поверхности, pH- и фосфатная функции фосфорсодержащих оксидных пленок на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования в электролитах, содержащих 0,05÷0,2 моль/л дигидрофосфата калия. Все сформированные оксидные слои имеют в своем составе диоксид титана в модификации анатаз и 7-8 ат.% фосфора. Выявлена pH-функция сформированных пленок в интервале pH от 2 до 7 и ее усиление в результате гидроксирования поверхности электродов в щелочных буферных растворах. Полученные оксидные пленки на титане проявляют определенную фосфатную функцию и могут быть использованы в качестве сенсоров в осадительном потенциометрическом титровании, в частности, для контроля качества воды природных водных объектов и сточных вод на содержание фосфатов и других кислых примесей.

Ключевые слова: металлоксидные электроды, плазменно-электролитическое оксидирование, прямая потенциометрия, дигидрофосфат калия, осадительное потенциометрическое титрование, сенсорные свойства.

Sensory properties of phosphorus-containing oxide layers on titanium formed by plasma-electrolytic oxidation***Elena E. Perepelitsa¹✉, Marina S. Vasilyeva^{1,2}, and Galina I. Marinina¹***

¹Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia,
e-mail: tarakanovskaia.ee@students.dvfu.ru

²Federal state budgetary institution of science Institute of chemistry of the Far Eastern branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

Received: June 1, 2020, Revised: June 20, 2020, Accepted: June 23, 2020

Abstract – The composition, surface morphology, pH- and phosphate functions of phosphorus-containing oxide films on titanium formed by plasma-electrolytic oxidation in electrolytes containing 0.05÷0.2 mol/l of potassium dihydrophosphate have been studied. All the oxide layers incorporate titanium dioxide in the anatase crystal form and 7–8 at.% of phosphorus. The pH function of the formed films in the pH range from 2 to 7 and its amplification are revealed resulting from hydroxylation of the electrode surface in alkaline buffer solutions. The obtained oxide films on titanium exhibit a specific phosphate function and can be used as sensors in precipitation potentiometric titration, in particular, for water quality control of natural water bodies and waste water including determination of the content of phosphates and other acidic impurities.

Keywords: metal oxide electrodes, plasma-electrolytic oxidation, direct potentiometry, potassium dihydrophosphate, precipitation potentiometric titration, sensor properties.

ВВЕДЕНИЕ

Контроль качества природных и техногенных вод необходим для изучения, прогноза и предупреждения неблагоприятных изменений окружающей среды. Среди всех известных методов анализа водных объектов потенциометрический метод имеет ряд преимуществ, включая селективность, экспрессность, простоту и высокую чувствительность. Однако число потенциометрических селективных сенсоров, которые можно применять для анализа многокомпонентных систем, весьма ограничено, а их разработка является сложной задачей. Важнейшими показателями качества водных объектов являются содержание в них фосфатов и показатель pH. Традиционно применяемые для определения pH стеклянные электроды чувствительны к механическим воздействиям, требуют специальной подготовки перед измерениями, принципиально исключается их применение при измерении pH фтористых сред. Потенциометрическое определение фосфат-ионов весьма ограничено вследствие того, что разрабатываемые ионоселективные электроды имеют ряд существенных недостатков, в том числе они подвержены влиянию различных анионов, присутствующих в природных и техногенных водах [1–5], или растворенного кислорода [6].

Перспективными потенциометрическими сенсорами для анализа водных объектов являются электродные материалы на основе оксидов переходных металлов. В частности, значительный интерес представляют материалы на основе диоксида титана благодаря его низкой стоимости, нетоксичности и экологичности [7].

Согласно [8], в качестве фосфат-селективных электродов могут быть использованы фосфорсодержащие оксидные слои на титане, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). ПЭО сопровождается включением в покрытия компонентов электролита и образованием при определенных режимах высокоразвитой (высокопористой, дефектной) поверхности, которая в ряде случаев может обладать высокими сорбционными и ионообменными свойствами.

Целью настоящей работы было исследование состава, морфологии поверхности, pH- и фосфатной функций фосфорсодержащих оксидных слоев на титане, сформированных методом ПЭО, и рассмотрение возможности применения полученных пленок в качестве индикаторных электродов в

потенциометрическом титровании водных растворов, содержащих кислые загрязняющие примеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды были получены из листового титана марки BT1-0 в форме пластин (размер $2,0 \times 2,0 \times 0,1$ см). С целью снятия поверхностного слоя металла и стандартизации поверхности образцы подвергали химической полировке в смеси концентрированных кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3$ при температуре $60\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 2–3 с.

В качестве электролитов применяли водные растворы KH_2PO_4 с концентрациями 0,05, 0,1, 0,15 и 0,2 моль/л. Оксидные пленки на титане формировали методом ПЭО в гальваностатических условиях при плотности тока $i = 0,05 \text{ А/см}^2$. Процесс ПЭО вели в сосуде из термостойкого стекла емкостью 1 л. Время обработки составляло 5 мин. После ПЭО образцы ополаскивали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. В табл. 1. представлены обозначения для четырех типов полученных покрытий, сформированных в различных условиях, отличающихся применением соответствующего раствора электролита.

Таблица 1. Обозначения полученных ПЭО-покрытий
Table 1. Designations of the obtained PEO coatings

Обозначение электрода	C (KH_2PO_4), моль/л	pH
(0,05)Ti/TiO ₂	0,05	4,43
(0,1)Ti/TiO ₂	0,1	4,34
(0,15)Ti/TiO ₂	0,15	4,31
(0,2)Ti/TiO ₂	0,2	4,29

Для потенциометрических измерений использовали ионо- и pH-метр ОР-265/1 (Radelkis, Венгрия). Электродом сравнения и индикаторными электродами служили хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1-М-1 и полученные ПЭО-электроды, соответственно.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) в CuK_α -излучении по стандартной методике. Идентификация соединений, входящих в состав исследуемых образцов, проводилась в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка данных (PDF-2).

Морфологию образцов и элементный состав поверхности пленок определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа S-5500 (Hitachi, Япония) с системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Глубина анализа составляла ~ 1 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и морфология сформированных ПЭО-электродов

На рис. 1 приведены рентгенограммы покрытий, сформированных в растворах дигидрофосфата калия различной концентрации. На всех рентгенограммах наблюдаются рефлексы титана и диоксида титана в анатазной модификации.

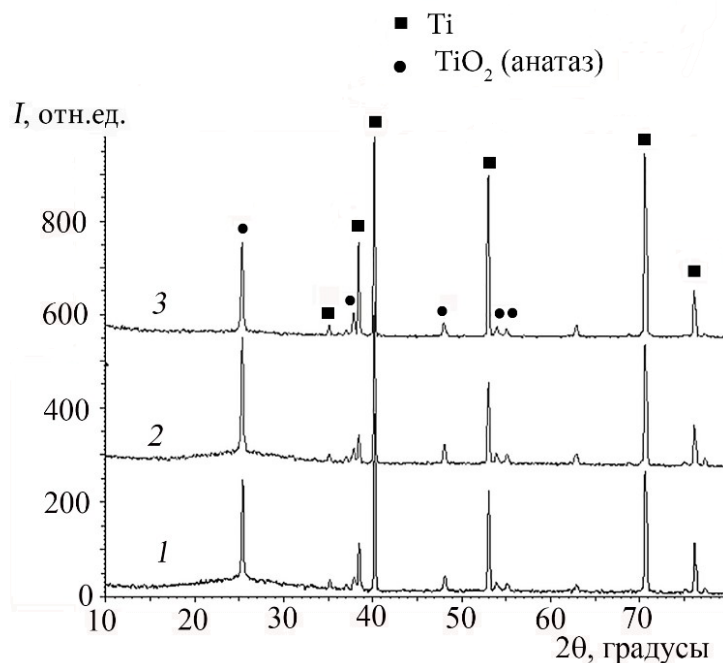


Рис. 1. Рентгенограммы сформированных ПЭО-покрытий: 1 – (0,15)Ti/TiO₂; 2 – (0,2)Ti/TiO₂; 3 – (0,05)Ti/TiO₂.

Fig. 1. Radiographs of formed PEO-coatings: 1 – (0.15)Ti/TiO₂; 2 – (0.2)Ti/TiO₂; 3 – (0.05)Ti/TiO₂.

Согласно данным энергодисперсионного анализа (табл. 2), сформированные ПЭО-слои содержат углерод, кислород, фосфор и титан, количество которых практически не зависит от концентрации электролита.

Таблица 2. Элементный состав оксидных ПЭО-слоев

Table 2. Elemental composition of PEO oxide layers

Образец	Элементный состав, ат. %			
	C	O	P	Ti
(0,05)Ti/TiO ₂	8,5	57,7	6,7	27,1
(0,1)Ti/TiO ₂	15,0	55,8	7,4	21,8
(0,15)Ti/TiO ₂	-	65,8	7,8	26,4
(0,2)Ti/TiO ₂	7,6	60,2	6,2	26,0

На рис. 2 приведены СЭМ-изображения сформированных ПЭО-покрытий. Из рисунка видно, что поверхность (0,05)Ti/TiO₂ электрода

достаточно шероховатая, наблюдаются мелкие поры, рис. 2(а). С увеличением концентрации электролита для ПЭО, поверхность электродов сглаживается, количество пор уменьшается, рис. 2(б-г).

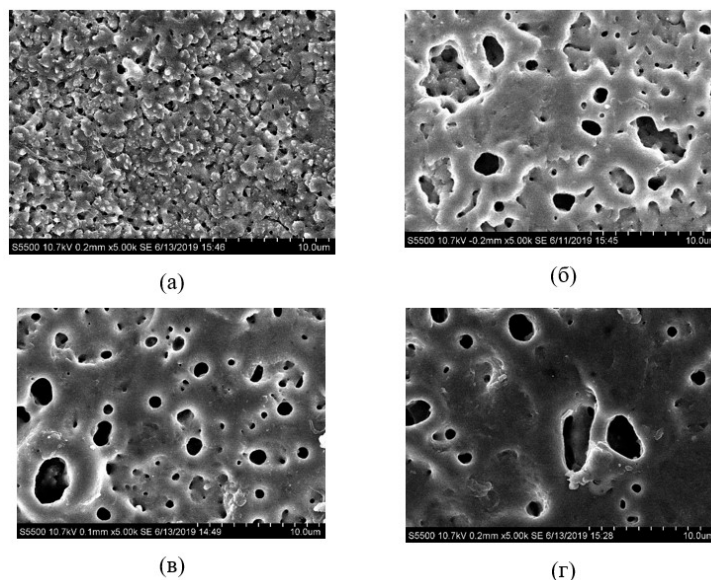


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности ПЭО-электродов: (а) (0,05)Ti/TiO₂; (б) (0,1)Ti/TiO₂; (в) (0,15)Ti/TiO₂; (г) (0,2)Ti/TiO₂.

Fig. 2. SEM-images of the surface of PEO-electrodes: (а) (0.05)Ti/TiO₂; (б) (0.1)Ti/TiO₂; (в) (0.15)Ti/TiO₂; (г) (0.2)Ti/TiO₂.

рН-функция сформированных ПЭО-слоев на титане

Поведение ПЭО-электродов в прямой рН-метрии изучали в интервале рН 1,68÷11,91. На рис. 3 приведен один из шести циклов исследования зависимости потенциала (0,15)Ti/TiO₂ электрода E от значения рН раствора при увеличении и уменьшении рН. Поведение сформированных ПЭО-электродов зависит от величины рН буферных растворов. В интервале рН $\approx$ от 2 до 7 (участки 1 и 4 на рис. 3) (0,15)Ti/TiO₂ электрод проявляет рН-чувствительность с угловым наклоном электродной функции ~ 40 мВ/рН при переходе от кислых к щелочным растворам и ~ 53 мВ/рН в обратном направлении. В интервале рН от 7 до 12 фосфорсодержащие электроды практически инертны (участки 2 и 3 на рис. 3), что согласуется с данными работы [8]. По мнению авторов [8], это связано с наличием в составе оксидных слоев фосфатных группировок, внедренных в покрытие в процессе ПЭО.

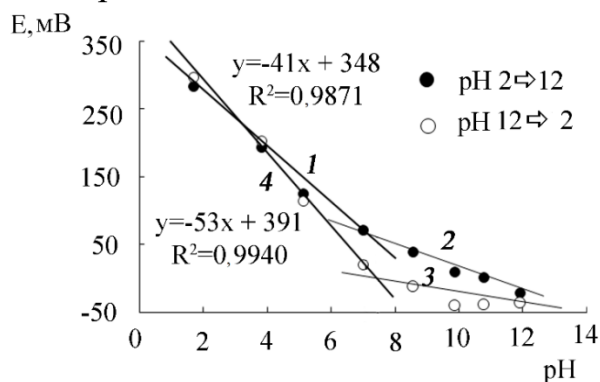
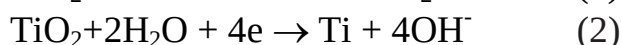
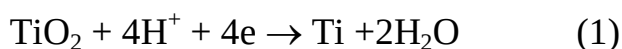


Рис. 3. Зависимость потенциала E (0,15)Ti/TiO₂ ПЭО-электрода от величины рН.

Fig. 3. Dependence of E potential for (0.15)Ti/TiO₂ PEO-electrode on the pH value.

Для остальных ПЭО-электродов были получены подобные зависимости. Параметры уравнения $E = a - b \cdot \text{pH}$ и коэффициенты аппроксимации этих зависимостей при изменении pH от 2 до 12 и от 12 до 2, т.е. для участков 1 и 4 приведены в табл. 3. Следует отметить, что для всех электродов наклон линейной зависимости E –pH значительно выше при переходе от щелочных растворов к кислым (участок 4) чем при переходе от кислых растворов к щелочным (участок 1). Данный факт свидетельствует о том, что в щелочной среде происходит изменение состава поверхности электродов, по-видимому, связанное с замещением фосфатных групп на гидроксильные. Вследствие этого может меняться и механизм электродной реакции. Согласно [7], окислительно-восстановительное равновесие между двумя различными твердыми фазами, например, металлом и его оксидом, может быть описано различными реакциями:



Потенциал каждой из приведенных реакций соответствует уравнению Нернста $E = a - b \cdot \text{pH}$, где b – наклон электродной функции (при 25°C $b = 0,059$ мВ/pH). Можно предположить, что на участке 1 потенциал электрода определяется реакцией (1), тогда как на участке 4, когда поверхность электрода сильно гидроксильрована, наиболее вероятно протекание реакции (2).

Таблица 3. Параметры уравнения $E = a - b \cdot \text{pH}$ для участков 1 и 4 на рис. 3
($n = 6$; $P = 0,95$)

Table 3. Parameters of the equation $E = a - b \cdot \text{pH}$ for sections 1 and 4 as depicted in Fig. 3
($n = 6$; $P = 0.95$)

Электрод	1 участок				4 участок			
	a , мВ	b , мВ/pH	R^2	Интервал pH	a , мВ	b , мВ/pH	R^2	Интервал pH
(0,05)Ti/TiO ₂	403	39 ± 2	0,9891	2,0–7,1	218	16 ± 4	0,9796	7,1–12,0
(0,1)Ti/TiO ₂	340	38 ± 3	0,9865	2,0–6,4	260	22 ± 2	0,9769	6,4–12,0
(0,15)Ti/TiO ₂	348	41 ± 1	0,9973	2,0–6,8	182	19 ± 3	0,9804	6,8–12,0
(0,2)Ti/TiO ₂	342	39 ± 2	0,9886	2,0–7,0	202	18 ± 2	0,9813	7,0–12,0

Фосфатная функция сформированных ПЭО-слоев на титане

На рис. 4 приведены результаты исследования фосфатной функции (0,15)Ti/TiO₂ электрода. Видно, что интервал выполнения электродной функции E –(pPO₄³⁻) лежит в диапазоне от 2 до 4, тогда как линейность функции $E = a - b \cdot (\text{pH}_2\text{PO}_4^-)$ сохраняется в интервале от 1 до 5 с коэффициентом аппроксимации

$R^2 = 0,99$. Для других сформированных ПЭО-электродов были получены аналогичные зависимости, результаты обработки которых приведены в табл. 4 и 5. Во всех случаях угловые наклоны электродных функций невелики, однако сделать заключения о том, насколько они приближены к нернстовскому значению, однозначно нельзя. Это обусловлено тем, что в исследуемых растворах существуют разные формы фосфорсодержащих ионов.

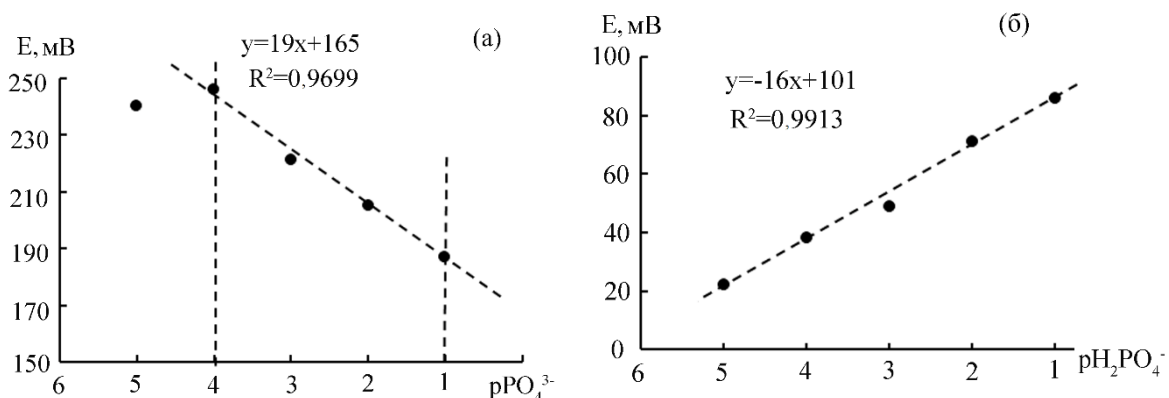


Рис. 4. Зависимости $E-(pPO_4^{3-})$ (а) и $E-(pH_2PO_4^-)$ (б) для (0,15)Ti/TiO₂ ПЭО-электрода.
Fig. 4. Dependencies $E-(pPO_4^{3-})$ (a) and $E-(pH_2PO_4^-)$ (b) for (0,15)Ti/TiO₂ PEO-electrode.

Таблица 4. Параметры уравнения $E = a - b \cdot (pPO_4^{3-})$ ($n = 6$; $P = 0,95$)
Table 4. Parameters of the equation $E = a - b \cdot (pPO_4^{3-})$ ($n = 6$; $P = 0,95$)

Электрод	a , мВ	b , мВ/ pPO_4^{3-}	R^2	Интервал pPO_4^{3-}
(0,05)Ti/TiO ₂	6	24 ± 1	0,92	2,0–4,0
(0,1)Ti/TiO ₂	119	18 ± 1	0,94	1,7–4,0
(0,15)Ti/TiO ₂	161	19 ± 2	0,95	1,0–4,0
(0,2)Ti/TiO ₂	145	30 ± 2	0,96	1,0–3,7

Таблица 5. Параметры уравнения $E = a - b \cdot (pH_2PO_4^-)$ ($n = 6$; $P = 0,95$)
Table 5. Parameters of the equation $E = a - b \cdot (pH_2PO_4^-)$ ($n = 6$; $P = 0,95$)

Электрод	a , мВ	b , мВ/ $pH_2PO_4^-$	R^2	Интервал $pH_2PO_4^-$
(0,05)Ti/TiO ₂	132	11 ± 3	0,96	1–5
(0,1)Ti/TiO ₂	183	12 ± 3	0,96	1–5
(0,15)Ti/TiO ₂	211	18 ± 4	0,98	1–5
(0,2)Ti/TiO ₂	243	21 ± 4	0,97	1–5

Осадительное потенциометрическое титрование

Принимая во внимание тот факт, что сформированные ПЭО-электроды проявляют определенную фосфатную функцию и коэффициенты аппроксимации соответствующих зависимостей близки к 1, такие электроды могут применяться в осадительном титровании в качестве индикаторных. Индикаторные свойства исследуемых ПЭО-слоев на титане изучали в

осадительном потенциометрическом титровании 0,02 М раствора Na_3PO_4 0,05 М раствором AgNO_3 . Параллельно проводили титрование с Ag-электродом. Как видно из рис. 5, интегральные кривые титрования для всех исследуемых электродов имеют классическую форму с четким перегибом в точке эквивалентности. Механизм работы металлооксидных электродов в этом типе реакции обусловлен модификацией поверхности атомами электроположительного металла – серебра, что было показано для классических и металлооксидных полупроводниковых электродов [9, 10].

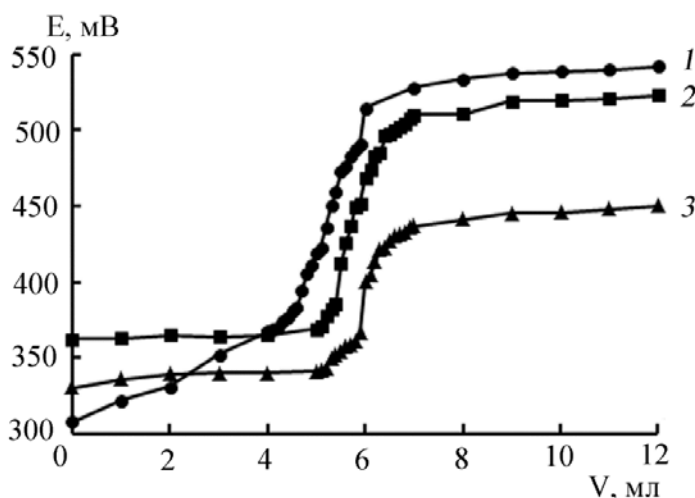


Рис. 5. Интегральные кривые потенциометрического титрования 0,02 М Na_3PO_4 – 0,05 М AgNO_3 с использованием электродов: 1 – Ag, 2 – (0,2)Ti/TiO₂, 3 – (0,15)Ti/TiO₂.

Fig. 5. Integral curves of potentiometric titration of 0.02 М Na_3PO_4 – 0.05 М AgNO_3 using electrodes: 1 – Ag, 2 – (0,2)Ti/TiO₂, 3 – (0,15)Ti/TiO₂.

В таблице 6 приведены результаты количественного определения фосфат-ионов с использованием различных электродов.

Таблица 6. Результаты титрования 0,02 М раствора Na_3PO_4 с использованием различных электродов ($t_{0,95} = 2,57$; $n = 6$)

Table. 6. Results of titration of 0.02 М Na_3PO_4 solution using various electrodes ($t_{0,95} = 2.57$; $n = 6$)

Электрод	Введено, мг	Найдено, мг	$\frac{\Delta m}{m}$, %
Серебряный	13,9	15,2	9
(0,15)Ti/TiO ₂		16,4	18
(0,2)Ti/TiO ₂		15,7	13

Относительная ошибка определения фосфата натрия с использованием (0,2)Ti/TiO₂ электрода составляет 13%, что сопоставимо с ошибкой, полученной для Ag-электрода. Для (0,15)Ti/TiO₂ электрода эта величина достигает ~18%. Можно сказать, что в данном случае определенно наблюдается

корреляция между фосфатной функцией ПЭО-покрытий и их чувствительностью в осадительном титровании. Согласно данным, представленным в табл. 4, угловой наклон электродной функции $E = a - b \cdot (\text{pPO}_4^{3-})$ для (0,2)Ti/TiO₂ электрода составляет ~30 мВ/ pPO_4^{3-} , что на 10 мВ превышает угловой наклон для (0,15)Ti/TiO₂ электрода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показано, что в интервале pH от 2 до 7 фосфорсодержащие слои на титане, полученные методом плазменно-электролитического оксидирования, проявляют pH-чувствительность с угловым наклоном электродной функции 40 мВ/pH и выше, и, следовательно, могут быть использованы в качестве потенциометрических pH-сенсоров в кислых средах. Показано, что зависимости электродных функций $E-\text{pPO}_4^{3-}$ и $E-\text{pH}_2\text{PO}_4^-$ линейны в диапазонах pPO_4^{3-} от 2 до 4 и pH_2PO_4^- от 1 до 5 с угловыми наклонами, не превышающими 30 мВ/ pPO_4^{3-} и 25 мВ/ pH_2PO_4^- , соответственно. Показана возможность применения сформированных ПЭО-слоев на титане в качестве индикаторных электродов в осадительном титровании.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №18-03-00418.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the grant of Russian Fund for Basic Research (Project No. 18-03-00418).

Список литературы:

1. Berchmans S., Issa T.B., Singh P. (2012). Determination of inorganic phosphate by electroanalytical methods: A review. *Analytica Chimica Acta*, 729, 7 - 20. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.03.060>
2. Thomas J.D.R. (1988). Uni-, Bi- and Tri-Enzyme Electrodes for Analysis. In: Guilbault G.G., Mascini M. (eds). *Analytical uses of immobilized biological compounds for detection, medical and technical uses*. NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences), 226(1), 141 - 152. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-2895-4>
3. Somer G., Kalayci S., Basak I. (2010). Preparation of a new solid state fluoride ion selective electrode and application. *Talanta*, 80(3), 1129 - 1132. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.08.037>
4. Davey D.E., Mulcahy D.E., O'Connell, G.R. (1990). Flow-injection determination of phosphate with a cadmium ion-selective electrode. *Talanta*, 37(7), 683 - 687. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(90\)80094-V](https://doi.org/10.1016/0039-9140(90)80094-V)
5. Hara H., Kusu S. (1992). Continuous-flow determination of phosphate using a lead ion-selective electrode. *Anal. Chim. Acta*, 261(1-2), 411 - 417. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(92\)80221-R](https://doi.org/10.1016/0003-2670(92)80221-R)
6. Shirai O., Xu K., Kitazumi Y., Kano K. (2018). Phosphate ion sensor using a cobalt phosphate coated cobalt electrode. *Electrochimica Acta*, 282, 242 - 246. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.021>
7. Fog A., Buck R.P. (1984). Electronic semiconducting oxides as pH sensors. *Sens. Actuators*, 5(2), 137 - 146. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(84\)80004-9](https://doi.org/10.1016/0250-6874(84)80004-9)

8. Гордиенко П.С. (1996). *Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя*. Владивосток: Дальнаука.
9. Буракhta В.А. (2003). Дисс. ... докт. хим. наук. Уральск: Западно-Казахстанский инженерно-технологический университет.
10. Кимстач В.А. (1986). Дисс. ... докт. хим. наук. Ростов-на-Дону.

References:

1. Berchmans, S., Issa, T.B., & Singh, P. (2012). Determination of inorganic phosphate by electroanalytical methods: A review. *Analytica Chimica Acta*, 729, 7 - 20. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.03.060>
2. Thomas, J.D.R. (1988). Uni-, Bi- and Tri-Enzyme Electrodes for Analysis. In: Guilbault G.G., Mascini M. (eds). *Analytical uses of immobilized biological compounds for detection, medical and technical uses*. NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences), 226(1), 141 - 152. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-2895-4>
3. Somer, G., Kalayci, S., & Basak, I. (2010). Preparation of a new solid state fluoride ion selective electrode and application. *Talanta*, 80(3), 1129 - 1132. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.08.037>
4. Davey, D.E., Mulcahy, D.E., & O'Connell, G.R. (1990). Flow-injection determination of phosphate with a cadmium ion-selective electrode. *Talanta*, 37(7), 683 - 687. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(90\)80094-V](https://doi.org/10.1016/0039-9140(90)80094-V)
5. Hara, H., & Kusu, S. (1992). Continuous-flow determination of phosphate using a lead ion-selective electrode. *Anal. Chim. Acta*. 261(1-2), 411 - 417. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(92\)80221-R](https://doi.org/10.1016/0003-2670(92)80221-R)
6. Shirai, O., Xu, K., Kitazumi, Y., & Kano, K. (2018). Phosphate ion sensor using a cobalt phosphate coated cobalt electrode. *Electrochimica Acta*, 282, 242 - 246. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.021>
7. Fog, A., & Buck, R.P. (1984). Electronic semiconducting oxides as pH sensors. *Sens. Actuators*, 5(2), 137 - 146. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(84\)80004-9](https://doi.org/10.1016/0250-6874(84)80004-9)
8. Gordienko, P.S. (1996). *Formation of coatings on anodically polarized electrodes in aqueous electrolytes at the potentials of sparking and breakdown*. Vladivostok: Dalnauka (in Russ.).
9. Burakhta, V.A. (2003). *Electrochemical sensors based on semiconductor materials in the analysis of environmental objects* (Doctoral dissertation). Uralsk (in Russ.).
10. Kimstach, V.A. (1987). *Metal electrodes with modified surface in sedimentary and complexometric titration* (extended abstract of doctoral dissertation). Rostov-on-Don (in Russ.).



Пиролиз пластиковых отходов. Обзор

Н. Ю. Ковалева[✉], Е. Г. Раевская, А. В. Рошин

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

Поступила в редакцию: 01.04.2020 г., после доработки: 08.05.2020 г., принята в печать: 14.05.2020 г.

Аннотация – Проблема утилизации пластиковых отходов чрезвычайно актуальна и имеет глобальное значение, поскольку мировое производство пластмасс имеет устойчивую тенденцию к росту. В настоящее время в мире производится порядка 400 млн т различных видов пластмасс, и, по прогнозам, к 2050 г. всего около 12000 млн т накопленных пластиковых отходов будет выброшено на свалки или в окружающую среду. При этом полимеры практически не разлагаются и не гниют, что значительно усугубляет сложившуюся ситуацию. Перспективным методом утилизации этих отходов является пиролиз, выгодно отличающийся от известных способов утилизации и имеющий дополнительное преимущество с точки зрения возможности преобразования пластиковых отходов в различные виды топлива (кокс, жидкое углеводородное и газообразное топливо). В обзоре обобщены сведения о видах пиролиза полимеров, механизме процесса, образующихся продуктах, их составе и наиболее используемых катализаторах. Сделан акцент на сравнительный анализ двух основных типов пиролиза термического (некаталитического) и каталитического. Приведены характеристики, пути и перспективы использования продуктов пиролиза пластиковых отходов. Представлено краткое изложение существующих проблем и препятствий, влияющих на развитие различных способов получения топлива при пиролизе.

Ключевые слова: пластиковые отходы, термический пиролиз, каталитический пиролиз, катализаторы, продукты пиролиза, углеводороды, топливо.

Plastic waste pyrolysis – a review

Natalia Yu. Kovaleva[✉], Elena G. Raevskaya, and Alexander V. Roshchin

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: nkova@bk.ru

Received: April 1, 2020, Revised: May 8, 2020, Accepted: May 14, 2020

Abstract – The problem of utilization of plastic waste is extremely urgent at a global scale, since the world production of plastics demonstrates a trend of steady growth. Currently, about 400 million tons of various types of plastics are produced in the world, and, according to the expert forecasts, by 2050, about 12,000 million tons of accumulated plastic waste will be dumped in landfills or in the environment. It is noteworthy that the polymers are hardly decomposed and practically do not rot, which significantly aggravates the environmental situation. A promising

method for the disposal of plastic wastes is pyrolysis, which compares favorably with the known methods of plastic waste utilization and has an additional advantage in terms of the possibility of converting plastic waste into various types of fuel (coke, liquid hydrocarbon and gaseous fuels). The review summarizes literature data related to polymer pyrolysis types, main underlying mechanisms, resulting products, their composition and the most frequently used catalysts. A special emphasis is placed on the comparative analysis of the two main types of pyrolysis, i.e. thermal (non-catalytic) and catalytic pyrolysis. The key characteristics, ways and future prospects of using the products of pyrolysis of plastic waste are presented. A summary of the existing problems and barriers affecting the development of various methods of obtaining pyrolysis fuel is given.

Keywords: plastic waste, thermal pyrolysis, catalytic pyrolysis, catalysts, pyrolysis products, hydrocarbons, fuel.

ВВЕДЕНИЕ

Серьезной проблемой глобального уровня являются отходы из пластмасс ввиду постоянного роста производства и широкого использования синтетических полимеров (пластиков) во всем мире (рис. 1). Изделия из полимеров практически не разлагаются и не гниют, в связи, с чем утилизация пластиковых отходов приобретает первостепенное значение.

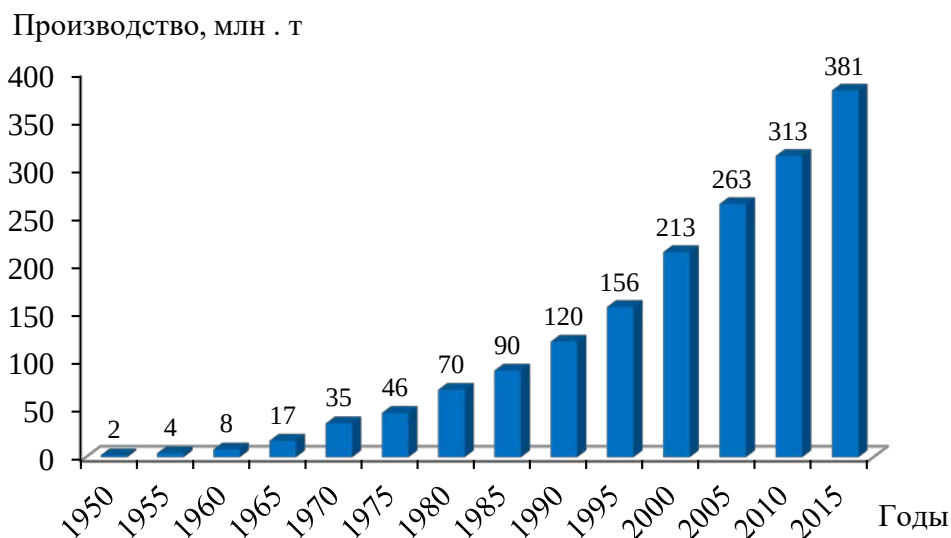


Рис. 1. Годовое производство полимерных материалов и волокон в мире 1950 – 2015 гг.

Fig. 1. Annual global polymer resin and fiber production in million metric tons [1–4].

Мировое производство полимерных материалов увеличилось от 2 млн т в 1950 году до 380 млн т в 2015 году, при этом совокупный годовой темп роста составил 8,4% (рис. 1), что примерно в 2,5 раза выше, чем среднегодовой объем мирового валового внутреннего продукта за этот период [1, 2]. Общее количество полимерных материалов и волокон, изготовленных с 1950 по 2015 годы, составляет 7800 млн т. Половина этого объема – 3900 т – была произведена всего за последние 13 лет. Сегодня на долю одного Китая приходится 28% мирового производства полимеров и 68% мирового производства полипропиленового и акрилового волокна [2–4].

Биопластики или биоразлагаемые пластики в настоящее время имеют общую производственную мощность всего 4 млн т [5] и в этом обзоре не рассматриваются.

Производство пластмасс имеет устойчивую динамику к росту на всем протяжении их существования, и, если рост объема производства продолжится в таком же темпе, то к концу 2050 года будет произведено 26000 млн т полимеров, 6000 млн т полипропиленовых и акриловых волокон. Прогноз глобальных тенденций в области переработки, сжигания и утилизации пластиковых отходов до 2050 года предполагает, что 9000 млн т пластиковых отходов будет переработано, 12000 млн т сожжено, а еще 12000 млн т выброшено на свалку или в природную среду [6].

На рисунке 2 представлено распределение по типам полимеров и областям их применения в различных отраслях промышленности, рассчитанное на основе данных по Европе, США, Китаю и Индии с 2002 по 2014 гг. [1, 2, 7–12]. Характер этого распределения в разных странах и регионах примерно одинаковый. Как видно из рисунка, полиэтилен низкого давления (ПЭНД), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полипропилен (ПП) и полиэтилентерефталат (ПЭТ) в основном используются для производства упаковки, а поливинилхлорид (ПВХ) – в строительстве. Более 50% полистирола (ПС) используется примерно в равных долях для производства упаковочных и строительных материалов.

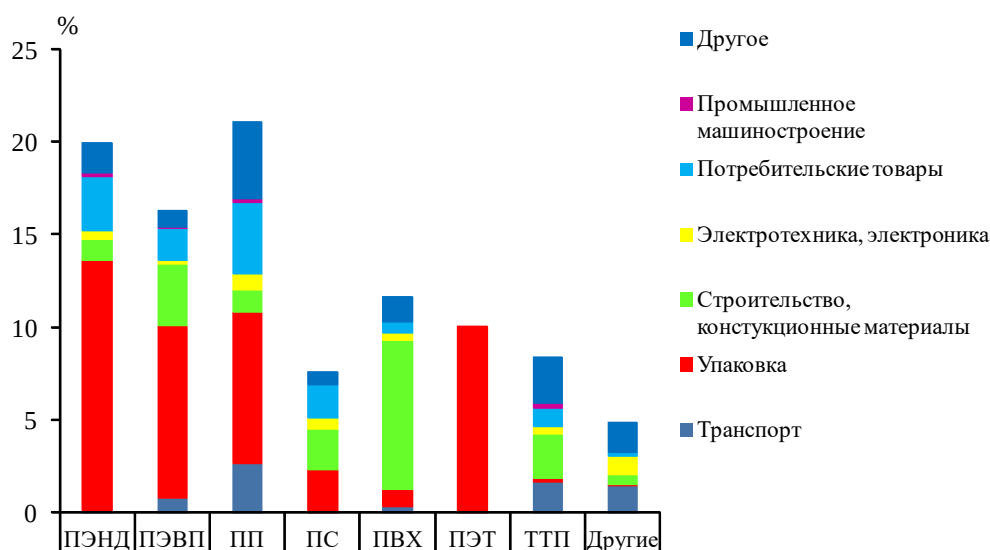


Рис. 2. Доля общего производства полимерных материалов в зависимости от типа полимера и области промышленного использования, ТТП – термореактивные полимеры, термопласты, полиуретаны.

Fig. 2. Share of total polymer resin production according to polymer type and industrial use sector.

На рисунке 3 представлены данные 2015 года по производству различных видов полимеров и количеству образующихся отходов [6]. Общий годовой объем производства всех видов полимеров в 2015 году составил 382 млн т, а общий годовой объем образовавшихся пластиковых отходов в этом же году составил 285 млн т.

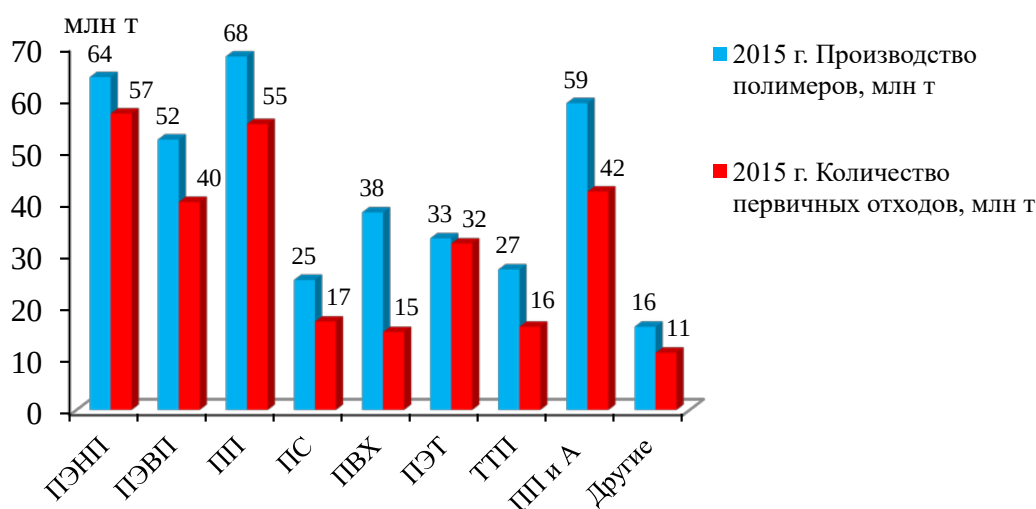


Рис. 3. Мировое первичное производство пластиков и образование первичных отходов по типам полимеров в 2015 г. ПП и А – полипропиленовые и акриловые волокна.

Fig. 3. Global primary plastics production and primary waste generation in 2015 according to polymer type.

Многие исследователи разрабатывали различные способы переработки пластиковых отходов с получением из них энергии. К ним относятся, прежде всего, методы термохимической переработки: сжигание [13, 14], газификация [15–17], плазменная газификация [18, 19], пиролиз [20–22], гликолиз [23, 24], гидролиз [25, 26], аминолиз [27] и гидрирование [28]. Конечным результатом применения этих способов является получение топливных продуктов, которые могут быть использованы для производства тепла и электроэнергии.

В настоящее время одним из наиболее надежных решений проблемы переработки пластиковых отходов с получением топливных продуктов среди способов термохимического разложения является пиролиз. Дополнительное преимущество пиролиза состоит в том, что присутствующая во вторичном полимерном сырье неорганическая часть, не подвергается разрушению и ее можно отделить от органических веществ, оставляя в твердой фракции, что делает возможным ее извлечение для дальнейшего применения. Пиролиз пластиков, как правило, проводится при высокой температуре в диапазоне 500–800°C, в результате образуется продукт в виде широкого спектра углеводородов практически без выделения токсичных или вредных газов, как это бывает при сжигании отходов. Кроме того не производятся сточные воды из системы газоочистки. Все это делает процесс пиролиза одной из основных альтернатив традиционной переработке отходов [29, 30].

При помощи пиролиза можно перерабатывать такие не поддающиеся утилизации материалы, как отходы резины, шины, медицинские отходы и др.

Целью этой статьи является обзор литературы, относящейся к утилизации пластиковых отходов методом пиролиза и возможному использованию образующихся продуктов пиролиза для получения топлива. В статье представлены сведения о видах пиролиза, механизме разложения полимерных материалов в процессе пиролиза, образующихся продуктах, их составе и наиболее часто используемых катализаторах. Сделан акцент на сравнительный

анализ двух основных типов пиролиза термического (некаталитического) и каталитического.

Также в этом исследовании обсуждаются последние тенденции в получении топлива в процессе пиролиза пластиковых отходов и модификации используемых катализаторов. Приведены характеристики, пути и перспективы использования продуктов пиролиза. Представлено краткое изложение текущих проблем и препятствий, влияющих на различные пути производства топлива при пиролизе.

ПИРОЛИЗ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ

В этой статье под пиролизом подразумевается термохимическая конверсия сырья на основе отходов без участия кислорода или воздуха при повышенных температурах (450–800°C). Основными продуктами процесса пиролиза являются кокс, пиролизное масло и газ. В данном случае горючая составляющая значительно превышает по содержанию негорючую. Выход продуктов и их соотношение зависит от качественного состава сырья, температуры, давления, времени пребывания в реакторе, типа реактора.

На рисунке 4 представлена принципиальная схема процесса каталитического пиролиза пластиковых отходов. Процесс можно разделить на три основные стадии: подготовка отходов, процесс пиролиза и разделение полученных продуктов.

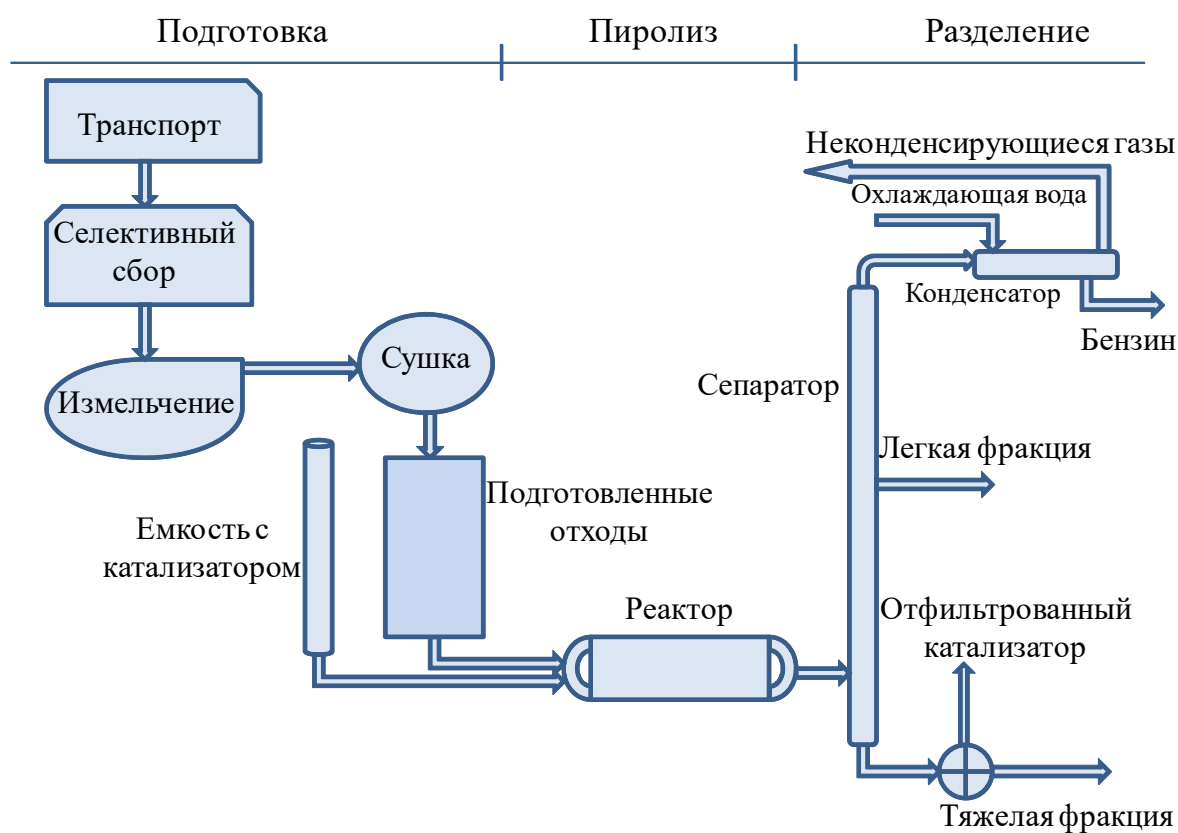


Рис. 4. Принципиальная схема процесса каталитического пиролиза пластиковых отходов.

Fig. 4. Principal scheme of plastic waste catalytic pyrolysis.

Механизмы распада углеводородных макромолекул

Пиролиз определяется как реакция химического разложения, вызванная тепловой энергией в отсутствие воздуха (кислорода). Деградация пластика достигается в результате нагревания при высокой температуре (500–800°C), при этом макромолекулы распадаются на более мелкие фрагменты, состоящие из ценных смесей углеводородов (в виде газа, жидкости и твердого вещества). Таким образом, в процессе пиролиза, когда подводимое количество тепла превышает энергию диссоциации различных связей, происходит их разрыв.

Статистический разрыв связей макроцепи

Поскольку все связи C – C имеют одинаковую прочность, то основная цепь полимера разрывается случайным образом (рис. 5а). Этот тип разрыва типичен для полиэтилена (ПЭ). При этом по свободнорадикальному механизму образуются более короткие цепочки алканов, алкенов и алкадиенов.

Структура полипропилена (ПП) аналогична структуре ПЭ, за исключением того, что первый имеет разветвленные метильные группы вдоль своей основной цепи, что превращает каждый второй атом углерода в третичный, поскольку он содержит метильную группу. Это приводит к расщеплению углеродной цепи, преимущественно между вторичными и третичными атомами углерода.

Отрыв боковых групп в макроцепи

При отрыве боковых групп от основной цепи основная цепь становится полиненасыщенной. Так, при пиролизе поливинилхлорида разложение ПВХ начинается при температуре около 250°C с удаления HCl, что приводит к образованию цепи сопряженных двойных связей (рис. 5б). Сопряженная цепь случайным образом разрывается на связи C – C, что приводит к образованию ароматических соединений, таких как бензол, толуол, стирол и т.д. Полимеры, имеющие сходную структуру, такие как поливинилацетат, подвергаются этому же типу расщепления, что приводит к образованию полиненасыщенной основной цепи.

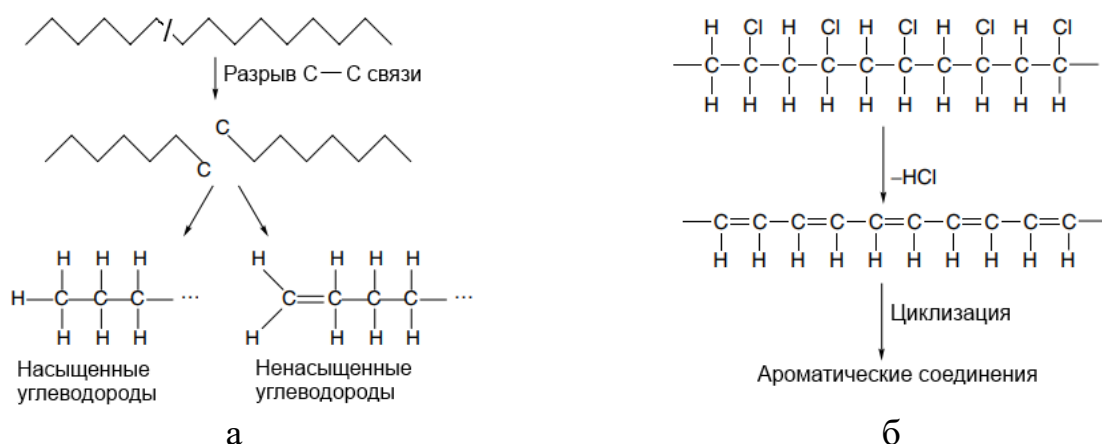


Рис. 5. Механизм пиролиза полимеров: а – статистическая деструкция; б – отрыв боковых групп.

Fig. 5. Polymer pyrolysis mechanism: random destruction (a); side group elimination (b).

Разрыв макроцепи по концевым группам

Разрыв макроцепи по концевым группам протекает по свободнорадикальному механизму, при этом полимер разлагается до мономера (рис. 6). В ПММА существуют различные виды связей. Связи С – Н и С = О обладают высокими значениями энергии диссоциации, тогда как энергии диссоциации связей С – О и С – С сопоставимы, поэтому сначала расщепляется связь С – С на четвертичном углероде, что приводит к образованию мономера.

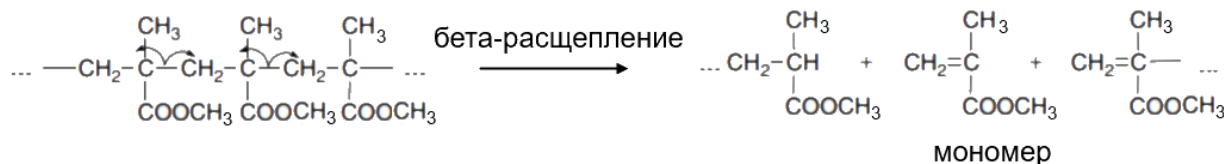


Рис. 6. Разрыв макроцепи (деполимеризация) полиметилметакрилата (ПММА) по концевым группам.

Fig. 6. Chain end depolymerization of polymethylmethacrylate (PMMA).

Распад макромолекул может одновременно происходить по нескольким механизмам. Тип реакции распада полностью определяется энергией связей в молекулах.

ВИДЫ ПИРОЛИЗА

Термический пиролиз (некаталитический)

Как правило, процесс термического пиролиза проводится при высокой температуре в диапазоне 500–800°C, что приводит к образованию летучей фракции, которая может быть далее разделена на конденсируемое жидкое топливо и неконденсирующиеся углеводородные газы, твердый кокс или другие твердые остатки. Точный состав топливной фракции, извлеченной в результате пиролиза, зависит от свойств сырья [31, 32] и условий, при которых осуществляется процесс: температура [32–38], давление и время пребывания в реакторе [39–42], конструкция реактора [43–55].

В таблице 1 приведены результаты исследований характеристик различных пластмасс, полученных методом термогравиметрического анализа. Из данных, представленных в таблице, можно заключить, что пластмассы имеют высокий потенциал для получения из них достаточно большого количества жидкого топлива путем термического пиролиза.

Термический пиролиз - это эндотермический процесс, в котором катализаторы не используются. Процесс протекает по трем основным механизмам, описанным выше. Ранее интенсивно использовался пиролиз различных типов полимеров, таких как ПП, ПЭ и полистирол ПС [57]. Однако исследования термического пиролиза таких материалов, как полиэтилентерефталат (ПЭТ), ПВХ, полиуретан и ПММА, были немногочисленными [66].

Таблица 1. Термогравиметрический анализ некоторых типов пластиков

Table 1. Proximate thermogravimetric analysis of various plastics

Тип пластика	Влажность, % вес.	Зола, % вес.	Летучие вещества, % вес.	Связанный углерод, % вес.	Источник
ПЭНП	0,30	0,00	99,70	0,00	[56]
	-	0,40	99,60	-	[57]
	0,03	0,12	99,85	0	[58]
ПЭВП	0,00	0,18	99,81	0,01	[59]
	0,00	1,40	98,57	0,03	[60]
	0,01	0,22	99,77	0	[58]
ПП	0,15	3,55	95,08	1,22	[61]
	0	0,36	99,64	0	[58]
	0,18	1,99	97,85	0,16	[60]
ПЭТ	0,46	0,02	91,75	7,77	[62]
	0,22	6,83	86,75	6,2	[58]
	0,61	0,00	86,83	13,17	[60]
ПВХ	0,80	0,00	93,70	6,30	[63]
	0,74	0,00	94,82	5,19	[60]
	0	9,11	85,77	5,12	[58]
ПС	0,25	0,00	99,63	0,12	[64]
	0,30	0,00	99,50	0,20	[56]
	0	0,22	99,78	0	[58]
Полиамид	0,00	0,00	99,78	0,69	[65]

Термический пиролиз полистирола происходит легче, чем пиролиз ПП, ПЭ низкой плотности (ПЭНП) и высокой плотности ПЭВП, поскольку эти полимеры разлагаются при более высокой температуре, т.е. имеют более высокую энергию активации разложения (табл. 2). Кроме того, термический пиролиз ПЭНП и ПЭВП без использования катализатора приводит к образованию воска, а не жидкого масла [67].

Таблица 2. Энергия активации разложения индивидуальных полимеров и смешанных пластиковых отходов при изо- и неізотермических режимах [37]

Table 2. Energy activation of various forms of polymers and mixed plastic waste under iso- and non-isothermal conditions [37]

Полимеры	Энергия активации, кДж/моль		Скорость нагрева при неізотермическом режиме, °C/мин
	При изотермическом режиме	При неізотермическом режиме	
ПС	136	168	25
ПЭНП	285	220	37
ПЭВП [68]	-	422	20
	-	470	50
ПП	169	154	30
ПЭТ	161	118	40
Смешанные пластиковые отходы	250	187	30

При термическом пиролизе пластмасс образуется пиролизное масло, содержащее соединения с довольно длинными углеводородными цепями [69], с

низким октановым числом и с высоким содержанием твердых остатков [70]. Также сообщалось, что это масло содержит различные примеси, такие как азот, сера, фосфор и хлор [71].

При термическом пиролизе ПП конечный продукт содержит ненасыщенный углеводород, что указывает на то, что основными реакциями пиролиза являются реакции межмолекулярного переноса водорода и β -диспропорционирования. Поскольку при пиролизе ПЭНП также происходят β -диспропорционирование и реакции межмолекулярного переноса водорода, то повышенное содержание бензиновой и дизельной фракций в жидких продуктах, образующихся в результате термического крекинга, явно свидетельствует о том, что это один из лучших способов превращения отходов пластмасс в продукты для получения энергии [72]. Термический пиролиз ПЭВП дает жидкий продукт при температуре выше 450°C [73].

Таким образом, при термическом пиролизе на конечный результат процесса по-разному влияют состав сырья, выбранная температура, давление, время пребывания и конструкция реактора. Однако основной тенденцией является получение жидкого продукта, который содержит соединения с более длинной углеродной цепью, чем при пиролизе в присутствии катализатора, имеет невысокое качество и более низкое октановое число. Термический пиролиз для завершения процесса требует более высокой рабочей температуры и большей продолжительности и приводит к более высокому выходу жидкой фракции 58–79,3%, на втором месте газ 17,7–34% и затем кокс 0,8–14% (табл. 3). В случае термического пиролиза, конечный продукт требует дополнительной обработки для повышения его качества.

Каталитический пиролиз пластиковых отходов

Проведенные научные исследования показали хорошую перспективу использования каталитического процесса пиролиза для превращения отходов пластмасс в жидкое топливо. Получаемое топливо имеет улучшенное качество, при этом процесс пиролиза происходит при более низкой температуре и более коротком времени реакции по сравнению с термическим пиролизом (таблица 3). Кроме того, в случае каталитического процесса правильный выбор подходящего катализатора дает возможность не только значительно снизить температуру реакции, но также управлять выходом и соотношением компонентов продукта [74].

Катализатор снижает энергию активации и, следовательно, увеличивает скорость реакции разложения пластиков. Катализатор также влияет на состав продукта и имеет более высокую селективность в отношении желаемых химических веществ [75]. Использование катализатора снижает затраты энергии из-за низкотемпературных реакций при пиролизе и дает возможность коммерческого применения процесса пиролиза.

Типы катализаторов

Катализаторы бывают двух видов - гомогенные и гетерогенные. Основным недостатком гомогенных катализаторов является сложное отделение

от реакционной смеси после реакции, тогда как гетерогенные катализаторы легко отделяются, поскольку они находятся в твердом состоянии.

Часто применяемые TiCl_4 , AlCl_3 , FeCl_3 и TiCl_3 являются сильными кислотами Льюиса и действуют как акцепторы электронных пар. Они могут растворяться в расплавленном полимере и изменять распределение заряда полимерной цепи с образованием карбкатиона [76, 77]. Использование AlCl_3 в качестве гомогенного катализатора привело к более низкой температуре процесса и более высокому выходу газообразного продукта, но к более низкой селективности по мономеру по сравнению с некаталитическим процессом [78].

В настоящее время основным направлением исследований в области каталитического пиролиза остается разработка гетерогенных катализаторов. В литературе приводятся исследования достаточно большого количества гетерогенных катализаторов, таких как цеолиты, нанокристаллический цеолит (HUSY, n-HZSM-5, H β , HMOR), кремнезем-глинозем, глинозем, катализаторы псевдооживленного крекинга (FCC), MCM-41, цементный порошок [44], глина/песок, каолин [79], SBA-16, оксиды металлов, молекулярные сита и т.д. Наибольшее влияние на процесс пиролиза оказывают кислотные свойства, размер пор и площадь поверхности катализатора. Все перечисленные выше катализаторы имеют разные свойства и по-разному влияют на скорость реакции, состав продукта и другие параметры [75]. Механизм крекинга, который определяется кислотностью и плотностью кислотных центров на поверхности катализатора, включает образование карбкатиона с изомеризацией, β -расщеплением, случайным разрывом связей, олигомеризацией/алкилированием, переносом водорода и образованием ароматических соединений [80]. Кислотность гетерогенных кристаллических катализаторов определяется центрами кислот Льюиса и Бренстеда, которые, как полагают, находятся внутри пор материала [81], поэтому размер пор катализатора должен быть достаточно большим. Центры с высокой кислотностью на поверхности катализатора приводят к образованию изомеризованного продукта посредством передачи иона водорода на полиолефин.

Несмотря на то, что аморфный ZSM-5, Y цеолиты, кремнезем-глинозем и другие различные кислотные катализаторы, широко используются в промышленности, они нежелательны из-за высокой стоимости их производства, невозможности их регенерации, вследствие чего требуется их утилизация. В последние годы много внимания уделяется глинистым катализаторам, которые являются более экологичными, легко регенерируются практически без потери активности и снижают стоимость процесса.

Для повышения качества и выхода продуктов пиролиза были использованы различные катализаторы, такие как FCC [82], HZSM-5 [66], природный цеолит [83], красный шлам (Red Mud) [84], ZSM-5 [84] $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ [85], Co-Mo/Z [86], цеолит- β [87], Al(OH)_3 , Ca(OH)_2 [88] и Fe_2O_3 [89].

Модификация катализаторов

В последнее время исследователи проявляют большой интерес к модификации катализаторов для достижения лучшего качества продуктов пиролиза.

1. Модификация мезопористых молекулярных сит MCM-41

Катализатор MCM-41 имеет очень большую площадь поверхности и четко определенный размер пор, обладает термической и химической стабильностью, но имеет довольно низкую кислотность, что является основным недостатком. Для улучшения свойств MCM-41 как катализатора, вводят кремний, алюминий, ванадий и др. Очень хорошие результаты были получены для Al-MCM-41. Введение таких металлов, как Ni, Al, Co, Mo, Fe и Cu, также улучшает каталитические свойства этих материалов [90].

2. Модификация цеолитов

а). Введение никеля в цеолит HZSM-5 увеличивает выход ароматических соединений и гидротермальную стабильность катализатора [91].

б). Путем десиликации и ионного обмена с La^{+3} при микроволновом облучении был получен новый тип цеолита ZSM-5, названный DeLaZSM-5. В этом катализаторе отношение Si/Al уменьшено, а площадь поверхности БЭТ и объем пор значительно увеличены. В результате процентное содержание пиролизного масла удалось увеличить, а процентное содержание газа и твердого остатка уменьшить по сравнению с исходным катализатором. При этом содержание олефина в жидкой фазе увеличилось, а доля ароматических продуктов уменьшилась, что объясняется большим количеством слабых кислотных центров [92].

в). При использовании для пиролиза полиолефинов катализатора ZSM-5, модифицированного Ga [93], жидкая фракция в продукте составила более 50%, при этом 80% из них составляли ароматические соединения в основном бензол, толуол, *о*-ксилол, *м*-ксилол и *п*-ксилол.

г). Щелочные и редкоземельные металлы увеличивают основность поверхности катализатора, что приводит к реакциям дегидрирования, тогда как переходные металлы изменяют распределение кислотных центров, что также приводит к реакциям дегидрирования. Эти реакции дегидрирования являются основной причиной образования легких олефинов [94].

д). При пиролизе бромированного полистирола с использованием катализаторов HZSM-5 и MCM-41, модифицированных Fe и Ni, выход масла уменьшился до 63,2 мас.% и 61,2 мас.%, соответственно, а выход газа до 20 мас.% увеличился. Эти катализаторы значительно повышают выходы ароматических соединений с двойными и одинарными кольцами [95].

3. Нанокристаллические цеолиты

Была изучена возможность применения нанокристаллических цеолитов для каталитического пиролиза пластмасс. В работе [96] были достигнуты более высокие выходы газообразных продуктов и более высокая селективность продуктов с нанокристаллическим катализатором HZSM-5 по сравнению с термическим крекингом. Высокий выход газообразных продуктов обусловлен ограничением размера пор наноцеолитов. Нанокристаллические цеолиты с

высокой активностью и селективностью по отношению к газообразным олефинам являются многообещающей альтернативой для химической переработки пластиковых отходов [97].

4. Модификация глин

Улучшение каталитических свойств глины осуществляют в основном путем введения металлов. Авторы работы [98] исследовали сшитые глины с нанесенным алюминием для переработки полиэтилена в углеводородное топливо. Общая конверсия была более 95%, выход жидкости составил более 70 мас.%. Даже регенерированные катализаторы давали 96% от общей конверсии и 67 мас.% выхода жидкости. Высокая способность к регенерации и сохранение почти такой же активности, как у свежего катализатора, является очень хорошим преимуществом для промышленного применения.

СРАВНЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТЕРМИЧЕСКОГО И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ПЛАСТМАСС

В таблице 3 обобщены данные по выходу разных видов продуктов при термическом и каталитическом пиролизе пластмасс. Из таблицы видно, что при каталитическом пиролизе для всех катализаторов в разной степени является характерным увеличение выхода газообразных продуктов и снижение выхода жидких продуктов, а также снижение температуры пиролиза до 440–450°C по сравнению с некаталитическим пиролизом.

Таблица 3. Сравнение выхода продуктов при термическом и каталитическом пиролизе пластиковых отходов

Table 3. Product yield comparison of thermal versus catalytic pyrolysis of waste plastics

Сырье	Т, °С	Термический пиролиз, (Выход, %)			Катализатор	Количество катализатора % вес.	Каталитический пиролиз (Выход, %)			Ссылки
		жидк.	газ	кокс			жидк.	газ	кокс	
ПЭ, ПП, ПС, ПЭТ, ПВХ	440	79,3	17,7	3,0	ZSM-5	10	56,9	40,4	3,2	[84]
ПЭ, ПП, ПС, ПЭТ, ПВХ	440	79,3	17,7	3,0	Красный шлам	10	76,2	21,6	2,2	[84]
ПЭ, ПП, ПС, ПЭТ, ПВХ	500	65,2	34,0	0,8	Красный шлам	10	57,0	41,3	1,7	[84]
ПЭ, ПП, ПС, ПЭТ, ПВХ	500	65,2	34,0	0,8	ZSM-5	10	39,8	58,4	1,8	[84]
Бытовые пластиков. отходы	450	58	28	14	У-цеолит	50	52	36	12	[83]
Бытовые пластиков. отходы	450	58	28	14	природный цеолит	50	50	34	16	[83]
Промышл. пластиков. отходы	500	-	-	-	ZSM-5	10	41,5	8,6	49,9	[31]

На рисунке 7 показан состав образующихся в результате пиролиза газов, не конденсирующихся при 20°C. Газы, полученные как при каталитическом, так и некаталитическом пиролизе полипропилена состояли в основном из C3 углеводородов (55,9% и 54,6%).

Углеродная цепь полипропилена с наибольшей вероятностью разрывается на участке разветвления цепи, что приводит к образованию большого количества пропилена (30,0% и 30,1%) и пропана (25,9% и 24,5%). Также из рисунка видно, что количество образующихся алкенов немного выше, чем количество алканов с тем же числом атомов углерода. Образование изобутана (10,7% и 11,9%) происходит только в случае использования катализатора, что согласуется с данными других исследователей, сообщавших об эффекте изомеризации катализатора ZSM-5 [99–101]. Рассчитанные значения теплотворной способности газов составляли 45,9–46,6 МДж / кг, что достаточно для выработки энергии для потребления тепла при пиролизе [71].

В работе [102] приводится корреляция между теплотворной способностью (HHV) выходами продуктов пиролиза в определенном интервале:

$$\text{HHV} = 0.3536\text{FC} + 0.1559\text{VM} - 0.0078\text{ASH} \text{ (МДж/кг)},$$

где FC (связанный углерод) находится в интервале 1,0–91,5%, VM (летучие вещества) в интервале 0,92–90,6% и ASH (содержание золы в мас.% в пересчете на сухое вещество) в интервале 0,12–77,7%.

Основным преимуществом этой формулы является ее способность вычислять HHV любого топлива просто из данных его термогравиметрического анализа. Это также может быть использовано при проверке данных на предмет возможных ошибок, когда полученные результаты значительно выходят за пределы прогнозируемых.

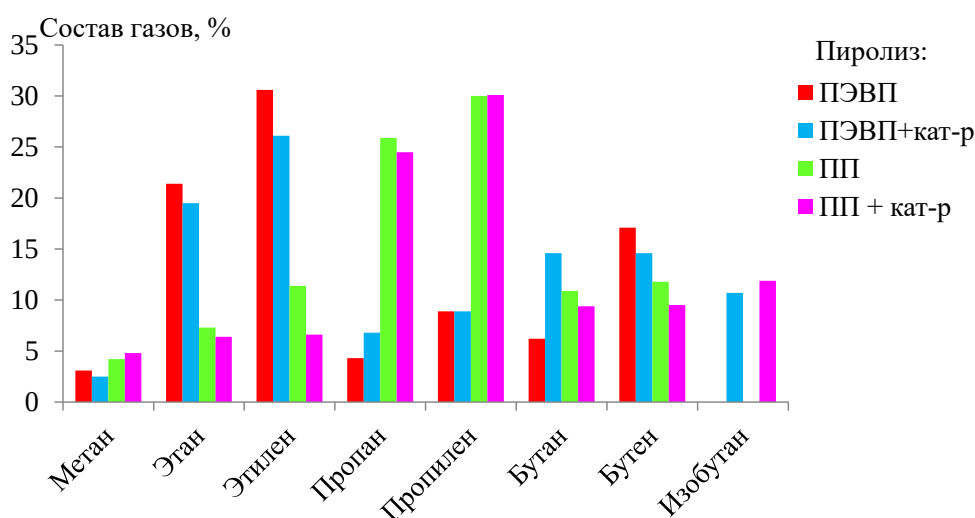


Рис. 7. Состав газов, полученных при термическом и каталитическом пиролизе ПЭВП и ПП [84]. Катализатор ZSM-5.

Fig. 7. Composition of gases obtained by thermal and catalytic pyrolysis of HDPE and PP [84]. Catalyst ZSM-5.

На рис. 8 представлены данные по составу тяжелых и легких фракций, образующихся при пиролизе ПЭВП и ПП. Хорошо видно, что изомеризация

углеродной цепи в основном происходит в присутствии катализаторов, при этом в случае полиэтилена количество разветвленных углеводородов ниже, чем в случае полипропилена.

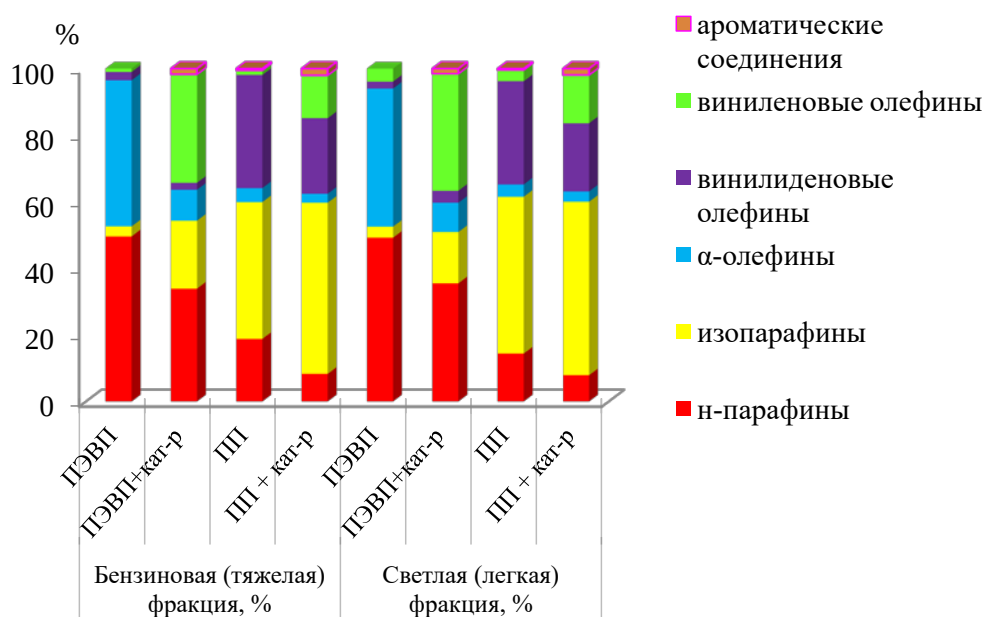


Рис. 8. Состав бензиновых и светлых (легких) фракций, образующихся при пиролизе ПЭВП и ПП [71].

Fig. 8. Composition of gasoline and light (oil) fractions formed during the pyrolysis of HDPE and PP [71].

Как было показано ранее другими исследователями, при термическом пиролизе полиолефинов примерно половина жидкого продукта приходится на олефины [103–110]. На рис. 8 общее содержание олефинов в бензиновой фракции находится примерно в одном диапазоне 38,1–47,6% в присутствии и отсутствии катализатора. Аналогичный результат был получен в случае легкой фракции, что указывает на то, что катализатор ZSM-5 не влияет на общее содержание олефинов. Важно отметить, что катализатор изменяет состав, как олефинов, так и парафинов. Без катализатора разложение полиэтилена приводит к образованию большого количества α-олефинов в обоих случаях (92,6% и 87,4% относительно общего содержания олефинов), в то время как винилиденевые олефины являются основным видом ненасыщенных углеводородов (85,9% и 81,3%) при пиролизе отходов полипропилена [82].

Катализатор ZSM-5 может модифицировать положение двойных связей C=C, поскольку концевые двойные связи C=C, смещаются во внутреннее положение цепи в присутствии такого катализатора. Этот результат объясняется эффективной способностью катализатора к изомеризации двойной связи.

Высокое содержание α-олефинов объясняется реакцией β-расщепления, которая является основной реакцией при термическом (некаталитическом) пиролизе. В присутствии катализатора ионы изомеризуются, что приводит к образованию разветвленных углеводородов и α-олефинов. Эффект изомеризации углеводородной цепи более заметен в бензиновой, чем в легкой фракции. При каталитическом пиролизе, концентрация разветвленных

соединений в бензиновой фракции в 6,8 раза (полиэтилен) и в 1,3 раза (полипропилен) больше, чем в случае термического пиролиза, тогда как в легком масле увеличение составило лишь 4,6 раза (полиэтилен) и 1,1 (полипропилен), т.е. каталитический эффект был более значительным для более коротких молекул ПЭ.

Изомеризация двойной связи и углеводородной цепи происходит в порах катализатора. По стерическим причинам в поры катализатора могут проникать только углеводородные цепочки определенной длины. Более длинные или более разветвленные молекулы сверх критического размера не могут достигать внутренней поверхности пор. Хорошо известно, что термическое разложение пластмасс происходит по радикальному механизму. Эта реакция инициируется термически генерируемыми радикалами, тогда как каталитический крекинг инициируется образованием ионов карбения (особенно на кислотных катализаторах). После карбонизации полимера происходит его постепенное превращение в углеводороды с более низкой молекулярной массой. Это является причиной того, что обычно изомеризация углеродной цепи и двойной связи происходит только в присутствии катализаторов. Это свойство катализаторов является очень важным для дальнейшего применения полученных при пиролизе продуктов, поскольку разветвленные углеводороды способствуют получению бензина с высоким октановым числом, низкой точкой застывания и более высокой летучестью.

На рисунке 9 представлено краткое сравнение основных показателей термического и каталитического процессов пиролиза пластиковых отходов.



Рис. 9. Сравнение основных показателей термического (некаталитического) и каталитического процессов пиролиза пластиковых отходов.

Fig. 9. Comparison of the main indicators of thermal (non-catalytic) and catalytic processes of pyrolysis of plastic waste.

В ряде работ также сообщалось, что углеводородные продукты, полученные в результате каталитического пиролиза отходов пластмасс, таких как ПЭНП, ПЭВП [111], ПП [112] и ПС [113] состоят из соединений с более короткими углеводородными цепочками, в том числе из углеводородов бензинового ряда, по сравнению с термическим пиролизом [114].

Таким образом, присутствие катализатора оказывает значительное влияние на процесс, приводя к снижению выхода жидкого топлива и увеличению газообразной фракции по сравнению с результатами, полученным при термическом пиролизе [114]. Кроме увеличения скорости конверсии, особенно при более низкой температуре, по сравнению с термическим процессом пиролиза [115], присутствие катализатора в процессе пиролиза может привести к получению более качественных продуктов в результате многочисленных реакций, происходящих в процессе катализа [116]. Добавление катализатора в процесс пиролиза также снижает содержание воды в жидком продукте, тем самым повышая его качество, и увеличивает концентрацию ароматических соединений. Однако использование катализатора требует дополнительных затрат на его синтез, регенерацию, если она возможна, или утилизацию, а также стадию фильтрации от продуктов пиролиза.

Катализатор может быть подобран в зависимости от типа используемого сырья и требований конкретного целевого результата от процесса пиролиза [117, 118].

ПИРОЛИЗ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ

Хлор, присутствующий в составе некоторых типов пластмасс, является одним из наиболее агрессивных и нежелательных компонентов при пиролизе [119]. Присутствие хлорированных соединений вызывает значительную коррозию во время хранения, транспортировки, сжигания и т. д. Кроме того хлорированные компоненты могут отравлять катализаторы во время пиролиза, а также в дальнейшем вызывать старение пиролизного масла [120–124].

Поскольку ПВХ играет ключевую роль в индустрии пластмасс, его наличие в бытовых пластиковых отходах очень распространено. Примерно 12% от объема производимого пластика – это ПВХ, используемый для строительства, упаковки, в быту и др. [125]. При термическом разложении ПВХ образуются токсичные и едкие соединения. В газообразном продукте присутствует большое количество хлористого водорода, а в пиролизном масле появляются хлорированные органические соединения [120–123].

Дехлорирование соединений в продуктах пиролиза, полученных из ПВХ-содержащего сырья, является предметом интенсивных исследований. С этой целью многие авторы изучали кинетику пиролиза как первичного, так и отработанного ПВХ, отдельно или в смеси с другими пластиками [122, 123, 126]. Наличие других пластиков и концентрация ПВХ могут существенно влиять на реакции дехлорирования [126].

Методы снижения концентрации хлорированных соединений *in-situ* можно разделить на следующие группы: ступенчатый пиролиз, каталитический пиролиз, пиролиз с добавлением адсорбентов [127–136].

При ступенчатом пиролизе используется предварительная низкотемпературная стадия (до 350°C, как правило, в отдельном реакторе), для удаления хлора из исходного сырья в форме HCl, затем температура повышается и образец подвергается пиролизу в обычном режиме между 400 и 800°C [124, 128, 131–133]. При этом более 95% реакций дегидрохлорирования протекают в первом реакторе при низкой температуре (300–350°C), в результате содержание хлора в продуктах из следующих реакторов значительно уменьшается (< 0,025%) [133].

При каталитическом пиролизе используемые катализаторы представляют собой металлы на неорганических носителях, таких как синтетические цеолиты, поэтому они играют двойную роль в качестве катализаторов пиролиза и ингибиторов образования HCl [127, 132–135, 137–139]. Могут применяться также каталитические смеси. Например, смеси катализаторов жидкостного каталитического крекинга, гидрокрекинга или ZSM-5 и композитный катализатор из оксида железа эффективно снижают содержание хлора в продуктах вакуумного газойля и пиролиза ПВХ [130].

Применение адсорбентов может снизить эмиссию HCl и соответственно содержание хлорированных соединений в пиролизных маслах. В качестве адсорбентов HCl используются различные материалы, такие как компоненты биомассы (например, гемицеллюлоза [145]), нефтехимические остатки и щелочные адсорбенты (NaHCO₃, CaO, CaCO₃, Na₂CO₃, Ca(OH)₂) [128, 130, 140].

Авторы работы [140] сообщили, что использование красного шлама способствует реакциям крекинга и дехлорирования пиролизного масла, полученного из отходов пластиков. В работе [141] предложен каталитический сорбент на основе CaCO₃, содержащий 5% NiO, для использования во время высокотемпературного процесса пиролиза (700°C) для разложения и дехлорирования.

Следует отметить, что согласно схеме реакций разложения в составе продуктов пиролиза наблюдается высокое содержание олефинов, которое изменяется в широких пределах. Обычно пиролизные масла содержат 30–70% ненасыщенных углеводородов, в зависимости от параметров реакции [142–148]. Не только вышеупомянутые хлорированные соединения в пиролизном масле, но и ненасыщенные углеводороды могут создавать проблемы при длительном использовании. Как известно, реакционная способность ненасыщенных соединений выше, чем у насыщенных углеводородов. Следствием этого факта является то, что связи C=C могут легко реагировать с другими связями C=C, что приводит к олигомеризации и полимеризации, например, во время длительного хранения. Эти реакции могут индуцироваться высокой температурой или солнечным излучением [142–148]. Опубликовано лишь несколько работ, касающихся старения пиролизного масла, полученного из загрязненных или содержащих ПВХ пластиковых отходов [149–151].

В работе [152] представлены результаты исследований состава продуктов пиролиза реальных бытовых отходов следующего состава: 35% ПЭНП, 32% ПЭВП, 24% ПП, 4% ПВХ, 3% этиленпропиленового сополимера и 2% полистирола. Приводятся возможные механизмы процесса пиролиза и влияние

состава катализаторов, изучен процесс старения пиролизного масла. Показано, что в зависимости от используемых катализаторов, газообразные продукты пиролиза содержат водород и предельные и непредельные, разветвленные и неразветвленные углеводороды C_1 – C_5 , преимущественно C_2 , C_3 и C_4 . Без катализатора в основном образуются неразветвленные олефины (38,5%) и неразветвленные парафины (41,2%).

Таким образом, авторы работы [152] делают вывод, что при использовании катализатора и одностадийного, а не ступенчатого процесса, ПВХ-содержащее сырье можно превратить в основном в пиролизное масло. Однако соотношение газ : пиролизное масло может значительно меняться в зависимости от состава катализаторов. Так, каталитические смеси, содержащие синтетический цеолит, могут значительно увеличить выход газа. При этом хлор можно трансформировать в основном в газообразные продукты, а концентрация хлора в пиролизных маслах может быть дополнительно уменьшена с помощью катализаторов. Присутствие в катализаторе красного шлама и $Ca(OH)_2$ было особенно эффективно для уменьшения содержания хлора в пиролизном масле.

ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА

Жидкие продукты, полученные в процессе пиролиза, в большинстве случаев анализировались и были охарактеризованы такими методами анализа, как 1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, ИК-Фурье, ГХ-МС и ГПХ и т. д. Изучение структурных параметров пиролизного масла способствует лучшему пониманию как химических, так и физических характеристик жидкости. Посредством ЯМР-анализа было обнаружено, что характеристики углеводородов, присутствующих в жидком топливе, полученном в результате пиролиза пластика, в основном аналогичны характеристикам бензина и дизельного топлива, независимо от метода, используемого для получения конечного продукта [153].

Анализ с использованием метода ГХ и 1H -ЯМР показывает, что 80–90% состава жидкого продукта, полученного каталитическим пиролизом ПЭ, состоит из неразветвленных 1-алкенов и н-алканов [154]. Жидкий продукт совместного пиролиза ПП и ПЭВП содержал олефины и парафины с прямой и разветвленной цепью от метана до C_{27} . Основными соединениями являлись [155, 156]:

- | | | |
|----------------------|-------------------------|-------------------|
| – α -олефины, | – 2,6-диметилгептадиен, | – 2-метил-1-октен |
| – н-парафины, | – 2,4-диметил-1-гептен, | – 2-метил-2-октен |

Кроме того, совместный крекинг ПЭНП вместе с ПП повышал содержание C_{16} н-парафинов с увеличением содержания ПЭНД в смеси.

Одним из путей использования пиролизного масла является его смешение с традиционным топливом. Для поиска оптимального соотношения были проведены многочисленные исследования [157–161]. Было показано, что наилучшим соотношением является 20 : 80 мас.% [159, 161], так как с увеличением коэффициента смешивания увеличивается расход топлива,

поскольку теплотворная способность пиролитического масла несколько ниже, чем у дизельного топлива [162]. Кроме того, с увеличением степени смешения до 50 : 50 мас.% наблюдалось и увеличение выбросов выхлопных газов. В то же время было обнаружено, что при соотношении 20 : 80 мас.% выбросы CO_x и NO_x были аналогичны выбросам обычного дизельного топлива [160, 163].

Из приведенных в таблице 4 топливных характеристик жидкого продукта, полученного в результате пиролиза отходов пластмасс и совместной переработки с другими тяжелыми отработанными маслами видно, что теплотворные способности, плотность, вязкость и другие свойства топлива очень похожи на характеристики традиционных видов топлива.

Таблица 4. Топливные характеристики пиролизного масла

Table 4. Fuel properties of pyrolytic oil

Материал	Теплотворная способность, Мдж/кг	Вязкость, мм ² /с	Плотность, 15°C, г/см ³	Точка застывания, °C	Температура вспышки, °C	Источник
Пластиковые отходы	46,19	2,49 (40°C, сП)	0,814 (30°C)	-	100	[167]
Шины	43,22	2,69 (40°C, сП)	0,924 (30°C)	-	68	[167]
ПЭВП	44,19	2 (сП)	0,910	24	59	[168]
ПЭВП	40,50	5,08 (40°C)	0,89	-5	48	[169]
ПЭНП	20,5	5,08	0,89	-	41	[169]
Смесь*	42,3	-	-	-9	42	[170]
ПЭВП	41,12	1,98 (40°C, сСт)	0,747 (40°C)	< -15	15	[171]
ПЭНП	44,121	2,0 (сП)	0,905	21	57	[168]
ПЭНП	39,5	5,56	0,89	5	48	[172]
ПП	40,8	4,09	0,86	9	30	[169]
ПП	47,1	1,79 (40°C, сСт)	-	-	< 30	[134]
ПЭ/ОСМ**	46,7	2,56	-	-	< 30	[134]
ПП/ОСМ	46,6	2,16	-	-	< 30	[134]
ПЭ/ПП/ОСМ	46,8	1,66	-	-	< 30	[134]
ПП	45,99	-	-	-	26	[173]
ПП	44,65	2 (сП)	0,90	15	44	[168]
ПС	44,54	1,8 (сП)	0,84	17	51	[168]
ОСМ+ПЭВП +ПП+ПС	-	1,76 (сСт)	-	-	29	[174]
Дизельное топливо	46,95	0,87	2,5	3	63	[168]
Бензин	45,94	0,80	1,5	41		[168]
Бензин	42,5	1,17	0,78	-	42	[169]
Дизельное топливо	43	1,9-4,1	0,80	6	52	[169]

* ПЭ + ПП + ПЭТ + ПС + ПВХ + термореактивный пластик; **ОСМ - отработанное моторное масло; ***ОСМ - отработанное смазочное масло

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ литературы показывает, что пиролиз является эффективным методом получения ценных углеводородов из отходов полимеров. Продуктами процесса пиролиза являются газ, пиролизное масло и кокс. Образующееся масло можно использовать в качестве печного топлива или после дальнейшей модернизации в качестве топлива в транспортных средствах. Однако различные типы пластмасс имеют различную химическую структуру и физическую природу, поэтому выход и состав продуктов пиролиза может значительно различаться. Как показано выше, из отходов полиолефинов: ПЭВП, ПЭНП, ПП и ПС пиролизом могут быть получены высококачественные углеводороды.

С другой стороны, загрязнения и присутствие других полимеров, таких как поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, полиамид, бумага, биомасса или даже добавки для пластмасс, например, пластификаторы, термостабилизаторы, наполнители, красители и др., содержащие различные элементы, помимо углерода и водорода, которые могут значительно ухудшить качество продуктов пиролиза. Так, например, наличие в молекуле ПЭТ атомов кислорода приводит к образованию в составе неконденсирующихся газов нежелательных СО и СО₂. Эту проблему можно устранить за счет эффективного селективного сбора отходов, но это требует относительно высоких дополнительных расходов.

Таким образом, процесс пиролиза может быть применим для преобразования пластиковых отходов в полезное углеводородное топливо. При пиролизе всех перерабатываемых пластмассовых отходов образуются кокс, жидкость и газ, которые имеют большой потенциал для использования в качестве топлива.

При термическом пиролизе образуются длинные углеводородные цепочки из-за статистического разрыва связей в полимерах при высоких температурах до 900°C и их разделение является довольно сложной задачей. Было обнаружено, что энергия активации смешанных пластиковых отходов составляет 250 кДж/моль в изотермическом режиме и 150 кДж/моль в неізотермическом режиме.

Каталитический пиролиз обеспечивает приблизительно такой же состав конечных продуктов, как некаталитический процесс, но при более низких температурах и лучшей селективности в отношении выхода продукта. При использовании различных типов цеолитных, FCC, кремнеземно-глиноземных катализаторов, образуется больше газообразных продуктов. Успешно применяется менее кислый глинистый катализатор. Глинистые катализаторы производят больше жидких углеводородов бензиновой фракции. Они также могут быть модифицированы металлами: Al, Fe, Ti, Zr для повышения кислотности, улучшения текстурных свойств и повышения выхода продукта.

По сравнению с промышленными твердыми кислотными катализаторами глины являются экономически более эффективными и более селективными по отношению к жидким продуктам. Цеолит или другие твердые кислотные катализаторы не подлежат переработке и дезактивации из-за образования кокса,

в то время как глинистый катализатор производит меньше кокса и может быть регенерирован практически без потери активности.

Варьирование таких параметров процесса, как наличие или отсутствие катализатора, тип используемого катализатора, температура и давление, тип реактора и состав сырья приводит к изменению соотношения компонентов в получаемом продукте и изменению его качества.

Дополнительные трудности возникают при пиролизе ПВХ и ПЭТ, поскольку эти два пластика имеют в своем составе гетероатомы хлора и кислорода. Они дают более низкий выход жидкости по сравнению с другими типами пластиков и не являются хорошим материалом для процесса пиролиза. Однако возникающие проблемы можно в основном решить подбором соответствующих катализаторов и адсорбентов.

Технология пиролиза является более предпочтительной, чем методы термического разложения, такие как плазменная газификация и сжигание, не только по своему минимальному воздействию на окружающую среду, но и по более низким капитальным затратам (17–25 долл. США за тонну) при чистых эксплуатационных затратах в 2–3 долл. США за тонну продукции [175].

Получаемое в результате пиролиза пластиковых отходов углеводородное жидкое топливо имеет в своем составе ароматические углеводороды и характеризуется с высокой теплотворной способностью. Поэтому оно может быть использовано вместо дизельного топлива, а образующийся газообразный продукт пиролиза, содержащий углеводороды C_2 – C_4 , и также обладающий высокой теплотворной способностью, может быть использован в газовых двигателях, что тем самым поможет сохранить очень быстро истощающееся ископаемое топливо. Пиролизный кокс может найти применение для строительных целей и в качестве наполнителя в производстве резины, транспортных лент и др.

Несомненно, приведенные здесь факты важны для промышленного применения пиролиза с целью утилизации пластиковых отходов и получения топлива. Однако все еще требуются дальнейшие исследования по созданию многотоннажных установок. Необходимое для этого кинетическое моделирование процесса пиролиза все еще находится на стадии разработки.

Таким образом, пиролиз пластиковых отходов может позволить одновременно решить две важные задачи:

- сокращение количества твердых отходов, хранящихся на полигонах, и соответственно уменьшение площади земель, используемых для этой цели;
- частичная замена ценного ископаемого сырья.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ФИЦ ХФ РАН № 46.15 госзадания № 0082-2014-0005 (номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was performed as part of the Basic Research Program No. 46.15 of the N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of

Sciences, in accordance with Government Task No. 0082-2014-0005, Government Registration No. AAAA-A17-117091220076-4.

Список литературы:

1. Plastics Europe, The Compelling Facts About Plastics: An Analysis of Plastic Production, Demand and Recovery for 2006 in Europe (PlasticsEurope, 2006).
2. PlasticsEurope, Plastics - The Facts 2016: An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data (PlasticsEurope, 2016).
3. The Fiber Year, The Fiber Year 2017: World Survey on Textiles & Nonwovens (The Fiber Year GmbH, 2017).
4. Mills, J. (2011). *Polyester & Cotton: Unequal Competitors*. Tecnon OrbiChem presentation at Association Française Cotonnière (AFCOT), Deauville, France, 6 October 2011.
5. European Bioplastics, Bioplastics - Facts and Figures (European Bioplastics, 2017).
6. Geyer, R., Jambeck, J.R., & Law, K.L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782. DOI: 10.1126/sciadv.1700782
7. American Chemistry Council (ACC), Resin Review: The Annual Statistical Report of the North American Plastics Industry (ACC, 2009).
8. Plastemart, "China leads in growth of polymers & plastic products;" www.plastemart.com/upload/Literature/chineseplasticandpolymergrowth.asp (accessed 25.03.2020).
9. Indian Petrochemical Industry: Country Paper from India, Asia Petrochemical Industry Conference, Seoul, South Korea, 7 to 8 May 2015 (Chemical and Petrochemicals Manufacturers' Association India, 2016).
10. Mutha, N.H., Patel, M., & Premnath V. (2006). Plastics material flow analysis for India. *Resour. Conserv. Recycl.*, 47, 222 - 244. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2005.09.003>
11. American Chemistry Council (ACC), Resin Review: The Annual Statistical Report of the North American Plastics Industry (ACC, 2012).
12. American Chemistry Council (ACC), Resin Review: The Annual Statistical Report of the North American Plastics Industry (ACC, 2013).
13. Dong, J., Tang, Y., Nzihou, A., Chi, Y., Weiss-Hortala, E., Ni, M., & Zhou, Z. (2018). Comparison of waste-to-energy technologies of gasification and incineration using life cycle assessment: Case studies in Finland, France and China, *J. Clean. Prod.*, 203, 287 - 300. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.139>
14. Zhou, C., Fang, W., Xu, W., Cao, A., & Wang, R. (2014). Characteristics and the recovery potential of plastic wastes obtained from landfill mining. *J. Clean. Prod.*, 80, 80 - 86. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.05.083>
15. Bai, B., Liu, Y., Wang, G., Zou, J., Zhang, H., Jin, H., & Li, X. (2019). Experimental investigation on gasification characteristics of plastic wastes in supercritical water. *Renew. Energy*, 135, 32 - 40. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.11.092>
16. Lee, U., Chung, J.N., & Ingley, H.A. (2014). High-Temperature Steam Gasification of Municipal Solid Waste, Rubber, Plastic and Wood. *Energy & Fuels*, 28, 4573 - 4587. <https://doi.org/10.1021/ef500713j>
17. Onwudili, J.A., & Williams, P.T. (2016). Catalytic supercritical water gasification of plastics with supported RuO₂: A potential solution to hydrocarbons–water pollution problem. *Process Saf. Environ. Prot.*, 102, 140 - 149. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2016.02.009>
18. Sanlisoy, A., & Carpinlioglu, M.O. (2017). A review on plasma gasification for solid waste disposal. *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 1361 - 1365. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.008>
19. Munir, M.T., Mardon, I., Al-Zuhair, S., Shawabkeh, A., & Saqib, N.U. (2019). Plasma gasification of municipal solid waste for waste-to-value processing. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 116, 109461. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109461>

20. Sharuddin, S.D.A., Abnisa, F., Daud, W.M.A.W., & Aroua, M.K. (2018). Pyrolysis of plastic waste for liquid fuel production as prospective energy resource. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 334(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/334/1/012001>
21. Adrados, A., de Marco, I., Caballero, B.M., López, A., Laresgoiti, M.F., & Torres, A. (2012). Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste. *Waste Manag.*, 32, 826 - 832. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.06.016>
22. Thorat, P.V., Warulkar, S., & Sathone, H. (2013). Thermofuel - Pyrolysis of waste plastic to produce Liquid hydrocarbons. *Adv. Polym. Sci. Technol. An Int. J.*, 3, 14 - 18.
23. Simón, D., Borreguero, A.M., de Lucas, A., & Rodríguez, J.F. (2014). Glycolysis of flexible polyurethane wastes containing polymeric polyols. *Polym. Degrad. Stab.*, 109, 115 - 121. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2014.07.009>
24. Sharma, R., & Bansal, P.P. (2016). Use of different forms of waste plastic in concrete – a review. *J. Clean. Prod.*, 112, 473 - 482. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2015.08.042>
25. Campanelli, J.R., Kamal, M.R., & Cooper, D.G. (1993). A kinetic study of the hydrolytic degradation of polyethylene terephthalate at high temperatures. *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 443 - 451. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070480309>
26. Pat. 5359061 A, USA, 1994.
27. Sadeghi, G.M.M., Shamsi, R., & Sayaf, M. (2011). From Aminolysis Product of PET Waste to Novel Biodegradable Polyurethanes. *J. Polym. Environ.*, 19, 522 - 534. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0283-7>
28. Aznar, M.P., Caballero, M.A., Sancho, J.A., & Francés, E. (2006). Plastic waste elimination by cogasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant. *Fuel Process. Technol.*, 87, 409 - 420. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2005.09.006>
29. Abbas-Abadi, M.S., Haghighi, M.N. & Yeganeh, H. (2012). The effect of temperature, catalyst, different carrier gases and stirrer on the produced transportation hydrocarbons of LLDPE degradation in a stirred reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 198 - 204. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.007>
30. Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J. & Olazar, M. (2017). Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 346 - 368. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>
31. Lopez, A., Marco, D. I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., & Torres, A. (2011). Pyrolysis of municipal plastic waste II: influence of raw material composition under catalytic conditions. *Waste Management*, 31, 1973 - 1983. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.05.021>
32. Chin, B.L.F., Yusup, S., Al Shoaibi, A., Kannan, P., Srinivasakannan, C., & Sulaiman, S.A. (2014). Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene. *Energy Convers. Manag.*, 87, 746 - 753. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.043>
33. Marcilla, A., Beltrán, M.I., & Navarro, R. (2009). Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 86, 14 - 21. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.03.004>
34. Diaz Silvarrey, L.S., & Phan, A.N. (2016). Kinetic study of municipal plastic waste. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 16352 - 16364. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.202>
35. Jana, R., Mukunda, P., & Nando, G. (2003). Thermogravimetric analysis of compatibilized blends of low density polyethylene and poly(dimethyl siloxane) rubber. *Polym. Degrad. Stab.*, 80, 75 - 82. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00385-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00385-3)
36. Walendziewski, J. & Steininger, M. (2001). Thermal and catalytic conversion of waste polyolefines. *Catal. Today*, 65, 323 - 330. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00568-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00568-X)
37. Encinar, J.M., & González, J.F. (2008). Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study. *Fuel Process. Technol.*, 89, 678 - 686. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.12.011>

38. Onwudili, J.A., Insura, N., & Williams, P.T. (2009). Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 86, 293 - 303. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.07.008>.
39. Murata, K., Sato, K., & Sakata, Y. (2004). Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71, 569 - 589. F.
40. Mastral, F., Esperanza, E., García, P., & Juste, M. (2002). Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 63, 1 - 15. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00137-1](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00137-1).
41. Ludlow-Palafox, C., & Chase, H.A. (2001). Microwave-Induced Pyrolysis of Plastic Wastes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 4749 - 4756. <https://doi.org/10.1021/ie010202j>
42. Mastral, F.J., Esperanza, E., Berruete, C., Juste, M., & Ceamanos, J. (2003). Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air–nitrogen mixtures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70, 1 - 17. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00068-2](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00068-2)
43. Anene, A.F., Fredriksen, S.B., Sætre, K.A., & Tokheim, L.A. (2018). Experimental study of thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste components. *Sustain.*, 10, 1 - 12. <https://doi.org/10.3390/su10113979>
44. Obeid, F., Zeaiter, J., Al-Muhtaseb, A.H., & Bouhadir, K. (2014). Thermo-catalytic pyrolysis of waste polyethylene bottles in a packed bed reactor with different bed materials and catalysts. *Energy Convers. Manag.*, 85, 1 - 6. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.075>
45. Akubo, K., Nahil, M.A., & Williams, P.T. (2017). Aromatic fuel oils produced from the pyrolysis-catalysis of polyethylene plastic with metal-impregnated zeolite catalysts. *J. Energy Inst.*, 92, 195 - 202. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.10.009>
46. Park, K.B., Jeong, Y.S., Guzelciftci, B., & Kim, J.S. (2019). Characteristics of a new type continuous two-stage pyrolysis of waste polyethylene. *Energy*, 166, 343 - 351. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.078>
47. Jung, S.-H., Cho, M.-H., Kang, B.-S., & Kim, J.-S. (2010). Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Process. Technol.*, 91, 277 - 284. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.009>
48. Elordi, G., Olazar, M., Castaño, P., Artetxe, M., & Bilbao, J. (2012). Polyethylene Cracking on a Spent FCC Catalyst in a Conical Spouted Bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 14008 - 14017. <https://doi.org/10.1021/ie3018274>
49. Olazar, M., Lopez, G., Amutio, M., Elordi, G., Aguado, R., & Bilbao, J. (2009). Influence of FCC catalyst steaming on HDPE pyrolysis product distribution. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85, 359 - 365. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.10.016>
50. 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, 1429 - 1437. <https://doi.org/10.1021/ef020043w>
51. Elordi, G., Olazar, M., Aguado, R., Lopez, G., Arabiourrutia, M., & Bilbao, J. (2007). Catalytic pyrolysis of high density polyethylene in a conical spouted bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, 450 - 455. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.11.010>
52. Lam, S.S., & Chase, H.A. (2012). A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis. *Energies*, 5, 4209 - 4232. <https://doi.org/10.3390/en5104209>.
53. Undri, A., Rosi, L., Frediani, M., & Frediani, P. (2014). Efficient disposal of waste polyolefins through microwave assisted pyrolysis. *Fuel*, 116, 662 - 671. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.037>.
54. Undri, A., Meini, S., Rosi, L., Frediani, M., & Frediani, P. (2013). Microwave pyrolysis of polymeric materials: Waste tires treatment and characterization of the value-added products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 103, 149 - 158. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.011>.
55. Punkkinen, H., Oasmaa, A., Laatikainen-Luntama, J., Nieminen, M., & Laine-Ylijoke, J. (2017). Thermal conversion of plastic-containing waste: A review. Research Report. Helsinki.

<http://arvifinalreport.fi/files/Thermal%20conversion%20of%20plastic-containing%20waste%20A%20review.pdf>

56. Park, S.S., Seo, D.K., Lee, S.H., Yu, T-U & Hwang, J. (2012). Study on pyrolysis characteristics of refuse plastic fuel using lab-scale tube furnace and thermogravimetric analysis reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97, 29 - 38.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.06.009>
57. Aboulkas, A., El Harfi, K., & El Bouadili, A. (2010). Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Conversion and Management*, 51, 1363 -1369.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.12.017>
58. Shafferina, D.A.S., Faisal, A., Wan, M. A.W.D., & Mohamed, K. A. (2017). Energy recovery from pyrolysis of plastic waste: Study on non-recycled plastics (NRP) data as the real measure of plastic waste. *Energy Conversion and Management*, 148, 925 - 934.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.06.046>
59. Heikkinen, J.M., Ishaq, M., Khan, H., Gul, K., & Ahmad, W. (2013). Catalytic efficiency of some novel nanostructured heterogeneous solid catalysts in pyrolysis of HDPE. *Polymer Degradation Stability*, 98, 2512 - 2519.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.009>
60. Heikkinen, J.M., Hordijk, J.C., Jong, W. de, & Spliethoff, H. (2004). Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 883 - 900. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.001>
61. Jung, S-H., Cho, M-H., Kang, B-S., & Kim, J-S. (2010). Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Process Technology*, 91, 277 - 284. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.009>
62. Zannikos, F., Kalligeros, S., Anastopoulos, G., & Lois, E. (2013). Converting biomass and waste plastic to solid fuel briquettes. *Journal of Renewable Energy*, 9, 1 - 10.
<https://doi.org/10.1155/2013/360368>
63. Hong, S.-J., Oh, S.C., Lee, H.-P., Kim, H.T., & Yoo, K.-O. (1999). A study on the pyrolysis characteristics of poly(vinyl chloride). *Journal of Korean Institute of Chemical Engineering*, 37, 515 - 521.
64. Abnisa, F., Daud, W.M.A.W., & Sahu, J.N. (2014). Pyrolysis of mixtures of palm shell and polystyrene: an optional method to produce a high-grade of pyrolysis oil. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33, 1026 - 1033. <https://doi.org/10.1002/ep.11850>
65. Othman, N., Basri, N.E.A., Yunus, M.N.M., & Sidek, L.M. (2008). Determination of physical and chemical characteristics of electronic plastic waste (Ep-Waste) resin using proximate and ultimate analysis method. *International Conference on Construction and Building Technology*, 16, 169 - 180.
66. Kaminsky, W., Predel, M., & Sadiki, A. (2004). Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidized bed. *Polymer Degradation Stability*, 85, 1045 - 1050.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002>
67. Lee, K.H. (2012). Effects of the types of zeolite on catalytic upgrading of pyrolysis wax oil. *Journal of Analytical Application and Pyrolysis*, 94, 209 - 214.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.015>
68. Kayacan, I., & Doğan, O.M. (2008). Pyrolysis of low and high density polyethylene. Part I: non-isothermal pyrolysis kinetics. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, 30, 385 - 391. <https://doi.org/10.1080/15567030701457079>
69. Lopez, A., Marco, D., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., & Adrados, A. (2011). Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 173, 62 - 71. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.037>
70. Kim, S.S., & Kim, S. (2004). Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 98, 53 - 60.
[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00184-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00184-0)

71. Miskolczi, N., Angyal, A., Bartha, L., & Valkai, I. (2009). Fuel by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology*, 90, 1032 - 1040. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.019>
72. Yan, G., Jing, X., Wen, H., & Xiang, S. (2015). Thermal cracking of virgin and waste plastics of PP and LDPE in a semi-batch reactor under atmospheric pressure. *Energy Fuels*, 2, 2289 - 2298. <https://doi.org/10.1021/ef502919f>
73. Jacyra, G.F., de Melo, C.F., de Souza, S.P.L., & Marques, M.R.C. (2017). Production of light hydrocarbons from pyrolysis of heavy gas oil and high density polyethylene using pillared clays as catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 126, 70 - 76. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.06.023>
74. Lin, Y.H., Sharratt, P.N., Garforth, A.A., & Dwyer, J. (1998). Catalytic conversion of polyolefins to chemicals and fuels over various cracking catalysts. *Energy Fuels*, 12, 767 - 774. <https://doi.org/10.1021/ef970233k>
75. Marcilla, A., del Remedio Hernandez, M., & Garcia, A.N. (2007). Study of the polymer-catalyst contact effectivity and the heating rate influence on the HDPE pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, 424 - 432. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2006.10.017>
76. Donaj, P.J., Kaminsky, W., Buzeto, F., & Yanga, W. (2012). Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery. *Waste Manag.*, 32, 840 - 846. <https://doi.org/doi:10.1016/J.WASMAN.2011.10.009>
77. Kaminsky, W., & Nuñez Zorriquet, I.-J. (2007). Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, 368 - 374. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2006.11.005>
78. Ivanova, S.R., Gumerova, E.F., Minsker, K.S., Zaikov, G.E., & Berlin, A.A. (1990). Selective catalytic degradation of polyolefins. *Prog. Polym. Sci.*, 15, 193 - 215. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(90\)90028-Y](https://doi.org/10.1016/0079-6700(90)90028-Y)
79. Panda, A.K., & Singh, R.K. (2001). Catalytic performances of kaoline and silica alumina in the thermal degradation of polypropylene. *J. Fuel Chem. Technol.*, 39, 198 - 202. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60017-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60017-0)
80. Almeida, D., & Marques, de F. M. (2015). Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene plastic waste. *Polimeros*, 26, 1 - 8. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2100>
81. Chlup, Z., Černý, M., Strachota, A., Sucharda, Z., Halasová, M., & Dlouhý, I. (2014). Influence of pyrolysis temperature on fracture response in SiOC based composites reinforced by basalt woven fabric. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34, 3389 - 3398. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.003>
82. Achilias, D.S., Roupakia, C., Megalokonomos, P., Lappas, A.A., & Antonakou, E.V. (2007). Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*, 149, 536 - 542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.076>
83. Syamsiro, M., Saptoadi, H., Norsujianto, T., Noviasri, Cheng, S., Alimuddin, Z., & Yoshikawa, K. (2014). Fuel oil production from Municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors. *Energy Process*, 47, 180 - 188. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.212>
84. Lopez, A., Marco, I.D., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., & Aranzabal, A. (2011). Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalytic: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Applied Catalysis B: Environment*, 104, 211 - 219. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.030>
85. Adnan, Shah, J., & Jan, M.R. (2014). Polystyrene degradation studies using Cu supported catalysts. *Journal of Analytical Application and Pyrolysis*, 109, 196 - 204. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.013>
86. Sriningsih, W., Saerodji, M.G., Trisunaryanti, W., Triyono, Armunanto, R., & Falah, I. (2014). Fuel production from LDPE plastic waste over natural zeolite supported Ni, Ni-Mo, Co and

- Co-Mo metals. *Procedia Environmental Science*, 20, 215 - 224.
<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2014.03.028>
87. Ojha, D.K., & Vinu, R. (2015). Resource recovery via catalytic fast pyrolysis of polystyrene using zeolites. *Journal of Analytical Application and Pyrolysis*, 113, 349 - 359.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.024>
 88. Sarker, M., Kabir, A., Rashid, M.M., Molla, M., & Mohammad, A.S.M.D. (2011). Waste polyethylene terephthalate (PETE-1) conversion into liquid fuel. *Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Application*, 1, 1 - 5. DOI: 10.4303/jfrea/R101202
 89. Sarker, M., & Rashid, M.M. (2013). Waste plastics mixture of polystyrene and polypropylene into light grade fuel using Fe₂O₃ catalyst. *International Journal Renewable Energy Technology Research*, 2(1), 17 - 28.
 90. Lewandowska, A., Monteverdi, S., Bettahar, M., & Ziolek, M. (2002). MCM-41 mesoporous molecular sieves supported nickel-physico-chemical properties and catalytic activity in hydrogenation of benzene. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 188, 85 - 95.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00339-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00339-4)
 91. Valle, B., Gayubo, A.G.G., Aguayo, A.T.A.T.A.T., & Olazar, M., & Bilbao, J. (2010). Selective production of aromatics by crude bio-oil valorization with a nickel-modified HZSM-5 zeolite catalyst. *Energy and Fuels*, 24, 2060 - 2070. <https://doi.org/10.1021/ef901231j>
 92. Zhou, Q., Wang, Y.Z., Tang, C., & Zhang, Y.H. (2003). Modifications of ZSM-5 zeolites and their applications in catalytic degradation of LDPE. *Polym. Degrad. Stab.*, 80, 23 - 30.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00378-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00378-6)
 93. Nishino, J., Itoh, M., Fujiyoshi, H., & Uemichi, Y. (2008). Catalytic degradation of plastic waste into petrochemicals using Ga-ZSM-5. *Fuel*, 87, 3681 - 3686.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.06.022>
 94. Rahimi, N., & Karimzadeh, R. (2011). Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Appl. Catal. A Gen.*, 398, 1 - 17.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.009>.
 95. Ma, C., Yu, J., Yan, Q., Song, Z., Wang, K., Wang, B., & Sun, L. (2017). Pyrolysis-catalytic upgrading of brominated high impact polystyrene over Fe and Ni modified catalysts: Influence of HZSM-5 and MCM-41 catalysts. *Polym. Degrad. Stab.*, 146, 1 - 12.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.005>
 96. Mastral, J.F., Berruete, C., Gea, M., Ceamanos, J., Breivik, H., Collett, B., Ventafredda, V., Cohen, R., & Gallacher, D. (2006). Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite. *Polym. Degrad. Stab.*, 91, 3330 - 3338.
<https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2006.06.009>
 97. Serrano, D.P., Aguado, J., Escola, J.M., Rodriguez, J.M., Serrano, J.M.R.D.P., Aguado, J., & Escola, J.M. (2005). Influence of nanocrystalline HZSM-5 external surface on the catalytic cracking of polyolefins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 74, 353 - 360.
<https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2004.11.037>.
 98. Manos, G., Yusof, I.Y., Gangas, N.H., & Papayannakos, N. (2002). Tertiary recycling of polyethylene to hydrocarbon fuel by catalytic cracking over aluminum pillared clays. *Energy and Fuels*, 16, 485 - 489. <https://doi.org/10.1021/ef0102364>
 99. Dawood, A., & Miura, K. (2001). Pyrolysis kinetics of g-irradiated polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 73, 347 - 354. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00096-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00096-9)
 100. Bagri, R., & Williams, P.T. (2002). Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, 29 - 41. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00139-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00139-5)
 101. Jia, C., Rohani, S., & Jutan, A. (2003). FCC unit modeling, identification and model predictive control, a simulation study. *Chemical Engineering and Processing*, 42, 311 - 325.
[https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(02\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00055-7)
 102. Parikha, J., Channiwalab, S.A., & Ghosal, G.K. (2005). A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, 84, 487 - 494.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>

103. Hall, W.J., & Williams, P.T. (2008). Removal of organobromine compounds from the pyrolysis oils of flame retarded plastics using zeolite catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81, 139 - 147.
104. Carniti, P., & Gervasini, A. (2001). Thermogravimetric study of the kinetics of degradation of polypropylene with solid catalysts. *Thermochimica Acta*, 379, 51 - 58.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00601-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00601-3)
105. Kaminsky, W., Schlesselmann, B., & Simon, C.M. (1996). Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas. *Polymer Degradation and Stability*, 53, 189 - 197.
[https://doi.org/10.1016/0141-3910\(96\)00087-0](https://doi.org/10.1016/0141-3910(96)00087-0)
106. Buekens, A.G., & Huang, H. (1998). Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 23, 163 - 181. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00025-1)
107. Liu, K., Pan, W.-P., & Riley, J.T. (2000). A study of chlorine behavior in a simulated fluidized bed combustion system. *Fuel*, 79, 1115 - 1124. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00247-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00247-1)
108. Karagoz, S., Karayildirim, T., Ucara, S., Yukselc, M., & Yanik, J. (2003). Liquefaction of municipal waste plastics in VGO over acidic and non-acidic catalysts. *Fuel*, 82, 415 - 423.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00250-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00250-8)
109. Lingaiah, N., Uddin, Md.A., Muto, A., Imai, T., & Sakata, Y. (2001). Removal of organic chlorine compounds by catalytic dehydrochlorination for the refinement of municipal waste plastic derived oil. *Fuel*, 80, 1901 - 1905. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00046-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00046-1)
110. Gao, Z., Amasaki, I., & Nakada, M. (2003). A thermogravimetric study on thermal degradation of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67, 1 -9.
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00010-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00010-4)
111. Park, J.J., Park, J.W., Park, J. & Kim, D.C. (2002). Characteristics of LDPE pyrolysis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19(4), 658–662. <https://doi.org/10.1007/BF02699313>
112. Hwang, E.Y., Kim, J.R., Choi, J.K., Woo, H.C. & Park, D.W. (2002). Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene. *Journal of Analytical Application and Pyrolysis*, 62(2), 351 - 364. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00134-6](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00134-6)
113. Oh, D., Lee, H. W., Kim, Young-Min, & Park, Young-Kwon (2018). Catalytic pyrolysis of polystyrene and polyethylene terephthalate over Al-MSU-F. *Energy Procedia* 144, 111 - 117.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.06.015>
114. Rehaiz, M., Nizami, A.S., Taylan, O., Al-Sasi, B.O., & Demirbas, A. (2016). Determination of wax content in crude oil. *Petroleum Science & Technology*, 34(9), 799 - 804.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1169287>
115. Ding, W.B., Liang, J., & Anderson, L. (1997). Thermal and catalytic degradation of high density polyethylene and commingled post-consumer plastic waste. *Fuel Processing Technology*, 51(1–2), 47 - 62. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(96\)01080-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(96)01080-6)
116. Kabir, G., & Hameed, B.H. (2017). Recent progress on catalytic pyrolysis of lingo cellulosic biomass to high grade bio-oil and bio-chemicals. *Renewable & Sustainable Energy Review*, 70, 945 - 967. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.001>
117. Gandidi, I.M., Susila, M.D., Mustofa, A., & Pambudi, N.A. (2018). Thermal-catalytic cracking of real MSW into bio-crude oil. *J. Energy Inst.*, 91, 304 - 310.
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.11.005>
118. Lopez, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., & Adrados, A. (2010). Pyrolysis of municipal plastic wastes: influence of raw material composition. *Waste Manag.*, 30, 620 - 627.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.014>
119. Owen, E.D. (1984). Chemical Aspects of PVC Stabilisation. *Degradation and Stabilisation of PVC*, 197 - 152. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5618-6_5
120. Leadbitter, J. (2002). PVC and sustainability. *Prog. Polym. Sci.*, 27, 2197 - 2226.
[https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(02\)00038-2](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(02)00038-2)

121. Starnes, W.H. (2002). Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Prog. Polym. Sci.*, 27, 2133 - 2170, [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(02\)00063-1](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(02)00063-1)
122. Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., Jakobstroer, P., & Kraus, M. (1999). Dehydrochlorination of plastic mixtures. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 49, 97 - 106. [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(98\)00124-7](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(98)00124-7)
123. Grabda, M., Oleszek, S., Shibata, E., & Nakamura, T. (2014). Study on simultaneous recycling of EAF dust and plastic waste containing TBBPA. *J. Hazard Mater.*, 278, 97 - 106. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.084>
124. Yuan, G., Chen, D., Yin, L., Wang, Z., Zhao, L., & Wang, J.Y. (2014). High efficiency chlorine removal from polyvinyl chloride (PVC) pyrolysis with a gasliquid fluidized bed reactor. *Waste Manag.*, 34, 1045 - 1050. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.08.021>
125. Home: PlasticsEurope, Building and Construction, PlasticsEurope, 25 May 2017. www.plasticseurope.org/pdf (accessed 25.03.2020).
126. Cao, Q., Yuan, G., Yin, L., Chen, D., He, P., & Wang, H. (2016). Morphological characteristics of polyvinyl chloride (PVC) dechlorination during pyrolysis process: influence of PVC content and heating rate. *Waste Manag.*, 58, 241 - 249. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.031>
127. Wong, S.L. Ngadi, N., Abdullah, T.A.T., & Inuwa, I.M. (2015). Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 50, 1167 - 1180. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.063>
128. Lopez, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., & Adrados, A. (2011). Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes. *Fuel Process. Technol.*, 92, 253 - 260. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.008>
129. Czajczyńska, D., Nannou, T., Anguilano, L., Krzyżyńska, R., Ghazal, H., Spencer, N., & Jouhara, H. (2017). Potentials of pyrolysis processes in the waste management sector. *Energy Procedia*, 123, 387 - 394. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.275>
130. Ali, M.F., & Siddiqui, M.N. (2005). Thermal and catalytic decomposition behavior of PVC mixed plastic waste with petroleum residue. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 74, 282 - 289. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.12.010>
131. Blazsó, M., & Jakab, E. (1999). Effect of metals, metal oxides, and carboxylates on the thermal decomposition processes of poly(vinyl chloride). *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 49, 125 - 143. [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(98\)00123-5](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(98)00123-5)
132. Kuramochi, H., Nakajima, D., Goto, S., Sugita, K., Wu, W., & Kawamoto, K. (2008). HCl emission during co-pyrolysis of demolition wood with a small amount of PVC film and the effect of wood constituents on HCl emission reduction. *Fuel*, 87, 3155 - 3157. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.021>
133. Bockhorn, H., Hentschel, J., Hornung, A., & Hornung, U. (1999). Environmental engineering: stepwise pyrolysis of plastic waste. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3043 - 3051. [https://doi.org/10.1016/s0009-2509\(98\)00385-6](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(98)00385-6)
134. Uçar, S., Özkan, A.R., & Karagöz, S. (2016). Co-pyrolysis of waste polyolefins with waste motor oil. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 119, 233 - 241. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.01.013>
135. Santella, S., Cafiero, L., De Angelis, D., La Marca, F., Tuffi, R., & Cipriotti, S.V. (2016). Thermal and catalytic pyrolysis of a mixture of plastics from small waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Waste Manag.*, 54, 143 - 152. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.05.005>
136. Uzun, B.B., & Yaman, E. (2016). Pyrolysis kinetics of walnut shell and waste polyolefins using thermogravimetric analysis. *J. Energy Inst.*, 90, 825 - 837. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.09.001>
137. Al-Salem, S.M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., & Dutta, A. (2017). A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *J. Environ. Manag.*, 197, 177 - 198. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.084>

138. Laurent, P., Kestemont, C., Braekman-Danheux, C., & Fontana, A. (2000). Municipal waste pyrolysis (1). The behaviour of chlorine with cellulose and lignin. *Erdol ErdGas Kohle*, 116, 89 - 92.
139. Yao, Z., & Ma, X. (2017). A new approach to transforming PVC waste into energy via combined hydrothermal carbonization and fast pyrolysis. *Energy*, 141, 1156 - 1165. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.008>
140. Lopez-Urionabarrenechea, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., & Adrados, A. (2015). Upgrading of chlorinated oils coming from pyrolysis of plastic waste. *Fuel Process. Technol.*, 137, 229 - 239. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.015>
141. Veksha, A., Giannis, A., Oh, W.-D., Chang, V.W.-C., & Lisak, G. (2018). Upgrading of non-condensable pyrolysis gas from mixed plastics through catalytic decomposition and dechlorination. *Fuel Process. Technol.*, 170, 13 - 20. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.019>
142. Fontana, A., Laurent, Ph., Jung, C.G., Gehrman, J., & Beckmann, M. (2001). Municipal waste pyrolysis (2): chlorine capture by addition of calcium and sodium-based sorbents. *Erdol ErdGas Kohle*, 117, 362 - 365.
143. Sharuddin, S.D.A., Abnisa, F., Daud, W.M.A.W., & Aroua, M.K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Convers. Manag.*, 115, 308 - 326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
144. Miandad, R., Barakat, M.A., Aburiazaiza, A.S., Rehan, M., & Nizami, A.S. (2016). Catalytic pyrolysis of plastic waste: a review. *Process Saf. Environ. Protect.*, 102, 822 - 838. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.022>
145. Kunwar, B., Cheng, H.N., Chandrashekar, S.R., & Sharma, B.K. (2016). Plastics to fuel: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 54, 421 - 428. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.015>
146. Ragaert, K., Delva, L., & Van Geem, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Manag.*, 69, 24 - 58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>
147. Ates, F., & Un, U.T. (2013). Production of char from hornbeam sawdust and its performance evaluation in the dye removal. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 103, 159 - 166. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.021>
148. Ratnasari, D.K., Nahil, M.A., & Williams, P.T. (2017). Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 124, 631 - 637. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.027>
149. Jitkarnka, S., Chusaksri, B., Supaphol, P., & Magaraphan, R. (2007). Influences of thermal aging on properties and pyrolysis products of tire tread compound. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 80, 269 - 276. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.07.008>
150. Ortega, J.V., Renahan, A.M., Liberatore, M.W., & Herring, A.M. (2011). Physical and chemical characteristics of aging pyrolysis oils produced from hardwood and softwood feedstocks. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 91, 190 - 198. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.007>
151. Jampolski, L., Morgano, M.T., Seifert, H., Kolb, T., & Willenbacher, N. (2017). Flow behavior and aging of pyrolysis oils from different feedstocks. *Energy Fuel*, 31, 5165 - 5173. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00196>
152. Fekhar, B., Gombor, L., & Miskolczi, N. (2019). Pyrolysis of chlorine contaminated municipal plastic waste: In-situ upgrading of pyrolysis oils by Ni/ZSM-5, Ni/SAPO-11, red mud and Ca(OH)₂ containing catalysts. *Journal of the Energy Institute*, 92, 1270 - 1283. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.10.007>
153. Sarpal, A.S., Kapur, G.S., Mukherjee, S., & Tiwari, A. (2001). Analyses of cracked gasoline by H-1 NMR spectroscopy. Part II. *Fuel*, 80(4), 521 - 528.
154. Horvat, N., & Ng, F.T.T. (1999). Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel. *Fuel*, 78(4), 459 - 470. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00158-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00158-6)

155. Ballice, L. (2002). Classification of volatile products evolved during temperature programmed copyrolysis of low-density polyethylene (LDPE) with polypropylene (PP). *Fuel*, 81(9), 1233 - 1240. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00130-2)
156. Kunwar, B., Cheng, H. N., Chandrashekar, S.R. & Sharma, B.K. (2016). Plastics to fuel. A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 54, 421 - 428. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.015>
157. 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. doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037
158. Li, H., Xia, S., & Ma, P. (2016). Upgrading fast pyrolysis oil: Solvent-anti-solvent extraction and blending with diesel. *Energy Conversion and Management*, 110, 378 - 385. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.043>
159. Frigo, S., Seggiani, M., Puccini, M., & Vitolo, S. (2014). Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilisation in a diesel engine. *Fuel*, 116, 399 - 408. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.044>
160. Lee, S., Yoshida, K., & Yoshikawa, K. (2015). Application of waste plastic pyrolysis oil in a direct injection diesel engine: For small scale non-grid electrification. *Energy and Environmental Research*, 5(1), 18 - 32. DOI: 10.5539/eer.v5n1p18
161. Nileskumar, K.D., Patel, T.M., Jani, R.J. & Rathod, G.P. (2015). Effect of blend ratio of plastic pyrolysis oil and diesel fuel on the performance of single cylinder CI engine. *International Journal of Science and Technology and Engineering*, 1, 195 - 203.
162. Cleetus, C., Thomas, S., & Varghese, S. (2013). Synthesis of petroleum-based fuel from waste plastics and performance analysis in a CI engine. *Journal of Energy*, 2013, 608797. <https://doi.org/10.1155/2013/608797>
163. Mukherjee, M.K., & Thamotharan, P.C. (2014). Performance and emission test of several blends of waste plastic oil with diesel and ethanol on four stroke twin cylinder diesel engine. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 11, 2278 - 1684.
164. Thahir, R., Altway, A., Juiastuti, S.R., & Susianto (2019). Production of liquid fuel from plastic waste using integrated pyrolysis method with refinery distillation bubble cap plate column. *Energy Reports*, 5, 70 - 77. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2018.11.004>
165. Rehan, M., Nizami, A.S., Shahzad, K., Ouda, O.K.M., Ismail, I.M.I., Almeelbi, T., Iqbal, T., & Demirbas, A. (2016). Pyrolytic liquid fuel: a source of renewable energy in Makkah. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38(17), 2598 - 2603. <https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1153753>
166. Adnan, Shah, J., & Jan, M.R. (2015). Effect of Polyethylene Terephthalate on the catalytic pyrolysis of Polystyrene: Investigation of the liquid products. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 51, 96 - 102. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.01.015>
167. Wongkhorsub, C., & Chindaprasert, N. (2013). A comparison of the use of pyrolysis oils in diesel engine. *Energy and Power Engineering*, 5, 350 - 355. DOI: 10.4236/epe.2013.54B068
168. Supattra, B., Andrew, J.H., & Yuvarat, N. (2019). Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines. *Royal science of chemistry Advances*, 9, 5844 - 5857. <https://doi.org/10.1039/C8RA10058F>
169. Ahmad, I., Khan, M.I., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., & Gul, K. (2014). Pyrolysis Study of Polypropylene and Polyethylene into Premium Oil Products. *International Journal of Green Energy*, 12, 663 - 671. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.880146>
170. Rohit, K.S., Biswajit, R., Sadhukhan, A.K. & Gupta, P. (2019). Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization. *Journal of the Energy Institute*, 92, 1647 - 1657. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.01.009>
171. Khan, M. Z. H., Sulatan, M., Al-Mamun, M.R., & Hasan, M.R. (2016). Pyrolytic waste plastic oil and its diesel blend: Fuel characterization. *Journal of Public Health*, 2016, 7869080. <https://doi.org/10.1155/2016/7869080>

172. Desai, S.B., & Galage, C.K. (2015). Production and analysis of pyrolysis oil from waste plastic in Kolhapur city. *International Journal of Engineering Research and General Science*, 3(1), 590 - 595.
173. Pramendra, G., & Hirala, P. (2018). Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste polypropylene for recovery of valuable petroleum range hydrocarbon. *International Journal of Research in Science & Engineering. Chemcon Special Issue*, 228 - 233.
174. Natacha, P., & Sommai, P-A. (2018). Prototype Co-Pyrolysis of Used Lubricant Oil and Mixed PlasticWaste to Produce a Diesel-Like Fuel. *Energies*, 11(11), 2973.
<https://doi.org/10.3390/en11112973>
175. Ouda, O.K.M., Raza, S.A., Nizami, A.S., Rehan, M., Al-Waked, R., & Korres, N.E. (2016). Waste to energy potential: a case study of Saudi Arabia. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 61, 328 - 340. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.005>

Экспресс-метод пробоподготовки иловых осадков сточных вод и биотестирования их токсичности

А. В. Игнатенко 

Белорусский государственный технологический университет, кафедра биотехнологии,
г. Минск, Республика Беларусь, e-mail: ignatenko_av@tut.by

Поступила в редакцию: 20.04.2020 г., после доработки: 19.05.2020 г., принята в печать: 02.06.2020 г.

Аннотация – Проведен анализ эффективности использования биогенного поверхностно-активного вещества (биоПАВ) желчи для перевода связанных токсичных веществ иловых осадков сточных вод в водную форму и биотестирования токсичности их водных и желчных вытяжек. Определены физико-химические и биологические показатели водных растворов желчи и индекс их токсичности для клеток микроводоросли *Euglena gracilis*. Полученные результаты указывают на высокую поверхностную активность и хорошие солюбилизирующие свойства желчи, а также на отсутствие ее токсичности для тест культуры. Это позволяет использовать желчь для сокращения времени пробоподготовки осадков сточных вод, выделения из них гидрофобных загрязнителей и биотестирования их токсичности. Сравнительный анализ водных и желчных вытяжек осадков сточных вод показал, что биоПАВ увеличивает выход токсичных веществ из осадков в 6–8 раз по сравнению с водной вытяжкой. Наличие сильной прямой корреляционной связи между показателями токсичности проб, определенными по индексам выживаемости и подвижности клеток *E. gracilis* позволяет сократить длительность анализа токсичности осадков с 24 ч до 15 мин.

Ключевые слова: осадки сточных вод, пробоподготовка, желчь, желчные вытяжки, клетки *Euglena gracilis*, токсичность, биотестирование, экспресс-метод.

Express method for sample preparation and sewage sludge waste toxicity biotesting

Arkadiy V. Ignatenko 

Belarusian State Technological University, Department of Biotechnology, Minsk,
Republic of Belarus, e-mail: ignatenko_av@tut.by

Received: April 29, 2020, Revised: May 19, 2020, Accepted: June 2, 2020

Abstract – The paper analyzes an effectiveness of using a cattle bile as a biogenic surfactant for transferring bounded toxic substances of sewage sludge (SS) into the aqueous form, along with its use in bioassays for testing toxicity of SS aqueous and bile extracts. Physical, chemical and biological parameters of bile solutions (surface tension strength, critical micellar concentration, solubilizing capacity), and also bile toxicity index for the test culture of *E. gracilis* microalgae cells have been determined. The obtained results indicate a high surface activity and good solubilizing properties of bile which provides a possibility of its use in SS sample preparation, isolation of hydrophobic pollutants from the samples, and biotesting their toxicity. A benchmarking analysis of aqueous and bile extracts of

SS samples is carried out revealing an influence of bile on the survival and mobility of *E. gracilis* microalgae cells with the absence of toxic effect on the test culture at the bile concentration level of less than 1.0%. An assessment of toxicity level of bile extracts of SS at the bile concentration of 0.1% and 0.5% has revealed a 6–8 fold increase in the yield of toxic substances from SS as compared to the aqueous SS extracts. Overall, the results show a great potential for using bile for biotesting toxicity of SS. A strong correlation between the toxicity indicators of samples determined from the indices of the survival and mobility of *E. gracilis* cells makes it possible to reduce the duration of the SS toxicity bioassay from 24 h to 15 min.

Keywords: sewage sludge, sample preparation, cattle bile, bile extracts, toxicity, *Euglena gracilis* cells, bioassay, express-method.

ВВЕДЕНИЕ

Переработка и применение иловых осадков сточных вод очистных сооружений является актуальной эколого-биотехнологической задачей, решение которой позволит защитить окружающую среду от загрязнений и использовать дополнительные биоресурсы [1–3].

В настоящее время в результате работы очистных станций ежегодно во всем мире накапливаются сотни миллионов тонн осадков сточных вод (ОСВ), которые преимущественно депонируются в почву, выводя ее из использования на десятилетия и загрязняя окружающую среду.

ОСВ представляют собой сложную поликомпонентную систему, содержащую одновременно до 500 видов различных соединений, из которых примерно десятую часть представляют опасные вещества.

В нормативной документации нормируются только наиболее часто встречаемые и опасные соединения – тяжелые металлы, а также нефтепродукты, полихлорированные ароматические углеводороды, СПАВ, пестициды и другие гидрофобные вещества, плохо растворимые в водных средах и адсорбирующиеся на ОСВ.

Они слабо утилизируются микроорганизмами в анаэробных условиях, накапливаются в окружающей среде и могут, как и тяжелые металлы, мигрировать по пищевым цепям к человеку.

Несмотря на высокую опасность, ОСВ – это ценный сырьевой ресурс, широко применяемый за рубежом. В малых городах, имеющих городские очистные сооружения и не содержащих крупных промышленных предприятий, загрязняющих водную среду, уровень токсичности иловых осадков сточных вод позволяет после их обработки использовать ОСВ для получения органоминерального удобрения, выработки биогаза или для кормовых нужд.

Вместе с тем, бесконтрольное использование ОСВ в РФ в качестве удобрений в сельском хозяйстве, в лесопитомниках и садоводческих хозяйствах, для ремедиации почв или для получения кормов запрещено [4–6].

Применение ОСВ на практике требует обязательного постоянного контроля их химической и биологической безопасности. Для этого необходимо использование целого ряда методов физико-химического, микробиологического и биологического анализа.

Инструментальный физико-химический анализ каждого опасного загрязнителя дорог, что делает полный контроль безопасности ОСВ экономически невыгодным.

В качестве альтернативы физико-химическим методам анализа могут быть использованы методы биотестирования, позволяющие в принципе решить проблему контроля химической безопасности сред с минимальными затратами и максимальной гарантией их безвредности [7–9].

Методы биотестирования широко применяются у нас в стране и за рубежом для контроля водных сред, однако для анализа ОСВ и почв их использование все еще ограничено. Это связано с тем, что большинство токсичных веществ в ОСВ или почвах находится в связанном состоянии и слабо доступно тест-культурам.

Знание уровня и природы токсичных веществ ОСВ позволит целенаправленно подбирать технологии их детоксикации и безопасного использования на практике.

Для увеличения доступности токсичных веществ тест-культурам могут быть использованы различные поверхностно-активные вещества (ПАВ). К ним предъявляется ряд требований: кроме высокой поверхностной активности и способности снижать поверхностное и межфазное натяжение до предельно низких значений, они должны обладать хорошей солубилизирующей способностью, быть нетоксичными и биоразлагаемыми [10].

Целью данной работы являлась разработка экспресс-метода пробоподготовки и биотестирования токсичности осадков сточных вод и анализ эффективности использования желчи для перевода связанных токсичных веществ иловых осадков сточных вод в доступную для биотестирования форму.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Объект исследования – избыточный активный ил с влажностью 99%, отобранный из илоприемника Минской очистной станции-1. В качестве биоПАВ использовали желчь крупного рогатого скота (КРС) по ТУ 10.02.01.112-89 (РФ).

В работе применяли следующее оборудование: спектрофотометр Specord M-40 (Analytik Jena AG, Германия), центрифугу Hettich модель EBA-2 (Hettich, Германия), микровизор Levenhuk DTX 500 LCD (Levenhuk, США), аналитические весы Sartorius CPA225D (Sartorius AG, Германия), аквадистиллятор ДЭ-10М (ЭМО, РФ), одноканальные дозаторы Thermo Scientific Finnpiptette F1 фиксированного объема 10-1000 мкл и наконечниками (Thermo Fisher Scientific, Финляндия). Значения pH растворов измеряли на pH-метре pH 211 (Hanna Instruments, Германия).

Поверхностное натяжение растворов желчи (0,01–1,0%) определяли методом отрыва капель при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ [11].

Величину силы поверхностного натяжения водных растворов желчи ($\sigma_{\text{ж}}$) вычисляли по формуле:

$$\sigma_{\text{ж}} = \sigma_{\text{в}} \cdot n_{\text{в}} \cdot \rho_{\text{ж}} / \rho_{\text{в}} \cdot n_{\text{ж}} \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{ж}}$ – поверхностное натяжение водного раствора желчи; $\sigma_{\text{в}}$ – поверхностное натяжение воды, равное 72,75 мН/м [12]; $n_{\text{ж}}$ и $n_{\text{в}}$ – число капель желчи и воды в фиксированном объеме 10 мл; $\rho_{\text{ж}}$, $\rho_{\text{в}}$ – плотности желчи и воды, найденные весовым методом.

Значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) желчи находили по изменению величины силы поверхностного натяжения ее водных растворов в зависимости от концентрации [11].

Размеры мицелл определяли методом спектрофотодиметрии по Геллеру [13, 14].

В упрощенной схеме пробоподготовки ОСВ к 2 г образцов ОСВ добавляли по 10 мл воды или желчи (0,01–1,0%), выдерживали в течение 1 ч при 20°C, после чего образцы центрифугировали 10 мин при 6000 об./мин. Надосадочную жидкость использовали для измерения силы ее поверхностного натяжения, а также для анализа токсичности.

Тест-объектом при биотестировании токсичности проб служила 3-х суточная культура клеток микроводоросли *Euglena gracilis*, выращенная на свету при комнатной температуре в среде Лозино-Лозинского. Анализ безопасности водных и желчных вытяжек для тест-культуры *E. gracilis* проводили по изменению индексов выживаемости [15] и подвижности клеток, которую определяли из выражения:

$$v_{i(k)} = l / t_{i(k)}, \quad (2)$$

где l – путь, мкм; $t_{i(k)}$ – время пробега фиксированного расстояния клетками в анализируемом (i) и контрольном (k) образцах, соответственно.

Усреднение показаний двигательной активности клеток проводили по $n = 10$ измерениям:

$$\bar{u} = \sum v_{i(k)} / n. \quad (3)$$

Встроенная цифровая видеокамера и жидкокристаллический монитор, а также программное обеспечение микровизора позволяют производить фото- и видеозапись информации, подсчет окрашенных и неокрашенных микрообъектов, измерять линейные размеры и другие параметры изображений.

Полученные результаты обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Характеристика поверхностно-активных свойств желчи

Для удаления гидрофобных загрязнителей ОСВ, могут применяться поверхностно-активные вещества (ПАВ), как синтетической природы (СПАВ), так и биогенного происхождения (биоПАВ).

Недостатком СПАВ является их повышенная токсичность для тест-культур. Предельно допустимая концентрация в воде водоема хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования для СПАВ составляет 0,5 мг/дм³, для рыбохозяйственных целей – 0,1 мг/дм³ [16].

В этой связи для пробоподготовки и биотестирования ОСВ более целесообразно применение биоПАВ, одним из которых служит желчь. Она является природным биоПАВ, используемым животными организмами для эмульгирования, транспорта и ферментативного расщепления жировых веществ [17]. Желчь способна связывать тяжелые металлы, а также обладает антимикробными свойствами и применяется в микробиологии для приготовления микробиологических питательных сред для подавления жизнедеятельности Гр(+)-микроорганизмов [18].

Химический состав и содержание компонентов желчи КРС приведены на рис. 1.

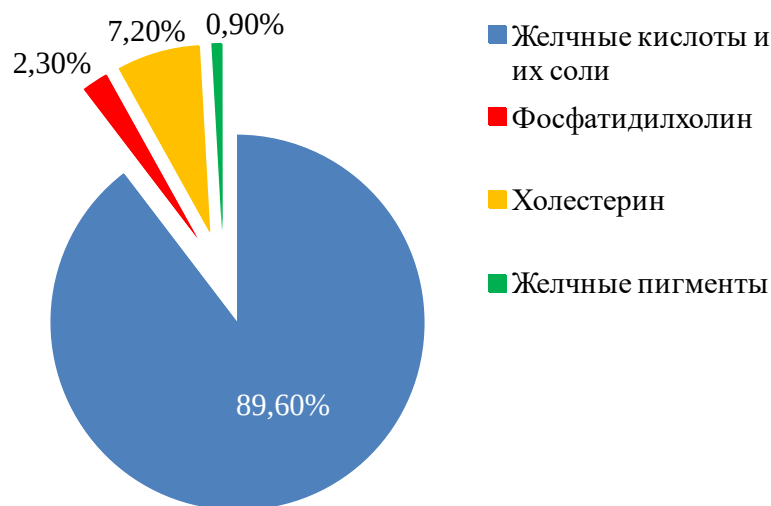


Рис. 1. Химический состав желчи КРС.

Fig. 1. Chemical composition of cattle bile.

Основным компонентом желчи являются желчные кислоты и их соли [18]. По своей химической природе желчные кислоты, как и холестерин, принадлежат к стероидным соединениям, различающимся степенью гидрофобности.

Желчные кислоты являются производными холановой кислоты ($C_{23}H_{39}COOH$), к кольцевой структуре которой присоединены одна, две или три гидроксильные группы. Они способны эмульгировать жиры и жироподобные вещества, формировать простые сферические мицеллы, а также образовывать комплексы с металлами.

Фосфолипиды в основном представлены лецитином, способным образовывать везикулы с холестерином. Благодаря их взаимодействию с желчными кислотами, эмульгирующие и солубилизирующие свойства желчи усиливаются.

К желчным пигментам относятся билирубин и продукт его окисления биливердин, имеющие характерную полосу поглощения УФ-спектра в области $\lambda_{\max} = 450\text{--}460$ нм. Основную роль в процессах диспергирования и эмульгирования жиров играют: соли желчных кислот, лецитин, холестерин. Они обладают поверхностно-активными свойствами, в этой связи желчь представляет собой комплексное амфотерное коллоидное биоПАВ, образующее

смешанные мицеллы, участвующие в процессе солюбилизации жироподобных веществ.

Как известно, к основным физико-химическим свойствам коллоидных ПАВ относятся: сила поверхностного натяжения, поверхностная активность; способность к самопроизвольному мицеллообразованию; способность к солюбилизации гидрофобных веществ [11, 20].

На первом этапе работы была проведена оценка поверхностно-активных свойств используемой желчи. Для этого определяли силу поверхностного натяжения водных растворов данного биоПАВ методом отрыва капель. На рис. 2 приведена изотерма изменения силы поверхностного натяжения желчи в зависимости от ее концентрации при $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

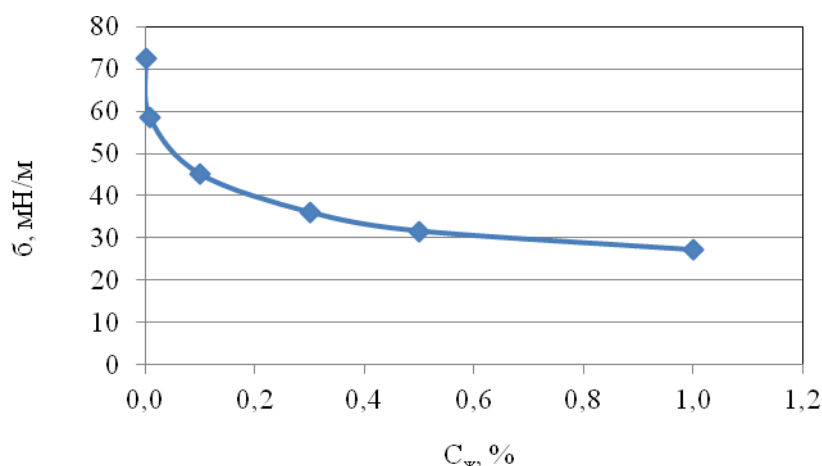


Рис. 2. Изотерма изменения силы поверхностного натяжения (σ) водных растворов желчи в зависимости от ее концентрации.

Fig. 2. Isotherm of changes in surface tension of aqueous solutions of bile (σ), depending on bile concentration.

Как видно из рис. 2, желчь проявляет характерные свойства ПАВ. Сила поверхностного натяжения ее водных растворов снижается с увеличением концентрации желчи, и для 1% раствора достигает значений 27,6 мН/м.

Для большинства ПАВ данная величина изменяется от 25 мН/м до 38 мН/м. Известны отдельные фтор-содержащие и другие ПАВ, снижающие силу поверхностного натяжения до 10 мН/м [21]. Как правило, такие вещества обладают токсичным действием на клетки живых организмов.

Величина начального тангенса угла наклона зависимости σ от $C_{\text{ПАВ}}$ характеризует максимальную поверхностную активность ПАВ (g), определяемую, как

$$g = (\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}) / \text{ККМ}, \quad (4)$$

где σ_0 – сила поверхностного натяжения растворителя; $\sigma_{\text{ККМ}}$ – сила поверхностного натяжения в критической точке растворимости ПАВ, ККМ – критическая концентрация мицеллообразования.

Из рис. 2 видно, что желчь проявляет высокую поверхностную активность уже при концентрациях 0,001%.

Важным физико-химическим показателем коллоидной устойчивости ПАВ является значение критической концентрации мицеллообразования. При концентрациях ниже ККМ молекулы ПАВ находятся в растворенной в воде форме. При более высокой концентрации они образуют мицеллярную коллоидную систему, состоящую из десятков или сотен молекул. Мицеллы обратимо распадаются на отдельные молекулы при разбавлении коллоидной дисперсии до концентрации ниже ККМ.

На рис. 3 приведено определение ККМ желчи по изменению величины $\sigma_{\text{ж}}$ в зависимости от концентрации биоПАВ.

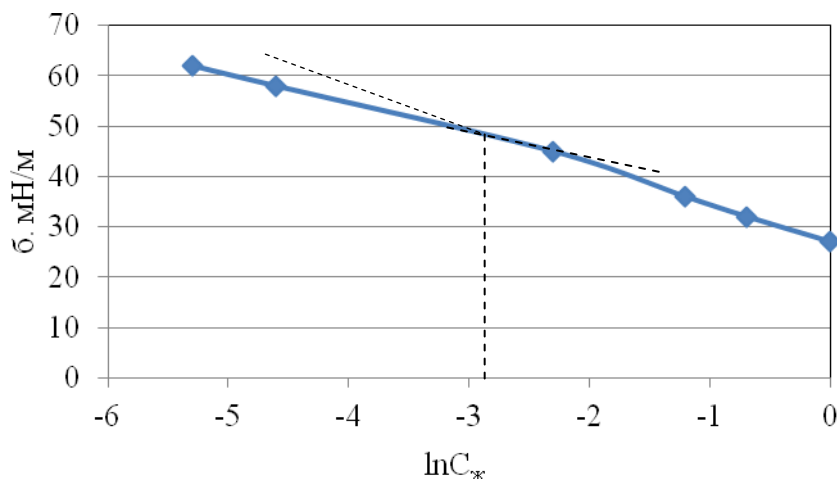


Рис. 3. Изотерма изменения силы поверхностного натяжения водных растворов желчи в полулогарифмических координатах.

Fig. 3. Isotherm of changes in surface tension force of aqueous solutions of bile in semi-log coordinates.

Точка перегиба на графике зависимости $\sigma_{\text{ж}}$ от $\ln C_{\text{ж}}$ указывает на величину ККМ желчи, равную 0,06%.

Значение ККМ – важнейшая характеристика ПАВ, определяющая их эффективность при солюбилизации гидрофобных соединений. Чем ниже величина ККМ, тем выше эффективность ПАВ.

Для монокомпонентных ПАВ величина их ККМ, как правило, изменяется от 0,5 до 5%. В случае многокомпонентных ПАВ, таких как желчь, величина их ККМ может снижаться на порядок [19, 21].

Для определения размеров частиц желчи использовали спектрофотометрический метод светорассеяния [13, 14].

Как известно, связь между интенсивностью падающего (I_0) и рассеянного частицами (I_p) света в условиях отсутствия его поглощения и многократного рассеяния описывается уравнением Рэллея, которое в упрощенном виде имеет вид:

$$I_p = K \cdot C \cdot (v^2 / \lambda^4) \cdot I_0, \quad (5)$$

где K – константа, зависящая от показателей преломления дисперсной фазы и среды; C – концентрация частиц; v – объем частиц; λ – длина волны света.

Оптическая плотность светорассеяния $D_\lambda = \lg(I_p / I_0)$ для коллоидных частиц с радиусом $\lambda/10 - \lambda/3$ определяется эмпирическим уравнением Геллера [13]:

$$D_{\lambda} = B / \lambda^a, \quad (6)$$

где B и a – относительные константы.

Величина a характеризует волновой экспонент и может быть найдена из выражения

$$a = (\lg D_{\lambda_1} - \lg D_{\lambda_2}) / (\lg \lambda_2 - \lg \lambda_1). \quad (7)$$

Для рэлеевских частиц с радиусом порядка 20 нм $a = 4$. У более крупных частиц, размер которых превышает длину волны света, используемую в эксперименте, величина a может изменяться от 4 до 0, для случая полного отражения света.

Использование калибровочного уравнения Геллера позволяет по величине экспериментально определенного показателя a найти значение среднего радиуса r частиц дисперсной фазы (рис. 4).

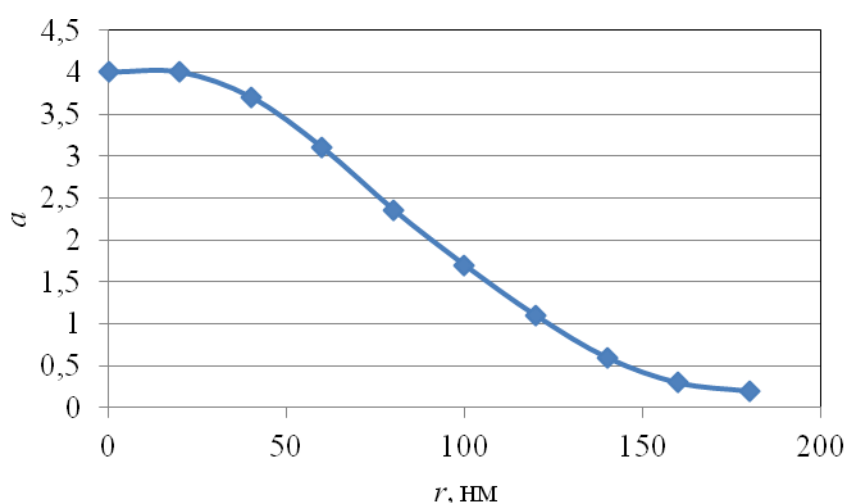


Рис. 4. Зависимость показателя a от радиуса частиц в калибровочном уравнении Геллера.

Fig. 4. Dependence of a value on particle radius in Geller calibration equation.

Для линейного участка калибровочной зависимости Геллера, описывающего изменение a в интервале $3,7 \div 1,2$, величина среднего радиуса частиц r изменяется от 40 до 120 нм и может быть рассчитана из выражения:

$$r = 40 + (3,7 - a) \cdot 10^2 / 3,13 \quad (8)$$

На рис. 5 приведены результаты анализа изменения величины D_{λ} от длины волны света (500 – 650 нм) в логарифмических координатах для водных растворов желчи с концентрацией 0,01%, 0,1%.

В соответствии с уравнением (6), полученная зависимость носит линейный характер в логарифмических координатах и позволяет определить показатель волнового экспонента (7).

Уравнение Геллера $a = \varphi(r)$ справедливо для случая $C = \text{const}$ и отсутствия ее влияния на светорассеяние.

В случае мицеллообразования происходит взаимодействие рассеивающих свет коллоидных частиц с образованием более крупных мицелл, в результате чего показатель $a = f(C, r)$.

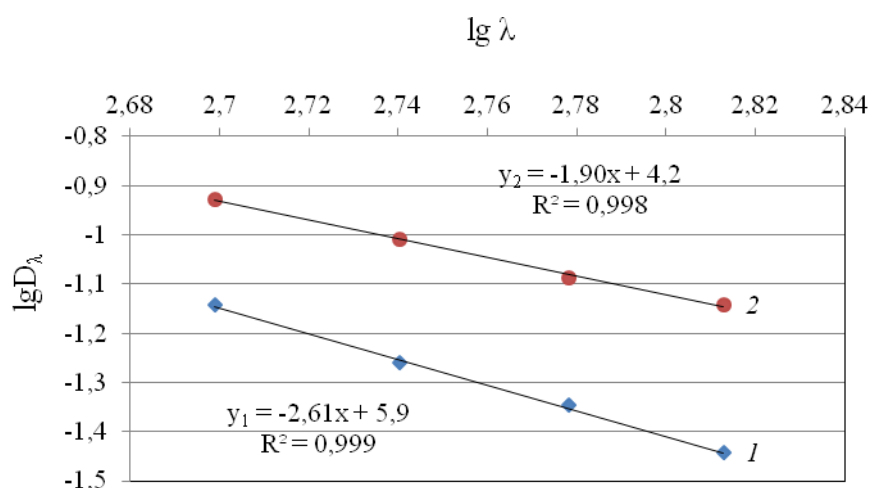


Рис. 5. Изменение оптической плотности светорассеяния водных растворов желчи от длины волны света в логарифмических координатах: 1 – 0,01%; 2 – 0,1%.

Fig. 5. Change in optical density of light scattering of aqueous solutions of bile as a function of wavelength of light in logarithmic coordinates: 1 – 0.01%; 2 – 0.1%.

На рис. 6 приведены результаты измерения величины a в зависимости от концентрации желчи.

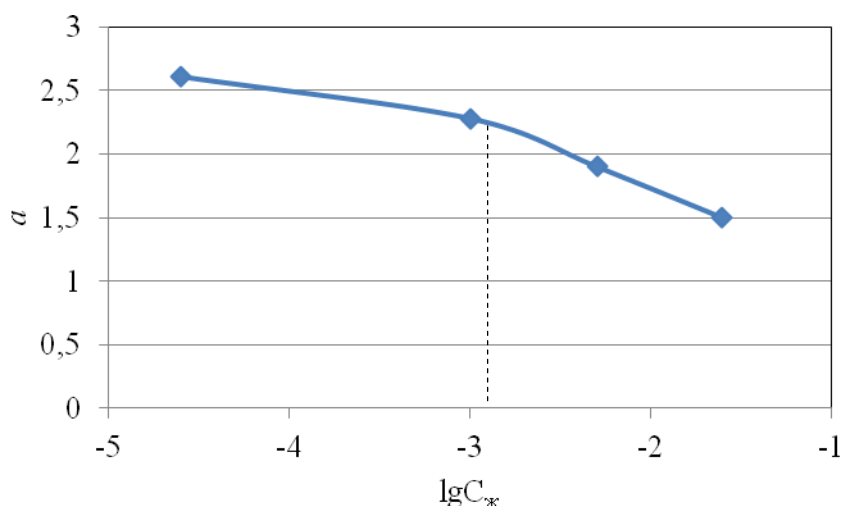


Рис. 6. Изменение показателя волнового экспонента a от концентрации желчи в водной среде в полулогарифмических координатах при $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Fig. 6. Change in wave exponent a as a function of bile concentration in aqueous media in semi-log coordinates at $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Как видно из рис. 6, зависимость a от $\ln C_{\text{ж}}$ носит нелинейный характер и наблюдается точка ее излома при $C_{\text{ж}} = 0,06\%$. Это совпадает с величиной ККМ желчи, найденным методом отрыва капель (рис. 3).

Средний радиус мицелл желчи, рассчитанный с использованием выражения (8) для ККМ = 0,06%, составил $r = 85$ нм.

Быстрое уменьшение поверхностного натяжения водных растворов желчи и низкие значения ее ККМ указывают на то, что желчь проявляет высокую поверхностную активность при концентрациях 0,001–0,01%. Это обеспечивает

ей хорошие эмульгирующие свойства по сравнению с другими ПАВ и позволяет использовать желчь для пробоподготовки ОСВ.

2. Оценка солюбилизирующего действия желчи на иловые осадки сточных вод

Для проверки способности желчи десорбировать и солюбилизовать связанные вещества ОСВ изучили изменение силы поверхностного натяжения водных вытяжек осадков после их обработки желчью с концентрацией 0,01–1,0% (рис. 7).

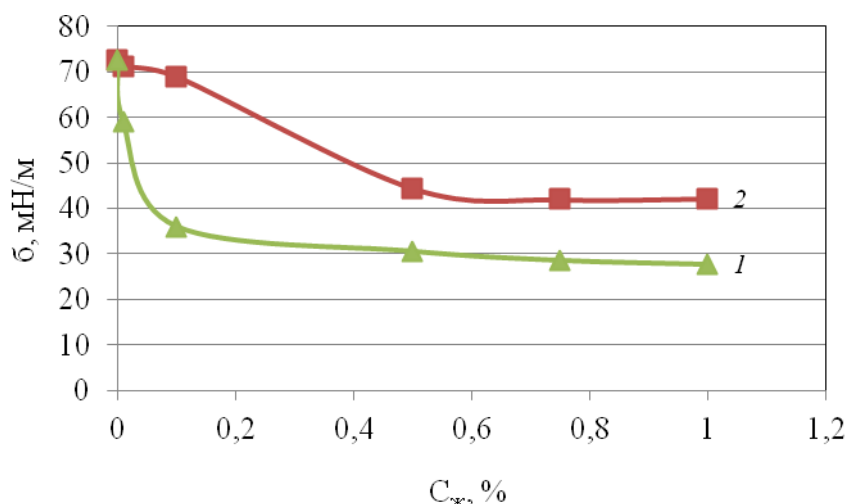


Рис. 7. Изотермы изменения силы поверхностного натяжения желчных вытяжек из ОСВ в зависимости от концентрации желчи: 1 – исходная желчь; 2 – желчная вытяжка.

Fig. 7. Isotherms of changes in surface tension force of bile extracts from sewage sludge depending from concentration of bile: 1 – initial bile; 2 – bile extract.

Для устранения влияния взвешенных частиц ОСВ их осаждали центрифугированием при 6000 об./мин 10 мин. Мицеллярные суспензии желчи в отличие от взвешенных частиц ОСВ не осаждаются после центрифугирования и остаются в надосадочной жидкости.

Из рис. 7 видно, что для водно-желчных вытяжек из ОСВ наблюдается снижение поверхностной активности заполненных мицелл и увеличение их ККМ, о чем свидетельствует изменение минимального значения $\sigma_{ж}$ от 27,6 мН/м до 42,0 мН/м и увеличение значения ККМ от 0,06% до 0,5% по сравнению с чистой желчью.

При взаимодействии со связанными гидрофобными соединениями на поверхности ОСВ молекулы желчи встраиваются в них, что вызывает снижение силы поверхностного натяжения и энергии связи молекул загрязнителя с поверхностью. Это способствует переходу веществ из связанного с ОСВ состояния в водную среду и включению их в ядро желчных мицелл, что увеличивает размеры и критическую концентрацию мицеллообразования, а также снижает поверхностную активность заполненных мицелл.

Учитывая известные ранее данные [17, 19, 22] о строении сферической желчной мицеллы и местоположении основных компонентов, ее структуру можно представить схемой, приведенной на рис. 7.

Благодаря хорошим амфифильным свойствам соли желчных кислот образуют при низких концентрациях термодинамически устойчивые мицеллы сферической формы, при этом гидрофобные молекулы холестерина, а также солюбилизированные загрязнители, удаленные из ОСВ, располагаются преимущественно внутри мицеллы и окружены желчными кислотами, лецитином.

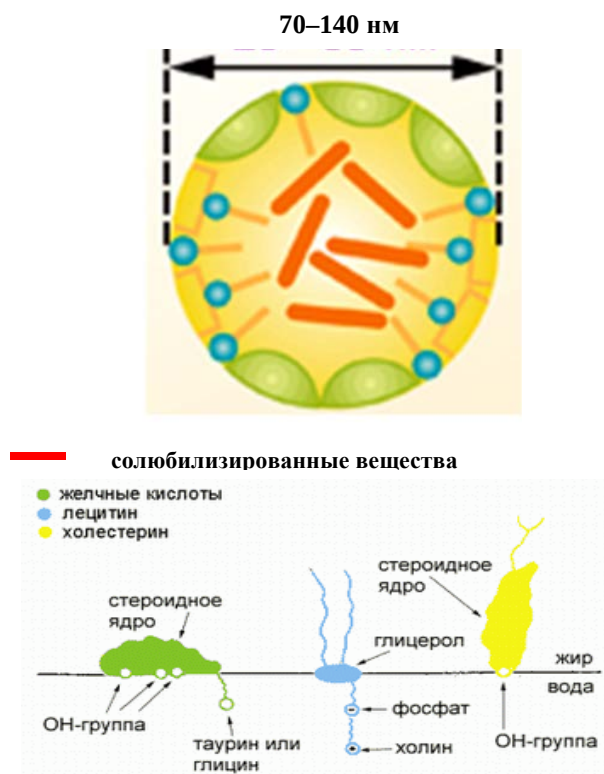


Рис. 8. Общий вид, размеры мицелл солей жирных кислот и расположение основных компонентов желчи на границе жир/вода.

Fig. 8. General scheme, sizes of micelles of fatty acid salts and location of the main components of bile at the fat/water interface.

Особенностью желчи является хорошая солюбилизация гидрофобных и слабое растворение гидрофильных веществ, поскольку данное биоПАВ биологически предназначено для растворения жировых веществ. Количество вещества в мицеллярной форме может значительно превышать его содержание в молекулярном состоянии. Несмотря на то, что основная функция желчи – эмульгирование жировых веществ, она может взаимодействовать и с водорастворимыми веществами: тяжелыми металлами, аминами и др. [22].

Способность солей желчных кислот образовывать смешанные мицеллы совместно с лецитином обеспечивает солюбилизацию холестерина и удаление стероидных веществ из организмов животных, а также способствует эмульгированию связанных гидрофобных токсичных загрязнителей ОСВ и переводу их в мицеллярную форму. С ростом концентрации ПАВ форма

мицелл может изменяться от сферической (мицеллы Гартли) до цилиндрической, пластинчатой и др. (мицеллы Мак-Бэна) [11].

3. Анализ влияния желчи на выживаемость и подвижность тест-культуры клеток *E. gracilis*

При использовании желчи в методе биотестирования опасных веществ ОСВ важное значение имеет отсутствие токсичного действия самой желчи на тест-культуру.

Для проверки этого провели оценку влияния 0,001–1% водных суспензий желчи на тест-культуру клеток *E. gracilis*. Токсичность (Т) проб оценивали по изменению индексов выживаемости (ИВ) и индексов подвижности (ИП) клеток тест-культуры в образцах.

$$ИВ = (N_k - N_t) / N_k \cdot 100\%, \quad (9)$$

где N_k – количество выживших клеток в контроле; N_t – количество выживших клеток в исследуемой пробе.

$$ИП = (\bar{u}_k - \bar{u}_i) / \bar{u}_k \cdot 100\%, \quad (10)$$

где $\bar{u}_k$, $\bar{u}_i$ – средние скорости движения клеток в контрольной и исследуемой пробе, соответственно.

Полученные результаты приведены на рис. 9.

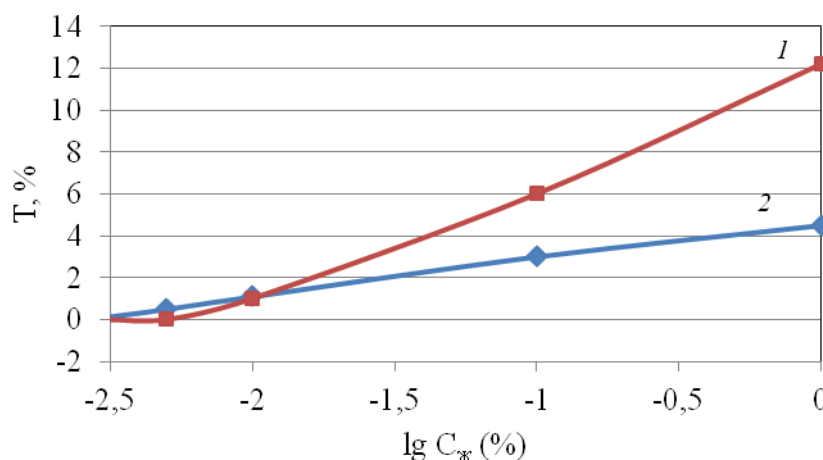


Рис. 9. Изменение индексов токсичности водных суспензий желчи от $\lg C_{bile}$ для микроводоросли *E. gracilis*, определенных по выживаемости (1) и подвижности (2) клеток. $T = 20^\circ C$.

Fig. 9. Change in toxicity indices of aqueous suspensions of bile as a function of $\lg C_{ж}$ for microalga *E. gracilis*, determined by survival (1) and motility (2) of cells. $T = 20^\circ C$.

Как видно из рис. 9, метод биотестирования токсичности по подвижности клеток *E. gracilis* сохраняет общий характер изменений от концентрации желчи, как и тест на выживаемость клеток.

Токсичные свойства желчи проявляются при концентрациях 1% и выше. При более низких $C_{ж}$ ее влиянием на подвижность и выживаемость клеток можно пренебречь, учитывая, что минимальным значением уровня токсичности образцов при биотестировании служит значение 10% [15].

Между показателями токсичности, определенными по ИВ и ИП существует сильная прямая корреляционная связь ($K_{\text{корреляции}} = 0,98-0,99$).

Метод биотестирования выживаемости клеток дает более надежные результаты степени опасности сред, чем метод биотестирования их подвижности, так как реагирует только на концентрации токсичных веществ, убивающие клетки. Биотестирование подвижности клеток проявляет чувствительность к малым концентрациям токсичных веществ, на которые тест на выживаемость клеток не реагирует.

Различие между тестами на подвижность и выживаемость клеток связано со способностью тест-культуры к репарации и восстановлению своей жизнеспособности при малых концентрациях токсичных веществ. Гибель клеток наблюдается при высоких дозах, превышающих возможности их систем репарации.

4. Оценка уровня токсичности желчных вытяжек осадков сточных вод

На данном этапе работы был выяснен характер влияния концентрации желчи на уровень токсичности эмульгированных веществ, выделенных из ОСВ. Об уровне их токсичности судили по изменению индексов выживаемости и подвижности клеток *E. gracilis*.

На рис. 10 приведены результаты биотестирования токсичности водных и желчных ($C_{ж1} = 0,1\%$, $C_{ж2} = 0,5\%$) вытяжек ОСВ, обработанных при 20°C .

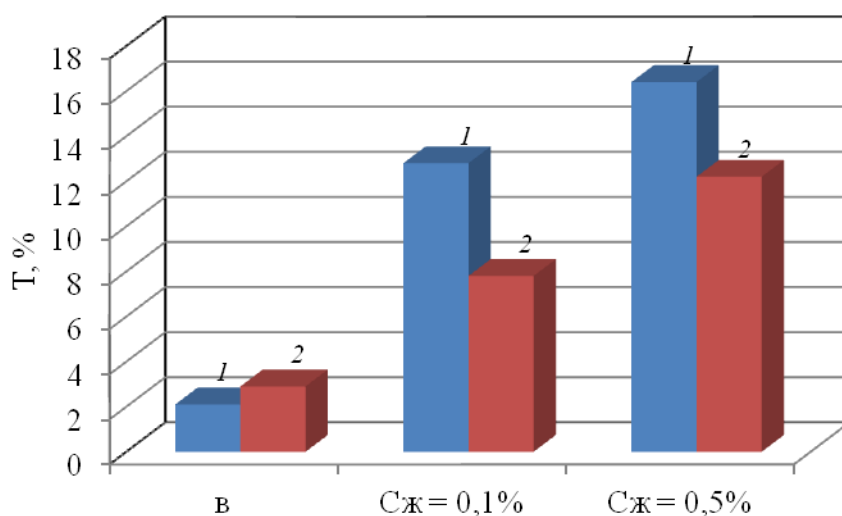


Рис. 10. Изменение токсичности водных (в) и желчных (ж) вытяжек осадков сточных вод, определенных по индексам выживаемости (1) и подвижности (2) клеток *E. gracilis*.

Fig. 10. Changes in toxicity of water (c) and bile (g) extracts of sewage sludge determined by survival (1) and motility (2) indices of *E. gracilis* cells.

Как видно из рис. 10, повышение концентрации желчи от 0,1% до 0,5% при обработке ОСВ при 20°C увеличивает выход токсичных веществ на 20–30% по сравнению с 0,1% желчью. Максимальный выход токсичных веществ, оцененный по индексу выживаемости клеток, составил 16,4%, а по индексу подвижности – 12,2%.

Между показателями ИВ и ИП для образцов вытяжек ОСВ сохраняется сильная прямая корреляционная связь и общий характер изменений, установленный на модельных растворах желчи (рис. 9). Это дает возможность использовать метод оценки подвижности клеток для скрининга уровня опасности ОСВ и позволяет сократить длительность анализа токсичности проб с 24 ч при биотестировании выживаемости до 15 мин при биотестировании подвижности клеток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перевод связанных с осадками сточных вод токсичных веществ в водную фазу с помощью амфотерных ПАВ является основой для биотестирования опасных липофильных загрязнителей органической природы, позволяющей значительно сократить длительность и трудоемкость пробоподготовки осадков для анализа их безопасности.

Изучение возможности использования желчи в качестве биоПАВ для пробоподготовки и биотестирования токсичности иловых осадков сточных вод показало, что она обладает высокой поверхностной активностью и имеет низкие значения показателя критической концентрации мицеллообразования. Это способствует отрыву гидрофобных загрязнителей с поверхности ОСВ и их солюбилизации внутри желчных мицелл.

Анализ изменения волнового экспонента a от $\ln C_{\text{ж}}$ показал, что полученные значения $\text{ККМ} = 0,06\%$, совпадают с величиной ККМ , найденной методом оценки изменения силы поверхностного натяжения желчи.

При характеристике свойств желчных вытяжек ОСВ в зависимости от концентрации желчи установлено, что показатель ее ККМ сдвигается к величине $0,5\%$. Это указывает на солюбилизацию связанных с ОСВ гидрофобных веществ и перевод их в мицеллярную форму. При этом поверхностная активность заполненных желчных мицелл снижается, а содержание в них ассоциированных молекул желчи и размеры желчных мицелл, увеличиваются.

Радиус желчных мицелл по данным светорассеяния варьировал от 70 нм для свободных мицелл до 140 нм в случае заполненных мицелл.

Оценка влияния желчи на выживаемость и подвижность тест-культуры клеток *E. gracilis* показала, что желчь не оказывает токсичного действия на клетки тест-культуры при концентрации ниже $1,0\%$. Это позволяет использовать ее для биотестирования токсичности желчных вытяжек ОСВ.

Сравнение токсичности водных и желчных вытяжек ОСВ показало, что в случае экстракции ОСВ преимущественно загрязненных липофильными токсичными веществами уровень токсичности водных вытяжек был низким, в то время как в случае желчных вытяжек он увеличивался в 6–8 раз по сравнению с водными вытяжками. Повышение концентрации желчи от $0,1\%$ до $0,5\%$ увеличивало выход токсичных веществ в 1,3 раза.

Наблюдаемое повышение токсичности желчных вытяжек ОСВ может указывать на увеличение выхода десорбированных с ОСВ токсичных веществ, а также на то, что в таком мицеллярном состоянии токсичные вещества могут

легче встраиваться в цитоплазматическую мембрану или проникать внутрь клеток и оказывать на них повреждающее действие.

Наличие сильной прямой корреляционной связи между показателями токсичности водно-желчных вытяжек, определенной по индексам выживаемости и подвижности тест-культуры клеток *E. gracilis*, дает возможность сократить длительность анализа токсичности ОСВ с 24 ч при биотестировании выживаемости клеток до 15 мин при биотестировании их подвижности.

Список литературы:

1. Кузнецов А.Е. (2010). *Прикладная экобиотехнология*. В 2-х т. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний.
2. Пахненко Е.П. (2013). *Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний.
3. Никовская Г.Н., Калиниченко К.В. (2014). Биотехнология утилизации осадков муниципальных сточных вод. *Biotechnologia Acta*, 7(3), 21 - 32.
4. СанПиН 2.1.7.573-96. «2.1.7. Почва. Очистка населенных мест. Бытовые и промышленные отходы. Санитарная охрана почвы. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения». М.: Стандартинформ, 1997.
5. ГОСТ Р 17.4.3.07-2001. Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. М.: Стандартинформ, 2001.
6. ГОСТ Р 54534-2011. Ресурсосбережение. Осадки сточных вод. Требования при использовании для рекультивации нарушенных земель. М.: Стандартинформ, 2012.
7. Жмур Н.С. (1997). *Государственный и производственный контроль токсичности вод методами биотестирования в России*. М: МДС.
8. *Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование* (2010). Под ред. О.П. Мелеховой, Е.И. Егоровой. 3-е изд. М.: Изд. центр «Академия».
9. Терехова В.А. (2011). Биотестирование почв: подходы и проблемы. *Почвоведение*, 2, 190 - 198.
10. ГОСТ 32509-2013. Межгосударственный стандарт. Вещества поверхностно-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде. М.: Стандартинформ, 2014.
11. Волков В.А. (2015). *Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы*. СПб.: Изд-во «Лань».
12. Фридрихсберг Д.А. (1984). *Курс коллоидной химии*. Л.: Химия.
13. Heller W., Bhatnagar H.L., Nakagaki M. (1962). Theoretical investigations on the light scattering of spheres. XIII. The "wavelength exponent" of differential turbidity spectra. *J. Chem. Phys.*, 36(5), 1163 - 1170. <https://doi.org/10.1063/1.1732710>
14. Khlebtsov N.G., Maksimova I.L., Tuchin V.V., Wang L. (2002). In: *Handbook of Optical Biomedical Diagnostics*. Ed. by Tuchin V.V. Washington: Bellingham. Ch. 1. P. 31.
15. Игнатенко А.В. (2018). Пробоподготовка и биотестирование токсичности иловых осадков сточных вод. *Химическая безопасность*, 2(2), 251 - 271. <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.2.14120>
16. ГН-2.1.5.1315-03. ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Стандартинформ, 2003.
17. Despopoulos A., Silbernagl S., Gay R., Rothenburger A. (2003). *Color Atlas of Physiology*. Stuttgart, New York: Thieme Medical Publishers.
18. Begly M., Gahan C.G.M., Hill C. (2005). The interaction between bacteria and bile. *FEMS Microbiology Reviews*, 29(4), 625 - 651. <https://doi.org/10.1016/j.femsre.2004.09.003>

19. Carey M.C. (1985). In: *Sterols and Bile Acids*. Ed. H. Danielsson, J. Sjövall, V. 12. Ch. 13. P. 345.
20. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. (2007). *Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах*. М.: БИНОМ.
21. Буканова Е.Ф. (2006). *Коллоидная химия ПАВ. Ч. 1. Мицеллообразование в растворах ПАВ*. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова.
22. Hofman A.F., Small D.M. (1967). Detergent properties of bile salts: correlation with physiological functions. *Annu. Rev. Med.*, 18, 333 - 376.
<https://doi.org/10.1146/annurev.me.18.020167.002001>

References:

1. Kuznetsov, A.E. (2010). *Applied ecobiotechnology*. In 2 vols. M.: BINOM. Lab. znanii (in Russ).
2. Pakhnenko, E.P. (2013). *Sewage sludge and other non-traditional organic fertilizers*. M.: BINOM: Lab. znanii (in Russ).
3. Nikovskaya, G.N., & Kalinichenko, K.V. (2014). Biotechnology of utilization of municipal wastewater sediments. *Biotechnologia Acta*, 7(3), 21 - 32 (in Russ).
4. Sanitary Regulations and Norms 2.1.7.573-96. Hygienic requirements to wastewater and sewage sludge use for land irrigation and fertilization. M.: Standartinform, 1997 (in Russ).
5. GOST [State Standard] R 17.4.3.07-2001. Nature protection. Soils. Requirements for sewage sludge use for fertilization. M.: Standartinform, 2001 (in Russ).
6. GOST [State Standard] R 54534-2011. Resource saving. Sewage sludge. Requirements for recultivation of disturbed lands. M.: Standartinform, 2012 (in Russ).
7. Zhmur, N.S. (1997). *State and industrial control of water toxicity by biotesting methods in Russia*. M: MDS (in Russ).
8. *Biological environmental control: bioindication and biotesting* (2010). Ed. by O.P. Melekhova, E.I. Egorova. 3rd ed. M.: Tsentr Akademia (in Russ).
9. Terekhova, V.A. (2011). Soil bioassay: problems and approaches. *Eurasian Soil Science*, 44(2), 173 - 179. <https://doi.org/10.1134/S1064229311020141>
10. GOST [State Standard] 32509-2013. Surface-active agents. Method for determination of biodegradability rate in aquatic environment. M.: Standartinform, 2014 (in Russ).
11. Volkov, V.A. (2015). *Colloid and surface chemistry. Surface phenomena and dispersed systems*. 2nd ed. SPb.: Lan' (in Russ).
12. Friedrichsberg, D.A. (1984). *Course of colloid chemistry*. 2nd ed. L.: Khimiya (in Russ).
13. Heller, W., Bhatnagar, H.L., & Nakagaki, M. (1962). Theoretical investigations on the light scattering of spheres. XIII. The "wavelength exponent" of differential turbidity spectra. *J. Chem. Phys.*, 36(5), 1163 - 1170. <https://doi.org/10.1063/1.1732710>
14. Khlebtsov, N.G., Maksimova, I.L., Tuchin, V.V., & Wang, L. (2002). In: *Handbook of Optical Biomedical Diagnostics*. Ed. by V.V. Tuchin Washington: Bellingham. Ch. 1. P. 31.
15. Ignatenko, A.V. (2018). Sample preparation and biotesting of toxicity of sewage sludge wastes. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 2(2), 251 - 271 (in Russ).
<https://doi.org/10.25514/CHS.2018.2.14120>
16. Hygienic Standards 2.1.5.1315-03. Maximum permissible concentrations of chemical substances in water of water bodies for drinking and cultural and domestic water use. M.: Standartinform, 2003 (in Russ).
17. Despopoulos, A., Silbernagl S., Gay, R., & Rothenburger, A. (2003). *Color Atlas of Physiology*. Stuttgart, New York: Thieme Medical Publishers.
18. Begly, M., Gahan, C.G.M., & Hill, C. (2005). The interaction between bacteria and bile. *FEMS Microbiology Reviews*, 29(4), 625 - 651. <https://doi.org/10.1016/j.femsre.2004.09.003>
19. Carey, M.C. (1985). In: *Sterols and Bile Acids*. Ed. by H. Danielsson, & J. Sjövall. V. 12. Ch. 13. pp. 345 - 403.

20. Holmberg, K., Jonsson, B., Kronberg, B., & Lindman, B. (2002). *Surfactants and polymers in aqueous solution*. 2nd Ed. Chichester: John Wiley & Sons.
21. Bukanova, E.F. (2006). *Colloidal chemistry of surfactants. Part 1. Micelle formation in solutions of surfactants*. M.: MITKhT (in Russ).
22. Hofman, A.F., & Small, D.M. (1967). Detergent properties of bile salts: correlation with physiological functions. *Annu. Rev. Med.*, 18, 333 - 376.
<https://doi.org/10.1146/annurev.me.18.020167.002001>

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 66.043.1:[666.198+661.635.2]

DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17006

Fiber heat insulation waste recycling in laminated high-temperature composites with phosphate binder**Natalia V. Filatova[✉], and Nadezhda F. Kosenko**

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia,
e-mail: zyanata@mail.ru

Received: June 2, 2020, Revised: June 16, 2020, Accepted: June 18, 2020

Abstract – A recycling procedure is described for utilization of waste derived from spent fibrous refractory materials such as mullite-siliceous fibers, traditionally used for thermal insulation of high-temperature furnaces and other equipment. It is proposed to use the spent thermal insulation for manufacturing a composite material of the sandwich type, in which an intermediate layer consisting of the recycled fibers and a phosphate binder is located between two outer layers of an industrial roll material. In the case of using spent fibrous thermal insulation containing a binder the waste has been previously deagglomerated. The optimal composition of the intermediate layer containing a layered fibrous material of the mullite-siliceous fiber type (MKRP-130 or MKRKH-150) and an alumina-boron-phosphate/alumina-chromium-phosphate binder has been established, and the characteristics of the obtained composite materials have been determined.

Keywords: mullite-siliceous fibers, fiber waste, alumina-boron-phosphate binder, alumina-chromium-phosphate binder, laminated material.

Утилизация отходов волокнистой теплоизоляции в составе слоистых высокотемпературных композитов на фосфатных связующих**Н. В. Филатова[✉], Н. Ф. Косенко**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
г. Иваново, Россия, e-mail: zyanata@mail.ru

Поступила в редакцию: 02.06.2020 г., после доработки: 16.06.2020 г., принята в печать: 18.06.2020 г.

Аннотация – Описан способ утилизации отходов волокнистых огнеупорных материалов типа муллитокремнеземистых волокон (МКВ), традиционно применяемых для теплоизоляции высокотемпературных печей и другого оборудования. Предложено использовать отработанную теплоизоляцию для изготовления композиционного материала типа сэндвич, в котором между двумя слоями заводского рулонного материала находится промежуточный слой, состоящий из переработанных волокон и фосфатного связующего. Утилизированная волокнистая теплоизоляция, содержащая связующее, предварительно была

дезагломерирована. Установлен оптимальный состав промежуточного слоя, содержащего слоистый волокнистый материал типа МКВ (МКРР-130 или МКРРХ-150) и алюмоборфосфатной/алюмохромфосфатное связующее; определены свойства этих материалов.

Ключевые слова: муллитокремнеземистые волокна, отходы волокон, алюмоборфосфатное связующее, алюмохромфосфатное связующее, слоистый материал.

INTRODUCTION

Fiber-based thermal insulation materials provide a very effective heat protection due to a useful combination of low values of thermal conductivity and volume weight with high resistance to thermal shock, etc. Insulation produced from such refractory materials improves the productive capacity of heat aggregates which results in lowering cost of the cladding and reducing fuel consumption [1, 2].

After long-term operation of fibrous materials at high temperatures, their gradual disintegration is observed, which leads to dismantling and replacement of the spent thermal insulation. The gradual degradation of the structure of the worked out constructions results in the release of fine particles that are hazardous for respiratory tracts of humans and animals. In addition, the heat insulation layer replacement is accompanied by the formation of a waste which could contain bound fibers.

Consequently, despite a considerable interest of researchers and industry in fibrous refractories [3–5], a problem of utilization of spent fiber heat insulation still remains unresolved issue except for several disparate attempts [6–11].

We offer a utilization procedure of fibrous refractory waste by using it for producing a sandwich type composite material with an intermediate layer consisting of recycled refractory fibers and a phosphate binder, which is imbedded between two outer layers of a factory roll material. Thus, an interlayer is a composition of spent heat insulation fibers and alumina-boron-phosphate binder (ABPB) and/or alumina-chromium-phosphate binder (ACPB).

Phosphate compounds are widely used in various application fields, such as food additives, detergents, fertilizers, etc. Their benefits and drawbacks are well-known as well as safety precautions for handling the binders. The phosphate binder usage does not require a preliminary high temperature treatment. Besides, the obtained constructions are characterized by low shrinkage. Phosphate binders are homogeneous metastable aqueous solutions of phosphate compounds which undergo spontaneous solidification resulting from their transformation under heating, pH change, hardener adding or dehydration [3]. At the same time, this transformation is accompanied by the formation of newly generated colloidal particles on a fiber surface, which are gradually transformed into crystal form which provides a several-fold increase in the resulting composite strength. A more detailed description of mullite-siliceous fibers and phosphate binders is given in [12, 13].

EXPERIMENTAL

Industrially produced roll materials based on the following high-temperature fibers were used, namely:

- mullite-siliceous roll material of trademark MKRR-130 (GOST 23619-79), produced by the refractory plant “Sukhoi Log” (Russian Federation) with the following characteristics: Al_2O_3 content is 51.0 wt% (hereinafter, the composition of all materials is given in wt.%), $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 99.4\%$, loss on ignition is 0.1%, average fiber diameter is 2–3 μm , content of non-fibrous inclusions (beads) with a size of more than 0.5 mm is 0.7–1.9%, apparent density is 80–99 kg/m^3 [14];
- chromium-mullite-siliceous roll material of trademark MKRRC-150 (GOST 23619-79), produced by the refractory plant “Sukhoi Log” (Russian Federation) with the following characteristics: Al_2O_3 content is 51.3%, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 95.8\%$, Cr_2O_3 content is 3.14%, loss on ignition is 0.44%, average fiber diameter is 2 μm , non-fibrous inclusions (beads) with a size of 1.9–3.0%, apparent density is 103–134 kg/m^3 [15].

Alternatively, wastes of high-temperature insulation fibers containing binder residues were used. The following binders were chosen:

- alumina-boron-phosphate binder (ABPB), produced by Biysk chemical plant (Russian Federation) (according to technical specifications 113-08-606-87) with the following composition: P_2O_5 36–39%, Al_2O_3 7.5–9.5%, B_2O_3 1.0–2.0%, density is 1578 kg/m^3 , $\text{pH} \geq 1$ [16];
- alumina-chromium-phosphate binder (ACPB), produced by Biysk chemical plant (Russian Federation) (according to technical specifications 6-18-166-83) with the following composition: P_2O_5 35–39%, Al_2O_3 6.5–9%, Cr_2O_3 3.5–4.5%, $\text{SO}_4^{2-} \geq 0.5\%$, formaldehyde $\geq 0.2\%$, loss on ignition 47–55%, density is 1470 kg/m^3 , $\text{pH} \geq 1$ [17].

Micrographs were obtained by means of a binocular microscope MICROMED (Optical Instruments LLC, Russian Federation) with a digital video ocular (resolution is 1.3 Megapixel, general magnification x1000).

Thermal conductivity was detected by means of an installation MIT-1 (probe method) (INTERPRIBOR, Russian Federation).

Procedure for fabrication of laminated sandwich type composite material

It seemed rational to use for recycling fiber waste without a binder by repulping the waste in water in a vessel with a magnetic stirrer for 3 min followed by squeezing an excess water until the ratio *fiber waste : water* is equal to 1 : 4. The obtained moist mass was mixed with a predetermined quantity of ABPB/ACPB binder. This suspension acted as a binder for the targeted composite material. Then it was uniformly distributed between two outer layers of the industrial roll material. A cantledge was placed onto the surface of the prepared sandwich type composition (under the pressure of 120 Pa), then it was put into a muffle furnace (300°C) or into a microwave oven (2.45 GHz, 6 kWt). Afterwards, a set of technical characteristics of the composite (volume weight, flexural strength, thermal conductivity) was determined.

Fiber waste containing some quantity of a binder were preliminarily deagglomerated mechanically in a mill (planetary or ball-ring).

RESULTS AND DISCUSSION

The optimal conditions for preparing the laminated composite based constructions along with their composition ratio were determined. The upper and lower layers of the sandwich construction consisted of the industrial roll material (MKRR-130/MKRRC-150). The interlayer of the sandwich material consisted of a phosphate binder as a matrix and disintegrated fibrous waste as a filling agent.

As can be seen from a micrograph of the fiber waste, it is characterized by a nonuniform structure (Fig. 1) consisting of long and short fibers, beads and other fragments of irregular shape and size.

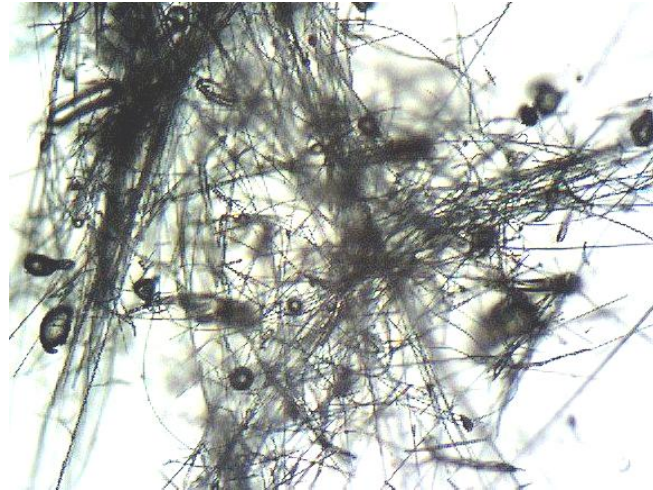


Fig. 1. Micrograph of MKRR-130-based waste after disintegration (x100).

Fiber waste after repulping in water kept its elasticity and a high resistance to flexural strain. Being mixed with a phosphate binder solution, these fibers formed a complex binder agent.

One of the key aspects of the research was to provide a balance between an adherence, an adequate strength, a low volume weight and the maximum possible volume of the utilizable waste. In order to determine the interlayer composition of the sandwich we varied the binder content range. The quality of the prepared samples was evaluated visually followed by testing their properties.

Samples with low level of binder had slightly curved form and delaminated segments in layer's junctions. An increase of the phosphate binder content in the interlayer resulted in retaining the composite plasticity, and the samples sagged under tension without any loss of integrity.

As expected, a binder content increase yielded a simultaneous growth of the material density and strength. A too high increase in fiber content resulted in reducing the composite strength due to the poor damping of the fiber. Consequently, fiber content increase was unfavorable as fibers were badly covered by the phosphate binder. As a result, it led to an insufficient adhesion of the matrix with fibers.

Considering the above, the following composition ratios were chosen as optimal for composite derived from the fiber waste and the binder:

- fibrous waste of MKKR type : ABPB = 1 : 3;
- fibrous waste of MKKR type : ACPB = 1 : 2;
- fibrous waste of MKKRC type : ABPB/ACPB = 1 : 3.

Figure 2 illustrates a typical appearance of the prepared laminated sample.

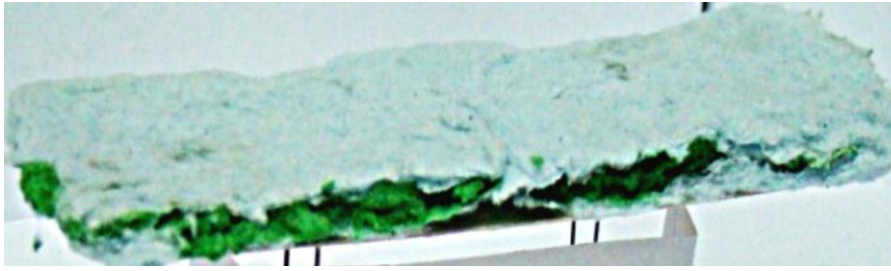


Fig. 2. Laminated composite sample produced from MKRRC-150 type fiber waste and alumina-chromium phosphate binder (waste : binder ratio = 1 : 3).

Parallel testing of two kinds of the thermal treatment procedures of the laminated composites was carried out: i) in a muffle furnace (at 300°C), and ii) in a microwave oven. It was determined that samples treatment in a muffle furnace during ~20 min was equal to 5 min of heating in the microwave field in terms of flexural strength of the composite samples (Table 1).

Table 1. Effect of thermal treatment mode on laminated material strength

Thermal treatment mode	Flexural strength, MPa	
	MKRR-130	MKRRC-150
Muffle furnace (300°C), 20 min	1.1 ± 0.1	2.2 ± 0.1
Microwave oven, 5 min	0.9 ± 0.2	2.7 ± 0.2

Alternatively, we used binder-containing fiber heat insulation wastes which are known to be badly repulped in water. So, it was difficult to obtain a homogeneous composite binder from this type of waste. Thereby, an effect of preliminary mechanical treatment of the waste (attrition- or impact-assisted treatment) on morphological peculiarities of the obtained materials was studied. Preliminarily dispersed fibers formed fragments with a high content of powder fraction; an attrition mediated treatment provided a higher quantity of fine-dispersed particles. As a result, the fiber was uniformly distributed in the binder volume and the laminated composite had more deeply impregnated fiber layers which resulted in the flexural strength increase of the end products.

From ecological point of view, it is desirable to utilize the greater volume of waste, so it would be preferable to achieve the maximum interlayer thickness in the laminated composite. However, an increase of the composite interlayer part impairs the fencing function of the outer roll material which is responsible for the strength and stability under bending loads. The experiments on varying waste content in the interlayer composition revealed the retention of high strength level up to ~60–67% of the fiber (Fig. 3). The further growth of the waste content was undesirable because of the strong composite embrittlement.

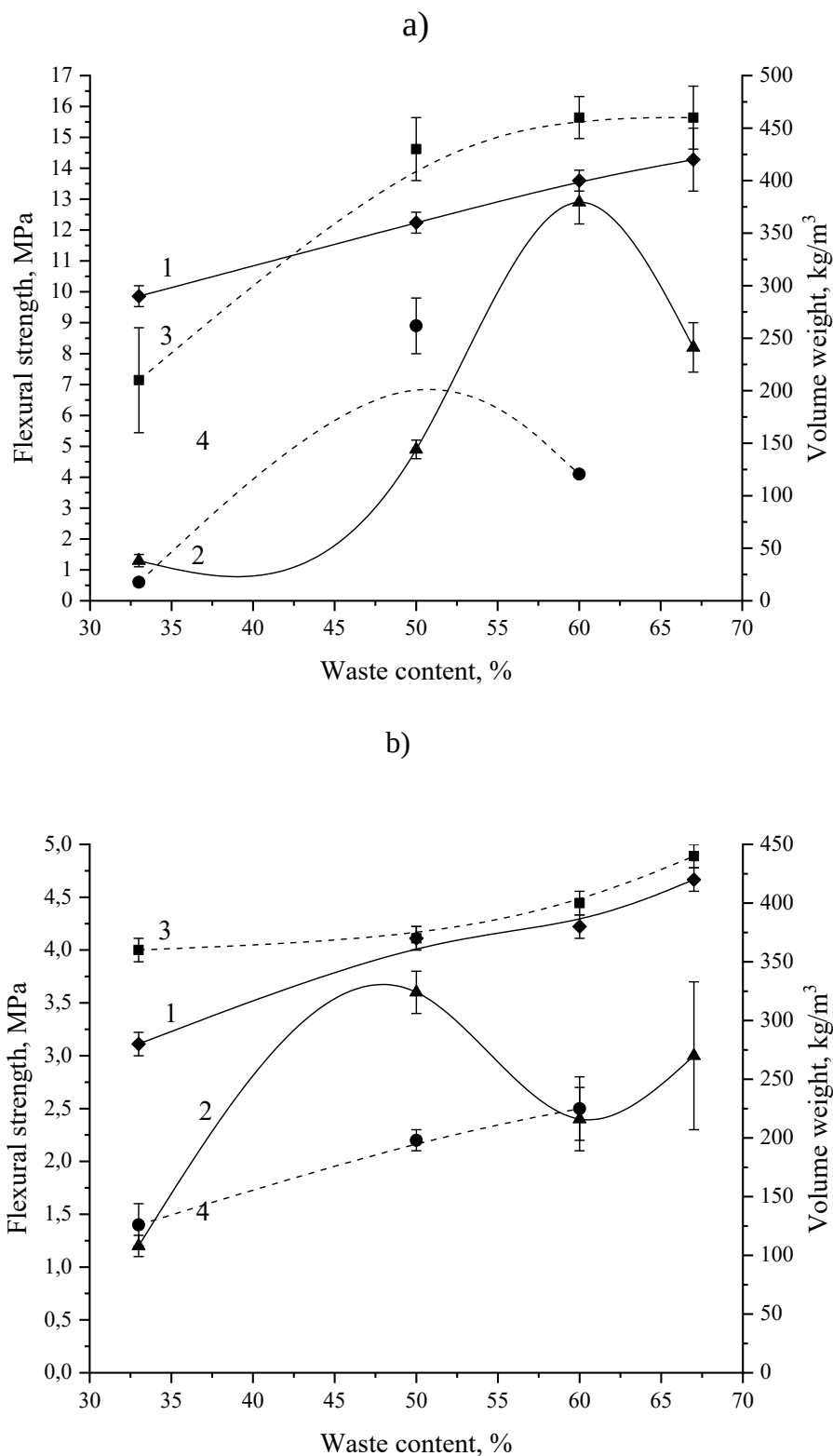


Fig. 3. Effect of waste content in fibrous materials upon laminated composite strength (curves 2, 4) and volume weight (curves 1, 3). Fiber waste type: MKRR-130 (a), MKRRC-150 (b). Binder: alumina-chromium-phosphate (solid lines), alumina-boron-phosphate (dotted lines).

The obtained laminated composites had high level of flexural strength (Fig. 4).

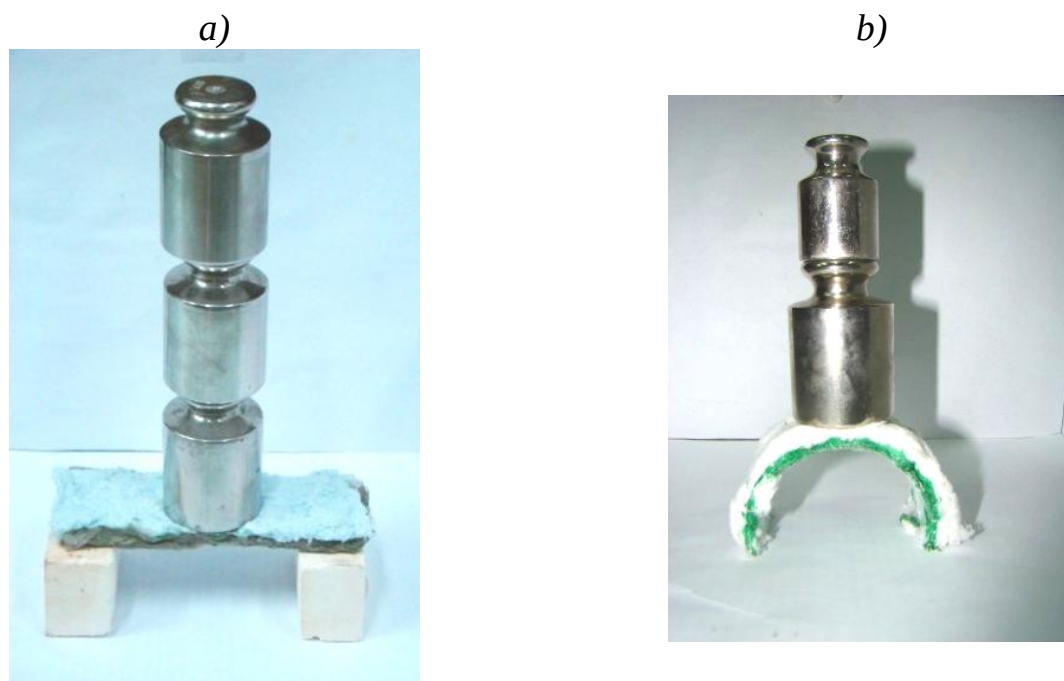


Fig. 4. Loaded laminated constructions produced from of MKRR-130 fibers and ACPB (a); MKRR-130 fibers and ABPB (b). Load mass: 1.5 kg (a), 0.7 kg (b).

The manufacturing of profiled laminated products from the developed laminated composites based on the fibrous waste was described earlier [18].

It was determined that the thermal conductivity of the prepared laminated composite materials containing fiber waste varied in the range of 0.03–0.05 Wt/(m²·K) for all the studied waste types. So, the thermal characteristics of the obtained composites are similar to that of the known composite material Triton Kaowool (England) based on alumina-silicate fibers, which is characterized by the thermal conductivity values in the range of 0.03–0.04 Wt/(m²·K).

CONCLUSIONS

Summarizing the results, we have developed a laminated heat insulation material of sandwich type containing a composite binder produced from fiber waste and phosphate binder compounds. A possibility is demonstrated of using fibrous refractory waste as a component of the composite binder in laminated constructions with good thermal and mechanical characteristics.

An optimal composition of the complex binder based on mullite-siliceous fiber refractory waste and phosphate binding agents has been determined and the binder-fibrous waste ratios have been recommended.

References:

1. Kashcheev, I.D., Strelova, K.K., & Mamykin, P.S. (2000). *Refractories for industrial units and furnaces*. Reference edition in two books. Book 1. M.: Internet Engineering (in Russ).
2. Mazur, V.L., Ryabov, A.I., & Mazur, V.V. (2005). The solution to the problem of heat conservation and thermal insulation in metallurgy. *Proceedings of the International Conference of refractory materials and metallurgists*. M.: New Refractories (pp. 51 - 56) (in Russ).

3. Bolden, J., Abu-Lebdeh, T., & Fini, E. (2013). Utilization of recycled and waste materials in various construction applications. *American Journal of Environmental Science*, 9(1), 14 - 24. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2013.14.24>
4. Nayab-Ul-Hossain, A.K.M., Sela, S.K., & Sadeque, S.B. (2019). Recycling of dyed fiber waste to minimize resistance and to prepare electro thermal conductive bar. *Results in Engineering*, 3(100022). <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2019.100022>
5. Mukherjee, B., Das, S.K., Ghosh, A., & Banerjee, G. (2003). Effect of sillimanite beach sand composition on mullitization and properties of Al_2O_3 - SiO_2 system. *Bull. Mater. Sci.*, 26(2), 217 - 220. <https://doi.org/10.1007/BF02707794>
6. Daigo, I., Kiyohara, Sh., Okada, T., Okamoto, D., & Goto, Y. (2018). Element-based optimization of waste ceramic materials and glasses recycling. *Resources, Conservation & Recycling*, 133, 375 - 384. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.012>
7. Petropavlovskaya, V.B., Novichenkova, T.B., Bur'yanov, A.F., Solov'yev, V.N., & Petropavlovskiy, K.S. (2017). Utilization of mineral fiber waste in the production of gypsum products. *Vestnik MGSU = Bulletin of Moscow University of Civil Engineering*, 12(12), 1392 - 1398 (in Russ.). <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2017.12.1392-1398>
8. Bartl, A., Hackl, A., Mihalyi, B., Wistuba, M., & Marini, I. (2005). Recycling of fibre materials. *Process Safety and Environmental Protection*, 83(B4), 351 - 358. <https://doi.org/10.1205/psep.04392>
9. Wang, Y. (2010). Fiber and textile waste utilization. *Waste and Biomass Valorization*, 1, 135 - 143. <https://doi.org/10.1007/s12649-009-9005-y>
10. Feng, Yan-chao, Zhao, Feng-qing, & Xu, H. (2016). *Recycling and Utilization of Waste Glass Fiber Reinforced Plastics*. MATEC Web of Conferences, 67, 07012. DOI:10.1051/mateconf/20166707012
11. Hossain, S.K.S., & Roy, P.K. (2019). Fabrication of sustainable insulation refractory: Utilization of different wastes. *Bulletin of the Spanish Society of Ceramics and Glass*, 58, 115 - 125. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.09.002>
12. Sudakas, L.G. (2008). *Phosphate binders*. SPb: RIA Kvintet (in Russ).
13. Pimkov, Yu., Filatova, N., & Kosenko, N. (2014). *Heat-insulating composites based on aluminosilicate fibers. Obtaining, properties, application*. LAP Lambert Academic Publishing (in Russ).
14. Filatova, N.V., Pimkov, Yu.V., & Kosenko, N.F. (2013). Development of the composition of the fibrous composite material using waste refractory insulation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 56(12), 74 - 79 (in Russ).
15. GOST (State Standard) 23619-79. Refractory heat-insulating mullite-silica glass-fibrous materials and products (in Russ).
16. TU (Technical Specifications) 113-08-606-87. Aluminobrophosphate concentrate (in Russ).
17. TU (Technical Specifications) 6-18-166-83 Alumochromophosphate binder (in Russ).
18. Filatova, N.V., Pimkov, Yu.V., & Kosenko, N.F. (2014). *Heat insulation products of sandwich type from refractory fibrous waste*. Ecology and Industry of Russia, 4, 21 - 23 (in Russ).



Conversion of household solid waste organic ingredients into fertilizers containing organic and mineral constituents

Rugiya A. Ismayilova[✉], Mirali S. Alosmanov, and Gulnura M. Mamedova

Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Republic of Azerbaijan,
e-mail: ruqiyya.ismailova@mail.ru

Received: May 15, 2020, Revised: June 14, 2020, Accepted: June 16, 2020

Abstract – The article is devoted to the problem of solid household waste disposal. A procedure is proposed for converting the organic part of solid household waste into fertilizers containing both organic (~40%) and mineral (~60%) components, i.e. representing an analogue of organomineral fertilizers. Due to the presence of pathogenic microflora in raw household waste, it seems unreasonable to use it without preliminary detoxication. A possibility is considered of using geothermal waters of Azerbaijan, coming to the ground surface with a temperature of 25–75°C and containing hydrogen sulfide, for disinfection of the pathogenic microflora of the organic ingredients of the solid household waste. The method involves treating the organic part of the waste with geothermal water followed by introducing natural additives of the local origin. For introducing micronutrient elements, a phonolite is added to the organic component of the waste, and a local shell limestone is used for regulating pH level of the resulting fertilizer. The influence of H₂S presence in the geothermal waters on the efficiency of disinfection of the raw materials is studied. The role of hydrogen sulfide dissolved in the geothermal waters in increasing the efficiency of disinfection is substantiated.

Keywords: solid household waste, organic ingredients, analogue of organomineral fertilizers, disinfection, geothermal water, hydrogen sulfide.

Трансформация органической составляющей твердых бытовых отходов в удобрения органо-минерального типа

Р. А. Исмаилова[✉], М. С. Алоسمанов, Г. М. Мамедова

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
г. Баку, Азербайджанская республика, e-mail: ruqiyya.ismailova@mail.ru

Поступила в редакцию: 15.05.2020 г., после доработки: 14.06.2020 г., принята в печать: 16.06.2020 г.

Аннотация – Статья посвящена актуальной проблеме утилизации твердых бытовых отходов (ТБО). Предложен способ переработки органической части ТБО в удобрения, содержащие в своем составе как органические (~40%), так и минеральные (~60%) компоненты, т.е. представляющих собой аналог органоминеральных удобрений. Ввиду наличия в сырых бытовых отходах патогенной микрофлоры невозможно их использование без предварительного обезвреживания. Рассмотрена возможность использования геотермальных

вод Азербайджана, выходящих на поверхность с температурой 25–75°C и содержащих сероводород, для борьбы с патогенной микрофлорой органической составляющей ТБО. Способ предусматривает обработку органической части ТБО геотермальными водами и введение природных добавок местного происхождения. Для внесения микроэлементов к органической составляющей ТБО добавляют фонолит, для регулирования pH полученного удобрения используют ракушечник. Изучено влияние присутствия H_2S в геотермальных водах на эффективность обеззараживания используемого сырья. Обоснована роль растворенного в геотермальных водах сероводорода в повышении эффективности обеззараживания.

Ключевые слова: твердые бытовые отходы, органическая составляющая, аналог органо-минеральных удобрений, обеззараживание, геотермальные воды, сероводород.

INTRODUCTION

The accumulation, storage and processing of solid household waste is an urgent environmental problem since it causes significant pollution of the atmosphere and soil, as well as contributes to human health impairment [1].

This problem is of great concern in many countries and increasingly gains a global character [2–4]. Based on experts estimates, by 2025 the total number of urban population in the world will likely increase to 4.3 billion people generating about 1.42 kg/capita/day of municipal solid waste (2.2 billion tonnes per year) [4].

The problem's solution should be based on developing safe technologies for processing of solid waste and finding ways to use household waste as secondary raw materials.

One of the efficient ways for solving this problem is using various types of waste as raw materials for production of organomineral fertilizers [5–7].

The effectiveness of using organomineral fertilizers is beyond any doubt, since they combine the advantages of both organic and mineral fertilizers. Mineral fertilizers are known to compensate only 25-30% of nutrients extracted by plants from the soil. Depending on the climate zone and seasonal changes, municipal solid waste may contain up to 30-60% of food waste. Organic ingredients can contribute up to 70% of the total volume of food waste [8].

In nature, organic waste is routinely decomposed which does not pose any threat. However, due to the fact that the household solid waste may contain pathogenic microorganisms, this type of waste poses a significant sanitary hazard. Therefore, when using raw household waste for the preparation of fertilizers, it should be preliminarily disinfected and detoxified [9].

The microbial cells can be destroyed by means of a physical thermal procedure when a processed material is heated at a temperature of 50–80°C [10]. In this case, about 90% of pathogenic microorganisms are killed. Thermal disinfection of food waste in the sterilizer for 40–50 minutes at 100–110°C is sufficient to inactivate all pathogenic microorganisms [11]. However, this procedure requires certain energy costs.

The reason for choosing a method for disinfection of pathogenic microflora when developing a technology for processing solid household waste was the presence of numerous geothermal sources with various properties in the territory of the Republic of Azerbaijan.

Therefore, the aim of this work was to study a feasibility of processing solid household waste into fertilizers using the geothermal waters of Azerbaijan for disinfection of the raw materials, with introducing other materials of local origin to produce a product containing organic and mineral components suitable for use the end product in agriculture.

EXPERIMENTAL

For the experimental study of a possibility of using geothermal waters for the disinfection of solid household waste, three types of geothermal water samples were collected from wells drilled in the territory of the Lerik region of the Azerbaijan Republic. Thermal water from these open wells comes to the ground surface with a temperature of 25–75°C. The average content of the main chemical ingredients of the thermal waters of the indicated region is presented in Table 1. Three types of sources were distinguished depending on the pH value of the water: acidic, neutral and alkaline.

Table 1. Average content of chemical components in geothermal waters of Azerbaijan used in this study, mg/l

Geothermal source type	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Acidic (pH = 5.7)	0.287	0.189	0.051	0.743	1.32	0.261
Neutral (pH = 7.4)	0.578	0.243	0.019	1.05	0.457	0.302
Alkaline (pH = 9.2)	0.502	0.199	0.021	0.796	0.334	0.223

A characteristic feature of these types of water is that the water contains 28–31% of the maximum possible concentration of dissolved hydrogen sulfide, in the absence of carbon dioxide.

Procedure for preparation fertilizers from solid household waste

Before carrying out the experiments, all inorganic inclusions consisting of bones, glass, metal, plastic, building materials, etc., were removed from municipal solid waste. The remaining organic component of the waste consisted of food waste of animal and vegetable origin, wood, paper residues, etc. and was characterized by the following chemical composition (% of dry wt.):

Organic ingredients – 56–73;

N_{total} – 0.7–1.7;

Phosphorus – 0.5–0.7;

Potassium – 0.3–0.7;

Calcium – 3.91–5.6;

Sulfur – 0.2–0.3;

Carbon – 28–34.

Humidity – 33–48% of the total wt.;

pH = 6.5–7.5.

The experiments were carried out in two steps. At the first step, before developing the technology for producing fertilizers of organomineral type, the effect of H_2S present in the geothermal waters on the degree of disinfection of the organic component of solid waste was studied. To conduct the experiments, geothermal waters with a wide pH spectrum and similar mineralization degree were used to exclude the possible effect of mineralization on the solubility of the hydrogen sulfide present.

Portions of 100 g of the organic component of the solid waste prepared as described above, were placed in seven containers. Then 20 ml of geothermal water samples with $pH = 7.2$, containing 0.25 mg/l of dissolved H_2S (28%) was poured into the each vessel. The geothermal water samples poured into containers differed from each other with a temperature value corresponding to 25, 30, 40, 50, 60, 70, 75°C, which corresponded to the temperature of the geothermal water from the wells with similar mineralization degrees. The contents of the containers were mixed for 10 min. Samples of the suspension taken from each container were tested for the presence of pathogenic microflora. The microbial suspension was sown in a liquid non-selective medium, the media were incubated and the number of colonies formed, typical for a certain type of bacteria, was determined. The degree of disinfection was calculated as the difference between the indications of the presence of pathogenic microspheres in the feedstock and in the samples after their treatment with geothermal water.

Similarly, using the same procedure, the disinfection process was repeated with the use of geothermal water with an acidic ($pH = 5.5$) and alkaline ($pH = 9.1$) medium with the same salt content and the content of dissolved hydrogen sulfide.

At the second step of the experiments, 100 g of the organic component of the solid household waste was placed in a container with a volume of 600–800 ml, and 20 ml of an alkaline solution of geothermal water with a H_2S content of 15% was added. The mixture was stirred for 10 min, then 15 g of grinded phonolite (a volcanic rock, composition is shown below) was added with stirring. The resulting mixture was placed in an oven and kept at a temperature of 100°C for 1.2 h. Then, the resulting mass was cooled for 30 min for ripening. After ripening, 2.4 g of crushed limestone was added to the resulting mixture with stirring, adjusting the pH of the medium to 6.5. The obtained fertilizer after granulation had the following composition (% wt.):

$N_{total} - 0.55$;
 $P_2O_5 - 0.45$;
 $K_2O - 6.1$;
 $MgO - 1.66$;
 $Na_2O - 0.93$;
 $CaO - 19.2$;
 $Al_2O_3 - 9.9$;
 $SiO_2 - 17.81$;
 Oxides of Fe, Mn, Ti – 2.4;
 Organic ingredients – the rest (41).

A phonolite sample of the local origin was taken from Azerbaijan mineral assets and used for the preparation procedure of the fertilizer. The phonolite belongs to the phonolites of medium SiO_2 content and has the following chemical composition (% wt.):

SiO_2 – 59÷79;
 TiO_2 – 0.85;
 Al_2O_3 – 16.98;
 Fe_2O_3 – 3.25;
 FeO – 2.76;
 MnO – 0.09;
 MgO – 2.51;
 CaO – 1.69;
 Na_2O – 1.93;
 K_2O – 9.6;
 P_2O_5 – 0.55.

To neutralize the resulting intermediate product, we used a local shell limestone of the coastal zone of the Absheron Peninsula with a porosity of 27–31%, water absorption of 0.9–1.2%, having the following composition (wt.%):

CaO – 51÷57;
 MgO – 1.33;
 CO_2 – 38÷48;
 Al_2O_3 – 2.04;
 Fe_2O_3 – 0.3;
 K_2O – 1.2;
 Na_2O – 0.5.

RESULTS AND DISCUSSION

The effectiveness of using hot geothermal water for disinfection of pathogenic microflora is fully substantiated by the well-known fact of thermal exposure. Nevertheless, it was interesting to identify the effect of the presence of hydrogen sulfide in geothermal waters on the degree of disinfection of the crude organic component of the solid waste.

For this purpose, experiments were carried out with prepared samples of neutral, acidic and alkaline saline solution, identical in composition to geothermal waters, but without the presence of H_2S (blank solution).

The results were compared with that for the real geothermal water mediated disinfection of the organic part of the solid household waste. The comparative experimental data are presented in Figure 1.

Comparison of the temperature dependence curves of the degree of disinfection (Fig. 1a) and b)) reveals the identity of the curves character with a slight upward shift relative to the x-axis when using alkaline and neutral geothermal waters containing H_2S . However, in the presence of H_2S , the position of the curve for the acidic solution is preserved; meanwhile, a change in the position of the curve for the neutral solution is observed, while the distance between them decreases. At the same time, the distance between the curve for the acidic solution and alkaline solution significantly

increases. The change in the position of the curves may be due to the difference in the conditions of the disinfection process, and thus can be attributed to the presence of hydrogen sulfide.

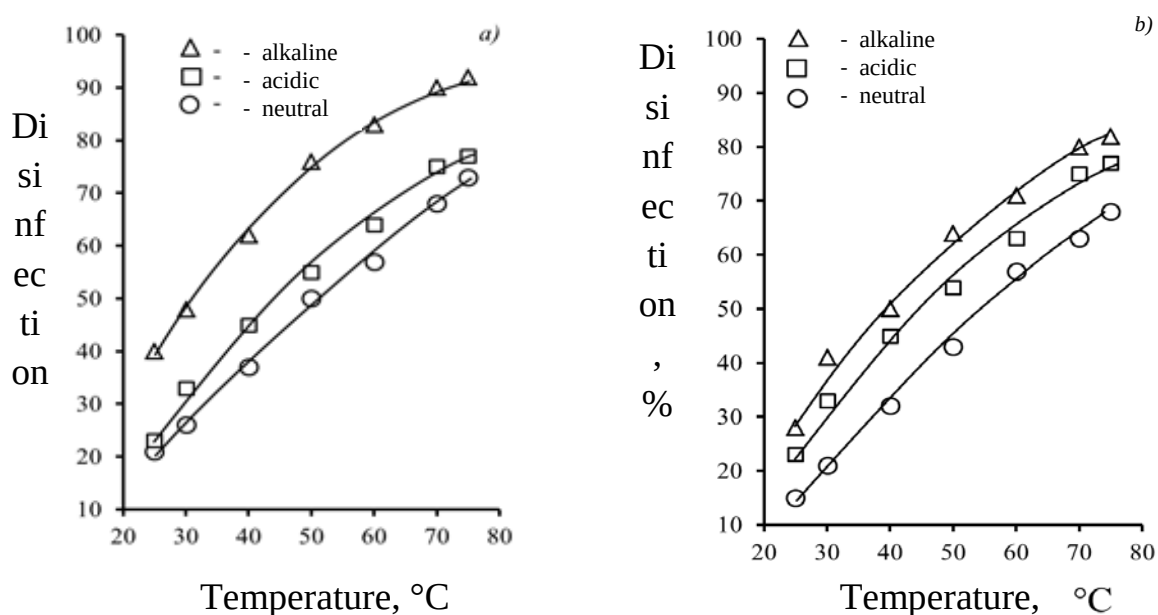


Fig. 1. Dependence of degree of disinfection on temperature of saline solution: a) geothermal water containing H₂S; b) blank solution.

As for the numerical values of the disinfection efficiency, the degree of disinfection is 92% in the studied temperature range in the presence of H₂S in the alkaline solution at the temperature of 75°C, whereas the degree of disinfection corresponds to 83% in the blank solution at the same temperature.

To explain this difference, it seems reasonable to consider the following known facts.

On the first hand, the total amount of hydrogen sulfide dissolved in the water is distributed between the concentrations of undissociated molecules of gaseous H₂S, hydrosulfide ions HS⁻, and, very seldom, sulfide ions S₂⁻. Moreover, the ratio of these components is determined mainly by the pH of the aqueous solution, to a lesser extent, it is affected by temperature and mineralization degree, this distribution can be expressed as follows [12]:

at pH ≤ 6 – H₂S;

at pH = 6–7 – H₂S = HS⁻;

at pH = 8–11 – HS⁻;

at pH = 12 – S₂⁻.

Thus, it is clear that the presence of hydrogen sulfide will affect the changes in the acidity of geothermal waters, which can be characterized by the data presented in Table 2.

As can be seen from the Table 2, the presence of hydrogen sulfide in geothermal waters changes the distribution of the chemical composition of the solution compared to the blank solution. In the acidic solution, definitely, no changes will occur.

Table 2. Effect of the presence of hydrogen sulfide in the chemical composition of geothermal waters at different acidity levels

Solution type	Solution medium		
	Neutral	Acidic	Alkaline
Blank solution	$H^+ = OH^-$	H^+	OH^-
Geothermal water, containing H_2S	$H^+ = OH^-$, $H_2S = HS^-$	H^+ , H_2S	OH^- HS^-

As for the neutral medium, even with the existing equilibrium of the undissociated H_2S molecules and HS^- species, the presence of the HS^- ions, which is responsible for hydrolysis of anions, will increase the pH of the solution by a certain degree depending on the concentration of the dissolved hydrogen sulfide. As for the alkaline environment, a noticeable increase in alkalinity can occur in the solution. According to the available literature data, at typical groundwater pH values 6–9, a relatively small change in pH (even by 1) can result in a 5–10-fold change in the ratio of the dissolved H_2S molecules and dissolved HS^- ions.

At $pH > 8$, more than 90% of hydrogen sulfide species will be in the form of the hydrosulfide ion HS^- [13].

On the second hand, referring to the microbiological factor, it is important to keep in mind that, in addition to the temperature effect, the vital activity of microorganisms depends on the concentration of proton (H^+) or hydroxyl (OH^-) ions in the substrate on which they are growing. The influence of the pH of the medium on the activity of microbes is due to the interaction of H^+ protons with enzymes located in the cytoplasmic membrane and in the cell wall. It is known that a change in pH levels disrupts the catalytic activity of enzymes located in the cytoplasmic membrane and cell wall [14, 15]. As for the hydroxyl group, it causes alkaline hydrolysis of the outer layer of the cell walls of pathogenic bacteria, which consists of complex proteins. This results in protein cleavage under alkaline hydrolysis conditions which leads to cell death.

Thus, summing up the both of the abovementioned factors, it becomes obvious that the effectiveness of the process of disinfection of pathogenic microflora is affected by the quantitative characteristics associated with the presence of both proton (H^+) and hydroxyl (OH^-) ions in the solution, which determine the conditions of pathogenic microflora exposure.

Turning back to the results of our experiments, shown in Figure 1, and taking into consideration the two factors discussed above, it can be stated that the change in the position of the curves resulting in an increase in the disinfection efficiency, depends directly on the presence of dissolved H_2S in geothermal water.

The applied alkaline solution of geothermal water containing H_2S not only disinfects the organic ingredients of the waste, but also contributes to the hydrolytic destruction of the pulp formed after mixing the organic component with geothermal waters. Conditioning the pulp at the temperature of 100–105°C for 1.2–1.5 h will accelerate the destruction process, enhancing transformation of the fat contained in the food waste into low molecular weight carboxylic acids, and proteins – into amino acids and peptides. Polysaccharides contained in cellulosic waste are hydrolyzed to

monosaccharides, followed by their degradation and formation of organic acids and carbon dioxide. Lignin, which is one of the components of plant material contained in food residues, undergoes hydrolysis with the formation of benzene polycarboxylic acids. At this step, the pH values of the resulting pulp decrease to 3.4–3.6 due to the formation of acids. It should be noted that when the pulp is kept in an oven at a temperature of 100–105°C, only evaporation of moisture occurs, and the remaining mass is a mixture of organic acids, the boiling point of which is much higher.

Cooling and curing the pulp for 30–40 min is necessary to complete the destruction of the constituents of food waste, as well as to release carbon dioxide formed during fermentation.

At the end of ripening step, the pH value of the pulp reaches the values in the range of 2.6–2.8. Such acidity level would worsen the growth and branching of the plant roots, reducing the permeability of the root cells and leading to a decrease in the access of water and nutrients absorbed from soil and fertilizers. Therefore, taking into account chalking as an important condition for intensification of agricultural plant production, the crushed limestone was added to the resulting mass of the fertilizer.

CONCLUSION

A procedure has been developed for processing the organic ingredients of municipal solid waste into fertilizers containing both organic (~40%) and mineral components (~60%), i.e. representing an analogue of organomineral fertilizers. The proposed technology for the production of fertilizers of organic-mineral type will make it possible to utilize solid household waste with the involvement of natural resources of Azerbaijan in the process of waste disposal. The use of phonolite as an additive provides introduction of additional micronutrient elements into the composition of the fertilizer, while the introduction of shell limestone would allow to adjust the acidity level of the fertilizer for its use under a specific soil.

To disinfect pathogenic microorganisms in the organic ingredients of the solid household waste, it is proposed to use hot geothermal waters containing hydrogen sulfide. The presence of hydrogen sulfide in geothermal waters contributes to a change in the pH of the solution (pH shifting to the alkaline range), thereby increasing the efficiency of the process of disinfection. It is assumed that the greatest disinfection efficiency achieved using alkaline geothermal waters is due to the presence of HS⁻ hydrosulfide ions in the solution, which are responsible for the hydrolysis of anionic type.

References:

1. Porta, D., Milani, S., Lazzarino, A.I., Perucci, C.A., & Forastiere, F. (2009). Systematic review of epidemiological studies on health effects associated with management of solid waste. *Environmental Health*, 8, 60. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-8-60>
2. Pires, A., Martinho, G., & Chang, N.-B. (2011). Solid waste management in European countries: a review of systems analysis techniques. *Journal of Environmental Management*, 92(4), 1033 - 1050. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.024>
3. Othman, S.N., Noor, Z.Z., Abba, A.H., Yusuf, R.O., & Hassan, M.A.A. (2013). Review on life cycle assessment of integrated solid waste management in some Asian countries. *Journal of Cleaner Production*, 41, 251 - 262. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.043>

4. Hoornweg, D., & Bhada-Tata, P. (2012). What a Waste : A Global Review of Solid Waste Management. *Open Knowledge Repository. Urban development series*. Washington, DC: World Bank. Knowledge papers no. 15. <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/17388>
5. Hargreaves, J.C., Adl, M.S., & Warman, P.R. (2008). A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123(1-3), 1 - 14. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.004>
6. Merzlaya, G.E., & Afanas'ev, R.A. (2017). Solution to problem of urban sewage sludge utilization. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 1(1), 158 - 167 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.1.11441>
7. Sudharmaidevi, C.R., Thampatti, K.C.M., & Saifudeen, N. (2017). Rapid production of organic fertilizer from degradable waste by thermochemical processing. *Int. J. Recycl. Org. Waste Agricult.*, 6, 1 - 11. <https://doi.org/10.1007/s40093-016-0147-1>
8. Kallistova, A.Yu., Litt, Yu.V., Kevbrina, M.V., & Nozhevnikova, A.N. (2016). *Biotechnology and microbiology of anaerobic processing of organic municipal waste*. M.: Universitetskaya kniga. (in Russ.).
9. Komilis, D.P., Ham, R.K., & Stegmann, R. (2002). The effect of municipal solid waste pretreatment on landfill behavior: a literature review. *Waste Management and Research*. Wiley Online Library. <https://doi.org/10.1034/j.1399-3070.1999.00005.x>
10. Korchevskaya, Yu.V., Kadyseva, A.A., Gorelkina, G.A., Madzhugina, A.A., & Trotsenko, I.A. (2016). Waste neutralization through an environmental biotechnology method. *Vestnik Altaiskogo Gosugarstvennogo Universiteta = Bulletin of the Altai State Agrarian University*, 3, 170 - 173 (in Russ.).
11. Sister, V.G., & Mirny, A.N. (2009). Analysis of alternative methods for disposal consideration of household. *Tverdye bytovye otkhody = Municipal Solid Waste*, 2, 18 - 23 (in Russ.).
12. Budnik, V.A., Bobrovsky, R.I., & Babkin, D.E. (2019). Complex methods of sulfur-alkaline wastewater purification at oil refineries. *Neftegazovoye delo = Oil and gas business*, 5, 58 - 85 (in Russ.). http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/5_2019/ogbus_5_2019_p58-85.pdf
13. Sedlukho, Yu.P., & Stankevich, Yu.O. (2014). The impact of aeration processes on the methods and technology of purification of underground water from hydrogen sulfide. *Vestnik Polotskogo Gosudarstvennogo Universiteta = Bulletin of Polotsk State University*, 8, 90 - 94 (in Russ.).
14. Linnik, L.I. (2015). *Water chemistry and microbiology*. Novopolotsk: PGU (in Russ.).
15. Litusov, N.V. (2012). *Morphology and structure of bacteria*. Ekaterinburg: UGMA (in Russ.).



Efficient cleaning up of oil-polluted bottom sediments of water bodies using geotube technology

Sergey N. Gaydamaka¹✉, Valentina P. Murygina¹, Marina A. Gladchenko¹, and Azat A. Zubaydullin²

¹Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia,
e-mail: s.gaidamaka@gmail.com

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

Received: December 11, 2019, Revised: June 10, 2020, Accepted: June 15, 2020

Abstract – The article is devoted to the currently relevant issue of cleaning up bottom sediments of water bodies polluted with hydrocarbons as a result of accidental leakage of oil and oil products or oil spills during routine operations of oil production. One of the promising ways of their recovery is the geotube technology recently introduced in Russia, which involves removing bottom sediments from the site of pollution with their subsequent dehydration in geocontainers and cleaning up the soil quality to the established standards. Geocontainers are made of a special fabric, capable for transmitting water with the dissolved substances with safely retaining solid particles of various sizes. The results of a case study of using of geocontainer technology for remediation of bottom sediments of three lakes heavily contaminated with oil in Western Siberia, Khanty-Mansi Autonomous Okrug - Ugra (Nizhnevartovsk) are presented. In 2013, forty-four geotubes were filled up with pulp from the bottom sediments of three lakes, then placed on an oil well platform and left for two years. After that, samples from 14 geotubes were randomly selected and tested for changes in physicochemical properties, biological activity, and phytotoxicity compared to the initial oil-polluted samples. A significant decrease was found in the concentration of total petroleum hydrocarbons, i.e. by 81–98%. Purified soils from geotubes contained a noticeable amount of oil-oxidizing bacteria, heterotrophic and autotrophic microorganisms, and exhibited high biological activity without acute phytotoxicity. The proposed technology is characterized by high efficiency, simplicity and environmental friendliness and can compete with the known cleaning procedures used for the same purposes.

Keywords: bottom sediments, oil pollution, geotubes, remediation.

Эффективная очистка донных отложений водоемов от нефтяного загрязнения с помощью геоконтейнерной технологии

С. Н. Гайдамака¹✉, В. П. Мурыгина¹, М. А. Гладченко¹, А. А. Zubaydullin²

¹Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, e-mail: s.gaidamaka@gmail.com

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

Поступила в редакцию 11.12.2019 г, после доработки: 10.06.2020 г., принята в печать: 15.06.2020 г.

Аннотация – Статья посвящена актуальной в настоящее время теме очистки донных отложений водоемов от их загрязнения углеводородами, произошедшего в результате аварийных утечек нефти и нефтепродуктов или в процессе эксплуатации нефтяных скважин. Одним из перспективных способов их очистки является недавно появившаяся в России геоконтейнерная технология, суть которой состоит в изъятии донных отложений для их последующего обезвреживания в геоконтейнерах и доведения качества почвы до установленных нормативов. Геоконтейнеры изготовлены из специальной ткани, способной пропускать воду и растворенные в ней вещества, но хорошо задерживать твердые частицы различных размеров. Приведены результаты исследования применения геоконтейнерной технологии для ремедиации донных отложений трех озер, сильно загрязненных нефтью, в Западной Сибири, Ханты-Мансийском автономном округе - Югре (Нижневартовск) в 2013 году. Сорок четыре геотубы были заполнены пульпой донных отложений трех озер, размещены на платформе нефтяных скважин и оставлены на два года в естественных климатических условиях. После этого случайным образом были отобраны пробы из 14 геотуб и проведена оценка изменений физико-химических свойств, биологической активности и фитотоксичности проб по сравнению с исходными загрязненными пробами. Показано, что за два года произошло значительное снижение концентрации общих нефтяных углеводородов на 81–98%. Очищенные почвы из геоконтейнеров содержали большое количество нефтеокисляющих бактерий, гетеротрофных и автотрофных микроорганизмов и обладали высокой биологической активностью при отсутствии острой фитотоксичности. Данная технология отличается высокой эффективностью, простотой и экологичностью и может конкурировать с другими способами очистки, используемыми для данных целей.

Keywords: донные отложения, загрязнение нефтью, геоконтейнеры, ремедиация.

INTRODUCTION

Currently, Russia is one of the largest oil producing countries in the world [1]. Unfortunately, it is impossible to completely avoid accidental oil spills. In 2018, the territorial authorities of the Russian Federal Agency for Oversight of Natural Resource Usage recorded 3,053 facts of the spill of oil and oil products in the Russian Federation with the total volume of oil products released into the environment estimated as 11214,807 m³ [2]. Most recently, in May 2020, a huge accident occurred in Russia's Arctic region with the leak of more than 20,000 tons of diesel fuel spilled into the local river after a fuel tank collapsed at the Norilsk Nickel plant threatening to inflict significant damage to the Arctic environment [3].

Therefore, the environmental issues related to oil production and transportation are of paramount concern in our country. In general, the largest oil and oil product spills occur during the transportation of oil through pipelines, as well as during the transportation of hydrocarbons through water bodies [4].

In fact, the oil spills into water stop oxygen supply and lead to the death of water body inhabitants. The toxic effects of hydrocarbons on living organisms have been well studied [5], and are usually explained by the degradation of the lipid layer of the cytoplasmic membrane in the presence of petroleum hydrocarbons [6].

As a rule, oil spilled over the surface of the water is contoured with booms, pulled to the oil collectors and skimmed off [7]. To completely eliminate the accidental spill of oil products after mechanical collection of hydrocarbons, a wide range of sorbents are usually used, as well as bacterial preparations of oil destructors immobilized on floating carriers [7].

While the problem of water surface pollution from oil and oil product spills can be fairly solved, the issues of the water bottom pollution are of less concern though the bottom pollution is equally important since it ultimately worsens the environmental and sanitary conditions of water bodies [8].

To clean up bottom sediments from oil, air compressors are used, the pop-up oil is collected, and then active booms are built to collect the oil film floated up to the surface [9] or bacterial oil destructors are used [10]. A procedure is also known of using *Limnodrilus hoffmeisteri* worms for *in situ* cleaning bottom sediments from oil and oil products [11, 12]. Nevertheless, the proposed methods for cleaning up bottom sediments can't be applied for water bodies in certain cases due to inappropriate climatic conditions or due to the risk of secondary pollution of the reservoir with heavy metals [13].

More recently, in Russia, a geotube technology for purifying bottom sediments of reservoirs with natural or anthropogenic pollution was put into practice which is based on the removal of polluted bottom sediments with their subsequent dehydration and cleaning up to the established purity standards [8, 14–16].

Geotextile containers have long been widely used in many countries for dewatering sand, sapropels, peat, excess activated sludge from urban aeration stations, agricultural and industrial wastes, along with cleaning up the bottom of water bodies from various contaminants, including pollution by oil products, heavy metals and polyaromatic hydrocarbons, as well as for reinforcement of the coastline of water bodies [17–22]. Geocontainers of the required size are made of special fabric, capable for transmitting water with the dissolved substances with safely retaining solid particles of various sizes. In addition, the most recent studies have been carried out focusing at developing biodegradable materials for geotube filtering fabric [23].

The use of geocontainers does not require special conditions: the operating temperature can be varied in the range from -40 to +60°C, without shelter from direct sunlight and atmospheric precipitation. When filling a geotube, flocculants are often added, which provides a fast and complete exit of moisture from finely dispersed suspensions such as sludges, sediments and slurries. In some cases, disinfectants are also added to the pulp, such as lime or hydrogen peroxide, to prevent the growth of pathogenic microflora [24, 25]. In due time, the geotube content is shrunk transforming into dehydrated purified soil [26].

The use of geocontainer technology for cleaning up bottom sediments from oil pollution of water reservoirs in oilfield regions looks promising. However, before starting to implement the technology by environmental service companies in the harsh climatic conditions of Western Siberia and Arctic region, a comprehensive evaluation is required.

A few years ago, EcoVek company developed a technological scheme and applied geotube technology to clean up bottom sediments of three oil-polluted Siberian lakes (Khanty-Mansi Autonomous Okrug-Yugra, Western Siberia). A ground site was prepared with a gravel layer and a layer of waterproof film isolating geotubes from the ground. Leaking water was collected in special ponds with natural purification of water, which was then dumped onto the relief. Geocontainers were filled with the pulp of oil-polluted bottom sediments followed by two years of keeping in the environment [27].

This paper analyzes changes in the physicochemical properties, biological activity and phytotoxicity of the bottom sediments of the lakes previously contaminated with oil, after applying the EcoVek geotube dehydration technology in comparison with the starting level of oil pollution of the bottom sediments.

EXPERIMENTAL PART

Three oil-polluted lakes were located in the Yuzhno-Agansky licensed area near oil production platform no. 14, the Tyumen region, Nizhnevartovsk district, Khanty-Mansi Autonomous Okrug-Yugra, Western Siberia [27]. These lakes (hereinafter numbered as nos. 1, 2 and 3) had been polluted as a result of oil spills during the drilling procedures and subsequent exploitation of oil wells along with accidental oil spills. The exact time of accidental spills, the volumes of spilled oil and spill site locations were unknown. The lakes were either round or oblong shaped; the water surface area varied from 8837 m² to 22724 m²; the shores were low and peat-forming; the depth of the lakes varied from 0.5 m near the shore to 1.5–2 m in the deepest places. The water volume of these lakes varied from 7511 m³ to 34086 m³. The lakebeds were cup shaped; the topography of bottom was smooth. Lake bottoms were formed of perhumid damp peat. Bottom sediments were up to 1.0–1.2 m thick. The subsoil of the bottom sediments was loam, according to the engineering-geological reportbog of SibNIPIRP [27].

Lake waters penetrated into a peat deposit via infiltration. The results of engineering-geological report suggested a hydrologic connection between the three-lake complex and the peat bog, which was particularly evident in the spring-summer period, when water levels raised both in the lakes and in the bog massif. No riverbed tributaries or drains, including hidden ones, were found in the mentioned lakes (nos. 1, 2 and 3). These geographical features could prevent contamination of the adjacent water bodies with oil products during remediation the lakes from oil.

The adjoining territory of these three lakes was subjected to anthropogenic influence: e.g. deforestation, exploration and drilling of oil wells, accumulation of drilling slimes, followed by operation of oil wells and construction of interfield roads, water ducts, pipelines for pressure retention and removal of extracted oil, creation of the electric power lines, etc.

In the summer of 2013, the works were conducted to clean up the bottom sediments of the lakes. The nearly full excavation of bottom sediments of lakes nos. 1, 2, 3 from a depth of ~1 m was carried out by a suction dredge; the total volume of excavated excessively damp peat was 45441.6 m³. The oil that rose to the water surface during the dredging of bottom sediments was collected, removed and utilized.

The excavation of bottom sediments by the suction dredge resulted in the formation of working pulp (the mixture of solid-phase organic, organo-mineral and mineral particles with water), which was pumped under pressure into geotextile tubes for dewatering. In total, 44 geotubes were filled, the length of the tubes varied in the range 17.5 m to 55 m. Two types of flocculating agents, i.e. Praestol 852 and Praestol 655 with the optimal effective dose of 1.6–2.0 kg/ton were added to the pulp, to compact the pulp with the high content of oil products.

Figure 1 presents the technological scheme of the remediation procedure. The geotubes were placed in two rows above one another for space saving and facilitating the leakage of the released water from geotubes in the bottom row. The water flowing out from the geotubes was collected in a specially constructed pool where natural remediation of oil products proceeded.

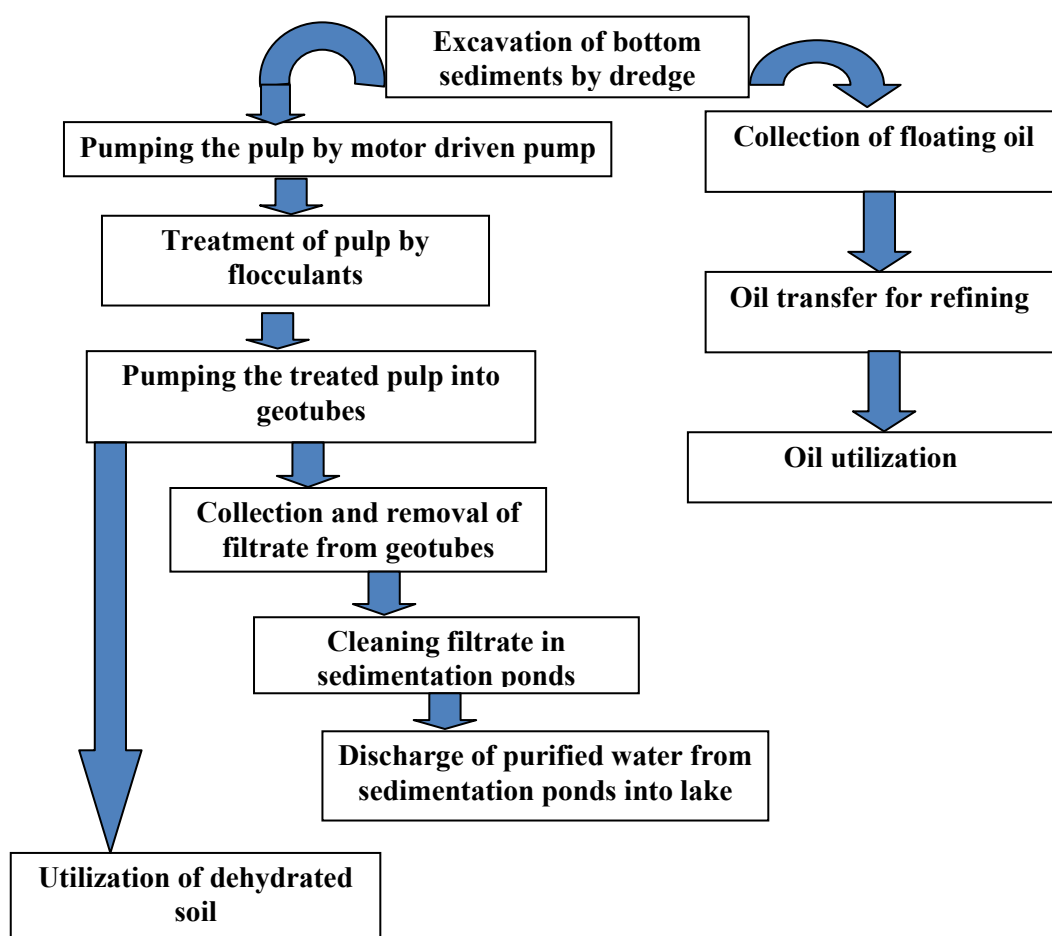


Fig. 1. Technological scheme for remediation of bottom sediments of three lakes polluted with oil.

A bacterial biopreparation MD-dry (with total bacterial count of 10^{11} CFU/kg) was added in the amount of 22.5 kg into geotube no. 1 to accelerate oil degradation. Then, all the geotubes filled with the pulp containing oil-polluted bottom sediments from the three lakes were kept for 2 years, being exposed to freezing and thawing cycles following the change of seasons in the Nizhnevartovsk district, KhMAO-Yugra. In late September, 2015, 14 out of 44 geotubes were randomly selected for

sampling from both top and bottom rows to evaluate the quality of dewatering and remediation of bottom sediments in the geotubes. The samples were found to be quite representative; therefore, the results of careful examination of bottom sediments from 14 geotubes were extrapolated to those from all other geotubes. The averaged samples of dried bottom sediments (hereinafter, soil) were taken from 4 points (2 top and 2 bottom samples) using a 2-m screw sampler out of the 14 geotubes (Fig. 2).

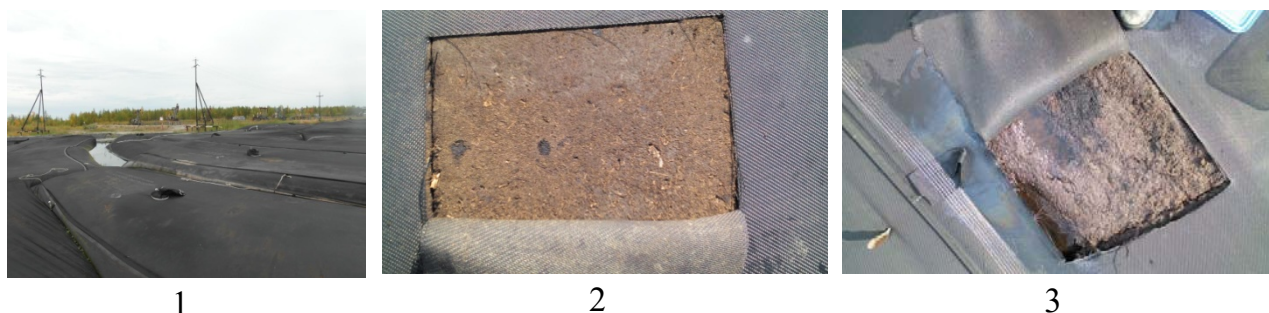


Fig. 2. (1) Geotubes placed on treating area; (2) and (3) Non-uniformly distributed oil pollution in the soils from geotubes.

The residual oil content, pH value, humidity level, the content of soluble nitrogen and phosphorus forms, the total count of microorganisms, biological activity and phytotoxicity of soils were measured in soil samples collected from the geotubes.

The soil was pulled out of the geotubes and taken from the middle of each portion at three points (the total amount of ~1–1.5 kg), then thoroughly mixed and ~500 g of each sample was picked out for analyses. The soil samples from geotubes represented compacted peat of brown and dark brown color, with a weak petroleum odor. A part of each sample was air-dried, mixed by a mixer, and used for chemical and agrochemical analysis. Smaller samples were taken from the remaining part of the soil for microbiological, agrochemical and biochemical analyses; larger samples of the remaining part were taken for testing soil phytotoxicity.

The quantitative analysis of hydrocarbons (HC) in the soils after dewatering and in the initial bottom sediments contaminated with oil was carried out by the gravimetric method. Each sample was dried up at 75°C, milled to shallow particles, and adjusted to a constant weight at 105°C. Then, the samples (~3 g) were extracted in the Soxhlet with boiling chloroform. Chloroform extracts were dried in weighed containers. Each sample of the dried chloroform extract (~20 mg) was fractionated on a mini-column with silica gel cartridges (BioKhimMak, Russia) at normal atmospheric pressure by sequential washing (4 times, 1 mL) with hexane, benzene and ethanol-benzene mixture (1 : 1). Each fraction from the column was collected in the vial and evaporated at 75°C, then adjusted to the constant weight at 105°C and weighed on the analytical balance. The content of total petroleum hydrocarbons (TPH), aromatic HC and resinous-asphaltene fractions was calculated from percentage of the dried chloroform sample. The amount of non-HC fraction (the oxidized complexes) remaining on the column was calculated as a difference of weights of final fractions and the initial dried chloroform extract.

Gas chromatographic (GC) analyses of the hexane fractions obtained by column chromatography were performed with a CrystalLux 4000m gas chromatograph (MetaKhrom, Russia) using the NetChrom V2.1 program, with a OV-101 column, of 50 m in length and 0.22 mm internal diameter, with a phase thickness of 0.50 microns and FID detector, at the temperature of the detector and the evaporator of 300°C and 280°C, respectively. The gradient was from 80 to 270°C and the rate of temperature elevation was 12°C/min. The carrier gas was nitrogen, the analysis time was 45 min. Injected sample volume was 1 ml. The concentration of the used solutions of reference compounds (undecane, dodecane, tetradecane and hexadecane) was 5 µg/µL for each compound.

HPLC analyses were carried out using Knauer HPLC instrument (Knauer, Germany) with an ultraviolet detector and a Diasphere 110-C18 reversed phase column for HPLC (250 mm length, 4 mm diameter, grain size 5 microns). The samples for HPLC analysis were prepared after drying of hexane fractions, followed by extraction with 1 mL of acetonitrile during 20 min under shaking, and then analyzed. Phenanthrene, pyrene and benzo(e)pyrene were used as external standards in concentrations of 10 µg/µL for each substance in acetonitrile.

The pH and humidity of soil samples were determined by the standard methods. The quantitative determination of soluble nitrogen and phosphorus in salt extractions from the soils was performed by the colorimetric method using a Shimadzu UV-1202 spectrophotometer (Shimadzu, Japan) at the wavelengths of 578 nm and 860 nm, respectively. The fermentative activities of the soils after dewatering the geotubes and the initial bottom sediments polluted with oil (towards dehydrogenase, peroxidase urease and cellulase) were determined by the colorimetric method using the Shimadzu UV-1202 spectrophotometer.

Microbiological analyses were performed by the classical methods using elective solid nutrient media in Petri dishes with ten-fold dilutions for the identification of ammonifying microorganisms, actinomycetes, pseudomonas, oligotrophic bacteria and micromycetes. The most probable number of microorganisms (MPN) was determined on aerobic count plate Petrifilmtm (3M, USA) and the amount of HC oxidizing bacteria (HCO) was determined in the modified liquid medium (pH = 7.0) with crude oil as the sole carbon source (g/l):

Na ₂ CO ₃ – 0.1;	CaCl ₂ ·6H ₂ O – 0.01;	MnSO ₄ ·7H ₂ O – 0.02;
FeSO ₄ – 0.01;	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O – 4.0;	KH ₂ PO ₄ – 1.0;
MgSO ₄ ·7H ₂ O – 0.2;	NH ₄ Cl – 2.0;	NaCl – 5.0.

The experiments to determine soil phytotoxicity after using the geotube technology for remediation of oil-polluted bottom sediments from the three lakes were carried out under laboratory conditions.

The analyses were performed with obligatory statistical processing of the results, to obtain reliable information about the remediation of bottom sediments polluted with oil in the geotubes which was compared to the data for the initial oil-polluted bottom sediments.

The samples collected from the appropriate geotubes are designated as Tube 1, Tube 2, etc. in the tables and figures.

RESULTS AND DISCUSSION

The chemical analysis of the soil samples under study demonstrated a 10–11-fold decrease in the Total Extractable Material (with Chloroform) (TEM) in the geotubes compared to the initial oil pollution.

The estimation of degradation rate of each hydrocarbon fraction of the samples from the geotubes, (both by indigenous microorganisms initially presented in the sediments and by the microorganisms that propagated in the soils for 2 years), showed that the content of TPHs, aromatic hydrocarbons, resin and asphaltene fractions in dehydrated bottom sediments (the soil samples from the geotubes) decreased by 80.6–97.5%, 64.6–92.5%, and 45.2–77.1%, respectively. The content of oxidized substances (unrelated to hydrocarbons) decreased by 48.4–86.5% (Fig. 3).

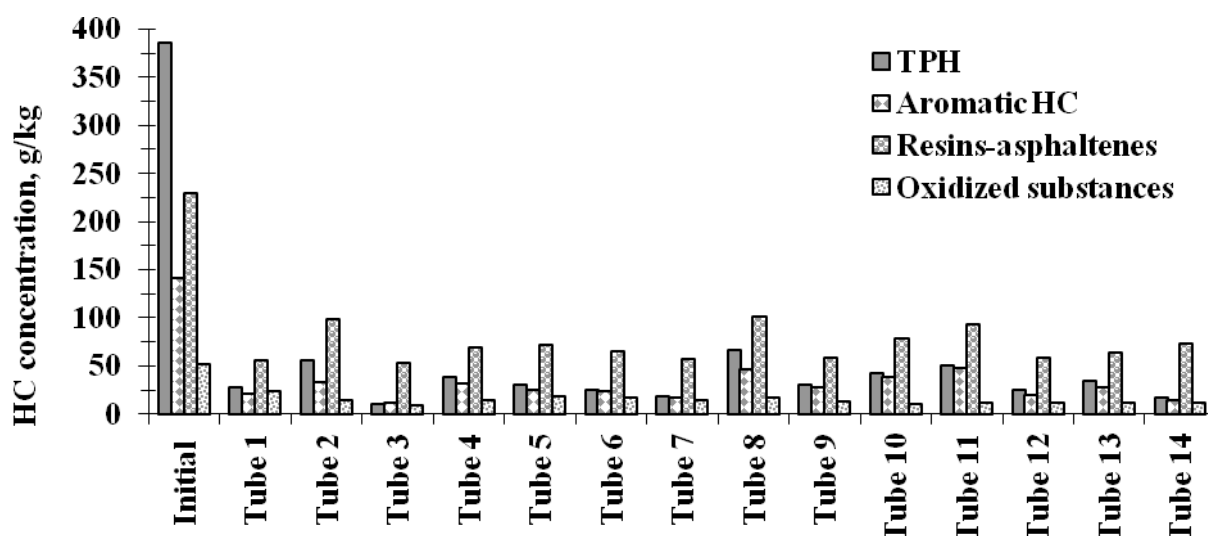


Fig. 3. Changes in fraction composition of the soil samples after 2-year period of geotube-assisted dewatering procedure of bottom sediments from three lakes.

The results demonstrate an intensive degradation of TPHs resulting from dehydration of bottom sediments in the geotubes. This process is apparently induced by indigenous microorganisms, as well as caused by the removal of relatively light water-soluble hydrocarbon fractions released through the geotube fabric and leaked out into sedimentation ponds. The process of HCs degradation was active in all geotubes, especially in geotubes nos. 3, 7 and 12.

Unfortunately, degradation of oil pollution proceeded nonuniformly in various geotubes, probably, because of the non-uniform distribution of bottom sediments that were pumped from the lake bottoms into the geotubes. Most likely, it was impossible to mix them thoroughly and uniformly by applying the filling procedure. Figure 2 shows the non-uniform distribution of oil pollution in soils in the geotubes.

The GC-analysis of the hexane fractions of hydrocarbons from geotube soils confirmed the results of gravimetry (Fig. 4).

The HPLC analyses of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) possessing carcinogenic activity revealed their almost complete absence in the soils from geotubes, except for the soil from geotube no. 1. All samples from this geotube, where the MD bacterial biopreparation was added, demonstrated a peak with the

retention time similar to that of benzopyrene. Its concentration was low and the emergence of this peak is not found to be something special. Benzopyrene is occasionally revealed in bioremediated soils when biopreparations are applied for the remediation of soils polluted with oil, but this compound can be later utilized by microorganisms.

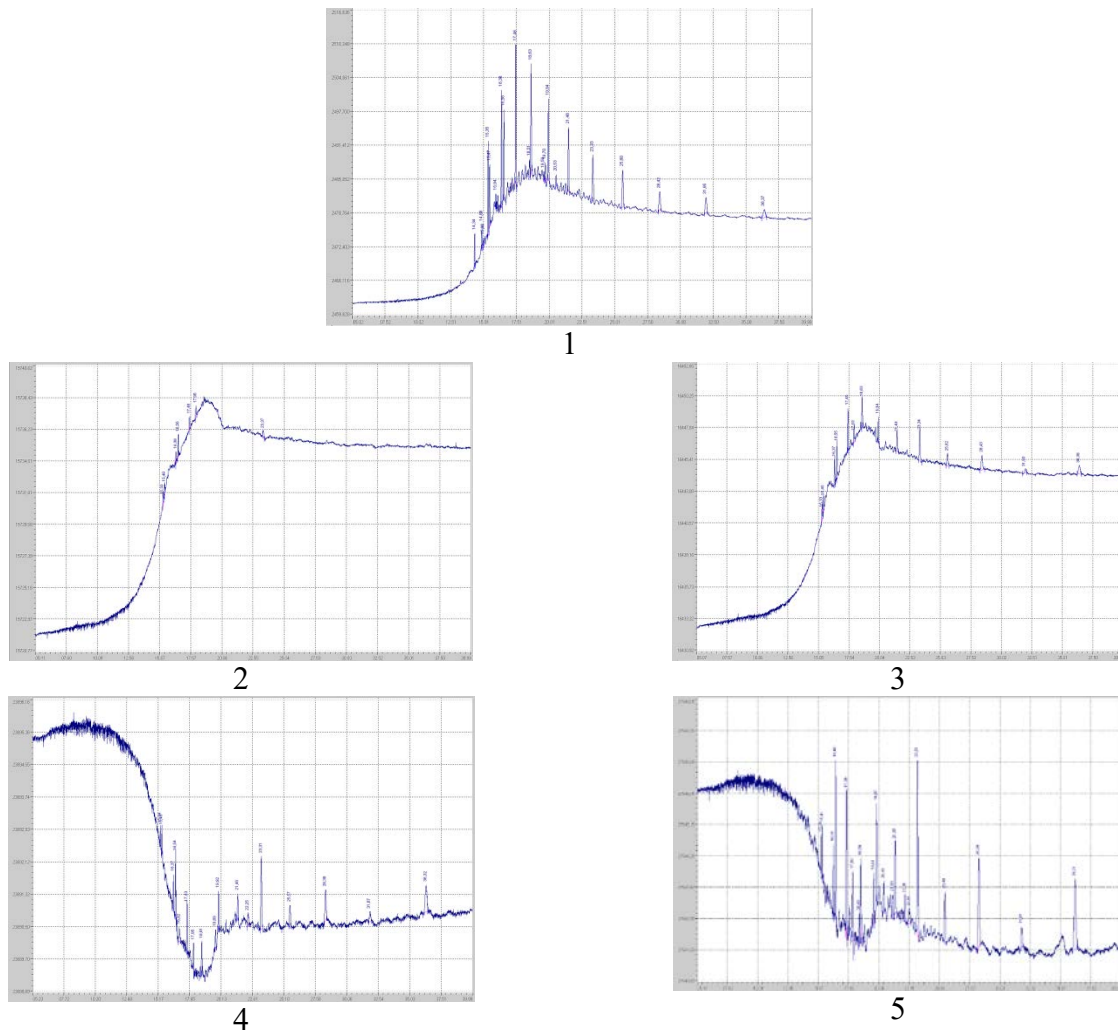


Fig. 4. The GC-analysis results for TPHs: TPHs in the initial bottom sediments (1); TPHs in the soil samples from geotube no. 1 (2 – top, 3 – bottom); TPHs in the soil samples from geotube no. 7 (4 – top, 5 – bottom).

The agrochemical analysis (Fig. 5) of the initial bottom sediments and geotube soil samples showed acidic pH values (from 4.69 to 5.90) for nearly all samples. The average humidity of soils after 2 years of dewatering in geotubes was 80.0–87.9%.

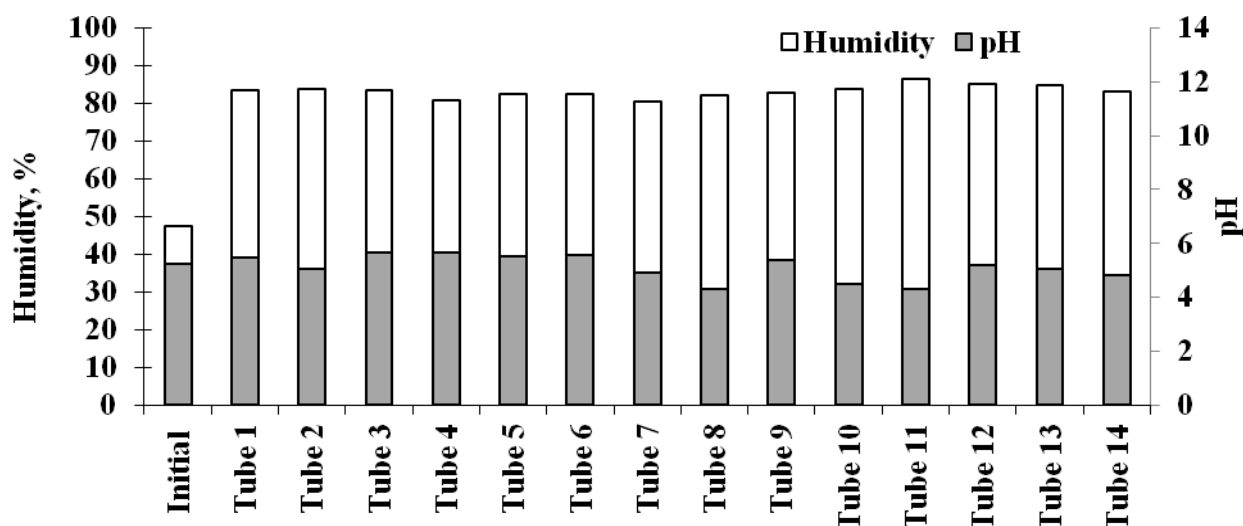


Fig. 5. Changes in pH and humidity of soil samples in geotubes compared to the initial bottom sediments.

The amount of ammonium nitrogen found in geotube samples (19.5–62.7 mg/kg of soil) was ~2-fold higher compared to the initial oil polluted sediments (Fig. 6). The content of soluble phosphates varied in the range of 110.6–308.1 mg/kg for geotube soils, i.e., ~1.5-fold higher than the phosphate content in the initial bottom sediments (Fig. 6). Thus, the agrochemical analysis of the remediated soil samples showed occurrence of active biological processes in the geotubes compared to the initial polluted bottom sediments.

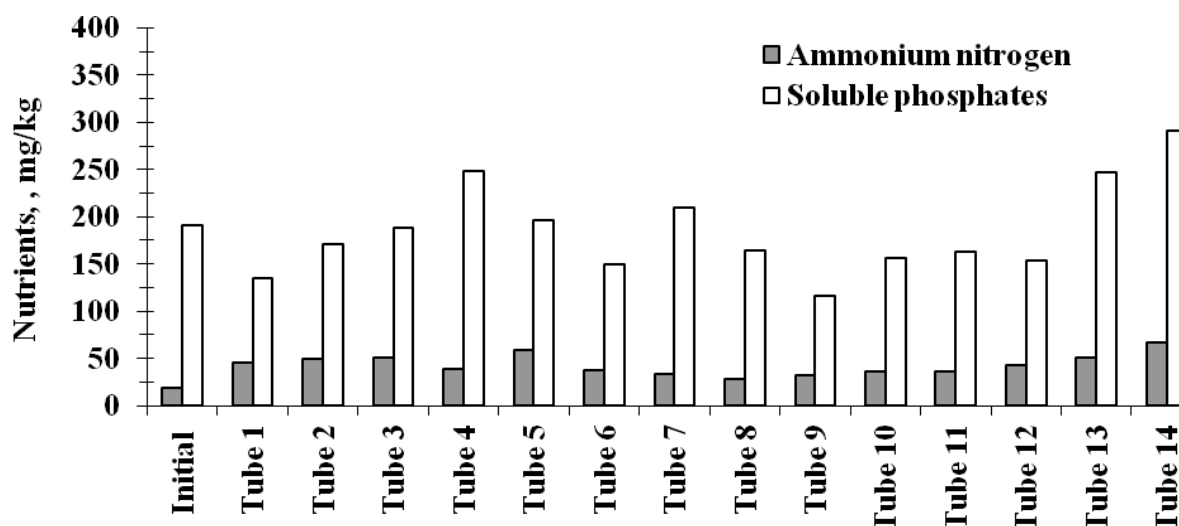


Fig. 6. Changes in nutrients in soil samples in geotubes compared to the initial bottom sediments.

Microbiological assays of the initial bottom sediments and geotube soils revealed that almost all the samples (with very few exceptions) contained several species of *Micromycetes* (*Penicillium*, *Aspergillum*, and *Mucorales*) along with *Actinomycetes* (stellate colonies, often growing in agar), including *Rhodococcus*. Other bacterial species, e.g., *Pseudomonas*, were also found.

With regard to the type of nutrition, there were found heterotrophic microorganisms utilizing nearly all organic substances including HCs; specific hydrocarbon-oxidizing bacteria utilizing HCs as the sole carbon source; and oligonitrophilic bacteria growing in a nitrogen-free medium and using nitrogen from the atmosphere.

The MPN values of heterotrophic microorganisms in the soil samples from geotubes varied from $4.5 \cdot 10^4$ to $5.7 \cdot 10^8$ CFU/g of soil. The number of HC-oxidizing cells (HCO) varied from $6.1 \cdot 10^2$ cells/g to $5.4 \cdot 10^6$ cells/g in geotubes' soils, which was higher by 2–3 orders of magnitude than HCO level of the bacteria in the initial sediments polluted with oil. However, we observed no regularity in the distribution of different kinds of microorganisms in the samples taken from the top and the bottom parts of the geotubes.

The biological activity testing revealed low activity only in the initial bottom sediments polluted with oil (Table 1). The dehydrogenase and peroxidase activities in the geotube remediated soil samples were 1.6–6.0-fold and 3.4-fold higher compared to the initial bottom sediments, respectively. The maximum dehydrogenase activity was observed in the soil sample from geotube no. 1, where the bacterial oil-degrading MD-dry biopreparation was introduced together with the sediments. However, the similarly high activity was detected in the soils from geotubes nos. 7, 9 and 10, where the biopreparation had not been added.

Table 1. Peroxidase, dehydrogenase, urease and cellulase activities in soil samples from geotubes compared to the initial bottom sediments

Tubes	Peroxidase activity, mg Quinone/1 g soil/30 min	Dexydrogenase activity, mg TPF/10 g soil/24 h	Urease activity, mg NH ₄ /10 g soil/24 h	Cellulase activity, mg Glucose/10 g soil/46 h
Initial pollution	26.1 ± 1.5	0.6 ± 0.1	5.5 ± 0.4	2.0 ± 0.3
Tube 1	82.7 ± 3.2	3.7 ± 0.4	9.4 ± 0.8	6.0 ± 0.5
Tube 2	75.6 ± 2.3	1.9 ± 0.1	9.2 ± 0.4	7.2 ± 0.4
Tube 3	75.8 ± 3.3	2.4 ± 0.2	14.0 ± 0.5	6.7 ± 0.3
Tube 4	77.6 ± 2.1	1.7 ± 0.1	11.5 ± 0.6	7.4 ± 0.5
Tube 5	73.5 ± 2.3	1.8 ± 0.2	9.9 ± 0.4	9.9 ± 0.6
Tube 6	80.5 ± 3.4	1.6 ± 0.1	8.7 ± 0.3	7.5 ± 0.5
Tube 7	96.1 ± 4.5	3.0 ± 0.3	10.4 ± 0.6	7.7 ± 0.6
Tube 8	76.7 ± 3.2	1.3 ± 0.1	10.7 ± 0.6	7.7 ± 0.7
Tube 9	106.7 ± 5.6	3.0 ± 0.2	12.9 ± 0.7	6.6 ± 0.5
Tube 10	90.4 ± 5.2	2.6 ± 0.2	10.9 ± 0.7	7.3 ± 0.4
Tube 11	77.0 ± 3.6	1.8 ± 0.1	10.1 ± 0.6	7.6 ± 0.3
Tube 12	86.6 ± 4.2	1.2 ± 0.1	7.8 ± 0.4	7.9 ± 0.5
Tube 13	92.7 ± 5.1	1.4 ± 0.1	7.2 ± 0.3	8.2 ± 0.6

The activities of urease and cellulase were 3–4-fold higher in geotube soil samples compared to the same activities in the initial polluted sediments. These

results confirmed the fact that biochemical processes occurred due to the development of microorganisms in soils of geotubes.

The phytotoxicity of the initial polluted sediments and the soils from 14 geotubes was tested using two-step seed germination procedure. The seeds of garden radish of Rubin grade were used as a test object. The soil used as a control for germination capacity of the seeds was taken from the lawn near the Faculty of Biology, Lomonosov Moscow State University. After 2 weeks, sprouted and hatching seeds were counted. All soil samples from the examined geotubes showed no detectable phytotoxicity with 53–100% of the seeds sprouted. The soils taken from the top layers of geotubes usually showed the higher percentage of the seed germination compared to the soils from the bottom layers.

Thus, our study has shown that the technology for dewatering bottom sediments from lakes polluted with oil using geotube technology is quite applicable for remediation of oil pollution and reduction of phytotoxicity of the bottom sediments. The dewatered soils can be used for reinforcing riverbanks, making hummocks, as diluents for remediation of polluted lands, as a restored soil for mechanically disturbed lands, for landscape gardening in urban settlements, and for slope protection in road construction [25].

The geotube technology can compete at cost with the remediation of bottom sediments from HC pollution with the technologies using compressors or aerators for long-term mixing of thick water layers and enrichment of water bodies with atmospheric oxygen or/and with using biological booms and preparations of oil-oxidizing microorganisms. With regard to the efficiency, the duration and probably the cost, the geotube technology is no more expensive than the application of turbicides technology for purification of bottom sediments from oil. The results also demonstrate that it is not recommended to use oil-oxidizing biopreparations together with the flocculant Praestol simultaneously with the pumping of bottom sediments into geotubes, since the addition of biopreparation (geotube no. 1) was advantageous neither for the HC degradation, nor for the enhancement of biological activity in the geotubes soils in (except for the dehydrogenase activity), nor for the MPN of different species microorganisms, nor for the content of biogenic elements. Indigenous microorganisms getting into the geotubes from bottom sediments and air while geotubes were filled with the pulp, successfully cope with remediation of bottom sediments from oil pollution. Thus, the decontaminated bottom deposits from geotubes can be used for environmental enhancement practices (wetland habitat creation).

CONCLUSION

In summary, the conducted research showed that dewatering geotube technology for remediation of oil-polluted bottom sediments of water bodies resulted in the decrease of the concentrations of TPHs by 81–98% after two years of applying geotube-assisted procedure. The remediated soils from geotubes were enriched with various species of microorganisms, including those capable of using nitrogen from atmosphere. The soil samples from geotubes exhibited peroxidase, dehydrogenase, urease and cellulase activities and had no acute phytotoxicity.

References:

1. Overview of the Russian oilfield services market - 2019.
1. <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/ru/Documents/energy-resources/Russian/oil-gas-russia-survey-2019.pdf> (accessed 11.03.2020).
2. On the State and Environmental Protection of the Russian Federation in 2018. State Report (2019). M.: Ministry of Natural Resources of Russia; NPP Kadastr. P. 142 (in Russ.).
3. Russian Arctic oil spill pollutes big lake near Norilsk (2019). <https://www.bbc.com/news/world-europe-52977740> (accessed 10.06.2020).
4. Dvadenko, M.V., Madzhigatov, R.V., & Rakityanskiy, N.A. (2017). Environmental impact of oil. *Mezhdunarodnyi zhurnal eksperimental'nogo obrazovaniya = International Journal of Experimental Education*, 3-1, 89 - 90 (in Russ.). <http://www.expeducation.ru/ru/article/view?id=11244> (accessed 11.03.2020).
5. Orujov, R.A., & Jafarova, R.A. (2017). The peculiarities of the toxic effect of petroleum hydrocarbons on the human organism. *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo meditsinskogo universiteta = Bulletin of Vitebsk state medical university*, 16(4), 8 - 15 (in Russ.).
6. <https://doi.org/10.22263/2312-4156.2017.4.8> (accessed 11.03.2020).
7. Murygina, V.P., Markarova, M.Yu., Trofimov, S.Ya., & Gaidamaka, S.N. (2014). Oil spills grow faster than production / Present and future of soil bioremediation. *Ekologiya i Zhizn' = Ecology and Life*, 7 (in Russ.). <http://www.ecolife.ru/zhurnal/articles/27583> (accessed 11.03.2020).
8. Yankevich, M.I., & Kvitko, K.V. (1998). Bioremediation of oil-contaminated water bodies. *Ecology and Industry of Russia*, 10, 21 - 28 (in Russ.).
9. Khudoyorova, Z.D., & Dolgopolova, O.N. (2019). Technology for purification of water bodies from oil-contaminated bottom sediments using geocontainers. *Proceedings of XIV International Scientific and Practical Conference "New ideas in Earth Science"*, Moscow, April 2-5, 2019 (pp. 403 - 405) (in Russ.).
10. Pat. 2246451, Russian Federation, 2003.
11. Pat. 2322400, Russian Federation, 2006.
12. Vorobiev, D.S, Frank, Y.A., Zalozny, N.A., Lushnikov, S.V., & Noskov, Y.A. (2009). To the question of *Tubificidae* role in oxygen consumption in oilcontaminated bottom sediments. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN = Bulletin of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 11(1), 702 – 706 (in Russ.).
13. Vorobiev, D.S, Frank, Yu.A., & Lushnikov, S.V. (2012). Influence of *Limnodrilus hoffmeisteri* worms population size on cleaning oil polluted bottom sediments. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Biologiya = Tomsk State University Journal of Biology*, 4(20), 195 - 202 (in Russ.).
14. Reshetnyak, O.S, & Zakrutkin, V.E. (2016). Bottom sediments as a source of secondary water pollution by metals (According to the laboratory experiment). *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskii region. Estestv.nauki = News of Higher Educational Institutions*, 4, 102 - 109 (in Russ.). DOI: 10.18522/0321-3005-2016-4-102-109
15. Stolbikhin, Yu.V., Fedorov, S.V., & Kudryavtsev, A.V. (2018). Reconstruction of the sewage treatment plant using "geo-containers". *Voda i ekologiya: problemy i resheniya = Water and Ecology: Problems and Solutions*, 1(73), 31 - 38 (in Russ.). DOI: 10.23968/2305–3488.2018.23.1.31–38
16. Smirnov, A.D. (2013). Application of geo containers in resolving wild nature conservation tasks. *Neft'. Gaz. Novatsii = Oil Gas. Novation*, 10(177), 38 - 39 (in Russ.).
17. Shabanov, V.A., Shabanova, A.V., & Shipulina, O.O. (2016). Study of low-temperature dehydration of bottom sediments by using geocontainers. *Mezhdunarodnyi nauchno-issled. zhurnal = International Research Journal*, 8-2(50), 69 - 74 (in Russ.). DOI: 10.18454/IRJ.2016.50.209

18. Mastin, B.J., & Lebster, G.E. (2008). Dewatering of oil-contaminated dredge residuals. In: *Proceedings 28th Western Dredging Association Technical Conference 2008 St. Louis, Missouri, USA, 8-11 June, 2008* (pp. 363 - 382).
19. Wortelboer, R.J.M. (2014). Beneficial use of dredged sediments using geotextile tube technology. *Proceedings of the South Baltic Conference on Dredged Materials in Dike Construction Rostock, 10-12 April, 2014* (pp. 181 - 186).
20. Babu, G.L.S., Reddy, K.R., De, A., & Datta, M. (Eds.). (2017). *Geoenvironmental practices and sustainability developments in geotechnical engineering*. Singapore: Springer.
<https://doi.org/10.1007/978-981-10-4077-1>
21. Danaher, J. (2008). Evaluating geotextile technology to enhance sustainability of agricultural production systems in the US Virgin Islands. *Aquaponics Journal*, 50, 18 - 20.
22. Plamadeala, V., Rusu, A., & Bulat, L. (2013). Advantages of sewage sludge dehydration by geotube method. INCD ECOIND – International Symposium – SIMI 2013 “The Environment and the Industry” (pp. 133 - 141).
23. Murygina, V.P., Gaidamaka, S.N., Gladchenko, M.A., Lopatin, K.I., & Smirnov, A.D. (2016). *Bottom sediments of water bodies and technologies for their purification from various pollution*. M.: Izoproyekt.
24. Bhatia, S.K. (2017). Sustainable management of dredged sediments and waste using geotextile tube dewatering system. In: Babu, G.L.S., Reddy, K.R., De, A., & Datta, M. (Eds.). *Geoenvironmental practices and sustainability. developments in geotechnical engineering*. Singapore: Springer. Chapter 9 (pp. 91 - 97). https://doi.org/10.1007/978-981-10-4077-1_9
25. Harrington, J., & Smith, G. (2013). *Guidance on the beneficial use of dredge material in Ireland*. Report commissioned by Environmental Protection Agency, October 2013.
26. Rublevskaya, O.N., & Krasnopeev, A.L. (2011). Experience in introduction of up-to-date technologies and methods of wastewater sludge treatment. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika = Water Supply and Sanitary Technique*, 4, 65 - 69 (in Russ.).
27. Fakhrundinov, A.I., Yampolskaya, T.D., & Zubaydullin, A.A. (2016). Ground deposits petrodestructive activity of lakes polluted by hydrocarbons. *Izv. Samarskogo nauchnogo tsentra Ross. Akad. Nauk = Bulletin of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 18(2), 534 - 543 (in Russ.).
28. Project for lake remediation from oil pollution in the region of pad 14 of the Yuzhno-Agansky license area and recultivation of the prior territory. Report, Vol. 5, section 5, subsection 7. SibNIPIRP, 2012 (in Russ.).



Технология очистки воды от долгоживущих радионуклидов и тяжелых металлов с помощью наноструктурированного сорбционного материала на основе пенополиуретана

Л. Г. Бондарева^{1✉}, И. Г. Тананаев^{2,3}, Н. Е. Федорова¹

¹Федеральное бюджетное учреждение науки «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, Московская область, Мытищи, Россия,
e-mail: lydiabondareva@gmail.com

²Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

³Озерский технологический институт, филиал ФГАОУ ВО «НИЯУ МИФИ», г. Озерск Челябинской обл., Россия

Поступила в редакцию: 16.04.2020 г., после доработки: 15.05.2020 г., принята в печать: 01.06.2020 г.

Аннотация – Представлены результаты исследований возможности использования для очистки воды от радионуклидов и тяжелых металлов предварительно полученного сорбционного материала, импрегнированного смесью оксигидроксида железа(III) и диоксида марганца(IV), закрепленных на пластине из пенополиуретана, создающих во всем объеме пластины наноструктуру. Исследования проводились на: 1) модельных системах, полученных добавлением растворов солей металлов и радионуклидов: (Pb^{2+} – 5 мг/л, Hg^{2+} – 1 мг/л, Cd^{2+} – 10 мг/л, Cu^{2+} – 50 мг/л, ^{238}U – 10 мг/л, ^{137}Cs – 100 Бк/л, ^{242}Pu – 5 Бк/л) и 2) реальных пробах воды поверхностных водоемов. После очистки концентрация металлов и радионуклидов в модельных растворах существенно снизилась, для ряда металлов – на 1–2 порядка. В реальных пробах концентрация загрязняющих веществ до очистки была на 2–3 порядка ниже, чем в модельных растворах, а после очистки остаточное содержание металлов и радионуклидов в фильтрате варьировалось на уровне пределов обнаружения приборов детектирования. Сравнение двух методов очистки модельных проб воды (сорбция и соосаждение) дало сопоставимые результаты. Однако использование разработанного сорбента дает значительные преимущества с точки зрения экспрессности (несколько часов вместо нескольких суток), упрощения процесса очистки воды и возможности использования сорбционного материала для любой формы фильтрующего устройства, что особенно ценно для применения в полевых условиях. Предлагаемый способ может быть использован на стадии предварительной очистки воды, особенно в условиях чрезвычайных ситуаций.

Ключевые слова: сорбция, радионуклиды, тяжелые металлы, пенополиуретан, оксигидроксид железа, диоксид марганца, очистка воды, чрезвычайные ситуации.

Technology for water purification from long-lived radionuclides and heavy metals using polyurethane foam derived nanostructured sorbent

Lidia G. Bondareva^{1✉}, Ivan G. Tananaev^{2,3}, and Natalia E. Fedorova¹

¹Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing (Rospotrebnadzor), Mytischki, Russia,
e-mail: lydiabondareva@gmail.com

²Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

³Ozersk Technological Institute, branch of National Research Nuclear University MEPhI, Ozersk, Russia

Received: April 16, 2020, Revised: May 15, 2020, Accepted: June 1, 2020

Abstract – The paper presents results of investigating a possibility of water purification from radionuclides and heavy metals with the help of preliminary synthesized sorption material based on polyurethane foam impregnated with a mixture of iron(III) oxyhydroxide and manganese dioxide fixed on a plate, with nanostructured particles in the entire volume of the sorption material. The studies were carried out on 1) model systems prepared by addition of metal salts and radionuclides (initial levels: Pb^{2+} – 5 mg/l, Hg^{2+} – 1 mg/l, Cd^{2+} – 10 mg/l, Cu^{2+} – 50 mg/l, ^{238}U – 10 mg/l, ^{137}Cs – 100 Bq/l, ^{242}Pu – 5 Bq/l), and 2) field experiment samples of water from surface water bodies. The concentration of metals and radionuclides in the purified model solutions was found to decrease significantly, up to one–two orders as compared to the initial level. As for the field samples, the concentration of contaminants before purification was 2–3 orders lower than in the model solutions, and after purification, the residual content of metals and radionuclides in the filtrate varied at the level of detection limits of instruments applied. Comparison of two methods of purification of the model samples (sorption and coprecipitation) gave comparable results. However, the use of the developed sorbent provides significant advantages in terms of expressivity (several hours instead of several days), simplification of the water treatment procedure, and the possibility of using sorption material for any form of filtering device, which is especially valuable for field applications. The proposed method can be used at the preliminary water purification step, especially in emergency situations.

Keywords: sorption, radionuclides, heavy metals, polyurethane foam, iron oxyhydroxide, manganese dioxide, water treatment, emergency situations.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема влияния качества воды на здоровье населения очень актуальна. В промышленно развитых странах требования к показателям качества питьевой воды более высокие, что отражает уровень возможностей и технологий, способных обеспечить должную очистку питьевой воды в условиях увеличивающегося на протяжении последних десятилетий природного и антропогенного загрязнения водоисточников [1–3].

Установлено, что более 400 видов веществ могут вызвать загрязнение воды. В случае превышения допустимой нормы хотя бы по одному из трех показателей вредности: санитарно-токсикологическому, общесанитарному или органолептическому, вода считается загрязненной. Различают химические, биологические и физические загрязнители [4, 5]. Среди химических загрязнителей к наиболее распространенным относят нефть и нефтепродукты, СПАВ (синтетические поверхностно-активные вещества), пестициды, тяжелые металлы, диоксины и др. Очень опасны с точки зрения загрязнения воды биологические загрязнители: вирусы и другие болезнетворные микроорганизмы; а также физические факторы – радиоактивные вещества, тепловое воздействие и др. Загрязнение водных экосистем представляет

огромную опасность для всех живых организмов и, в частности, для человека [6, 7]. Неблагоприятные для здоровья человека последствия использования загрязненной воды проявляются либо при контакте с ней (купание, стирка, рыбная ловля и др.), либо непосредственно при употреблении воды для питья или в результате биологического накопления [1, 5, 8].

Особенно важна доступность чистой воды в условиях чрезвычайных ситуаций. Все возможные ЧС, большую часть которых нельзя предсказать, приводят к необратимым последствиям, самым главным из которых является угроза для жизни и здоровья населения, попавшего в зону бедствия [9–12]. К чрезвычайным ситуациям могут быть отнесены техногенные аварии на добывающих и перерабатывающих предприятиях, а также случаи террористических актов, направленных на выведение из строя основной системы водоснабжения [9, 10, 12]. Кроме того, это могут быть природные катаклизмы, которые могут полностью лишить население доступа к питьевой воде [11–13].

При непосредственном контакте человека с бактериально-загрязненной водой, а также при проживании или нахождении близ водоема различные паразиты могут проникнуть в кожу и вызвать тяжелые заболевания, особенно характерные для тропиков и субтропиков. В современных условиях увеличивается опасность и таких эпидемических заболеваний, как холера, брюшной тиф, дизентерия и др.

Развитие атомной энергетики непосредственно связано с важнейшим условием необходимости обеспечения ее безопасности, о чем убедительно свидетельствует крупнейшая радиационная авария на атомной электростанции «Фукусима-1» (Япония) в 2011 г. При авариях радиоактивные вещества распространяются на большие расстояния, и проблема загрязнения становится глобальной. Эксперты в области ядерной безопасности ведущих стран мира заявляют, что безопасность атомной энергетики является приоритетной задачей и предлагают решительно ужесточить требования к эксплуатации АЭС. В результате непредвиденных ситуаций на предприятиях ядерно-топливного цикла («Фукусима-1», Чернобыльская АЭС) прилегающие источники водоснабжения становятся непригодными для непосредственного использования для питьевого водоснабжения. Это, в свою очередь, приводит к социальному напряжению среди населения и потенциальному нарушению баланса в мировом социуме.

Анализ литературы показал, что для очистки природных водных сред от радионуклидов широко используются, как сорбенты на основе цеолитов [14] и кремнеземов [15], так и на основе синтетических полимерных материалов (акриловые или полипропиленовые волокна, целлюлозы и др.) [16–18]. В качестве коммерческого варианта также используются колонки и диски, заполненные фосфорорганическим сорбентом UTEVA (Eichrom, США), с помощью которых очищают водные объекты путем концентрирования урана и тория [19]. Эффективность извлечения во всех случаях не превышает 65%, для достижения которой необходима предварительная подготовка проб воды,

длительная процедура взаимодействия с реагентами и, чаще всего, проведение извлечения в лабораторных условиях.

Кроме того, используются несколько методов концентрирования с последующей очисткой водных образцов, основанные на осаждении и соосаждении радионуклидов на мелкодисперсных или коллоидных частицах, образующихся в пробе воды, либо внесенных в пробы в виде готовой смеси [19, 20].

Хорошо известно использование краун-эфиров для экстракции из растворов ионов металлов, а также для получения сорбентов на основе полимеров для извлечения радионуклидов [21, 22], но краун-эфиры достаточно дороги и не всегда доступны, а способы их иммобилизации на полимерных носителях достаточно сложны.

В качестве сорбентов для концентрирования и извлечения из растворов малых количеств тяжелых металлов часто используют пенополиуретан (ППУ) [23, 24], в том числе импрегнированный различными реагентами [25, 26], например, для извлечения радиоиода [27, 28], урана [25] и др. веществ.

Например, известен способ очистки воды в результате сорбции макроциклических соединений на ППУ, импрегнированном различными функциональными группами и соединениями [29]. Недостатком способа являются отсутствие универсального подхода, поскольку в зависимости от формы применяемого макроциклического соединения (катионная, анионная или нейтральная форма) в исследуемой среде (например, воде) существенно изменяются сорбционные свойства ППУ. Несмотря на видимое достоинство, в значительной мере теряется универсальность в использовании данного способа очистки, так как нет абсолютной уверенности в правильном выборе условий очистки. А это приводит к снижению эффективности в подготовке воды.

Известен еще один способ очистки производственных сточных вод от металлов с помощью многоступенчатой фильтрации воды [30]. Недостатками данного способа фильтрации жидкости являются: ограничение скорости потока жидкости на отдельной ступени, недостаточно плотное прилегание фильтрующего материала к стенкам корпуса фильтра, что может приводить к проникновению первичного раствора, в область очищенной жидкости, минуя фильтрующий материал.

Цель данной работы - изучение процесса очистки воды от радионуклидов и тяжелых металлов наноструктурированными частицами сорбционного материала на основе смеси оксигидроксида железа и оксида марганца, импрегнированных в пластину из пенополиуретана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка сорбирующего материала

В работе использовали пластины пенополиуретана (ППУ) марки ST22/40, с размерами 10 x 500 x 1000 мм, производитель Европласт (Россия).

В качестве реагентов использовали: соль железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ч. (ГОСТ 4147-74), производство Россия; KMnO_4 (CAS: 7722-64-7), ч.д.а., производство

ООО «Компонент-Реактив», Россия; $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а. (ГОСТ 612-75, 1261001), производство Россия.

Сорбирующий материал представляет собой синтетический материал, предварительно импрегнированный смесью неорганических веществ – оксигидроксида Fe(III) и оксида марганца MnO_2 .

Подготовленную основу - пластину ППУ с размерами 100 x 100 x 1 см с помощью пинцета аккуратно и медленно помещали в подходящую тару, например, кристаллизатор, объемом 3 л, в который предварительно залили раствор HCl с концентрацией 3 М объемом 1,5 л, где выдерживали в течение 30 мин. После этого пластину отжимали с помощью специальных валиков и промывали большим количеством проточной воды для удаления с ППУ растворенных загрязнений и механической грязи. Затем промытую и отжатую пластину вновь опускали в кристаллизатор со свежим раствором кислоты, где при периодическом перемешивании в течение 60 мин проводилось полное пропитывание ППУ соляной кислотой. Далее пластину отжимали от избытка кислоты и помещали в другой кристаллизатор с раствором соли железа(II) (необходимую навеску соли железа(III) растворяли в 3 М растворе соляной кислоты HCl , конечная концентрация железа составляла 15 мкг/л). Пластина ППУ пропитывается солью железа, приобретая при этом светло-желтую окраску. Далее пластину слегка отжимали от излишков реагента и помещали в аммиачную воду (дистиллированная вода с добавлением аммиака до $\text{pH} \sim 9$) до полного смачивания этой водой, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой. Процесс окисления железа(II) до железа(III) проходил с образованием оксигидроксида железа и приобретением светло-коричневой окраски по всему объему пластины ППУ.

Окрашенную пластину ППУ помещали в ванну с раствором перманганата калия, концентрация последнего составляли 1 г/л. Пластина полностью погружалась в раствор и при перемешивании равномерно окрашивалась в фиолетовый цвет. После чего, практически без отжима пластину переносили в кристаллизатор, содержащий 3 л раствора соли MnCl_2 с концентрацией 40 г/л, где происходила заключительная стадия образования сорбирующего материала, на что указывал переход окраски в темно-коричневый цвет за счет реакции восстановления перманганат-иона в диоксид марганца. В последнем растворе пластина ППУ очень тщательно пропитывалась до полного исчезновения фиолетовой окраски. Длительность этого процесса составляла 30–45 мин.

Готовую пластину отжимали, тщательно промывали водой для удаления незакрепленных частиц осадка, после чего помещали в сушильную камеру для дальнейшего высушивания при температуре 30°C в течение 48 ч.

После высушивания пресс-формой из пластины вырезали подходящие для используемого фильтрующего устройства (имеющегося в наличии, но не более 10 см в диаметре), которые затем упаковывали для транспортировки или хранения в соответствующей таре. В настоящих исследованиях использовали устройство для фильтрации, разработанное Бондаревой Л. и описанное в патенте [31].

Срок хранения полученного материала – 5 лет. Сорбирующий материал устойчив при работе в диапазоне температур окружающего воздуха от -40 до $+80^{\circ}\text{C}$, легок в использовании и легко утилизируется. Обладает низкой себестоимостью, не деформируется в процессе подготовки и в процессе фильтрования. Перед работой материал необходимо намочить в воде и выдержать в течение 10 мин. Перед фильтрованием в пробе воды довести pH до 7–8.

Преимуществом полученного сорбента является то, что материал представляет собой уже готовую форму, которую можно без дополнительной подготовки помещать в сорбционный контейнер. При этом форма может быть задана произвольно, в зависимости от используемого фильтрующего устройства.

При использовании полученного структурированного сорбционного материала для очистки воды от радионуклидов использовали внесение в водопроводную отстоянную воду двух радиоактивных изотопов ^{241}Am (12 Бк/пробу) и ^{236}Pu (8 Бк/пробу), по содержанию которых в конечном фильтрате рассчитывали емкость сорбционного материала.

Химический выход: для ^{241}Am $95 \pm 2 \%$, для ^{236}Pu $76 \pm 5 \%$.

Методика соосаждения

Для подтверждения того, что примененная методика очистки воды была эффективной, в качестве сопоставления использовали осаждение вначале оксигидроксида Fe, а затем, после его отделения, диоксида марганца непосредственно в пробе речной воды.

Для этого к пробе воды (20 л) в прозрачной полиэтиленовой бутылки добавляли 20 мл HNO_3 (конц.), раствор $^{241}\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ (содержание ^{241}Am 12 Бк/пробу) и $^{236}\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ (8 Бк/пробу), 5 мл раствора Fe(III) (FeCl_3) ($C_{\text{Fe}^{3+}} = 5$ мг/мл). Тщательно перемешивали и оставляли на ночь для установления равновесия. После этого в пробу добавляли раствор NH_4OH (25%) до $\text{pH} = 8-9$, затем 1 мл раствора KMnO_4 (60 г/л) и сразу же после перемешивания – 0,2 мл раствора MnCl_2 (40 г/л). Смесь еще раз тщательно перемешивали и оставляли на 24 ч для созревания осадка. После чего большую часть жидкости над осадком удаляли декантацией. Оставшуюся жидкость отделяли от осадка фильтрованием через бумажный фильтр с диаметром пор 3,5 мкм. Для определения ^{241}Am - осадок на фильтре помещали в специальный полиэтиленовый сосуд – «денту» и анализировали на гамма-спектрометре, как описано в [32]. После этого осадок использовался для определения ^{236}Pu с помощью радиохимического метода выделения изотопа [33, 34], после электролитического напыления на подложку радионуклид детектировали методом альфа-спектрометрии.

Химический выход: для ^{241}Am $92 \pm 2 \%$, для ^{236}Pu $71 \pm 5 \%$.

Методы анализа

Для определения концентрации металлов и радионуклидов в исходных и конечных растворах, а также на сорбирующем материале использовали квадрупольный масс-спектрометр Agilent 7500a (Agilent Technologies, США) и

гамма-спектрометрический метод с помощью спектрометра фирмы Canberra (США) с детектором из сверхчистого германия (HPGe). Изотопы плутония определяли альфа-спектрометрическим методом на альфа-спектрометре 7184 (фирма Eurisys Mesures, Франция).

Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ-1000 (Hitachi, Япония) с рентгеноспектральным энергодисперсионным анализатором SwiftED (Oxford Instrument Analytical, Англия) при регистрации в обратно рассеянных электронах с ускоряющим напряжением 15 кВ в режиме низкого вакуума. Кроме того, электронно-микроскопические исследования проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7001F с рентгеноспектрального энерго-дисперсионного анализатора Oxford Instrument INCA PentaFETx3. Для этого фильтры были покрыты слоем золота толщиной, равной 15 нм. Слой Au был создан в высоком вакууме с использованием JEOL JEE 420.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применение сорбционного материала для очистки модельных растворов

На первом этапе работы для выяснения эффективности очистки воды от радионуклидов и металлов проводились серии модельных экспериментов с имитацией загрязнения воды некоторыми токсичными металлами и радионуклидами (Pb^{2+} – 5 мг/л, Hg^{2+} 1 мг/л, Cd^{2+} 10 мг/л, Cu^{2+} 50 мг/л, ^{238}U – 10 мг/л, ^{137}Cs – 100 Бк/л, ^{242}Pu – 5 Бк/л). Для приготовления модельных растворов в емкость с водопроводной питьевой водой ($V = 19$ л), после отстаивания для удаления растворенного хлора, добавляли соли изучаемых металлов и радионуклидов. Исследования проводили, как с использованием предварительно полученного сорбционного материала, так и в сравнительных целях при непосредственном соосаждении внесенных металлов и радионуклидов из пробы воды, согласно методике соосаждения, описанной в экспериментальной части статьи и приведенной в работе [32]. Результаты, полученные обоими способами представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы, применение синтезированного сорбционного материала позволило существенно снизить концентрацию ионов металлов и радионуклидов. При этом разница между двумя используемыми способами незначительна и находится в пределах погрешности.

Однако, следует подчеркнуть, что использование готового сорбирующего материала для очистки воды выявило значительные преимущества, самыми важными из которых являются: 1) сокращение продолжительности подготовки воды (около 3–5 ч), по сравнению с методом соосаждения (до 4 сут), 2) простота использования, особенно в полевых условиях. Кроме того, разработанная технология получения сорбирующего материала на основе ППУ позволяет использовать его для любого фильтрующего устройства, имеющегося в полевых и стационарных лабораториях.

Таблица 1. Результаты определения остаточных количеств внесенных металлов и радионуклидов в воде модельных систем после очистки методом сорбции (I) и соосаждения (II), $n = 5$, $p = 0,95$

Table 1. Results of determining residual amounts of added metals and radionuclides in the water of model systems after purification by sorption (I) and coprecipitation (II) procedures, $n = 5$, $p = 0.95$

Ион	Pb^{2+}		Hg^{2+}		Cd^{2+}		Cu^{2+}	
$C_{исх}$, мг/л ПДК*	5 / 0,01		1 / 0,0005		10 / 0,001		50 / 1,0	
Способ	I	II	I	II	I	II	I	II
C, мг/л	$0,05 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,02$	$0,010 \pm 0,005$	$0,02 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,08$	$0,9 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,5$
%	$1,0 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,5$	$2,0 \pm 1,0$	$1,40 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,8$	$1,8 \pm 0,6$	$2,8 \pm 1,0$
Радионуклид	^{238}U , мг/л		^{137}Cs , Бк/л		^{242}Pu , Бк/л			
$C_{исх}$ ПДК*, СанПин**	10 / 0,015		100 / 10		(5) / 0,6 (УВ***)			
Способ	I	II	I	II	I	II		
C	$1,0 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,6$	$5,3 \pm 1,2$	$6,8 \pm 2,1$	$1,25 \pm 0,45$		$1,45 \pm 0,56$	
%	10 ± 4	15 ± 6	$5,3 \pm 1,2$	$6,8 \pm 2,1$	25 ± 9		$29 \pm 11,2$	

Примечание: *ПДК (мг/л) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования согласно ГН 2.1.5.1315-03 [35];

** НРБ (Бк/л) – СанПин 2.6.1.2523-09 [36];

*** УВ – уровень вмешательства.

Применение сорбционного материала для очистки реальных проб воды из поверхностных водоемов

На втором этапе исследований были использованы пробы реальной загрязненной воды. Ввиду того, что в исходных модельных растворах внесенные концентрации изучаемых металлов и радионуклидов значительно превышали нормы ПДК и уровень вмешательства для плутония для содержания химических веществ в воде, установленные для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [35, 36], мы предположили следующее. С одной стороны, предлагаемый метод очистки для таких концентраций может быть использован для оценки качества и предварительной подготовки питьевой воды и, возможно, позволит получить значения, которые будут удовлетворять санитарно-гигиеническим нормам, предъявляемым для питьевой воды. С другой стороны, очень часто возникает необходимость проведения качественной оценки наличия тех или иных веществ в воде, для анализа которых не хватает чувствительности используемых методов. Тогда, именно концентрирование на осадке или на сорбенте, тем самым увеличивая чувствительность метода, может дать достоверную и объективную картину состояния водного объекта.

Для проверки этой гипотезы были выбраны три источника воды поверхностных водоемов, различающиеся по своим качествам: 1) вода реки

Енисей (фарватер) выше по течению г. Красноярск; 2) вода водохранилища на реке Бугач, расположенного на северо-восточной окраине г. Красноярск; 3) вода реки Енисей, отобранная в зоне влияния деятельности Горно-химического комбината ГК Росатом, 75 км ниже по течению от г. Красноярск. Исходное содержание некоторых тяжелых металлов и радионуклидов в исследуемых пробах воды приведено в таблице 2.

Как видно из представленных данных, было обнаружено, что все исследуемые образцы воды содержали значительные концентрации тяжелых металлов. Кроме того, образец воды № 3 отличался широким перечнем радионуклидов техногенного происхождения. По-видимому, источником поступления в воду радионуклидов является функционирование Горно-химического комбината Госкорпорации Росатом, основной деятельностью которого ранее было производство оружейного плутония, и на территории которого длительное время действовали атомные реакторы [32].

Для очистки этих проб были применены оба метода – сорбции и соосаждения. Результаты анализов проб после очистки показали, что содержание ионов металлов и радионуклидов в очищенной воде было меньше предела детектируемой активности, кроме ^{24}Na и ^{137}Cs , которые не сорбируются, и не соосаждаются в виду особенностей физико-химических свойств, главным образом, из-за отсутствия возможных нерастворимых соединений цезия и натрия.

В целом, содержание большей части металлов в очищенных пробах воды было на уровне пределов обнаружения, т.е. меньше 1–10 мкг/л, что находится ниже уровня или приблизительно на уровне значений ПДК исследованных ионов тяжелых металлов веществ в питьевой воде [35]. Содержание исследуемых радионуклидов в очищенной воде было меньше минимально-детектируемой активности и в том числе допустимых уровней вмешательства [36]. Разумеется, это пока лишь предварительные результаты, и применение разработанного способа требует дальнейших исследований. Но можно сказать, что данный способ может применяться для оценки качества воды и предварительной подготовки загрязненной воды к очистке до питьевого уровня, особенно в условиях чрезвычайных ситуаций.

Исследование структуры сорбционного материала

Морфологию поверхности полученных сорбционных материалов изучали методом электронной микроскопии (СЭМ). На рисунках 1–3 приведены СЭМ-изображения исходного образца пенополиуретана (Рисунок 1), после его подготовки к сорбции (Рисунок 2) и после сорбции (Рисунок 3). Хотелось бы обратить внимание на фрагмент, приведенный на рис. 3 б.

Таблица 2. Химический состав исходных реальных проб воды, отобранных для исследования

Table 2. Chemical composition of initial field samples of water collected for research

Объект	Химический состав							
	Fe, мг/л	Sr, мг/л	Mn, мг/л	Ti, мг/л	Zn, мг/л	Cu, мг/л	Ni, мг/л	V, мг/л
1*	35 ± 13	2,7 ± 1,0	0,06 ± 0,01	0,002±0,001	0,034±0,011	0,005±0,001	0,002±0,001	0,009 ± 0,002
2**	68 ± 24	14 ± 3	0,13 ± 0,05	0,004±0,001	0,086±0,021	0,017±0,007	0,021±0,009	0,019±0,008
3***	125±21	38 ± 7	1,17± 0,32	0,011±0,004	1,41±0,07	0,093±0,007	0,069±0,011	0,053±0,011
	Cr, мг/л	Pb, мг/л	Co, мг/л	Cd, мг/л	Hg, мг/л	²⁴ Na, Бк/л	⁴⁶ Sc, Бк/л	⁵¹ Cr, Бк/л
1*	0,006±0,002	0,001±0,0005	0,027±0,003	0,006±0,002	0,001±0,0005	-	-	-
2**	0,011±0,004	0,009±0,002	0,034±0,005	0,012±0,004	0,009±0,002	-	-	-
3***	0,036±0,012	0,051±0,011	0,097±0,012	0,047±0,011	0,013±0,008	250 ± 14	0,24 ± 0,01	6,7 ± 0,2
	⁵⁴ Mn, Бк/л	⁵⁹ Fe, Бк/л	⁶⁰ Co, Бк/л	⁶⁵ Zn, Бк/л	⁷⁶ As, Бк/л	⁸⁵ Sr, Бк/л	⁹⁹ Mo, Бк/л	¹⁰³ Ru, Бк/л
1*	-	-	-	-	-	-	-	-
2**	-	-	-	-	-	-	-	-
3***	0,09 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,2 ± 0,1	0,11 ± 0,01	8,5 ± 0,6	0,02 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,027 ± 0,004
	¹⁰⁶ Ru, Бк/л	¹²⁴ Sb, Бк/л	¹³⁷ Cs, Бк/л	¹⁴¹ Ce, Бк/л	¹⁴⁴ Ce, Бк/л	²³⁹ Np, Бк/л	U _{общ} , мг/л	^{238,239} Pu, Бк/л
1*	-	-	36 ± 4	-	-	-	1,5 ± 0,6	-
2**	-	-	61 ± 7	-	-	-	4,0 ± 0,8	-
3***	0,08 ± 0,03	0,024 ± 0,003	175 ± 9	0,05 ± 0,01	0,13 ± 0,02	17,1 ± 0,3	13 ± 3	3 ± 1

1* – вода реки Енисей (фарватер) выше по течению г. Красноярск;

2** – вода водохранилища на реке Бугач, расположенного на северо-восточной окраине г. Красноярск;

3*** – вода реки Енисей, отобранной ниже по течению от сбросов Горно-химического комбината ГК Росатом, 75 км ниже по течению от г. Красноярск.

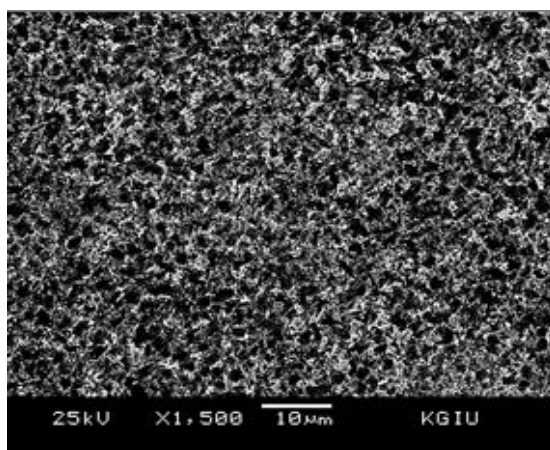


Рис. 1. СЭМ-изображение исходного образца пенополиуретана (ППУ), x1500.

Fig. 1. SEM-image of original polyurethane foam sample, x1500.

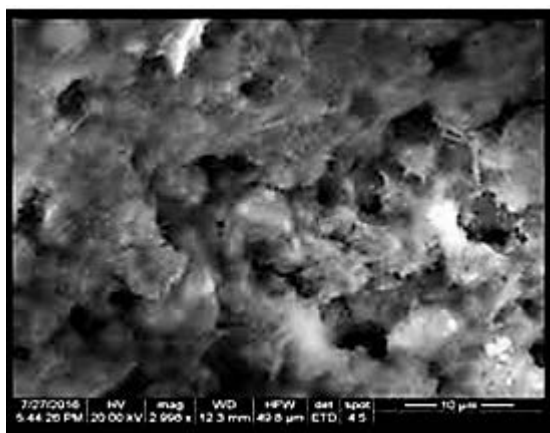
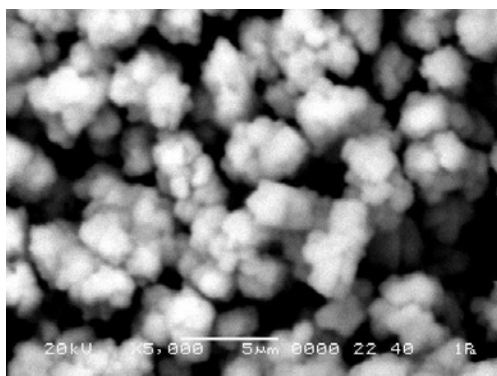
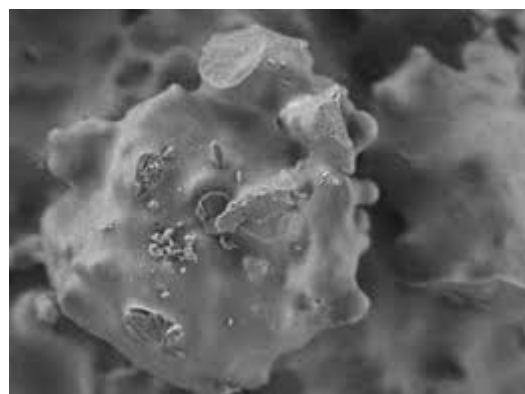


Рис. 2. СЭМ-изображение импрегнированного образца пенополиуретана, x 5000.

Fig. 2. SEM-image of impregnated polyurethane foam sample, x 5000.



а



б)

Рис. 3. СЭМ-изображение импрегнированного образца ППУ после сорбции: а) x5000, б) x10000.

Fig. 3. SEM-image of impregnated polyurethane foam sample after sorption: а) x5000, б) x10000.

На рис. 3б, можно видеть частицу, которая, вероятно, является одной из закрепленных частиц осадка, состоящего из оксигидроксида железа и оксида марганца. При этом такие частицы расположены во всем слое пенополиуретана достаточно равномерно. Как можно заметить, поверхность частицы облеплена

мелкими наноразмерными фрагментами ($d = 10\text{--}100$ нм), которые, по-видимому, представляют собой осажденные из проб воды вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предлагаемый синтезированный наноструктурированный сорбционный материал, импрегнированный смесью оксигидроксида железа(III) и оксида марганца(IV), может быть использован для оценки качества воды, загрязненной ионами тяжелых металлов и радионуклидами, а также для предварительной подготовки проб воды к очистке для различных нужд населения, в том числе в условиях чрезвычайной обстановки. Основные преимущества предлагаемого сорбционного материала - простота использования, сокращенная длительность процесса очистки, эффективность очистки, сохранение заданных свойств сорбирующего материала при длительном хранении (не менее 5 лет), возможность придания ему любой формы для имеющихся в наличии фильтрующих устройств.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Отраслевой программы Роспотребнадзора – фундаментальные исследования.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was partially financially supported by the Industry Program of the Federal Service for Supervision of Consumer Rights Protection and Human Welfare - basic research.

Список литературы:

1. *Руководство по обеспечению санитарии и охраны здоровья населения* (2019). Женева: Всемирная организация здравоохранения.
<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/310994/9789244514702-rus.pdf?ua=1> (дата обращения 16.04.2020).
2. Stocks M.E., Ogden S., Haddad D., Addiss D.G., McGuire C., Freeman M.C. (2014). Effect of water, sanitation, and hygiene on the prevention of trachoma. A systematic review and meta-analysis. *PLoS Med.*, 11(2), e1001605. <https://doi.org/10.1371/journal.pmed.1001605>
3. Penakalapati G., Swarthout J., Delahoy M.J., McAliley L., Wodnik B., Levy K., Freeman M.C. (2017). Exposure to animal feces and human health: a systematic review and proposed research priorities. *Environ. Sci. Technol.*, 51(20), 11537 - 11552. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02811>
4. Fuller J.A., Eisenberg J.N.S. (2016). Herd protection from drinking water, sanitation and hygiene interventions. *Am. J. Trop. Med. Hyg.*, 95(5), 1201 - 1210. <https://doi.org/10.4269/ajtmh.15-0677>
5. Борзунова Е.А., Кузьмин С.В., Акрамов Р.Л., Киямова Е.Л. (2007). Оценка влияния качества питьевой воды на здоровье населения. *Гигиена и санитария*, 3, 32 - 34.
6. Новиков Ю.В. (2002). *Экология, окружающая среда и человек*. М.: Фаир-пресс. С. 158.
7. Садовникова Л.К., Орлов Д.С., Позановская И.Н. (2008). *Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении*. М.: Высшая школа. С. 185.
8. Королев А.А., Богданов М.В., Королев А.А., Никитенко Е.И., Куликов А.В. (2014). *Медицинская экология*, 3-е изд., перераб. и доп. М.: Академия. С. 216.
9. Мучкина Л.И., Турдуматов Б.М. (2013). *Пособие по чрезвычайным ситуациям техногенного характера*. Учеб. пособие для студентов. Элиста: Калмыцкий государственный университет.

10. ГОСТ Р 22.0.05-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Техногенные чрезвычайные ситуации. Термины и определения. М.: Изд. стандартов, 1995.
11. Акимов В.А. (2007). *Безопасность в чрезвычайных ситуациях природного и техногенного характера*. Учеб. пособие, 2-е изд., перераб. М.: Высшая школа.
12. Крючек Н.А., Латчук В.Н. (2005). *Безопасность и защита населения в чрезвычайных ситуациях*. Уч.-метод. пособие для проведения занятий с населением. Под общ. ред. Г.Н. Кириллова. М.: НЦ ЭНАС.
13. Машкова С.А. (2007). Дисс. ... канд. хим. наук. Владивосток: ДВГУ.
14. Тагер А.А. (1968). *Физико-химия полимеров*. М.: Химия.
15. Каргин В.А. (1977). *Энциклопедия полимеров*. Т 3. М.: Советская Энциклопедия.
16. Лисичкина Г.В. (1986). *Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии*. М.: Химия.
17. Голик В.М., Голик С.В., Иванов С.Л., Просвирякова А.В., Сапрыгин А.В., Трепачев С.А. (2011). Разработка масс-спектрометрической с индуктивно-связанной плазмой методики анализа гексафторида урана с хроматографическим разделением урана и примесей на колонке со смолой UTEVA. *Аналитика и контроль*, 15(2), 174 - 181.
18. Мясоедов Б.Ф. (2005). Методы разделения и концентрирования в решении актуальных проблем в радиохимии. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 49(2), 64 - 67.
19. Милютин В.В. (2008). Дисс. ... д-ра хим. наук. М.: ИФХЭ РАН.
20. Batuk D.N., Shiryaev A.A., Kalmykov S.N., Batuk O.N., Romanchuk A.Yu., Shirshin E.A., Zubavichus Y.V. (2011). Sorption and speciation of uranium on silica colloids. In book: *Actinide Nanoparticle Research*. Heidelberg: Springer. DOI: [10.1007/978-3-642-11432-8_11](https://doi.org/10.1007/978-3-642-11432-8_11)
21. Бежин Н.А., Довгий И.И. (2015). Сорбенты на основе краун-эфиров: получение и применение для извлечения стронция. *Успехи химии*, 84(12), 1279 - 1293.
22. Пат. 2636482С1 РФ, 2016.
23. Lemos V.A., Santos M.S., Santos E.S., Santos M.J.S., dos Santos W.N., Souza A.S., de Jesus D.S., das Virgens C.F., Carvalho M.S., Oleszczuk N., Vale M.G.R., Welz B., Ferreira S.L.C. (2007). Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration - A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(1), 4 - 12.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.12.006>
24. Kausar A. (2018). Polyurethane composite foams in high-performance applications: A review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(4), 283 - 301.
<https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1329433>
25. Olmez S., Eral M. (1994). Extraction of uranium from acidic solutions by TBP impregnated polyurethane foam. In: Kučera J., Obrušník I., Sabbioni E. (eds). *Nuclear Analytical Methods in the Life Science*. Totowa, NJ: Humana Press (pp. 732 - 735). https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6025-5_85
26. Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Мин Ёе Аунг (2013). Сравнительная оценка эффективности улавливания CH_3Y композиционным сорбентом на основе пенополиуретана с различными формами углерода. *Успехи в химии и химической технологии*, 27(6), 42 - 46.
27. Obruchikov A.V., Magomedbekov E.P., Merkushkin A.O. (2020). The composite sorption material for radioiodine trapping from air stream and he methods for its preparation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 324, 331 - 338. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07055-2>
28. Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Закатилова Е.И. (2016). Композиционные серебросодержащие иодные сорбенты на основе высокопористой ячеистой керамики. *Стекло и керамика*, 7, 6 - 11.
29. Никитина Т.В., Сэбгайда Н.А., Ольшанская Л.Н. (2010). *Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов композиционными фильтрами*. В сб.: *Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии*.

Переработка. Применение. Экология. Доклады 5-й Международной конференции «Композит - 2010», Саратов (с. 446 - 448).

30. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М. (1985). *Очистка производственных сточных вод*. М.: Стройиздат.
31. Пат. R2484021 C1 РФ, 2013.
32. Бондарева Л.Г., Болсуновский А.Я., Трапезников А.В., Дегерменджи А.Г. (2008). Использование новой методики концентрирования трансурановых элементов в пробах воды р. Енисей. *ДАН*, 423(4), 479 - 482.
33. МР 2.6.1.0064-12. Ионизирующее излучение, радиационная безопасность. Радиационный контроль питьевой воды методами радиохимического анализа. Методические рекомендации: Радиохимическое выделение радионуклидов и приготовление счетных образцов для определения их удельной активности в пробах воды.
34. Talvitie N.A. (1971). Radiochemical determination of plutonium in environmental and biological samples by ion exchange. *Analytical Chemistry*, 43(13), 1827 - 1830.
<https://doi.org/10.1021/ac60307a025>
35. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
36. СанПиН 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009).

References:

1. *Guidelines on sanitation and public health*.
<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/310994/9789244514702-rus.pdf?ua=1>
(accessed 16.04.2020) (in Russ.).
2. Stocks, M.E., Ogden, S., Haddad, D., Addiss, D.G., McGuire, C., & Freeman, M.C. (2014). Effect of water, sanitation, and hygiene on the prevention of trachoma. A systematic review and meta-analysis. *PLoS Med.*, 11(2), e1001605. <https://doi.org/10.1371/journal.pmed.1001605>
3. Penakalapati, G., Swarthout, J., Delahoy, M.J., McAliley, L., Wodnik, B., Levy, K., & Freeman, M.C. (2017). Exposure to animal feces and human health: a systematic review and proposed research priorities. *Environ. Sci. Technol.*, 51(20), 11537 - 11552.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02811>
4. Fuller, J.A., & Eisenberg, J.N.S. (2016). Herd protection from drinking water, sanitation and hygiene interventions. *Am. J. Trop. Med. Hyg.*, 95(5), 1201 - 1210.
<https://doi.org/10.4269/ajtmh.15-0677>
5. Borzunova, E.A., Kuzmin, S.V., Akramov, R.L., & Kiyamova, E.L. (2007). Evaluation of the effect of drinking water quality on the population's health. *Gigiena i sanitariya = Hygiene and sanitation*, 3, 32 - 34 (in Russ).
6. Novikov, Yu.V. (2002). *Ecology, environment, and people*. М.: Fair-press. P. 158 (in Russ).
7. Sadovnikova, L.K., Orlov, D.S., & Pozanovskaya, I.N. (2008). *Ecology and environmental protection during chemical pollution*. М.: Vysshaya shkola. P. 185 (in Russ).
8. Korolev, A.A., Bogdanov, M.V., Korolev, A.A., Nikitenko, E.I., & Kulikov, A.V. (2014). *Medical Ecology*, 3rd ed., М.: Akademia. P. 216 (in Russ).
9. Muchkinova, L.I., & Turdumatov, B.M. (2013). *Manual on technogenic emergencies. Higher school manual*. Elista: Kalmyk State University (in Russ).
10. GOST (State Standard) RF 22.0.05-94. *Safety in emergencies. Technogenic emergencies. Terms and definitions*. М.: Izd. standartov, 1995 (in Russ).
11. Akimov, V.A. (2007). *Safety in natural and technogenic emergencies*. Manual, 2nd ed. М.: Vysshaya shkola (in Russ).
12. Kryuchek, N.A., & Latchuk, V.N. (2005). *Safety and protection of population in emergencies*. Manual. Ed. by G.N. Kirillov. М.: NTs ENAS (in Russ).

13. Mashkova, S.A. (2007). *Wastewater treatment using natural sorbents and their chemically modified analogues* (Ph.D. dissertation). Vladivostok: Far Eastern National University (in Russ).
14. Tager, A.A. (1968). *Physical chemistry of polymers*. M.: Khimiya (in Russ).
15. Kargin, V.A. (1977). *Encyclopedia of polymers*. Vol. 3. M.: Sov. Entsiklopedia (in Russ).
16. Lisichkina, G.V. (1986). *Modified silicas in sorption, catalysis and chromatography*. M.: Khimiya (in Russ).
17. Golik, V.M., Golik, S.V., Ivanov, S.L., Prosviryakova, A.V., Saprygin, A.V., & Trepachev, S.A. (2011). Usage of UTEVA resin for separation of uranium and impurities produced non-volatile and volatile fluorides in uranium hexafluoride. *Analitika i kontrol = Analytics and control*, 15(2), 174 - 181 (in Russ).
18. Myasoedov, B.F. (2005). Methods of separation and concentration in solving urgent problems in radiochemistry. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal = Russian Chemical Journal*, 49(2), 64 - 67 (in Russ).
19. Milyutin, V.V. (2008). *Physicochemical methods for extraction of radionuclides from liquid radioactive waste of low and medium levels of activity* (Doctor dissertation). M.: Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS (in Russ).
20. Batuk, D.N., Shiryaev, A.A., Kalmykov, S.N., Batuk, O.N., Romanchuk, A.Yu., Shirshin, E.A., & Zubavichus Y.V. (2011). Sorption and speciation of uranium on silica colloids. In book: *Actinide Nanoparticle Research*. Heidelberg: Springer. DOI: [10.1007/978-3-642-11432-8_11](https://doi.org/10.1007/978-3-642-11432-8_11)
21. Bezhin, N.A., & Dovhyi, I.I. (2015). Sorbents based on crown ethers: Preparation and application for the sorption of strontium. *Russian Chemical Reviews*, 84(12), 1279 - 1293. <http://dx.doi.org/10.1070/RCR4505>
22. Pat. RU2636482C1, Russian Federation, 2016.
23. Lemos, V.A., Santos, M.S., Santos, E.S., Santos, M.J.S., dos Santos, W.N., Souza, A.S., de Jesus, D.S., das Virgens, C.F., Carvalho, M.S., Oleszczuk, N., Vale, M.G.R., Welz, B., & Ferreira, S.L.C. (2007). Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration - a review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(1), 4 - 12. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.12.006>
24. Kausar, A. (2018). Polyurethane composite foams in high-performance applications: A review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(4), 283 - 301. <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1329433>
25. Olmez, S., & Eral, M. (1994). Extraction of uranium from acidic solutions by TBP impregnated polyurethane foam. In: Kučera J., Obrusník I., Sabbioni E. (eds). *Nuclear Analytical Methods in the Life Science*. Totowa, NJ: Humana Press (pp. 732 - 735). https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6025-5_85
26. Merkushkin, A.O., Obruchikov, A.V., & Min, Ye Aung (2013). Efficiency comparison of CH3I elimination by composite sorbent based on foamed polyurethane with different forms of carbon. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii = Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 27(6), 42 - 46 (in Russ.).
27. Obruchikov, A.V., Magomedbekov, E.P., & Merkushkin, A.O. (2020). The composite sorption material for radioiodine trapping from air stream and the methods for its preparation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 324, 331 - 338. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07055-2>
28. Merkushkin, A.O., Obruchikov, A.V., & Zakatilova, E.I. (2016). Composite silver-containing iodine sorbents based on highly porous cellular ceramics. *Steklo i keramika = Glass and Ceramics*, 7, 6 - 11 (in Russ.).
29. Nikitina, T.V., Sabgaida, N.A., & Olshanskaya, L.N. (2010). *Wastewater treatment from heavy metal ions and oil products by composite filters*. In: *Promising polymer composite materials. Alternative technologies. Recycling. Application. Ecology. Proceedings of the 5th International Conference "Composite – 2010"*. Saratov (pp. 446-448) (in Russ).

30. Yakovlev, S.V., Karelin, Ya.A., & Laskov, Yu.M. (1985). *Purification of industrial wastewater*. М.: Stroyizdat (in Russ).
31. Pat. RU2484021 C1, Russian Federation, 2013.
32. Bondareva, L.G., Bolsunovskii, A.Ya., Trapeznikov, A.V., & Degermendzhi, A.G. (2008). New process for transuranide preconcentration in water samples from the Yenisei River. *Doklady Chemistry*, 423, 311-313. <https://doi.org/10.1134/S001250080812001X>
33. Methodological Recommendations 2.6.1.0064-12. Ionizing radiation, radiation safety. Radiation monitoring of drinking water by radiochemical analysis methods. Guidelines: Radiochemical isolation of radionuclides and preparation of counting samples to determine their specific activity in water samples (in Russ).
34. Talvitie, N.A. (1971). Radiochemical determination of plutonium in environmental and biological samples by ion exchange. *Analytical Chemistry*, 43(13), 1827 - 1830. <https://doi.org/10.1021/ac60307a025>
35. Hygienic Standards 2.1.5.1315-03. Maximum permissible concentrations (MPCs) of chemical substances in water of water bodies for drinking and cultural and domestic water use. М.: Standartinform, 2003 (in Russ).
37. Sanitary Regulations and Norms 2.6.1.2523-09. Norms of radiation safety (NRB-99/2009) (in Russ.).



Исследование сорбции ароматических соединений из водных растворов терморасширенным графитом

*А. А. Войташ^{1,2}✉, Ю. В. Берестнева², Е. В. Ракша¹, А. А. Давыдова¹,
М. В. Савоськин¹*

¹Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, e-mail: anna.voytash@gmail.com

²Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения Российской академии наук», г. Волгоград, Россия

Поступила в редакцию: 20.04.2020 г., после доработки: 30.05.2020 г., принята в печать: 05.06.2020 г.

Аннотация – Представлены результаты исследования возможности использования в качестве сорбента для очистки воды от ароматических соединений терморасширенного графита (ТРГ) на основе нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой. ТРГ, синтезированный и изученный ранее, представляет собой термостойкий, химически инертный высокопористый материал с большой удельной поверхностью, высокой способностью к регенерации, малой степенью расходования и относительно низкой стоимостью. Для проведения экспериментов в качестве адсорбатов использовали моноароматические углеводороды: бензол и фенол. Исследования статической сорбционной емкости ТРГ проводили при помощи метода УФ-спектроскопии при постоянной температуре 20°C. На основе экспериментальных значений сорбционной емкости были получены изотермы адсорбции, которые можно отнести к классу S по классификации Ч. Гильса. Определены значения максимальной сорбционной емкости ТРГ относительно бензола и фенола в исследуемом диапазоне концентраций токсикантов – 0,25 и 6,95 г/г сорбента, соответственно. Результаты показывают, что ТРГ проявляет хорошую сорбционную способность по отношению к исследуемым ароматическим соединениям и может быть рекомендован для очистки сточных вод и водоемов от загрязняющих веществ ароматического типа.

Ключевые слова: терморасширенный графит, сорбция, изотермы адсорбции, очистка воды, ароматические соединения, УФ спектроскопия.

Study of sorption of aromatic compounds from aqueous solutions by thermally expanded graphite

*Anna A. Voitash^{1,2}✉, Yulia V. Berestneva², Elena V. Raksha¹,
Alina A. Davydova¹, and Mikhail V. Savoskin¹*

¹Public Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk
e-mail: anna.voytash@gmail.com

²Federal State Budget Scientific Institution «Federal Scientific Centre of Agroecology, Complex Melioration and Protective Afforestation of the Russian Academy of Sciences», Volgograd, Russia

Received: April 20, 2020, Revised: May 30, 2020, Accepted: June 5, 2020

Abstract – The paper presents results of studying a possibility of using thermally expanded graphite (TEG) derived from graphite nitrate co-intercalated with ethyl formate and acetic acid, as an adsorbent for water purification from aromatic compounds. The TEG synthesized and studied previously is a heat-resistant, chemically inert highly porous material with a significant specific surface value, high regeneration ability, low consumption rate and a relatively low cost. Monoaromatic hydrocarbons, i.e. benzene and phenol are used as adsorbates for the experiments as potentially toxic compounds. Studies of TEG static sorption capacity have been carried out using UV spectroscopy technique at a constant temperature of 20°C. Adsorption isotherms have been obtained from the experimental values of sorption capacity. The isotherms can be attributed to class S according to C.H. Giles classification. The values of the maximum sorption capacity of TEG relative to benzene and phenol are calculated as 0.25 and 6.95 g/g of sorbent, respectively, in the studied concentration range of the toxicants. The results show that TEG exhibits a good sorption capacity with respect to the aromatic compounds studied and thus can be recommended for the removal of aromatic pollutants from wastewater and water bodies.

Keywords: thermally expanded graphite, sorption, adsorption isotherms, water purification, aromatic compounds, UV spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее актуальных проблем обеспечения безопасности окружающей среды является очистка сточных вод от техногенных загрязнителей, а также предотвращение попадания экотоксикантов в природные водные объекты. Особую опасность представляют моноароматические углеводороды, в частности, бензол, фенол и их производные [1–4], содержащиеся в стоках предприятий нефтехимической, химической, текстильной, металлургической и других отраслей промышленности [3–7]. Широкое применение этих соединений в промышленности и сельском хозяйстве значительно увеличивает вероятность их попадания в природные источники воды, что может привести к снижению качества воды для полива, а также питьевой воды, что, в свою очередь, приведет к серьезным, в том числе хроническим, заболеваниям населения [2, 8]. Эти вещества обладают токсичными и канцерогенными свойствами [6], а также хорошей миграционной способностью в природных средах, что обуславливает их потенциальную угрозу для водных источников [4]. Несмотря на широкий диапазон существующих методов утилизации ароматических углеводородов, большинство из них не обеспечивает полного удаления экотоксикантов из воды, а также требует значительных затрат на организацию процессов очистки [9].

Эффективным и наиболее часто используемым методом удаления ароматических соединений из водной среды является адсорбция [2, 10, 11]. Преимуществами данного способа является его доступность и возможность управления процессом очистки, отсутствие вторичных загрязнений. В качестве сорбентов применяются, главным образом, активированные угли [2, 7, 12], а также материалы, полученные на основе растительного сырья [4]. Однако

применение сорбционных методов очистки часто ограничивается дороговизной сорбентов. В этой связи перспективным направлением природоохранной деятельности в последние годы становится разработка эффективных и более доступных сорбентов различной природы.

Особый интерес для исследований представляют углеродные материалы, в частности, терморасширенный графит, [13–17] благодаря его структурным свойствам, низкой стоимости и экологической безопасности. Известно, что пористая структура терморасширенного графита (ТРГ) с размерами пор в диапазоне от нескольких нанометров до сотен микрометров позволяет ему адсорбировать органические соединения, содержащих в своей структуре фенильный фрагмент [10]. Актуальным направлением является синтез нового поколения сорбентов с улучшенными сорбционными свойствами, в том числе на основе ТРГ, для удаления нефтепродуктов из сточных вод и природных водоемов [18–22], а также очистки промышленных стоков, содержащих металлы [23–25].

Синтез терморасширенного графита, используемого в качестве сорбционного материала, и исследование его физико-химических свойств были выполнены нами ранее [13, 14, 26–28]. Выбор именно этого соинтеркалата был обусловлен тем, что нитрат графита, соинтеркалированный этилформиатом и уксусной кислотой, обладал наибольшим среди исследованных соинтеркалатов коэффициентом вспучивания ($380 \text{ см}^3/\text{г}$), а насыпная плотность ТРГ на его основе составляла $1,5 \text{ г/дм}^3$. Это позволило сделать вывод о том, что удельная поверхность, а также сорбционная емкость полученного ТРГ выше по сравнению с другими исследованными соединениями. Морфологию поверхности частиц ТРГ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ): частицы ТРГ представляют собой гранулы вермикулярной пористой структуры темно-серого цвета. Ширина видимых пор варьирует от 0,5 до 50 мкм.

Также ранее нами была показана перспективность использования ТРГ, полученного из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, в качестве сорбента нефтепродуктов, органических растворителей и металлов [13, 27, 29]. Величина сорбционной емкости полученного ТРГ сопоставима, а в ряде случаев превышает соответствующие значения для ТРГ на основе бисульфата графита, модифицированного пероксидом водорода [19, 27]. Наибольшую сорбционную емкость ТРГ проявляет к вакуумному маслу, бензолу и нефти: 88,1; 71,3 и 62,4 г/г сорбента соответственно.

Таким образом, терморасширенный графит представляет собой высокопористый материал с высокой способностью к регенерации, малой скоростью расходования и относительно низкой стоимостью. Он является химически инертным, термостойким, имеет большую удельную поверхность, а также проявляет хорошую сорбционную способность по отношению к различным токсикантам.

Расширение перечня токсикантов и дальнейшее исследование сорбционных свойств данного ТРГ по отношению к ароматическим

соединениям является целесообразным, так как ТРГ является перспективным сорбционным материалом.

В этой связи целью данной работы было исследование возможности использования ТРГ в качестве сорбента для очистки воды от ароматических соединений на примере фенола и бензола, для чего было необходимо провести исследование сорбционной способности материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали терморасширенный графит, полученный в режиме термоудара из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой. В качестве исходного материала для синтеза последнего использовали природный чешуйчатый графит Завальевского месторождения (Украина) марки ГТ-1 по ГОСТ 4596-75, с исходной зольностью 4,56%. Предварительно графит обеззоливали обработкой концентрированными соляной и плавиковой кислотами в 3 стадии: кипячение в HCl, обработка HF и повторное кипячение в HCl. Зольность графита после полного цикла очистки составила 0,01%. Методика получения ТРГ описана в [26, 27].

Определение сорбционной емкости терморасширенного графита относительно ароматических соединений из их водных растворов

Для исследования адсорбции ароматических соединений из их водных растворов готовили ряд модельных растворов с заданными концентрациями. Затем в конические колбы помещали навески ТРГ массой 0,05 г и добавляли 100 см³ модельного раствора. Содержимое колб перемешивали в течение 10 мин для равномерного распределения сорбента на поверхности растворов и выдерживали в течение 24 ч. Затем ТРГ отфильтровывали через складчатый фильтр и определяли концентрацию исследуемых веществ в фильтрате методом УФ-спектроскопии. Для проведения экспериментов в качестве адсорбатов использовали моноароматические углеводороды: бензол и фенол марки «ч.д.а.». Изучение статической сорбционной емкости производилось при постоянной температуре 20°C.

Сорбционную емкость ТРГ (A , моль/г сорбента) определяли по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация раствора, моль/дм³;

C – равновесная концентрация раствора, моль/дм³;

m – масса навески ТРГ, г;

V – объем раствора, дм³.

Исследования сорбционной емкости проводили на UV-VIS-NIR спектрометре Helios Gamma, (Thermo Electron Corp., USA). Измерения проводились в кварцевой кювете толщиной 1 см в диапазоне длин волн 200–300 нм.

Анализ экспериментальных изотерм адсорбции

Оценку сорбционной способности сорбента проводили с помощью изотерм адсорбции, которые определяют зависимость сорбционной емкости от концентрации адсорбата в равновесных условиях при постоянной температуре:

$$A = f(C). \quad (2)$$

В настоящее время единое уравнение для описания адсорбции из растворов отсутствует. Для обработки экспериментальных данных и выбора модели, наиболее адекватно описывающей адсорбционный процесс, использовали классификации изотерм адсорбции из растворов Ч. Гильса [30], а также IUPAC.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбционную способность ТРГ по отношению к ограниченно растворимым в воде ароматическим соединениям исследовали при температуре 20°C. В качестве адсорбтивов использовали модельные растворы бензола и фенола. Диапазон концентраций для бензола варьировали в пределах $(0,96-5,62) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, для фенола – 0,11–0,64 моль/дм³. Концентрации бензола и фенола в модельных растворах контролировали при помощи метода УФ-спектроскопии. УФ-спектроскопия является одним из недорогих, быстрых и доступных методов идентификации и исследования органических соединений [31].

Ароматические соединения легко идентифицируются по УФ-спектрам поглощения [32, 33]. В УФ-спектре бензола наблюдается три полосы: E1 – при 180 нм, E2 – при 203–204 нм, В – самая длинноволновая с хорошо выраженной колебательной структурой в области 230–260 нм, являющаяся наиболее характерной, так называемой полосой бензольного поглощения. Две последние полосы являются запрещенными для высокосимметричных молекул, поэтому их интенсивность невелика (особенно длинноволновой В-полосы). Тем не менее, именно эта полоса наиболее характерна для бензольного хромофора. Отличительной чертой этой полосы является наличие тонкой структуры, обусловленной взаимодействием с колебательными уровнями энергии. Фрагмент УФ-спектра бензола представлен на рисунке 1а, с максимумом поглощения при 253 нм. Введение в бензольное кольцо заместителей [32, 33] приводит к смещению полос поглощения в батохромную область. Это связано со способностью атомов заместителей к *p*- π сопряжению (или сверхсопряжению) за счет взаимодействия электронной системы бензольного кольца со свободной парой гетероатома. При этом исчезает тонкая структура В-полосы, а ее интенсивность возрастает, что мы можем наблюдать в УФ-спектре фенола (рис. 1б). Максимум поглощения в УФ-части спектра для фенола смещен в сторону более длинных волн на 16 нм по сравнению с бензолом (батохромное смещение) благодаря делокализации π -электронов кольца и заместителей.

Положение и интенсивность характеристических полос поглощения бензола и фенола в УФ-спектре зависят от природы растворителя. В качестве

характеристических были выбраны полосы, отвечающие пикам поглощения 253 нм и 269 нм для водных растворов бензола и фенола, соответственно (рис. 1).

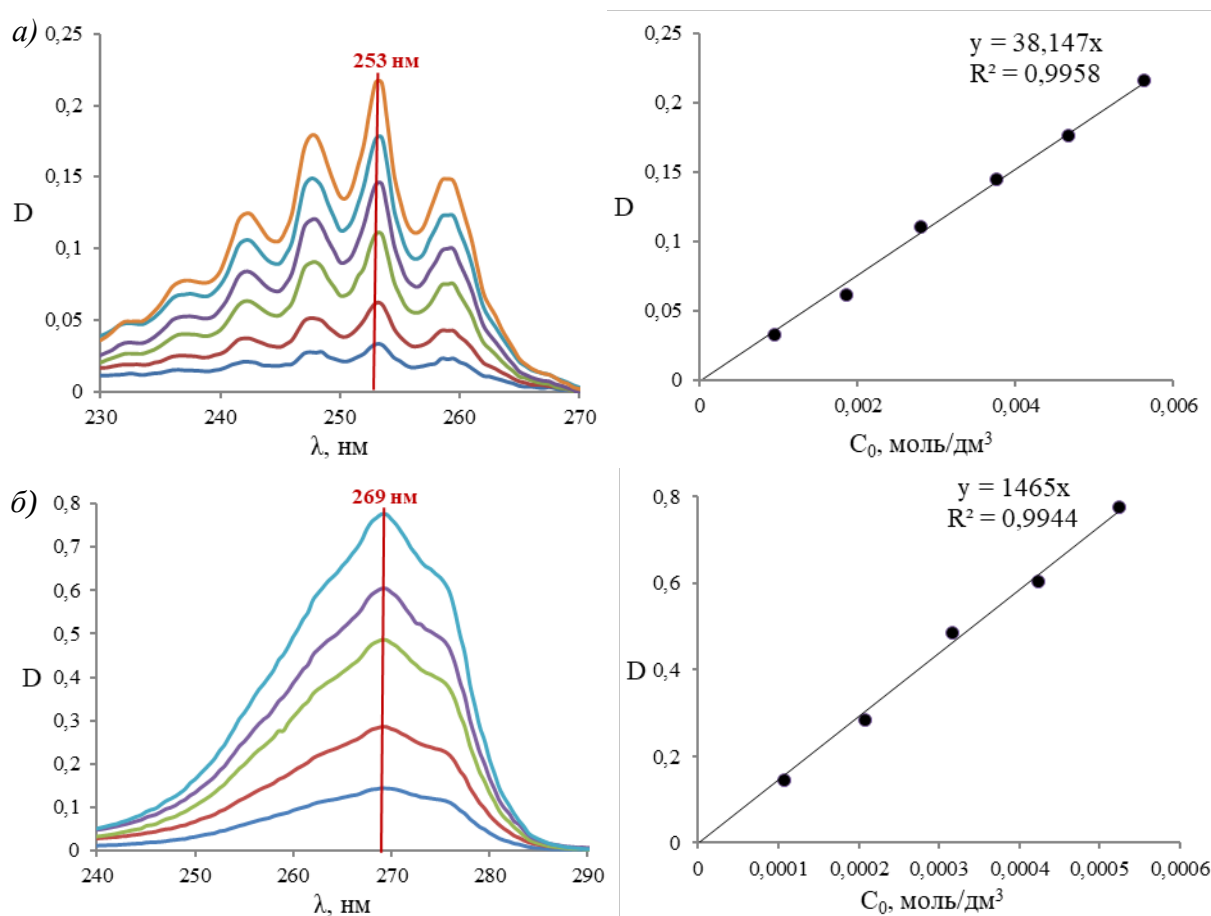


Рис. 1. УФ-спектры водных растворов бензола (а) и фенола (б) и их калибровочные графики ($C_0(C_6H_6) = (0,96-5,62) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $C_0(C_6H_5OH) = (0,11-0,64) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $T = 20^\circ C$).

Fig. 1. UV absorption spectra of benzene (a) and phenol (b) aqueous solutions and their calibration curves ($C_0(C_6H_6) = (0.96-5.62) \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, $C_0(C_6H_5OH) = (0.11-0.64) \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, $T = 20^\circ C$).

На основании полученных УФ-спектров для ряда концентраций водных растворов бензола и фенола были получены калибровочные графики (рис. 1), по которым, используя закона Бугера-Ламберта-Бера (3), определяли остаточную концентрацию ароматических соединений в их водных растворах после сорбции. Для количественного определения сорбционной емкости измеряли разность оптической плотности до и после сорбции на соответствующих характеристических полосах поглощения.

$$D = \epsilon l c, \quad (3)$$

где D – оптическая плотность;

ϵ – молярный коэффициент экстинкции, дм³/моль·см;

l – толщина слоя, см;

c – концентрация исследуемого вещества, моль·дм⁻³.

По тангенсу угла наклона калибровочных графиков определяли коэффициент молярной экстинкции, который для бензола составил $38,147 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$, для фенола – $1465 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$.

На основании полученных УФ-спектров исследуемых сорбционных систем (рис. 2) были построены изотермы адсорбции бензола и фенола из водных растворов терморасширенным графитом (рис. 3).

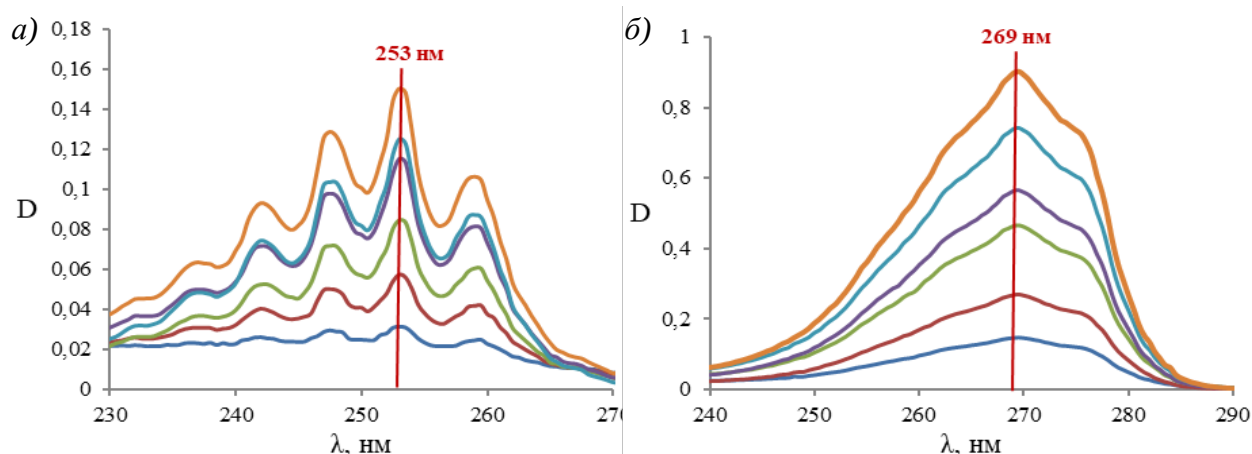


Рис. 2. УФ-спектры водных растворов бензола (а) и фенола (б) после процесса сорбции ($C(\text{C}_6\text{H}_6) = (0,82\text{--}3,94) \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, $C(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = (0,10\text{--}0,62) \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Fig. 2. UV absorption spectra of benzene (a) and phenol (b) aqueous solutions after sorption ($C(\text{C}_6\text{H}_6) = (0.82\text{--}3.94) \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $C(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = (0.10\text{--}0.62) \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $T = 20^\circ\text{C}$).

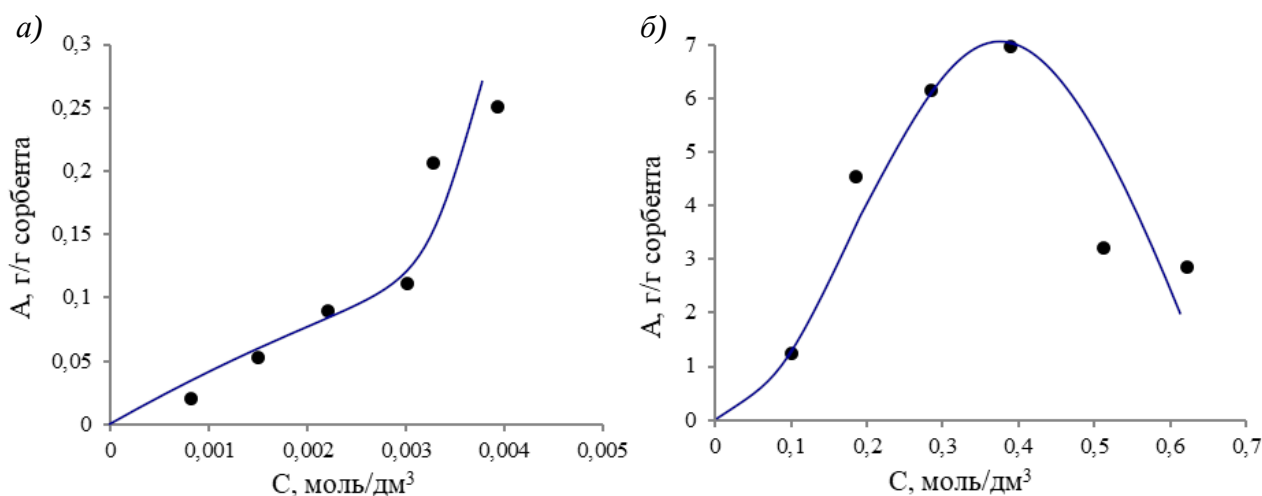


Рис. 3. Изотермы адсорбции бензола (а) и фенола (б) из водных растворов терморасширенным графитом ($C(\text{C}_6\text{H}_6) = (0,82\text{--}3,94) \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, $C(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,10\text{--}0,62 \text{ моль/дм}^3$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Fig. 3. Adsorption isotherms of benzene (a) and phenol (b) from aqueous solutions by thermally expanded graphite ($C(\text{C}_6\text{H}_6) = (0.82\text{--}3.94) \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $C(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = (0.10\text{--}0.62) \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Согласно рис. 3, изотермы адсорбции имеют S-образный вид по классификации Ч. Гильса [30]. Данный вид изотерм описывает адсорбцию ограниченно растворимых веществ из воды.

Изотерма адсорбции фенола (рис. 3б) имеет вогнутый начальный участок и максимум сорбционной емкости при $0,4 \text{ моль/дм}^3$, что характерно для

изотерм адсорбции класса S5. Предельное значение сорбционной емкости составляет 6,95 г/г сорбента. Наличие максимума, по-видимому, обусловлено сильным взаимодействием между молекулами адсорбтива с одновременным ослаблением взаимодействия «адсорбтив-адсорбент», а также изменением состояния растворенного вещества при увеличении его концентрации [30].

В случае адсорбции бензола полученную изотерму можно отнести к классу S, но уже 1 типа (рис. 3а). Однако ввиду слабой растворимости бензола в воде точно определить тип изотермы в исследуемом диапазоне концентраций невозможно. Максимальное значение сорбционной емкости в исследуемом диапазоне концентраций составило 0,25 г/г сорбента.

В исследовании [10] было показано, что адсорбция фенилсодержащих веществ на ТРГ, полученном из сульфата графита, модифицированным KMnO_4 , является полимолекулярной. А сорбционная емкость увеличивается с увеличением концентрации фенилсодержащих веществ в водном растворе. Так, например, сорбционная емкость для указанного ТРГ по отношению к фенолу составляет 1,91; 5,60 и 8,05 мг/г сорбента для растворов с концентрацией фенола 100; 300 и 500 мг/дм³, соответственно.

В работах [2, 3, 5, 10, 34] для описания изотерм адсорбции фенола на пористых углеродных материалах используются модели Ленгмюра и Фрейндлиха, а изотермы относят к I типу по классификации IUPAC и L-классу по классификации Ч. Гильса. При этом исследования адсорбции проводили при малых концентрациях фенола – от 0,1 до 100 ммоль/дм³. Таким образом, исходя из наших результатов, а также литературных данных [2, 3, 5, 10, 34], можно сделать вывод о том, что тип изотерм адсорбции зависит от природы и концентрации исследуемого вещества в растворе, а также от природы и морфологии сорбента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показана возможность применения ТРГ для адсорбционной очистки воды от моноароматических соединений на примере бензола и фенола. Показано, что терморасширенный графит, полученный из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, проявляет хорошую сорбционную способность по отношению к исследуемым ароматическим соединениям. Для определения равновесных концентраций ароматических соединений использовали метод УФ-спектроскопии. На основе экспериментальных значений сорбционной емкости были получены изотермы адсорбции, которые можно отнести к классу S по классификации Ч. Гильса. Изотермы класса S являются характерными для описания адсорбции ограниченно растворимых веществ из воды. Значения максимальной сорбционной емкости ТРГ относительно бензола и фенола для исследуемого диапазона концентраций токсикантов составляют 0,25 и 6,95 г/г сорбента, соответственно.

Полученные результаты дополняют имеющиеся знания для развития адсорбционного метода очистки вод от токсикантов различной природы.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-50154.

ACKNOWLEDGEMENT

The reported study was funded by RFBR according to the research project №19-33-50154.

Список литературы:

1. Савин А.В. Дисс. ... канд. техн. наук. Казань: КФУ, 2014.
2. Hameed B.H., Rahman A.A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *J. Hazard. Mater.*, 160(2-3), 576 - 581. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028>
3. Котел Л.Ю., Бричка А.В., Чернявская Т.В., Терещук М.И., Бричка С.Я. (2011). Адсорбция фенола модифицированными многослойными углеродными нанотрубками. *Вісник Харківського національного університету*, 20(43), 192 - 199.
4. Бетц С.А., Сомин В.А., Комарова Л.Ф. (2014). Очистка воды от фенола и его производных на материалах из растительного сырья. *Ползуновский вестник*, 3, 243 - 245.
5. Polat H., Molva M., Polat M. (2006). Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite. *Inter. J. Miner. Proc.*, 79(4), 264 - 273. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.03.003>
6. Kumar A., Kumar Sh., Kumar S., Gupta Dh.V. (2007). Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.*, 147(1-2), 155 - 166. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.062>
7. Cañizares P., Carmona M., Baraza O., Delgado A., Rodrigo M.A. (2006). Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. *Ibid*, 131(1-3), 243 - 248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.037>
8. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. (2011). *Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей*. М.: Бином.
9. Фатихова Н.И., Ягафарова Г.Г., Коржова Л.Ф., Леонтьева С.В., Ягафарова Д.И. (2016). Очистка сточных вод от фенольных соединений с использованием водорослей *Cladophora aegagropila*. *Вестник технологического университета*, 19(10), 152 - 153.
10. Pang X.Y., Lin R.N. (2010). Adsorption mechanism of expanded graphite for oil and phenyl organic molecules. *Asian Journal of Chemistry*, 22(6), 4469 - 4476.
11. Савин А.В., Денисова А.П., Хузиахметов Р.Х., Неклюдов С.А., Бреус В.А. (2012). Сорбционное связывание углеводородов и условно патогенных микроорганизмов неорганическими сорбентами (на примере бензола и *E. coli*). *Вестник Казанского технологического университета*, 15(19), 123 - 126.
12. László K., Tombácz E., Novák Cs. (2007). pH-dependent adsorption and desorption of phenol and aniline on basic activated carbon. *Coll. and Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, 306(1-3), 95 - 101. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.057>
13. Voitash A.A., Vishnevsky V.Yu., Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Muratov A.V., Eresko A.B., Glazunova V.A., Burhovetskiy V.V., Volkova G.K., Savoskin M.V. (2019). *Exfoliated graphite from graphite nitrate cointercalation compounds: production and some applications*. In: *Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering*. New York: Nova Science Publishers Inc. Vol. 1. (pp. 25 - 28).
14. Давыдова А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Глазунова В.А., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В. (2019). Получение малослойных графеновых частиц расслоением терморасширенного графита в трет-бутиловом спирте. *Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля*, 25(7), 169 - 174.

15. Хандорин Г.П., Дубов Г.И., Мазин В.И., Макотченко В.Г. (2010). Синтез и применение наноструктурированного графита. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 316(3), 5 - 11.
16. Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Микова Н.М., Дроздов В.А. (2006). Сорбционные свойства композитов на основе терморасширенных графитов. *Рос. хим. ж.*, L(1), 75 - 78.
17. Сорокина Н.Е., Мудрецова С.Н., Майорова А.Ф., Авдеев В.В., Максимова Н.В. (2001). Термические свойства соединений внедрения HNO_3 в графит. *Неорг. материалы*, 37(2), 203 - 206.
18. Финаенов А.И., Кольченко А.С., Яковлев А.В., Финаенова Э.В., Колесникова М.А. (2011). Адсорбенты на основе терморасширенного графита. *Вестник СГТУ*, 2(1), 45 - 52.
19. Солдатов В.С., Коршунова Т.А. (2012). Физико-химические и сорбционные свойства терморасширенного графита. *Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*, 3, 82 - 86.
20. Темирханов Б.А., Султыгова З.Х., Саламов А.Х., Нальгиева А.М. (2012). Новые углеродные материалы для ликвидации разливов нефти. *Фундаментальные исследования*, 6(2), 471 - 475.
21. Яковлев А.В., Финаенов А.И., Яковлева Е.В., Финаенова Э.В. (2004). Применение терморасширенного графита в процессе водоочистки и водоподготовки. *Журнал прикладной химии*, 11, 1833 - 1835.
22. Власенко Е.В., Годунов И.А., Ланин С.Н., Никитин Ю.С., Хохлова Т.Д., Шония Н.К. (2005). Сравнительный анализ структурных и сорбционных характеристик терморасширенных графитов и активных углей в очистке воды от органических веществ. *Вестник Московского Университета. Химия*, 46(4), 231 - 235.
23. Никитина Т.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Энгельсский технологический институт, 2011.
24. Яковлев А.В. (2005). Применение терморасширенного графита для очистки воды от ионов Cr (VI), Ni (II), Fe (II). *Вестник СГТУ*, 4(9). 85 - 89.
25. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M., Zaikovskii V.I. (2003). Texture and catalytic properties of palladium supported on thermally expanded natural graphite. *React. Kinet. Catal. Lett*, 80, 345 - 350. <https://doi.org/10.1023/B:REAC.0000006144.22936.ac>
26. Ракша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневский В.Ю., Майданик А.А., Волкова Г.К., Бурховецкий В.В., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В. (2018). Тройные соединения соинтеркалирования нитрата графита. *Вестник Луганского национального университета им. Владимира Даля*, 11(5) 191 - 197.
27. Давыдова А.А., Войташ А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Муратов А.В., Ереско А.Б., Бурховецкий В.В., Волкова Г.К., Савоськин М.В. (2019). Сорбционные свойства терморасширенного графита нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой. *Химическая безопасность*, 3(5), 39 - 48. <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.Special.2>
28. Ракша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневский В.Ю., Майданик А.А., Глазунова В.А., Бурховецкий В.В., Вдовиченко А.Н. Савоськин М.В. (2017). Углеродные наночастицы на основе новых тройных соединений соинтеркалирования графита. *Химическая физика и мезоскопия*, 19(3), 448 - 453.
29. Берестнева Ю.В., Войташ А.А., Ракша Е.В., Савоськин М.В. (2019). Очистка воды для орошения сельскохозяйственных объектов от нефтепродуктов сорбентом на основе терморасширенного графита. *Сборник научных статей по материалам международной научно-практической конференции «Итоги и перспективы развития агропромышленного комплекса»*. с. Соленое Займище: ФГБНУ «ПАФНЦ РАН». С. 413 - 415.
30. Нецкина О.В. (2015). *Адсорбция из растворов на твердой поверхности: методическое пособие*. Новосибирск: РИЦ НГУ.

31. Negrea P., Sidea F., Negrea A., Lupa L., Ciopec M., Muntean C. (2008). Studies regarding the benzene, toluene and o-xylene removal from waste water. *Chem. Bull. «POLITEHNICA»*, 53(67), 144 - 146.
32. Анисимова Н.А. (2009). *Идентификация органических соединений: учебное пособие*. ГорноАлтайск: РИО ГАГУ.
33. Вязьмин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. (2011). *Электронная спектроскопия органических соединений: учебное пособие*. СПб.: СПбГЛТА.
34. Srihari V., Das Ash. (2008). Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: Equilibrium and isotherm studies. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 71(1), 274 - 283. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.08.008>

References:

1. Savin, A.V. (2014). *Organically modified sorbents for removal of light petroleum hydrocarbons from water and air* (Doctoral dissertation). Kazan: Kazan University (in Russ.).
2. Hameed, B.H., & Rahman, A.A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *J. Hazard. Mater.*, 160(2-3), 576 - 581. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028>
3. Kotel, L.Yu., Brichka, A.V., Chernyavskaya, T.V., Terets, M.I., & Brichka, S.Y. (2011). Phenol adsorption by modified multi-walled carbon nanotubes. *Visnik Harkivs'kogo nacional'nogo universitetu = Kharkov University Bulletin*, 20(43), 192 - 199 (in Russ.).
4. Bets, S.A., Somin, V.A., & Komarova, L.F. (2014). Water purification from phenol and its derivatives on materials from plant raw. *Polzunovskij vestnik = Polzunov Bulletin*, 3, 243- 245 (in Russ.).
5. Polat, H., Molva, M., & Polat, M. (2006). Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite. *Inter. J. Miner. Proc.*, 79(4), 264 - 273. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.03.003>
6. Kumar, A., Kumar, Sh., Kumar, S., & Gupta, Dh.V. (2007). Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.*, 147(1-2), 155 - 166. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.062>
7. Cañizares, P., Carmona, M., Baraza, O., Delgado, A., & Rodrigo, M.A. (2006). Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. *Ibid*, 131(1-3). 243 - 248. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.037>
8. Maistrenko, V.N., & Klyuev, N.A. (2011). *Ecological and analytical monitoring of persistent organic pollutants*. M.: Binom (in Russ.).
9. Fatikhova, N.I., Yagafarova, G.G., Korzhova, L.F., Leontiev, S.V., & Yagafarova D.I. (2016). Wastewater treatment of phenolic compounds using algae *Saladophora aegagropila*. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*, 19(10), 152 - 153 (in Russ.).
10. Pang, X.Y., & Lin, R.N. (2010). Adsorption Mechanism of Expanded Graphite for Oil and Phenyl Organic Molecules. *Asian Journal of Chemistry*, 22(6), 4469 - 4476.
11. Savin, A.V., Denisova, A.P., Khuziahmetov, R.Kh., Neklyudov, S.A., & Breus, V.A. (2012). Sorption binding of hydrocarbons and conditionally pathogenic microorganisms with inorganic sorbents (on the example of benzene and e. coli). *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Kazan Technological University Bulletin*, 15(19), 123 - 126 (in Russ.).
12. László, K., Tombácz, E., & Novák, Cs. (2007). pH-dependent adsorption and desorption of phenol and aniline on basic activated carbon. *Coll. and Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, 306(1-3). 95 - 101. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.057>
13. Voitash, A.A., Vishnevsky, V.Yu., Berestneva, Yu.V. Raksha, E.V., Muratov, A.V., Eresko, A.B. Glazunova, V.A., Burhovetskiy, V.V., Volkova, G.K., & Savoskin, M.V. (2019). *Exfoliated graphite from graphite nitrate cointercalation compounds: production and some applications*. In: *Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering*. New York: Nova Science Publishers Inc. Vol. 1. (pp. 25 - 28).

14. Davydova, A.A., Berestneva, Yu.V., Raksha, E.V., Glazunova, V.A., Burhovetskiy, V.V., Vdovichenko, A.N., & Savoskin, M.V. (2019). Production of the few-layer graphene particles from thermally expanded graphite in tert-butanol. *Vestnik Luganskogo nacional'nogo universiteta imeni Vladimira Dalya = Vestnik Lugansk Vladimir Dahl National University*, 25(7), 169 - 174 (in Russ.).
15. Handorin, G.P., Dubov, G.I., Mazin, V.I., & Makotchenko, V.G. (2010). Synthesis and application of nanostructured graphite. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov = News of Tomsk Polytechnic University. Geo-Resource Engineering*, 316(3), 5 - 11 (in Russ.).
16. Chesnokov, N.V., Kuznetsov, B.N., Mikova, N.M., & Drozdov, V.A. (2006). Sorption properties of composites based on thermally expanded graphites. *Russian Journal of General Chemistry*, L(1), 75 - 78 (in Russ.).
17. Sorokina, N.E. Mudretsova, S.N., & Mayorova, A.F., Avdeev, V.V., & Maksimova, N.V. (2001). Thermal properties of graphite intercalation compounds with HNO₃. *Inorganic Materials*, 37(2), 153 - 156. <https://doi.org/10.1023/A:1004109711069>
18. Finaenov, A.I., Kolchenko, A.S., Yakovlev, A.V., Finaenova, E.V., & Kolesnikova, M.A. (2011). Adsorbents based on thermally expanded graphite. *Vestnik SGTU = Bulletin of SSTU*, 2(1), 45 - 52 (in Russ.).
19. Soldatov, V.S., & Korshunova T.A. (2012). Physicochemical and sorption properties of thermally expanded graphite. *Vesci Nacyyanal'naj akademii navuk Belarusi. Seryya himichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 3, 82 - 86 (in Russ.).
20. Temirkhanov, B.A., Sulytsova, Z.H., Salamov, A.Kh., & Nalgieva, A.M. (2012). New carbon materials for liquidation of overflows of oil. *Fundamental'nye issledovaniya = Fundamental research*, 6(2), 471 - 475 (in Russ.).
21. Yakovlev, A.V., Finaenov, A.I., Yakovleva, E.V., & Finaenova, E.V. (2004). Use of thermally expanded graphite in water-purification and water-treatment systems. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 77, 1815 - 1817. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0166-6>
22. Vlasenko, E.V., Godunov, I.A., Lanin, S.N., Nikitin, Yu.S., Khokhlova, T.D., & Shonia, N.K. (2005). Comparative analysis of structural and sorption characteristics of thermally expanded graphites and activated carbons in water purification from organic substances. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Khimiya = Moscow University Chemistry Bulletin*, 46(4), 231 - 235 (in Russ.).
23. Nikitina, T.V. (2011). *Water purification from oil products and heavy metal ions by sorbents based on fibrous materials waste and graphite* (Doctoral dissertation abstract). Ivanovo: Engels Institute of Technology (in Russ.).
24. Yakovlev, A.V. (2005). The use of thermally expanded graphite for water purification from Cr (VI), Ni (II), Fe (II) ions. *Vestnik SGTU = Bulletin of SSTU*, 4(9), 85 - 89 (in Russ.).
25. Kuznetsov, B.N., Chesnokov, N.V., Mikova, N.M., & Zaikovskii, V.I. (2003). Texture and catalytic properties of palladium supported on thermally expanded natural graphite. *React. Kinet. Catal. Lett*, 80, 345 - 350. <https://doi.org/10.1023/B:REAC.0000006144.22936.ac>
26. Raksha, E.V., Berestneva, Yu.V., Vishnevskij, V.Yu., Volkova, G.K., Vdovichenko, A.N., & Savoskin, M.V. (2018). New triple graphite cointercalation compounds. *Vestnik Luganskogo nacional'nogo universiteta imeni Vladimira Dalya = Vestnik Lugansk Vladimir Dahl National University*, 25(7), 169 - 174 (in Russ.).
27. Davydova, A.A., Voitash, A.A., Berestneva, Yu.V., Raksha, E.V., Muratov, A.V., Eresko, A.B. Burhovetskiy, V.V., Volkova, G.K., Savoskin, M.V. (2019). Sorption properties of thermally expanded graphite nitrate cointercalated with ethyl formate and acetic acid. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 3(5), 39 - 48 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.Special.2>
28. Raksha, E.V., Berestneva, Yu.V., Vishnevsky, V.Yu., Maydanik, A.A., Glazunova, V.A., Burhovetskiy, V.V., Vdovichenko, A.N., & Savoskin, M.V. (2017). Carbon nanoparticles based

- on new triple graphite cointercalation compounds. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya = Chemical Physics and Mesoscopics*, 19(3), 448 - 453 (in Russ.).
29. Berestneva, Yu.V., Voitash, A.A., Raksha, E.V., & Savoskin, M.V. (2019). Water purification for irrigation of agricultural objects from oil products with a sorbent based on thermally expanded graphite. *Proceedings of International conference «Results and prospects for development of agriculture»*. s. Solenoye Zaimishche: FGBNU «PAFNC RAN». P. 413 - 415 (in Russ.).
 30. Netskina, O.V. (2015). *Adsorption from solutions on a solid surface: a training manual*. Novosibirsk: RIC NSU (in Russ.).
 31. Negrea, P., Sidea, F., Negrea, A., Lupa, L., Ciopec, M., & Muntean, C. (2008). Studies regarding the benzene, toluene and o-xylene removal from waste water. *Chem. Bull. «POLITEHNICA»*, 53(67), 144 - 146.
 32. Anisimova, N.A. (2009). *Identification of Organic Compounds: a training manual*. GornoAltaysk: RIO GAGU (in Russ.).
 33. Vyazmin, S.Yu., Ryabukhin, D.S., & Vasiliev, A.V. (2011). *Electronic spectroscopy of organic compounds: a training manual*. SPb.: SPbGLTA (in Russ.).
 34. Srihari, V., & Das, Ash. (2008). Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: Equilibrium and isotherm studies. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 71(1), 274 - 283. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.08.008>



Возможные пути решения проблемы обеспечения экологической безопасности производства нитроцеллюлозных порохов

В. Ю. Мелешко¹✉, Г. Я. Павловец¹, С. В. Чуйко¹, А. М. Червякова²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: vladmelve@rambler.ru

²Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования Военная академия Ракетных войск стратегического назначения имени Петра Великого Министерства обороны РФ, г. Балашиха, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию: 25.05.2020 г., после доработки: 01.06.2020 г., принята в печать: 06.06.2020 г.

Аннотация – Представлен анализ проблемы обеспечения экологической безопасности производства нитроцеллюлозных порохов на основе целлюлозного сырья природного происхождения. Для обеспечения экологической безопасности производства порохов, диверсификации сырьевой базы и сокращения количества отходов предложено два способа – использовать в качестве их полимерной основы синтетическую целлюлозу или полимеры на основе полинитротриазолов различной структуры. Показана принципиальная возможность получения нитратов целлюлозы с содержанием азота не менее 13,4% из синтетической целлюлозы, и исследована структура полученных образцов по сравнению с целлюлозой различного типа. Оба способа замены природной целлюлозы на синтетические материалы могут обеспечить снижение объема токсичных отходов, однако использование полинитротриазолов помимо экологической безопасности производства будет также способствовать существенному увеличению энергетических характеристик порохов.

Ключевые слова: нитроцеллюлоза, синтетическая целлюлоза, полинитротриазолы, пороха, повышение энергетических характеристик, экологическая безопасность.

Possible approaches to environmental safety of nitrocellulose powder production

Vladimir Yu. Meleshko¹✉, Georgiy Ya. Pavlovets¹, Sergey V. Chuiko¹, and Anastasiya M. Chervyakova²

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: vladmelve@rambler.ru

²Peter the Great Military Academy of Strategic Missile Forces, Ministry of Defence of the Russian Federation, Balashikha, Moscow region, Russia

Received: May 25, 2020, Revised: June 1, 2020, Accepted:

Abstract – The paper provides an insight into an important problem of ensuring environmental safety of the production of nitrocellulose powders from cellulose raw materials of natural origin. The authors propose two approaches in order to ensure the environmental safety of gunpowder production, diversifying raw material resources base and reducing the amount of produced waste. The first approach is based on applying synthetic cellulose for replacing natural cellulose, while the second one involves the use of polymers derived from polynitrotriazoles of various structure. A feasibility for obtaining cellulose nitrates with nitrogen content of at least 13.4% from synthetic cellulose has been demonstrated, and the structure of the samples prepared is investigated in comparison with that of various types of cellulose. Both methods of replacing natural cellulose with synthetic materials are expected to provide reduction of toxic waste, however, the use of polynitrotriazole derived raw materials would also significantly increase the energetic performance of gunpowder in addition to the improvement of environmental safety of gunpowder production.

Keywords: nitrocellulose, synthetic cellulose, polynitrotriazoles, gunpowder, energy performance improvement, environmental safety.

ВВЕДЕНИЕ

Первым этапом производства нитроцеллюлозных (бездымных) порохов является получение целлюлозы из различных видов растительного сырья, преимущественно хлопка. Техничко-экономическая специфика целлюлозного производства заключается в высокой материалоемкости и, соответственно, сопровождается образованием большого количества отходов. На производство 1 т целлюлозы расходуют в среднем 100 кг серы и 200 кг известняка, 50 кг сульфата натрия, 20 кг каустической соды и 500–650 м³ воды.

По объему токсичных выбросов в атмосферу и сбросов в воду производство целлюлозы остается одним из проблемных с точки зрения безопасности и негативного влияния на окружающую среду [1–4]. Так, в результате растворения нецеллюлозных компонентов (преимущественно, лигнинов) в зависимости от технологии варки при производстве 1 т целлюлозы образуется до 12 т сульфитных и сульфатных щелоков, а также газообразные отходы, содержащие оксиды углерода, азота, серы, сероводород, углеводороды и другие соединения.

Вторым этапом производства порохов является нитрация целлюлозы. Согласно материальному балансу нитрации и кислотоотжима, определяющему расход кислот и производительность технологического оборудования, фактором, отрицательно влияющим на экономические и экологические показатели производства нитратов целлюлозы (НЦ), является образование большого количества опасных отходов. Например, для получения 1 тонны нитроцеллюлозы (хлопковой или льняной) требуется не менее 30,0 т реакционной смеси, состоящей из азотной кислоты (6,8 т), серной кислоты (18,0 т) и воды (4,7 т). Процесс регенерации кислот сопровождается выделением диоксида серы и тумана серной кислоты в воздухе рабочей зоны с концентрацией до 35 г/м³, так как существующие установки регенерации кислот с производительностью до 200 т в сутки не обеспечивают полную очистку газов от тумана серной кислоты. Ежегодные потери серной кислоты при таком способе регенерации составляют сотни тонн, что превышает объемы производства пороха [5, 6].

Таким образом, технологический цикл производства нитроцеллюлозных порохов, характеризующийся большим количеством отходов, оказывает крайне негативное воздействие на окружающую среду и обуславливает необходимость поиска новых решений, направленных на сокращение объема образующихся отходов.

Кроме хлопка, для производства целлюлозы могут быть использованы другие источники природного сырья ввиду отсутствия на территории России природно-климатических условий для выращивания хлопчатника.

Возможностям замены дефицитного хлопкового сырья посвящен целый ряд исследований. В качестве альтернативных источников природного сырья для производства востребованных марок целлюлозы рассматривались древесина [7–11], пеньковое волокно [12–14], плодовые оболочки овса [15], нарконесодержащая конопля [16], лубяные волокна, в частности, льняной целлюлозы [17–20], солома злаковых культур [21] и др.

Использование этих природных источников целлюлозы не снижает, а в некоторых случаях, напротив, увеличивает нагрузку на окружающую среду, так как общим их недостатком является нестабильность физико-химических и структурных свойств, зависящих от многих факторов природного характера (химический состав и структура почв, погодно-климатические условия и др.).

Достаточно реальной является возможность получения синтетической целлюлозы (СЦ) путем полимеризации водного раствора глюкозы [22]. Способ может быть использован для получения целлюлозы высокой чистоты и, в перспективе, лечь в основу промышленной технологии получения целлюлозы без использования природных источников сырья. Синтетическую целлюлозу получают методом электрополимеризации из водного раствора глюкозы в присутствии в качестве каталитически активного вещества гетерополиоксидной кислоты, имеющей химическую формулу $H_6[PW_{10}V_2O_{40}]$, стабильной в водных растворах и обладающей каталитической активностью за счет обратимого изменения степени окисления анионного комплекса [22].

В связи с этим целью настоящей работы было изучение возможности замены природной целлюлозы в производстве нитроцеллюлозных порохов на синтетические материалы. В качестве таких материалов были выбраны: 1) синтетическая целлюлоза, полученная полимеризацией глюкозы с последующей нитрацией с образованием нитроцеллюлозы, а также 2) полимеры на основе полинитротриазолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы синтетической целлюлозы были предоставлены авторами патента [22], полученные по методике, описанной в патенте.

Нитрование СЦ осуществлялось в кислотной нитрующей смеси в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником через гидрозатвор, с водяной баней для термостатирования. Использовали нитрующую смесь, аналогичную составу для получения пироксилина № 1. Реакционную кислотную смесь готовили из свежих кислот, контролируя их качество и концентрацию. Температура этерификации отклонялась от установленного

значения не более, чем на $0,5-1^{\circ}\text{C}$ и составляла 40°C при модуле нитрации $M = 1 : 50$.

Стабилизация НЦ на основе синтетической целлюлозы осуществлялась по классической схеме: кислая варка в 0,3%-ной серной кислоте 10 ч и содовая варка в растворе 0,03% в течение 12 ч. После промывок в горячей и холодной воде, воздушной сушки проводили досушивание образца НЦ в вакуумном сушильном шкафу для дальнейших испытаний. Содержание азота в НЦ и другие показатели НЦ определяли по стандартным методикам.

Показана принципиальная возможность получения НЦ с содержанием азота не менее 13,4% из синтетической целлюлозы, что открывает перспективы их использования в создании новых высоковязких типов и видов НЦ. Результаты рентгенодифракционного анализа однозначно подтверждают факт наличия в структуре тринитратных фрагментов и указывают на более упорядоченную структуру НЦ.

ИК-спектры образцов целлюлозы снимали в диапазоне частот $3600-500\text{ см}^{-1}$ на инфракрасных исследовательских спектрометрах Nicolet IS 10 и Nicolet IS 5 (Thermo Fisher Scientific, США) в Казанском технологическом университете с предварительным тщательным перемешиванием измельченного образца с порошком КВг и прессованием при $P = 10\text{ т/см}^2$. ИК-спектры НЦ снимали в виде пленки из разбавленных растворов образцов в ацетоне.

Среднюю степень полимеризации определяли вискозиметрическим методом по вязкости растворов целлюлозы в кадоксеновом растворе [23].

Исследования структуры волокон образцов целлюлозы определяли с помощью конфокального микроскопа Leica DMC 3D (Leica Microsystems, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ

На первом этапе работы было проведено исследование структурных свойств СЦ и нитратов целлюлозы на ее основе. В качестве объектов исследования были выбраны: образец СЦ, полученной по способу [22], а также для сравнения структуры и свойств – различные формы хлопковой (ХЦ) и других видов целлюлозы – льняной целлюлозы (ЛЦ) и листовой пеньковой целлюлозы (ПЦ).

Характеристики синтетической целлюлозы в сравнении с хлопковой, льняной и пеньковой целлюлозой различной формы представлены в таблице 1.

В ИК-спектрах всех изученных образцов наблюдаются полосы, характерные для структуры целлюлозы (рисунок 1). В спектрах опытных образцов синтетической и хлопковой целлюлозы отсутствуют колебания в области 1600 см^{-1} , характерные для ароматических соединений остаточного лигнина [24, 25].

Таблица 1. Характеристики синтетической целлюлозы в сравнении с хлопковой, льняной и пеньковой целлюлозой

Table 1. Characteristics of synthetic cellulose in comparison with cotton, flax and hemp pulp

Наименование показателя	Вид целлюлозы			
	СЦ	ХЦ	ПЦ	ЛЦ
Массовая доля α -целлюлозы, %	99,4	97,5–98,5	92–94	88–95
Массовая доля остаточного лигнина, %	-	-	0,1	0,1
Динамическая вязкость, МПа·с	15–70	35	8–10	15–25
Массовая доля золы, % не более	0,24	0,25	0,1	0,2
Средняя степень полимеризации	3140	2500–3500	500–600	3300–4300
Смачиваемость, г	60–70	140–150	-	100–140

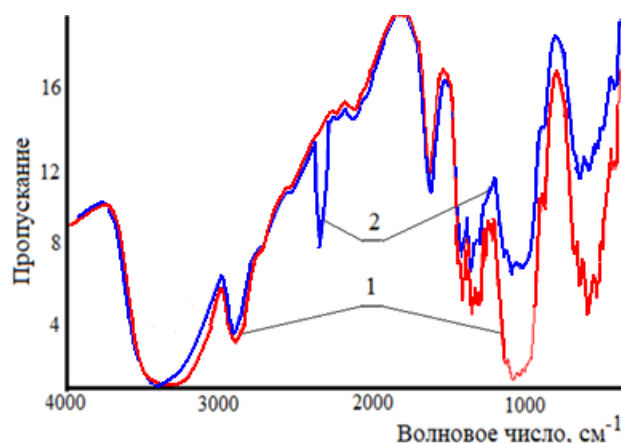


Рис. 1. ИК-спектры образцов: 1 – синтетическая целлюлоза; 2 – хлопковая целлюлоза.

Fig. 1. IR spectra of synthetic cellulose (1), cotton cellulose (2) samples.

Посредством конфокального микроскопа были получены изображения волокон СЦ в трех различных локациях. Изображение приведено на рисунке 2.



Рис. 2. Определение фактора формы синтетической целлюлозы (конфокальная микроскопия).

Fig. 2. Determination of form-factor of synthetic cellulose by confocal microscopy.

Анализ изображений показал, что форма исследуемых волокон СЦ не цилиндрическая, а сплюснутая в одном из поперечных направлений и волокно по своей форме напоминает ленту. При этом определить толщину ленты не

представлялось возможным, поскольку волокно находится в скрученном состоянии (относительно долевой оси) и оценке поддается только средняя ширина волокна, которая составила 18 мкм. При этом отношение длины волокон к ширине составляет, как минимум, 150.

Для описания формы и кривизны волокна используются два параметра – фактор формы f и индекс кривизны K_f . Представляло интерес определение данных параметров для исследуемого образца СЦ, что было проделано для каждой из трех локаций. В качестве примера на рисунке 2 приведено построение базовой и модельной линий.

На основе полученных значений был рассчитан индекс кривизны K_f по формуле $K_f = 1 - f$. Средние значения измеряемых величин составили $f = 0,903$ и $K_f = 0,097$. Таким образом, исследуемые волокна можно условно отнести к прямым [26, 27].

ИК-спектры образцов НЦ, полученной из различного сырья, похожи в качественном отношении (рисунок 3, образцы в виде пленок, полученных из растворов в ацетоне). Во всех рассматриваемых образцах НЦ наблюдается максимум в области 2555 см^{-1} практически одинаковой интенсивности. Различие же во вкладах полос при 1652 см^{-1} в общую спектральную интенсивность объясняется различным соотношением моно- и динитратных фрагментов в структуре рассматриваемых образцов.

Таким образом, по структурным параметрам синтетическая целлюлоза идентична структуре модифицированной высоковязкой хлопковой целлюлозы. Экспериментальным путем подтверждено, что полученная синтетическая целлюлоза характеризуется содержанием α -целлюлозы не менее 99,4% и предполагает использование в процессе нитрования более жестких режимов, нежели в случае этерификации ХЦ, что может уменьшить количество образующихся побочных продуктов.

Однако использование СЦ не решает полностью экологические проблемы, а также задачу увеличения энергетических характеристик порохов. В связи с этим в качестве направления дальнейших исследований было предложено использовать в качестве полимерной основы порохов – высокоэнтальпийные синтетические полимерные соединения, получение которых исключает процесс нитрации полимера, а также позволяет повысить уровень энергетических характеристик порохов.

К числу таких соединений относятся полиазотистые соединения, которые характеризуются повышенными значениями плотности, положительными значениями энтальпии образования и экзотермическим разложением с выделением большого количества молекулярного азота при термораспаде [28–31]. Номенклатура этих соединений достаточно велика. В настоящее время особое внимание уделяется разработке методов синтеза гетероциклических полиазотистых соединений и применения их в качестве компонентов различных энергетических материалов [32, 33].

Анализ современных исследований гетероциклических соединений группы CHNO свидетельствует о том, что перспективными являются гетероциклические соединения азота, в частности, на основе политриазола [31].

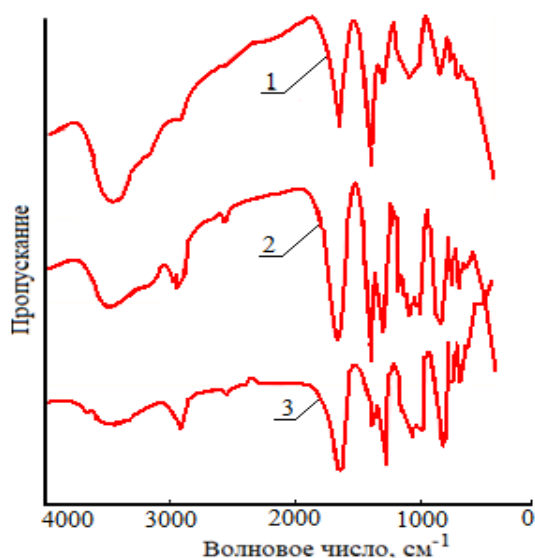


Рис. 3. ИК-спектры образцов нитратов целлюлозы, полученных из различного вида сырья: 1 – пеньковой целлюлозы; 2 – хлопковой целлюлозы; 3 – синтетической целлюлозы.

Fig. 3. IR spectra of samples of cellulose nitrates obtained from various raw materials: hemp cellulose (1), cotton cellulose (2), synthetic cellulose (3).

В связи с этим была рассмотрена возможность синтеза и применения синтетических нитропроизводных политриазола в качестве полимерной основы для порохов метательных зарядов.

В качестве исходных компонентов для синтеза использовались простые ацетиленовые и азидные соединения, которые, в свою очередь, как правило, получают на основе доступной сырьевой базы химическим синтезом индивидуальных и полимерных структур, с высоким выходом и минимальным количеством отходов [34, 35].

Совместно с Институтом органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН был осуществлен синтез ряда полимеров на основе триазола и определены их основные характеристики: плотность (ρ), энтальпия образования (ΔH_f^0) и коэффициент обеспеченности окислительными элементами (α), которые представлены в таблице 2. Синтезированные полимеры обладают хорошей растворимостью в нитроглицерине.

Таблица 2. Характеристики синтезированных полинитротриазолов различной структуры

Table 2. Characteristics of synthesized polynitrotriazoles of various structure

Индекс	Структурная формула	Брутто-формула	ρ , г/см ³	ΔH_f^0 , кДж/кг	α
ПТ-0	$\left[\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ -\text{H}_2\text{C}-\text{N} \quad \text{N}-\text{CH}_2- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH} \end{array} \right]_n$	$[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}]_n$	1,43	1376	0,08
ПТ-1	$\left[\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{NO}_2 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{CH}_2-\text{N} \quad \text{N}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \quad \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \right]_n$	$[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}_6]_n$	1,78	949	0,30
ПТ-2	$\left[\begin{array}{c} \text{NO}_2 \quad \text{NO}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{NO}_2 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{N}-\text{CH}_2-\text{N} \quad \text{N}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \quad \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \right]_n$	$[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_{12}\text{O}_8]_n$	1,90	1168	0,40

Учитывая, что коэффициент обеспеченности окислительными элементами у НЦ достаточно высок, $\alpha = 0,63$ для пироксилина № 1, для проведения расчетов были выбраны полинитротриазолы с максимальными значениями α , т.е. ПТ-1 и ПТ-2. Результаты расчетов представлены на рисунках 3 и 4.

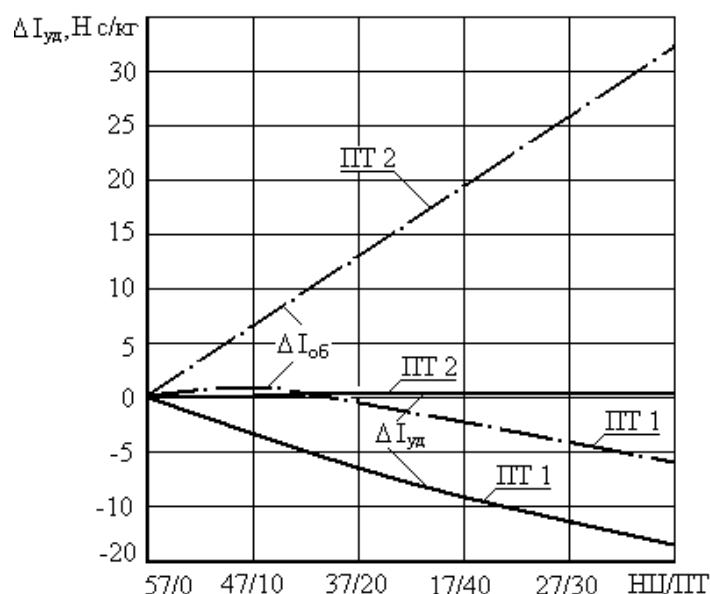


Рис. 3. Влияние замены НЦ на полинитротриазольные полимеры в порохе типа «Н».

Fig. 3. Effect of nitrocellulose substitution with polynitrotriazole polymers in the powder type 'N'.

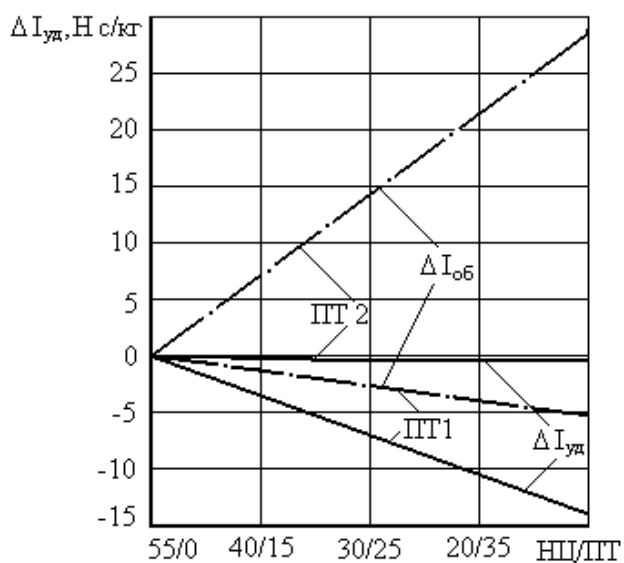


Рис. 4. Влияние замены НЦ на полинитротриазольные полимеры в баллиститном порохе.

Fig. 4. Effect of nitrocellulose substitution with polynitrotriazole polymers in ballistite gunpowder.

ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что для улучшения экологической безопасности производства порохов, диверсификации сырьевой базы и повышения их энергетических характеристик могут быть использованы, как синтетическая целлюлоза, так и полимеры на основе полинитротриазолов различной структуры.

В первом случае из производственного процесса исключается стадия выделения и очистки целлюлозного сырья, что является положительным фактором, но не полным решением проблемы, так как стадия нитрации целлюлозы остается неизменной.

Во втором случае, при использовании политриазольных полимеров, стадии выделения целлюлозы и ее нитрации отсутствуют, что приведет к сокращению количества отходов и, соответственно, улучшит экологические характеристики производства. Кроме того, при нитрации политриазолов количество применяемой кислотной нитрующей смеси на порядок меньше, что дополнительно снизит количество отходов. Учитывая высокий выход целевых соединений, можно предварительно заключить, что количество образующихся в конечном итоге отходов (не выше 3 класса опасности) будет значительно меньше, чем при нитрации целлюлозы, ориентировочно на порядок, так как нитруемый полимер находится в растворе, а не представляет собой волоконную структуру большой плотности.

Кроме того, важным преимуществом второго способа является реальная возможность повышения энергетических характеристик порохов. Так, из полученных результатов следует, что замена НЦ на полинитротриазольные полимеры (ПТ-1 или ПТ-2) приводит к снижению термодинамического удельного импульса ($I_{уд}$), как в порохе «Н», так и в баллиститном порохе на 5–15 Н·с/кг (при полной замене НЦ на политриазол), что объясняется меньшим значением коэффициента обеспеченности окислительными элементами α у полинитротриазолов. В то же время, объемный удельный импульс ($I_{об}$) для порохов обоих типов порохов существенно повышается при использовании полинитротриазола ПТ-2 (на 28–32 с/дм³) за счет его более высокой плотности.

Общим выводом, который следует из представленных результатов, является необходимость увеличения кислородного баланса рецептуры порохов, что можно осуществить либо путем синтеза полимеров с более высоким значением α , либо некоторым увеличением содержания компонентов с высоким значением α , например, нитроглицерина.

Особо следует отметить, что процесс отработки методик синтеза и модификации свойств энергонасыщенных политриазольных полимеров, а также экспериментальная отработка рецептур порохов на их основе являются длительными и ресурсозатратными. Исследования в направлении синтеза новых политриазольных полимеров с высокой энергетической плотностью для порохов и других энергетических материалов являются довольно рискованными в техническом отношении, однако потенциальный положительный результат может быть существенным и заслуживающим большого внимания, что оправдает затраченные усилия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что снижение экологической опасности производства нитроцеллюлозных порохов может идти по пути использования вместо НЦ на основе природного сырья синтетических полимеров, например, синтетической целлюлозы или

высокоплотных энергонасыщенных полиазотистых соединений, например, политриазолов различной структуры. Оба способа имеют свои преимущества и недостатки, но оба должны существенно снизить количество образующихся опасных отходов.

При этом применение нитротриазольных полимеров с повышенной энергетической плотностью позволит также повысить объемный удельный импульс порохов и поэтому может рассматриваться как перспективное направление синтеза компонентов порохов с пониженной экологической опасностью.

Список литературы:

1. Софронова Е.Д., Липин В.А. (2018). Современные технологии в целлюлозной промышленности. *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*, 223, 267 - 284. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.223.267-284
2. Балакшин П.Н. (2004). Экологические проблемы в целлюлозно-бумажной промышленности РФ. *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*, 1, 100 - 102.
3. Набиев Д.С., Набиева И.А., Туюшева А.И., Матухин Е.Л. (2016). Улучшение экологии производства хлопковой целлюлозы. Актуальные проблемы социально-экономической и экологической безопасности Поволжского региона. Материалы VIII международной научно-практической конференции. Казань: Казанский фил. МИИТ. С. 133 - 135.
4. ГОСТ Р 56847-2015. Процессы производства целлюлозы. Нормативы образования отходов.
5. Куликов А.В, Сूपырев А.В. (2014). Современные безопасные методы получения высококачественных нитратов и эфиров целлюлозы. *Вестник Казанского технологического университета*, 17(24), 36 - 41.
6. Куликов А.В., Хрячков В.А., Яруллин Р.Н., Сूपырев А.В., Кашапов Н.Ф., Гильманшин И.Р. (2016). Исследования процесса химической очистки нитроцеллюлозных осадков. *Российский химический журнал*, 60(4), 94 - 100.
7. Балыш А.Н. (2017). Научный подвиг: вклад, который трудно переоценить (древесная целлюлоза И.М. Наймана). *Боеприпасы*, 1, 121 - 126.
8. Пат. 2158192 РФ, 2000.
9. Пат. 2172369 РФ, 2001.
10. Пат. 2462441 РФ, 2012.
11. Adekunle I.M. (2010). Production of cellulose nitrate polymer from sawdust. *Journal of Chemistry*, 7(3), 709 - 716. <https://doi.org/10.1155/2010/807980>
12. Валишина З.Т., Александров А.А., Матухин Е.Л., Храмова Е.В., Косточко А.В. (2015). Целлюлоза на основе альтернативных источников отечественного сырья: целлюлоза из пенькового волокна. *Вестник технологического университета*, 18(2), 259 - 262.
13. Григорьева Н.П., Галимуллин И.Н., Нугманов О.К., Лебедев Н.А., Лутфуллин Р.Р. (2014). Идентификация структуры травяной целлюлозы. *Вестник Казанского технологического университета*, 17(14), 362 - 366.
14. Торгун И.Н., Никишов В.П., Бучнев И.И., Губкин А.М. (2010). Ликвидация зависимости Российской Федерации от поставок хлопкового сырья для производства порохов. *Боеприпасы*, 5-6, 27 - 46.
15. Якушева А.А. (2014). Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса. *Фундаментальные исследования*, 8(2), 360 - 364.
16. Пат. 2360055 РФ, 2009.
17. Торгун И.Н., Никишов В.П., Бучнев И.И. и др. (2015). *Лен в пороховой промышленности*. М.: ЦНИИХМ.

18. Волкова Н.Н., Обрезкова М.В., Куничан В.А. (2007). Получение льняной целлюлозы на технологической линии производства хлопковой целлюлозы. *Ползуновский вестник*, 3, 25 - 27.
19. Пономарев Б.А., Русин Д.Л., Серегин В.В., Леонова В.Е., Беликова Т.А. (2011). Получение нитратов целлюлозы из льняной целлюлозы с учетом экономических и экологических факторов. *Успехи химии и химической технологии*, 25(12), 40 - 44.
20. Прусов А.Н., Прусова С.М., Голубев А.Е. (2009). Физико-химические аспекты процессов получения льняной целлюлозы. *Оборонная техника*, 4-5, 97 - 103.
21. Стейнифорт А. Р. (1983). *Солома злаковых культур*. М.: Колос.
22. Пат. 2663434 РФ, 2018.
23. ГОСТ 25438-82. Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости.
24. Валишина З.Т., Александров А.А., Хакимзянова Р.И., Косточко А.В (2017). Кинетика этерификации пеньковой целлюлозы. *Вестник технологического университета*, 20(23), 13 - 15.
25. Segal L., Creely J.J., Martin A.E., Conrad C.M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29, 786 - 794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>
26. Барамбойм Н.К. (1978). *Механохимия высокомолекулярных соединений*. М.: Химия.
27. Аликин В.П., Бушмелев В.А., Глобина Т.Б., Головкин В.Е. (1982). Влияние длины волокна на механические показатели. *Межвуз. сб. науч. тр. Химия и технология бумаги*, 10, 83 - 87.
28. Зарко В.Е. (2010). Поиск путей создания высокоэнергетических материалов на основе полиазотистых соединений (обзор). *Физика горения и взрыва*, 46(2), 121- 131.
29. Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Соголасова С.И. (2009). Энергетические возможности композиций на базе полиазотистых высокоэнтальпийных веществ. *Физика горения и взрыва*, 45(2), 58 - 67.
30. Будгужар Д.М., Талавар М.Б., Зарко В.Е., Махуликар П.П. (2017). Новые направления в области создания современных энергетических полимеров (обзор). *Физика горения и взрыва*, 53(4), 3 - 22. DOI: [10.15372/FGV20170401](https://doi.org/10.15372/FGV20170401)
31. Тартаковский В.А. (2012). Новая стратегия применения нитросоединений в органическом синтезе и новые принципы конструирования стабильных азоткислородных систем. *Вестник Российской академии наук*, 82(10), 907 - 917.
32. Chen Y., Ba S. (2019). High Energy Density Material (HEDM) – Progress in Research Azine Energetic Compounds. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 63(1), 51 - 72. <https://doi.org/10.1595/205651319X15421043166627>
33. Sinditskii V.P., Egorshv V.Yu., Rudakov G.F., Filatov S.A., Burzhava A.V. (2017). *High-nitrogen energetic materials of 1,2,4,5-tetrazine family: Thermal and combustion behaviors*. In: De Luca L., Shimada T., Sinditskii V., Calabro M. (eds) *Chemical Rocket Propulsion*. Springer *Aerospace Technology*. Cham: Springer (pp. 89 - 125). https://doi.org/10.1007/978-3-319-27748-6_3
34. Горбачев В.А., Павловец Г.Я., Сизова А.А., Мелешко В.Ю. (2019). *Альтернативные источники сырья для пороховых метательных зарядов*. В сб. трудов XXII научно-практической конференции «Актуальные проблемы защиты и безопасности». Т. 1. Вооружение и военная техника. Санкт Петербург: НПО специальных материалов. С. 121 - 127.
35. Груздева И.Г., Кабанова Е.П. (2014). Взаимодействие органических азидов с ацетиленовыми соединениями, как способ синтеза полимеров. *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Сер. 1. Естественные и технические науки*, 1, 62 - 63.
36. Пат. 2284310 НА, 2006.

37. Косточко А.В., Казбан Б.М. (2013) *Пороха, твердые ракетные топлива и их свойства*. М.: Инфра-М.

References:

1. Sofronova, E.D., & Lipin, V.A. (2018). Modern technologies in the pulp industry. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii = Proceedings of the St. Petersburg Forestry Academy*, 223, 267 - 284 (in Russ.). DOI: 10.21266/2079-4304.2018.223.267-284
2. Balakshin, P.N. (2004). Environmental problems in pulp-and-paper industry of the Russian Federation. *Izvestia vuzov. Lesnoy zhurnal = Bulletin of higher educational institutions. Russian Forestry Journal*, 1, 100 - 102 (in Russ.).
3. Nabiev, D.S., Nabieva, I.A., Tuyusheva, A.I., & Matukhin, E.L. (2016). *Improving the ecology of cotton cellulose production*. In: *Actual problems of socio-economic and environmental safety of the Volga region*. Proceedings of the VIII international scientific-practical conference. Kazan: Kaz. fil. MIIT (pp. 133 - 135) (in Russ.).
4. GOST (State Standard) R 56847-2015. Cellulose production processes. Waste generation standards (in Russ.).
5. Kulikov, A.V., & Supyrev, A.V. (2014). Modern safe methods for producing high-quality nitrates and cellulose ethers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Kazan Technological University*, 17, 36 - 41 (in Russ.).
6. Kulikov, A., Hryachkov, V., Yarullin, R., Supyrev, A., Kashapov, N., & Gil'manshin, I. (2016). Research of process of chemical cleaning nitrocellulose precipitation. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal = Russian Journal of General Chemistry*, 60(4), 94 - 100 (in Russ.).
7. Balysh, A.N. (2017). Scientific feat: a contribution that can hardly be overestimated (wood pulp by I.M. Naiman). *Boepripasy = Ammunition*, 1, 121 - 126 (in Russ.).
8. Pat. 2158192, Russian Federation, 2000.
9. Pat. 2172369, Russian Federation, 2001.
10. Pat. 2462441, Russian Federation, 2012.
11. Adekunle, I.M. (2010). Production of cellulose nitrate polymer from sawdust. *Journal of Chemistry*, 7(3), 709 - 716. <https://doi.org/10.1155/2010/807980>
12. Valishina, Z.T., Alexandrov, A.A., Matukhin, E.L., Khramova, E.V., & Kostochko, A.V. (2015). Cellulose based on alternative sources of domestic raw materials: hemp fiber cellulose. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Technological University*, 18(2), 259 - 262 (in Russ.).
13. Grigorieva, N.P., Galimullin, I.N., Nugmanov, O.K., Lebedev, N.A., & Lutfullin, R.R. (2014). Identification of structure of herbal cellulose. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Kazan Technological University*, 17(14), 362 - 366 (in Russ.).
14. Torgun, I.N., Nikishov, V.P., Buchnev, I.I., & Gubkin, A.M. (2010). Elimination of dependence of the Russian Federation on the supply of cotton raw materials for production of gunpowder. *Boepripasy = Ammunition*, 5-6, 27 - 46 (in Russ.).
15. Yakusheva, A.A. (2014). Cellulose nitrates from a new cellulose source - oat husks. *Fundamentalnye issledovaniya = Fundamental research*, 8(2), 360 - 364 (in Russ.).
16. Pat. 2360055, Russian Federation, 2009.
17. Torgun, I.N., Nikishov, V.P., Buchnev, I.I. et al. (2015). *Flax in the powder industry*. M.: TsNIIKHIM (in Russ.).
18. Volkova, N.N., Obrezkova, M.V., & Kunichan, V.A. (2007). Production of flax pulp on the cotton pulp production line. *Polzunovskiy vestnik = Polzunovsky Bulletin*, 3, 25 - 27 (in Russ.).
19. Ponomarev, B.A., Rusin, D.L., Seregin, V.V., Leonova, V.E., & Belikova, T.A. (2011). Obtaining cellulose nitrates from flax pulp taking into account economic and environmental factors. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii = Advances in chemistry and chemical technology*, 25(12), 40 - 44 (in Russ.).

20. Prusov, A.N., Prusova, S.M., & Golubev, A.E. (2009). Physico-chemical aspects of flax pulp production processes. *Oboronnaya tekhnika = Defense technology*, 4-5, 97 - 103 (in Russ.).
21. Staniforth, A.R. (1979). *Cereal straw*. Oxford: Clarendon Press.
22. Pat. 2663434, Russian Federation, 2018.
23. GOST (State Standard) 25438-82. Cellulose for chemical processing. Methods for determining the intrinsic viscosity (in Russ.).
24. Valishina, Z.T., Aleksandrov, A.A., Khakimzyanova, R.I., & Kostochko, A.V. (2017). Kinetics of hemp cellulose esterification. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Technological University*, 20(23), 13 - 16 (in Russ.).
25. Segal, L., Creely, J.J., Martin, A.E., & Conrad, C.M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29, 786 - 794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>
26. Baramboim, N.K. (1978). *Mechanochemistry of macromolecular compounds*. M.: Khimiya (in Russ.).
27. Alikin, V.P., Bushmelev, V.A., Globina, T.B., & Golovko, V.E. (1982). The effect of fiber length on mechanical performance. *Khimiya i tekhnologiya bumagi = Chemistry and Technology of Paper*, 10, 83 - 87 (in Russ.).
28. Zarko, V.E. (2010). Searching for ways to create energetic materials based on polynitrogen compounds (review). *Combust. Explos. Shock Waves*, 46, 121 - 131. <https://doi.org/10.1007/s10573-010-0020-x>
29. Lempert, D.B., Nechiporenko, G.N., & Soglasnova, S.I. (2009). Energy potential of compositions based on highly-enthalpy polynitrogen compounds. *Combust. Explos. Shock Waves*, 45, 160 - 168. <https://doi.org/10.1007/s10573-009-0021-9>
30. Badgujar, D.M., Talawar, M.B., Zarko, V.E., & Mahulikar, P.P. (2017). New directions in the area of modern energetic polymers: An overview. *Combust. Explos. Shock Waves*, 53, 371 - 387. <https://doi.org/10.1134/S0010508217040013>
31. Tartakovsky, V.A. (2012). A new strategy for use of nitro compounds in organic synthesis and new principles for construction of stable nitrogen-oxygen systems. *Vestnik rossiiskoi akademii nauk = Herald of the Russian Academy of Sciences*, 82(10), 907 - 917 (in Russ.).
32. Chen, Y., & Ba, S. (2019). High Energy Density Material (HEDM) – Progress in Research Azine Energetic Compounds. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 63(1), 51 - 72. <https://doi.org/10.1595/205651319X15421043166627>
33. Sinditskii, V.P., Egorshchev, V.Yu., Rudakov, G.F., Filatov, S.A., & Burzhava, A.V. (2017). High-nitrogen energetic materials of 1,2,4,5-tetrazine family: Thermal and combustion behaviors. In: De Luca, L., Shimada, T., Sinditskii, V., Calabro, M. (eds) *Chemical Rocket Propulsion. Springer Aerospace Technology*. Cham: Springer (pp. 89 - 125). https://doi.org/10.1007/978-3-319-27748-6_3
34. Gorbachev, V.A., Pavlovets, G.Ya., Sizova, A.A., & Meleshko, V.Yu. (2019). Alternative sources of raw materials for powder propellant charges. In: *Proceedings of XXII scientific and practical. conf. "Actual problems of protection and security"*. Vol. 1. Armament and military equipment. St. Petersburg: NGO special materials (pp. 121 - 127) (in Russ.).
35. Gruzdeva, I.G., & Kabanova, E.P. (2014). Interaction of organic azides with acetylene compounds as a method for the synthesis of polymers. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta tekhnologii i dizaina. Ser. 1. Estestv. Tekhn. Nauki = Bulletin of the St. Petersburg State University of Technology and Design. Ser. 1: Natural and technical sciences*, 1, 62 - 63 (in Russ.).
36. Pat. 2284310, Russian Federation, 2006.
37. Kostochko, A.V., & Kazban, B.M. (2013). *Gunpowder, solid rocket fuels and their properties*. M.: Infra-M (in Russ.).



Очистка газовых выбросов от диоксида серы с помощью активированного гранулированного сорбента

М. А. Эшмухамедов¹, Т. В. Пономарева¹✉, Е. Г. Раевская²

¹Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, г. Ташкент, Узбекистан, e-mail: tatyana111183@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 12.08.2019 г., после доработки: 01.06.2020 г., принята в печать: 09.06.2020 г.

Аннотация – Для очистки газовых выбросов промышленных предприятий от опаснейших загрязнителей атмосферы – сернистого ангидрида и других соединений серы разработана каталитическая хемосорбционная система на основе ангренского каолина, содержащая оксиды металлов. Основными компонентами системы являются оксид алюминия (13–15% масс.) и оксид железа(III) (13–18% масс.). Система используется в виде гранул, предварительно активированных методом термопаровой обработки. Изучено влияние температуры, времени и предварительной обработки парами воды и азота на эффективность извлечения диоксида серы из газовых выбросов с помощью разработанной каталитической хемосорбционной системы. Продемонстрированная возможность применения для очистки газовых выбросов полиметаллического материала природного происхождения открывает перспективу использовать для этой же цели золошлаковые отходы металлургической промышленности. Это позволит извлекать из них ценные металлы, а отработанную каталитическую систему использовать для получения удобрений или в качестве коагулянта для очистки сточных вод того же предприятия. Все это делает предложенную технологию практически полностью безотходной.

Ключевые слова: очистка газовых выбросов, диоксид серы, сернистый ангидрид, адсорбция, хемосорбция, катализатор, каолин.

Purification of gas emissions from sulfur dioxide by means of activated granulated sorbent

Murad A. Eshmukhamedov¹, Tatiana V. Ponomaryova¹✉, and Elena G. Raevskaya²

¹Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, Republic of Uzbekistan, e-mail: tatyana111183@mail.ru

²N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received: August 12, 2020, Revised: June 1, 2020, Accepted: June 9, 2020

Abstract – A catalytic chemisorption system based on Angren kaolin containing metal oxides has been developed intended for purification of gas emissions of industrial enterprises from the most dangerous atmospheric pollutants - sulfur dioxide and other volatile sulfur-containing compounds. The main components of the system are aluminium oxide (13–15% wt.) and iron(III) oxide (13–18% wt.). The system is used in the form of granules obtained by preliminary thermal-stream activation. The influence of temperature, time and pre-treatment with water and nitrogen vapors on the efficiency of sulfur dioxide extraction from gas emissions using the developed catalytic chemisorption system has been studied. The demonstrated possibility of applying polymetallic material of natural origin for cleaning gas emissions opens up new opportunities for using ash and slag based waste produced by metallurgical industrial enterprises, for the same purpose. This would make it possible to extract valuable metals from the waste, and also use the spent catalytic system for producing fertilizers or as a coagulant for wastewater treatment of the same enterprise. All these potential benefits could make the proposed technology almost completely wasteless.

Keywords: gas emission treatment, sulfur dioxide, sulfurous acid anhydride, adsorption, chemisorption, catalyst, kaolin.

ВВЕДЕНИЕ

Среди химических веществ, загрязняющих атмосферу, диоксид серы (сернистый ангидрид) является одним из самых токсичных загрязнителей [1–3]. По данным ВОЗ, диоксид серы – одна из основных причин высокой заболеваемости и смертности во всем мире, вызванных загрязнением воздуха, поскольку его воздействие на человека в концентрациях, выше предельно допустимых, может приводить к существенному увеличению различных болезней дыхательных путей [3]. Он также является главным фактором выпадения кислотных дождей (при соединении SO_2 с парами воды образуются сернистая и серная кислоты), которые оказывают негативное влияние на здоровье людей и окружающую среду [4].

В то же время SO_2 является одним из самых распространенных компонентов вредных выбросов промышленности [5]. Так, общее количество выбросов диоксида серы антропогенного происхождения в атмосферу превышает значения его выбросов природного происхождения и составляет 60% от общего объема выбросов. В 2018 году общий объем выбросов SO_2 в мире составил 29818 кт/год, в том числе в Узбекистане 381 кт/год (18-е место среди других стран) [3].

Поэтому контроль за выбросами диоксида серы рассматривается как вопрос, имеющий большое значение, как со стороны государственных регулирующих органов, так и широкой общественности. В связи с этим все более актуальной становится задача очистки выбросов промышленных предприятий от сернистого ангидрида и других соединений серы [6].

Одним из эффективных путей снижения содержания SO_2 в промышленных газовых выбросах является сорбционный метод очистки, в частности, метод хемосорбции [7]. Метод хемосорбции основан на поглощении газов и паров твердыми или жидкими сорбентами с образованием малолетучих или малорастворимых химических соединений [8]. Несмотря на большое количество работ посвященных проблемам очистки газов от SO_2 с помощью

различных сорбентов [9–11], поиск новых сорбентов и повышение их эффективности являются весьма актуальными.

В то же время одним из путей решения указанной проблемы очистки промышленных газовых выбросов является разработка и реализация безотходных и малоотходных экологически сбалансированных технологий, поэтому следует обратить внимание на использование в качестве сорбентов материалов природного происхождения и отходов различных отраслей промышленности.

Цель настоящей работы состояла в разработке малоотходной технологии очистки газовых выбросов от диоксида серы методом хемосорбции с использованием сорбентов природного (вторичного) происхождения. Для этого был применен комплексный метод, включающий предварительное доокисление диоксида серы каталитической системой и сорбционное улавливание образующегося триоксида серы активированной твердой адсорбционно-хемосорбционной системой на основе каолина ангреноского месторождения, обогащенного оксидом железа.

КОМПЛЕКСНЫЙ ХЕМОСОРБЦИОННЫЙ-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ

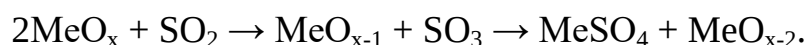
Примененный нами метод хемосорбционно-каталитической очистки газовых выбросов от диоксида серы описан в наших предыдущих работах [8, 12, 13].

Суть комплексного метода и технологии очистки заключается в предварительном доокислении диоксида серы каталитической системой с последующим сорбционным улавливанием образующегося триоксида серы твердой адсорбционно-хемосорбционной системой. При этом в качестве сорбентов предлагается использовать местный природный материал ангреноский каолин с извлечением из него активного вещества, обогащенный оксидом железа Fe_2O_3 . Предложенная сорбционная система обеспечивает хемосорбцию диоксида и триоксида серы на полиметаллических оксидах, обладающих развитой поверхностью пор [14–16]. Систему предварительно активируют путем обработки гранул паровоздушной смесью, что положительно влияет на механическую прочность и увеличивает сорбционные свойства.

Хемосорбционный способ очистки отходящих газов от диоксида серы на оксидах металлов включает следующие стадии:

- а) сорбция диоксида серы;
- б) доокисление диоксида серы в триоксид серы на поверхности каталитической адсорбционно-хемосорбционной системы;
- в) синтез (образование) сульфатов металлов на поверхности указанной системы;

Примененная система обеспечивает образование сернокислотных солей металлов, которое осуществляется за счет поверхностных атомов кислорода оксида металла по следующей схеме:



Важным преимуществом способа является то, что он не требует регенерации сорбционно-каталитической системы, поскольку синтезированные в процессе очистки сернокислые соли вторичных материалов (из исходной смеси полиметаллических оксидов) могут быть применены в качестве коагулянтов при очистке сточных вод на тех же самых промышленных предприятиях, на которых они производятся. Кроме того, метод позволяет одновременно с очисткой газов выделять металлы из отходов производства металлургических предприятий и тем самым утилизировать эти отходы, которые ранее из-за малого содержания металлов не имели применения. Таким образом, благодаря этим преимуществам разработанный способ можно считать безотходным.

В данной работе было изучено влияние температуры, времени и предварительной обработки парами воды и азота на эффективность извлечения диоксида серы из газовых выбросов с помощью разработанной абсорбционно-каталитической-хемосорбционной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка для проведения экспериментов по очистке газовых смесей описана в работе [13]. Методика эксперимента описана ранее [12]. Эксперименты проводили с адсорбционно-каталитической-хемосорбционной системой, предварительно термически обработанной при 500°C. Температура экспериментов по очистке газовой смеси варьировалась от 150 до 450°C.

В качестве каталитической хемосорбционной системы применялась полиметаллическая смесь вторичного происхождения – алюможелезная система, которая является основным компонентом ангреновского каолина.

Исходный каолин ангреновского месторождения (Узбекистан) имел нижеследующий химический состав: массовая доля оксида алюминия – до 35%, массовая доля оксида железа Fe_2O_3 – в интервале 0,4–0,6%, массовая доля оксида кремния 47,0–48,0%, массовая доля влаги – до 12%.

На ее основе была синтезирована каталитическая хемосорбционная система, обогащенная оксидом железа(III). Основными компонентами полученной системы были оксид железа Fe_2O_3 (13–15% масс.) и оксид алюминия Al_2O_3 (13–18% масс.) [14]. Кроме этих оксидов в смеси содержались оксиды CaO , MgO , SiO_2 , а также в малых количествах оксиды I и VIII группы периодической системы химических элементов.

Сорбционная система использовалась в виде гранул со средними размерами 3 x 3 мм или 4 x 4 мм. Гранулы подвергались предварительной термопарогазовой активации путем пропускания через стационарный слой сорбционно-каталитической системы водяного пара при соотношении 1 : 10 (адсорбент-вода) при скорости воздушного потока 2000 час⁻¹ при 170–250°C.

В исследовании также применялась модельная бинарная система Al_2O_3 – Fe_2O_3 с содержанием последнего 10%.

Концентрацию оксидов серы в модельных газовых смесях определяли иодометрическим методом, как описано в [17].

Поглотительную способность (сероемкость) сорбционной системы рассчитывали по формуле:

$$a_i = \frac{(C_{SO_2}^H - C_{SO_2}^K) \cdot V \cdot M_{SO_2} \cdot 100}{100 \cdot 22,4 \cdot G} = \%_{масс.}$$

где i – промежуток времени, в течение которого протекает сорбция диоксида серы, мин; V – объем очищенного газа, л; M_{SO_2} – относительная молекулярная масса SO_2 ; C^H и C^K – начальная и конечная концентрация диоксида серы, соответственно; G – навеска сорбционной системы, г.

Степень очистки газа от кислых газов рассчитывалась, исходя из концентрации диоксида серы до и после очистки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс очистки был изучен на модельных газовых смесях с содержанием диоксида серы от 0,26 до 0,65% об., остальные компоненты модельных смесей – CO_2 (до 8% об.), водяной пар и воздух.

В предварительных экспериментах было установлено, что наибольшая эффективность очистки с помощью указанной выше адсорбционной каталитической системы достигается, если систему подвергают предварительному прокаливанию при температуре $500^\circ C$, а температуру сорбции устанавливают равной $200^\circ C$, поэтому для проведения экспериментов выбрали температуру $200^\circ C$ как оптимальную для проведения процесса очистки. Более подробно влияние температуры на эффективность извлечения SO_2 из модельных газовых смесей будет рассмотрено ниже.

Ранее было показано, что интенсивность образования сульфатов металлов может увеличиваться в присутствии азота и паров воды [12]. Поэтому с целью повышения эффективности очистки с помощью указанной системы были проведены эксперименты по изучению хемосорбции диоксида серы в потоке азота, однако при этом степень очистки была незначительной – до 5% при продолжительности процесса 60 мин. Возможно, отсутствием кислорода объясняется то, что очистка газа от диоксида серы в потоке азота идет очень слабо и при этом образуется лишь незначительное количество сернокислотных солей металлов.

Напротив, введение паров воды в зону реакции оказало положительное влияние на эффективность очистки. На рис. 1 показано изменение степени очистки в принятых условиях без введения и с введением паров воды. Воду вводили в количестве 10% от количества исходного кислого газа. В качестве сорбента использовали модельную бинарную смесь Al_2O_3 - Fe_2O_3 (содержание Fe_2O_3 10%).

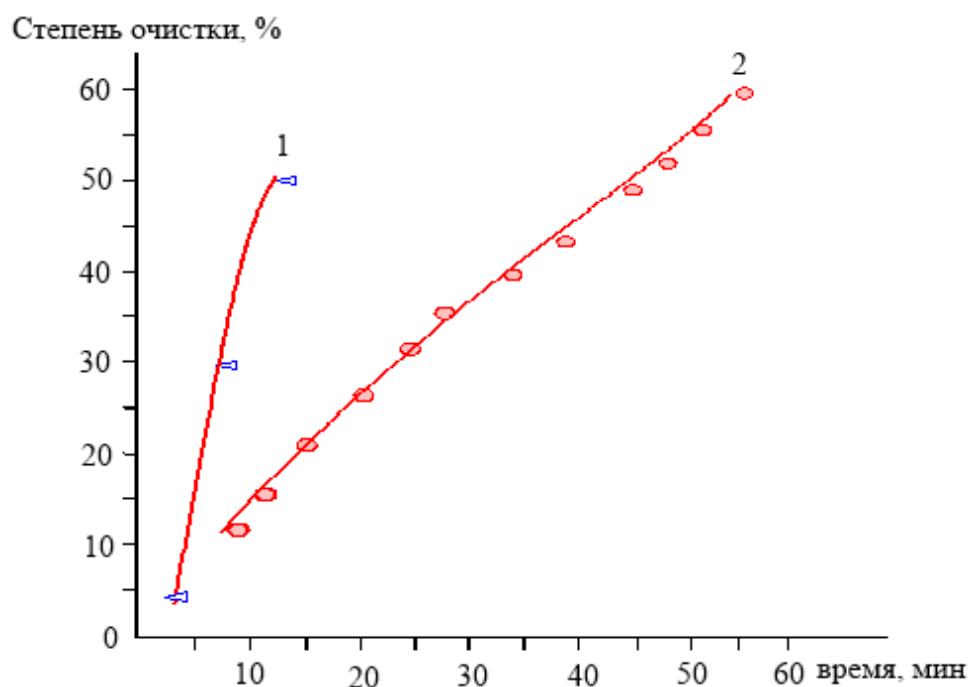


Рис. 1. Зависимость степени очистки газовой смеси от диоксида серы во времени при температуре опыта 200°C с применением хемосорбционной системы, состоящей из Al_2O_3 – Fe_2O_3 . Обозначения: 1 – с парами воды (воду вводили в количестве 10% об. от общего количества кислого газа, содержание SO_2 в исходном газе 0,65%); 2 – без воды.

Fig. 1. Time dependence of degree of purification from sulfur dioxide at 200°C for model gas mixture by means of chemisorption system based on Al_2O_3 – Fe_2O_3 . Designations: Θ – Θ – without water; Δ – Δ – with water vapor (amount of added water is 10% vol. from the total volume of acidic gas, the content of SO_2 in the feed gas is 0.65%).

Как видно из рисунка, в присутствии паров воды за счет увеличения скорости очистки 50%-ная степень очистки достигается за значительно более короткое время, что говорит в пользу предположения о том, что образование конечного продукта протекает в направлении образования сульфит-сульфатов металлов. Таким образом, полученные результаты показывают, что в присутствии паров воды продолжительность достижения одной и той же степени очистки сокращается приблизительно в 3 раза. Поэтому все дальнейшие эксперименты проводили с введением в газовую смесь 10% паров воды.

Результаты изменения степени очистки газа и количества хемосорбированного диоксида серы с нарастанием времени при варьировании концентраций SO_2 в газовой смеси приведены в табл. 1. Хемосорбцию определяли как количество образующихся сернокислых солей металлов по формуле:

$$M_n = N_m \cdot M/m$$

где M_n – масса образующихся сернокислых солей металлов, N_m – масса исходного сорбента, M – масса поглощенного газа; m – общая масса хемосорбента.

Из таблицы видно, что при концентрации SO_2 в газовой смеси 0,65% степень очистки составляет – 54% об. Снижение содержания SO_2 в газе приводит к увеличению степени очистки, однако в интервале концентраций SO_2 от 0,44 до 0,26% об., степень очистки практически не меняется и составляет 57–58% об. (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость степени очистки газа от концентрации SO_2 в исходном газе

Table 1. Dependence of the degree of gas purification on the concentration of SO_2 in the feed gas

№	Содержание диоксида серы, %		Количество хемосорбированного SO_2 в виде солей MeSO_n , г	Степень очистки, % об.	Время снижения степени очистки до 0-10%, мин
	До очистки	Через 5 мин после начала очистки			
1	0,65	0,30	0,35	54	55
2	0,44	0,19	0,25	57	55
3	0,33	0,14	0,19	57	100
4	0,26	0,11	0,15	58	125

Опыты по кинетике хемосорбции проводили с модельными газовыми смесями, содержащими от 0,26 до 0,65% об. диоксида серы при температуре процесса 200°C в присутствии в газовой смеси паров воды в количестве 10 об.% от общего количества кислого газа. Кинетика хемосорбции диоксида серы на примененной хемосорбционной системе приведена на рисунке 2.

Как видно из рисунка, снижение содержания диоксида серы в исходном газе приводит к увеличению степени очистки, однако в интервале концентраций SO_2 от 0,44 до 0,26% об., степень очистки через 45–60 мин практически одинакова и составляет 57–58% об., что аналогично данным таблицы 1.

Установлено, что с понижением исходной концентрации диоксида серы в газовой смеси в диапазоне 0,65–0,26% об. сероемкость (т.е. поглотительная способность сорбента) увеличивается. С течением времени сероемкость при всех концентрациях SO_2 в газовой смеси линейным образом снижается. Важно отметить, что количество вступающего в химическое взаимодействие молекулярного диоксида серы остается постоянным независимо от концентрации газа. Это условие является существенным для внедрения разрабатываемого способа в промышленность.

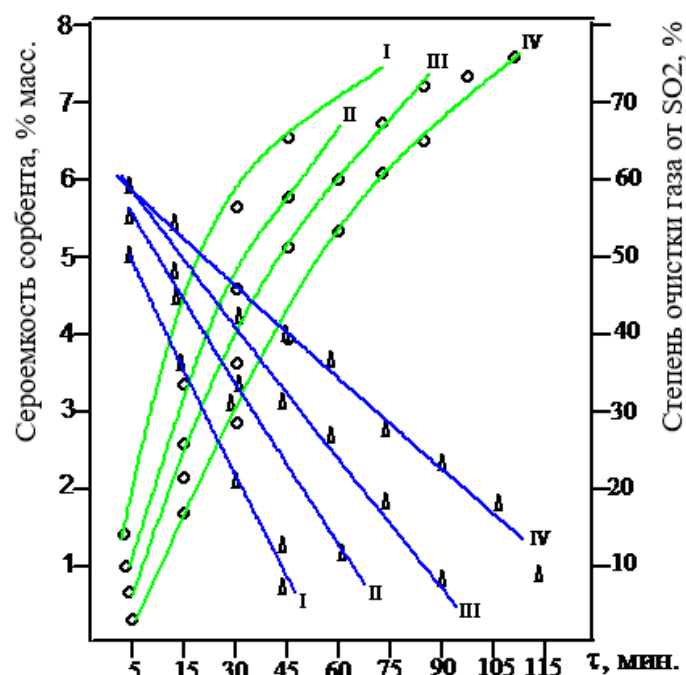
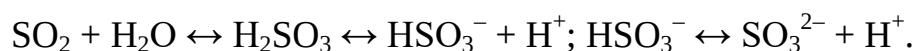


Рис. 2. Изменение степени очистки и сероемкости сорбента во времени в присутствии паров воды в газе (10% об. от общего количества кислого газа) при различных концентрациях SO_2 в газовой смеси: 0,65 (I), 0,44 (II), 0,33 (III), 0,26 (IV) об.%. Температура опыта – 200°C, температура прокаливания сорбента 500°C, сорбент – обогащенный железом ангренский каолин.

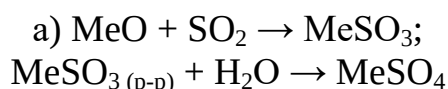
Fig. 2. Change in degree of purification and SO_2 adsorption capacity of the sorbent over time in the presence of water vapor in the gas mixture (10% vol. from the total volume of acidic gas) at various concentrations of SO_2 in the gas mixture: 0.65 (I), 0.44 (II), 0.33 (III), 0.26 (IV) vol.%. The temperature is 200°C, the sorbent is iron-enriched Angren kaolin, preliminarily annealed at 500°C.

Результаты изучения кинетики позволяют сделать предположения о возможном механизме процесса. Мы предполагаем, что в примененных нами условиях очистки газовых выбросов от диоксида серы в присутствии водяного пара с помощью разработанной каталитической хемосорбционной системы возможно присутствие следующих механизмов.

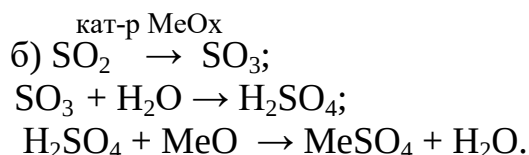
Во-первых, вероятно, в присутствии воды в исходной газовой смеси направление обратимой реакции окисления диоксида серы сдвигается в сторону образования сульфатов. Образованию сульфата в этом случае могут предшествовать реакции согласно схеме:



Не исключена возможность одновременного протекания реакций по другим схемам, например:



или



где Me – металл.

Возможно одновременное протекание реакций по всем или многим из вышеперечисленных направлений с образованием в качестве конечного продукта соответствующих сульфатов металлов. Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что присутствие водяных паров в газовых выбросах положительно сказывается на степени их очистки.

Обобщение полученных экспериментальных данных позволило раскрыть взаимосвязь влияния температуры, влажности, концентрации и времени на кинетику процесса хемосорбции и сформулировать положения о возможности дальнейшего повышения эффективности степени очистки.

Из результатов экспериментальных данных следует, что уменьшение концентрации диоксида серы в исходном газе, а также увеличение температуры предварительной активации используемого сорбента приводит к повышению степени очистки. Были исследованы разные тепловые режимы очистки, ориентируясь на температуру газового потока выбросов энергетических установок. Наиболее высокая исследованная температура была равна 700°C. Было выбрано два оптимальных режима температур для активации системы и процесса очистки. Для очистки газовых смесей с температурой газового потока около 400°C наилучшие результаты по очистке достигаются, если проводить предварительную термохимическую активацию сорбционной системы в интервале температур 800–900°C. А при температуре газового потока на выходе из выбросной трубы и при температуры в реакторе 200–250°C следует проводить активацию в интервале температурного режима 400–600°C. После активации механическая прочность гранул сорбционной системы увеличивается до 3,0 кг на гранулу (прочность исходных гранул составляла 1,2–1,7 кг на гранулу). Таким образом, значение прочности увеличивалось в 1,5 раза, что соответственно изменяло количество микропор и макропор, общий объем, которых возрастал от 0,2 см³/г до 0,3 см³/г.

Экспериментальным путем подтверждено, что полученная хемосорбционная система на базе природных сырьевых ресурсов с активной поверхностью частиц не менее 800 м²/г с хорошо развитой пористостью приводит к увеличению динамической емкости сорбционной способности образцов приблизительно в 2 раза.

С одной стороны, повышение температуры процесса хемосорбции, благодаря активации оксида металла, благоприятствует повышению скорости окисления диоксида серы до триоксида серы, что увеличивает как количество образующегося сульфата, так и, соответственно, степень очистки газа. С другой стороны, повышение температуры выше 700°C представляется нецелесообразным, поскольку при температуре 880°C образовавшиеся сульфаты металлов разлагаются с получением исходных компонентов.

Таким образом, в результате проведенных нами исследований рекомендуемая температура очистки в данных условиях – 200°C. Оптимальной влажностью газовой смеси для высокотемпературной очистки следует считать влажность 10–20% от содержания кислых газов.

Важно отметить, что очистка промышленных газовых выбросов от оксидов серы на пористом полиметаллическом оксиде сопровождается

одновременным увеличением содержащихся в нем оксидов металлов в виде сульфатов. Это дает возможность использовать отработанную каталитическую систему для получения удобрений для щелочных почв - сульфата аммония при применении аммонийных удобрений. Установлено, что для практически полного извлечения оксидов металлов требуется при концентрации диоксида серы 0,58% – 7; 0,34% – 9; 0,16 – 14 циклов работы, состоящих из чередующихся процессов адсорбции оксидов серы и извлечения сульфатов металлов. При большом содержании оксидов серы в отходящем газе наряду сокращением цикла «хемосорбция-регенерация», значительно увеличивается степень извлечения металлов.

Предложенный хемосорбционный способ очистки отходящих газовых смесей от диоксида серы не требует специальной подготовки выбрасываемого газового потока. При этом ангренский каолин может быть рекомендован для очистки выбросных газовых потоков химической, металлургической, горно-обогатительной промышленности и теплоэнергетики. Более того, примененный хемосорбционный метод позволяет использовать различные шлаки металлургической промышленности и извлекать из них ценные металлы, которые из-за их малого содержания нецелесообразно извлекать из породы известными методами, что делает данную технологию практически полностью безотходной.

ВЫВОДЫ

1. Предложена оптимальная технология очистки отработанных газовых смесей от сернистого ангидрида с помощью активированной каталитической хемосорбционной системы на основе природных сырьевых ресурсов местного происхождения.

2. Каталитическая хемосорбционная система представляет собой обогащенный оксидом железа(III) каолин ангренского месторождения в виде гранул с активной поверхностью частиц не менее $800 \text{ м}^2/\text{г}$ с хорошо развитой пористостью, что обеспечивает увеличение динамической емкости сорбционной способности образцов приблизительно в 2 раза.

3. Изучена взаимосвязь влияния температуры, влажности, концентрации SO_2 в газовой смеси и времени на процесс хемосорбции. Рекомендуемая температура очистки газовых выбросов в примененных экспериментальных условиях – 200°C . Каталитическую хемосорбционную систему предварительно активируют термопаровой обработкой в присутствии 10% водяного пара.

4. Уточнены оптимальные параметры предварительной активации сорбционной системы при очистке газовых смесей: при температуре газового потока около 400°C температура термохимической активации должна быть в интервале температур $800\text{--}900^\circ\text{C}$. А при температуре газового потока на выходе из выбросной трубы и в при температуры в реакторе $200\text{--}250^\circ\text{C}$ следует производить активацию в интервале температур $400\text{--}600^\circ\text{C}$.

5. Оптимальным следует считать однократное использование каталитической хемосорбционной системы с последующим возвращением

смеси в композицию сернокислотных солей металлов, содержащихся в исходном материале, в качестве коагулянта для очистки сточных вод.

6. В перспективе предполагается использовать в качестве такой системы золошлаковые отходы ангренской тепловой энергостанции, что может сделать предлагаемую технологию практически полностью безотходной.

Список литературы:

1. Slack A.V., Hollinden G.A. (1975). *Sulfur dioxide removal from waste gases*. 2nd Ed. Park Ridge, N.J.: Noyes Data Corporation.
2. Петросян В.С., Шувалова Е.А. (2017). *Химия, человек и окружающая среда*. М.: Буки Веди. С. 88.
3. Dahiya S., Myllyvirta L. (2019). *Global SO₂ emission hotspot database. Ranking the world's worst sources of SO₂ pollution*. Greenpeace Environment Trust, released in August 2019.
4. Бубнов В.П., Довнар Д.А. (2013). Исследование эколого-экономических показателей систем очистки газовых выбросов от диоксида серы. *Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ*, 1, 65 - 72.
5. Klimont Z., Smith S.J., Cofala J. (2013). The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions. *Environ. Res. Lett.*, 8(1), 1 - 6. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/1/014003>
6. Хайруллин С.Р., Керженцев М.А., Яшник С.А., Сальников А.В., Теряева Т.Н., Илюхин И.В., Садыков Р.Р., Исмагилов З.Р. (2015). Процессы очистки газовых выбросов предприятий цветной металлургии от диоксида серы. Применяемые технологии и катализаторы. *Химия в интересах устойчивого развития*, 23(4), 469 - 489. DOI: 10.15372/KhUR20150417
7. Шикина Н.В., Хайруллин С.Р., Кузнецов В.В., Рудина Н.А., Исмагилов З.Р. (2015). Разработка и исследование адсорбентов на основе рудных материалов для очистки дымовых газов ТЭС от диоксида серы. *Химия в интересах устойчивого развития*, 23(2), 199 - 208. DOI: 10.15372/KhUR20150215
8. Сафаев М.М., Понамарева Т.В., Каюмова И.К., Эгамова Д.К., Эшмухамедов М.А. (2019). Применение оксидов металлов природного и вторичного происхождения при очистке отходящих газов от кислых компонентов. *Universum: химия и биология*, 8(62), 54 - 58. <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7655>
9. Кожанова Е.А., Черных А.А., Рубанов Ю.К., Токач Ю.Е. (2015). Состояние вопроса очистки дымовых газов от диоксида серы. *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*, 3, 180 - 182.
10. Лазарев М.Ю., Зайнуллин А.М., Ретунская Е.Ю. (2019). Закономерности процесса очистки газов от диоксида серы на твердых катализаторах на основе отходов металлообрабатывающих производств. В сборнике: *Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды*. Сборник докладов Международной научно-технической конференции. 2019. С. 209.
11. Магзюмова Г.А., Мусина С.А., Красногорская Н.Н. (2018). Очистка выбросов от следовых количеств диоксида серы сорбентами. В сборнике: *Наука, образование, производство в решении экологических проблем (ЭКОЛОГИЯ-2018)*. Материалы XIV Международной научно-технической конференции. 2018. С. 41.
12. Агзамходжаев А.А., Сафаев М.М., Мирзарахимов А.А., Хамраев С.С. (2008). Хемосорбционно-каталитический метод очистки газовых смесей от диоксида серы бинарными и полиметаллическими оксидами вторичного происхождения. *Узбекский химический журнал*, 2, 46 - 49.
13. Мирзарахимов М.С., Сафаев М.А., Шарипов А.А., Агзамходжаев А.А., Сафаев М.М., Хамраев С.С. (2007). Адсорбционный способ очистки отходящих газов производства от

диоксида серы. Сб. мат-лов Респ. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана», Ташкент, 2007. С. 349 - 351.

14. Сафаев М.М., Шарипов А.А., Агзамходжаев А.А., Турсунов М.А., Сафаев М.А., Хамраев С.С. (2007). Композиции адсорбентов на основе полиметаллических оксидов для очистки отходящих газов производства от диоксида серы. *Композиционные материалы. Ташкент*, 4, 63 - 65.
15. Мирзарахимов М.С., Сафаев М.М., Эшмухамедов М.А., Сафаев М.А. (2013). *Очистка от кислых компонентов выбросов энергетических и вентиляционных установок*. Ташкент: ТашГТУ. С. 114.
16. Эшмухамедов М., Мирзарахимов М., Сафаев М. (2014). *Технология очистки выбросов от кислых компонентов*. Ташкент: ТашГТУ.
17. Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. Л.: Гидрометеиздат, 1987. С. 12.

References:

1. Slack, A.V., & Hollinden, G.A. (1975). *Sulfur dioxide removal from waste gases*. 2nd Ed. Park Ridge, N.J.: Noyes Data Corporation.
2. Petrosyan, V.S., & Shuvalova, E.A. (2017). *Chemistry, people, and environment*. M.: Buki Vedi. P. 88 (in Russ.).
3. Dahiya, S., & Myllyvirta L. (2019). *Global SO₂ emission hotspot database. Ranking the world's worst sources of SO₂ pollution*. Greenpeace Environment Trust, released in August 2019.
4. Bubnov, V.P., & Dovnar, D.A. (2013). Investigation of ecological and economical characteristics of systems of gas outburst cleaning from dioxide sulphur. *Energetika. Izvestia vysshykh uchebnykh zavedenij energeticheskikh ob'edinenij SNG = Energetics. Proceedings of CIS higher education institutions and power engineering associations*, 1, 65 - 72 (in Russ.).
5. Klimont, Z., Smith, S.J., & Cofala, J. (2013). The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions. *Environ. Res. Lett.*, 8(1), 1 - 6. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/1/014003>
6. Khairullin, S.R., Kerzhentsev, M.A., Yasnik, S.A., Salnikov, A.V., Teryaeva, T.N., Ilukhin, I.V., Sadykov, R.R., & Ismagilov, Z.R. (2015). Sulfur dioxide purification processes for gas emissions from non-ferrous metallurgy enterprises. Applied technologies and catalysts. *Khimia v interesakh ustoichivogo razvitiya = Chemistry for sustainable development*, 23(4), 469 - 489 (in Russ.). DOI: 10.15372/KhUR20150417
7. Shikina, N.V., Khairullin, S.R., Kuznetsov, V.V., Rudina, N.A., & Ismagilov, Z.R. (2015). Development and investigation of adsorbents based on ore materials for the purification of flue gas from sulphur dioxide. *Khimia v interesakh ustoichivogo razvitiya = Chemistry for sustainable development*, 23(2), 199 - 208 (in Russ.). DOI: 10.15372/KhUR20150215
8. Safaev, M.M., Ponamaryova, T.V., Kayumova, I.K., Egamova, D.K., & Eshmukhamedov, M.A. (2019). Applications of metal oxides of natural and secondary origin in the purification of waste gases from acidic components. *Universum: khimiya i biologiya = Universum: chemistry and biology*, 8(62), 54 - 58 (in Russ.). <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7655>
9. Kozhanova, M.A., Chernykh, A.A., Rubanov, Yu.K., & Tokach, Yu.E. (2015). State of the art of flue gas purification from sulfur dioxide. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova = Bulletin of V.G. Shukhov Belgorod State Technological University*, 3, 180 - 182 (in Russ.).
10. Lazarev, M.Yu., Zainullin, A.M., & Retunskaya, E.Yu. (2019). Characteristics of the process of gas purification from sulfur dioxide on solid catalysts based on waste from metalworking industries. In: Proceedings of Int. Scient. Techn. Conf. *Innovative approaches to solving modern problems of rational use of natural resources and environmental protection*, 2019. P. 209 (in Russ.).

11. Mazgyumova, G.A., Musina, S.A., & Krasnogorskaya, N.N. (2018). Purification of emissions from sulfur dioxide trace amounts by sorbents. In: Proceedings of XIV Int. Scient. Techn. Conf *Science, education, production in solving environmental problems (ECOLOGY -2018)*. P. 41 (in Russ.).
12. Aghzamkhodzhaev, A.A., Safaev, M.M., Mirzarakhimov, A.A., & Kramraev, S.S. (2008). Chemisorption-catalytic method for purification of gas mixtures from sulfur dioxide by binary and polymetallic oxides of secondary origin. *Uzbekskii khimicheskii zhurnal = Uzbek chemical journal*, 2, 46 - 49 (in Russ.).
13. Mirzarakhimov, M.S., Safaev, M.A., Sharipov, A.A., Aghzamkhodzhaev, A.A., Safaev, M.M., & Khamraev, S.S. (2007). Adsorption method for purification of waste gases from sulfur dioxide production. Proceedings of Republican Scient. Techn. Conf. "Actual problems of creation and use of high technologies of processing of mineral and raw materials of Uzbekistan", Tashkent, 2007. P. 349 - 351 (in Russ.).
14. Safaev, M.M., Sharipov, A.A., Aghzamkhodzhaev, A.A., Tursunov, M.A., Safaev, M.A., & Khamraev, S.S. (2007). Polymetallic oxide-based adsorbent compositions for purification of exhaust gases from sulfur dioxide. *Kompositsionnye materialy. Taskent = Composite materials. Tashkent*, 4, 63 - 65 (in Russ.).
15. Mirzarakhimov, M.S., Safaev, M.A., Eshmukhamedov, M.A., & Safaev, M.A. (2013). *Purification of emissions of power and ventilation installations from acid components*. Tashkent: TashGTU. P. 114 (in Russ.).
16. Eshmukhamedov, M., Mirzarakhimov, M., & Safaev, M. (2014). *Technology for cleaning emissions from acidic components*. Tashkent: TashGTU (in Russ.).
17. Collection of methods for determining concentration of pollutants in industrial emissions. L.: Gidrometeoizdat, 1987. P. 12 (in Russ.).



Бесхлорные полимерные композиции на основе бутадиен-акрилонитрильного каучука и сополимера стирола

С. Н. Ахметов[✉], В. В. Мясоедова, А. В. Грачев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: serik-akhmetov@yandex.ru

Поступила в редакцию: 26.02.2020 г., после доработки: 18.04.2020 г., принята в печать: 05.05.2020 г.

Аннотация – Представлены результаты исследования модификации бутадиен-акрилонитрильного каучука сополимером стирол-этилен-бутилен-стирола (термоэластопласт СЭБС отечественного производства) с целью замены поливинилхлорида, который традиционно используется в композициях на основе вышеуказанного каучука, применяемых для изготовления резинотехнических изделий. Получены смеси на основе бутадиен-акрилонитрильного каучука марки БКНС-40АМН, модифицированные 5–20 мас.% указанного сополимера стирола. Исследованы физико-химические свойства исходных полимеров и композитов методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, ТГА, ДСК и термомеханического анализа. Показано, компоненты смеси полимеров хорошо совместимы в изученной области концентраций, причем в отличие от известных материалов на основе смесей каучука и поливинилхлорида, полученные композиции имеют улучшенную термостабильность и не выделяют хлорсодержащих токсичных веществ при эксплуатации изделий из них, что благоприятно сказывается на снижении экологической нагрузки.

Ключевые слова: каучук синтетический бутадиен-акрилонитрильный, сополимер стирол-этилен-бутилен-стирол, термоэластопласт, поливинилхлорид, бесхлорная композиция.

Non-chlorinated polymer compositions based on acrylonitrile butadiene rubber and styrene copolymer

Serik N. Akhmetov[✉], Vera V. Myasoedova, and Andrey V. Grachev

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: serik-akhmetov@yandex.ru

Received: February 26, 2020, Revised: April 18, 2020, Accepted: May 5, 2020

Abstract – The paper features the research results on modification of acrylonitrile butadiene rubber with styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer (locally manufactured SEBS thermoplastic elastomer) aiming at substitution of polyvinyl chloride component in polymer compositions based on the abovementioned rubber which are widely applied for manufacturing a broad range of rubber goods. The compositions are obtained by mixing acrylonitrile butadiene rubber of BNKS-40AMN

grade with 5-20% wt of the defined styrene copolymer. Physical and chemical properties of both the initial polymers and compositions thereof have been studied with the use of Fourier-transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, and thermomechanical analysis. The results show that the two components of the polymer blends are characterized by good compatibility within the studied range of concentrations. Moreover, as opposed to the known composites based on the mixtures of rubber and polyvinyl chloride, the obtained compositions have an improved heat resistance and are supposed to produce no chlorine-containing toxic substances when using products derived from them. The latter is an additional benefit resulting in improved sustainability and environmental safety.

Keywords: synthetic acrylonitrile butadiene rubber, styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer, thermoplastic elastomer, polyvinyl chloride, non-chlorinated composition.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в России основным сырьем для производства эластомерных клеев и герметиков являются хлоропреновые каучуки. Полихлоропрен (ПХ) – один из старейших синтетических эластомеров в промышленном масштабе производится под наименованием неопрен (Neoprene – зарегистрированная торговая марка DuPont DowElastomers) [1–3]. ПХ относится к категории дорогостоящих импортных материалов [2, 3]. Альтернативой ПХ как для клеев, так и для композиций многоцелевого назначения могут служить бутилкаучук и бутадиен-нитрильные каучуки (БНК), которые, однако, по когезионной прочности уступают ПХ. Вместе с тем, БНК обладают высокими адгезионными свойствами по отношению к различным субстратам, а также успешно выполняют роль герметика в смесях с поливинилхлоридом (ПВХ) [4, 5] и широко применяются при изготовлении кабелей, шлангов, уплотнителей и герметизирующих прокладок. БНК являются перспективными и с экономической точки зрения, так как на мировом рынке очевидна тенденция к сближению цен маслостойкого БНК и других каучуков общего назначения. А по стойкости ко многим углеводородам БНК даже превосходят ПХ [5, 6].

Актуальность настоящей работы в научном и практическом плане обусловлена тем, что, несмотря на достаточное количество работ по исследованию свойств клеев и герметиков на основе БНК [7–11], по существу, они носят эпизодический характер, и стоит задача создания рецептуры новых экологически безопасных материалов на этой основе. Хорошо известно, что ПВХ обладает низкой по сравнению с полиэтиленом и полистиролом химической и термической стабильностью, пониженной стойкостью к световому и УФ-воздействию [12, 13]. Деструкция ПВХ происходит с выделением хлористого водорода и окиси углерода, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду. Кроме того, выделение токсичных соединений необходимо учитывать при обеспечении пожарной безопасности. По данным МЧС, основной причиной гибели более 40% людей на пожарах является отравление токсичными продуктами горения [14]. Таким образом, задачей настоящего исследования является подбор эффективного компонента взамен ПВХ в смесях БНК и ПВХ, для снижения выделения вредных веществ.

Основным отличием бутадиен-нитрильных каучуков от хлоропреновых является то, что они не способны к кристаллизации. Этот факт создает большую проблему, решение которой требует системного подхода. Так, для обеспечения необходимых прочностных свойств новых материалов и клеев необходимо применять дополнительную модификацию БНК.

Ранее нами была осуществлена модификация БНК этилцеллюлозой (ЭЦ) [15, 16] и показана совместимость БНКС-28АМН и ЭЦ, которая (при определенном соотношении компонентов) обеспечила повышение ударной прочности системы. Кроме того, описаны составы на основе каучука марки БНКС-26АМН (модифицированного ЭЦ и дисперсно-наполненного лигноцеллюлозными волокнами и др.), которые выполняют роль герметизирующих мастик, отличающихся нарастанием прочности связей со временем [17].

Цель настоящей работы – модификация БНК сополимером стирол-этилен-бутилен-стирола (СЭБС) и изучение закономерностей влияния природы полимеров и состава смесей на физико-химические свойства композитов на основе смесей БНКС-40АМН и СЭБС, а также сравнение физико-химических свойств смесей синтетического бутадиен-нитрильного каучука и поливинилхлорида для дальнейшей замены ПВХ на сополимер СЭБС.

На основе полученных данных открывается возможность дополнить сведения по физико-химическим свойствам композитов и создать научные основы для комплексного подхода к регулированию физико-механических характеристик и других эксплуатационных параметров изделий из материалов на основе полученных композитов из смесевых термоэластопластов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы материалы отечественного производства: бутадиен-акрилонитрильный каучук марки БНКС-40АМН производства ПАО «СИБУР Холдинг», сополимер СЭБС марки Masflex 60112BLK9010U производства ООО «Руспласт» и композиции на основе их смесей. Выбранная марка Masflex представляет собой композиционный материал (на основе сополимера стирол-этилен-бутадиен-стирола с добавками минеральных масел и процессионных термостабилизаторов), обладающий стойкостью к отрицательным температурам и повышенной устойчивостью к УФ-излучению, с твердостью по Шор А 60 ед. и плотностью 1,18 г/см³.

Образцы смесей из вышеперечисленных полимеров готовили в два этапа: пред-подготовку осуществляли смешением компонентов БНКС-40АМН и СЭБС с содержанием последнего 5, 10, 15 и 20 мас.% на лабораторных вальцах при 80°С, а затем полученные вальцеванием смеси БНКС-40 АМН с добавками СЭБС с различным содержанием термоэластопласта подвергали термопрессованию при 175–180°С на термопрессе.

Для оценки влияния добавок СЭБС к каучуку и выявления особенностей свойств смесей и композитов из смесей этих полимеров проведено комплексное физико-химическое исследование методами ИК-Фурье спектроскопии,

термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Оборудование и методика измерений ИК-спектров

Идентификацию компонентов проводили на ИК-спектрометре VERTEX 70 (Bruker Corporation, США). Данное оборудование позволяет снимать ИК-спектры исследуемых образцов в спектральном диапазоне длин волн от 350 до 7500 см^{-1} , при этом вещество может находиться в твердой, жидкой и газообразной фазе. В целях исключения влияния окружающей среды (наличие паров воды и двуокиси углерода) в приборе проводится продувка сухим воздухом или азотом.

Оборудование и методика измерения ТГА/ДСК

Термический анализ компонентов проводили на оборудовании NETZSCH Jupiter (NETZSCH Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG, Германия), которое позволяет проводить измерения изменения массы и тепловых эффектов в диапазоне температур от -150 до 2400°C. ТГА/ДСК анализ проводили на платиновом тигле в условиях атмосферы окружающего воздуха, при постоянной скорости нагрева 10 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были приготовлены смеси бутадиен-акрилонитрильных каучука марки БНКС-40АМН и сополимера стирол-этилен-бутилен-стирола СЭБС и изучены их физико-химические свойства.

В работе представлены ИК-Фурье-спектры, ТГА- и ДСК-кривые исследованных образцов исходных полимеров СЭБС и БНКС-40АМН, а также смесей БНКС-40АМН и СЭБС с содержанием последнего 5, 10, 15 и 20 мас.%.

ИК-спектроскопия исходных компонентов

На рисунке 1 представлен ИК-спектр исходного каучука БНКС-40 АМН. Наличие полосы поглощения при 2237 см^{-1} является характерным для всех БНК и связано с присутствием $-\text{C}\equiv\text{N}$ групп [18]. Пик при 2237 см^{-1} проявляется у каучука даже при его малом содержании в смеси (до 2 мас.%) [16]. Интенсивность характеристических пиков ИК-спектра, например, полосы, относящейся к валентным колебаниям связи атомов углерода и азота, коррелирует с содержанием звеньев акрилонитрила в каучуке.

Данные ИК-Фурье спектроскопии второго компонента смеси – сополимера СЭБС, представленные на рисунке 2, удовлетворительно согласуются с литературными данными для этого сополимера, а именно для образцов SEBS марки Kraton G1650 (рис. 3) [19, 20].

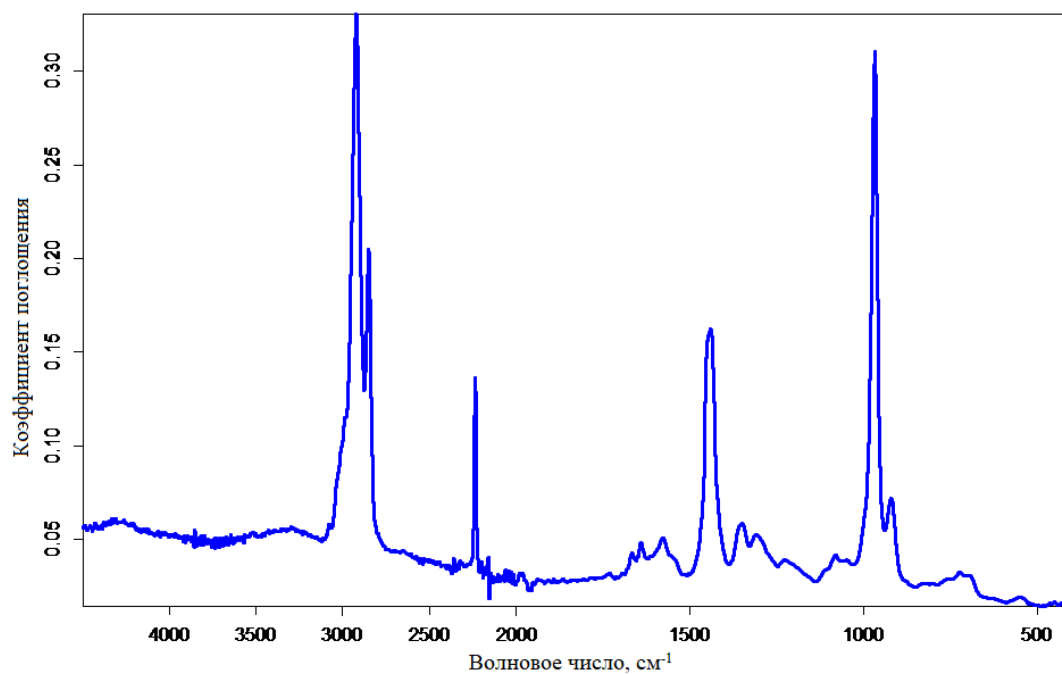


Рис. 1. ИК-Фурье спектр образца исходного каучука БНКС-40АМН.

Fig. 1. Fourier-transform IR-spectrum of starting rubber sample (BNKS-40AMN grade).

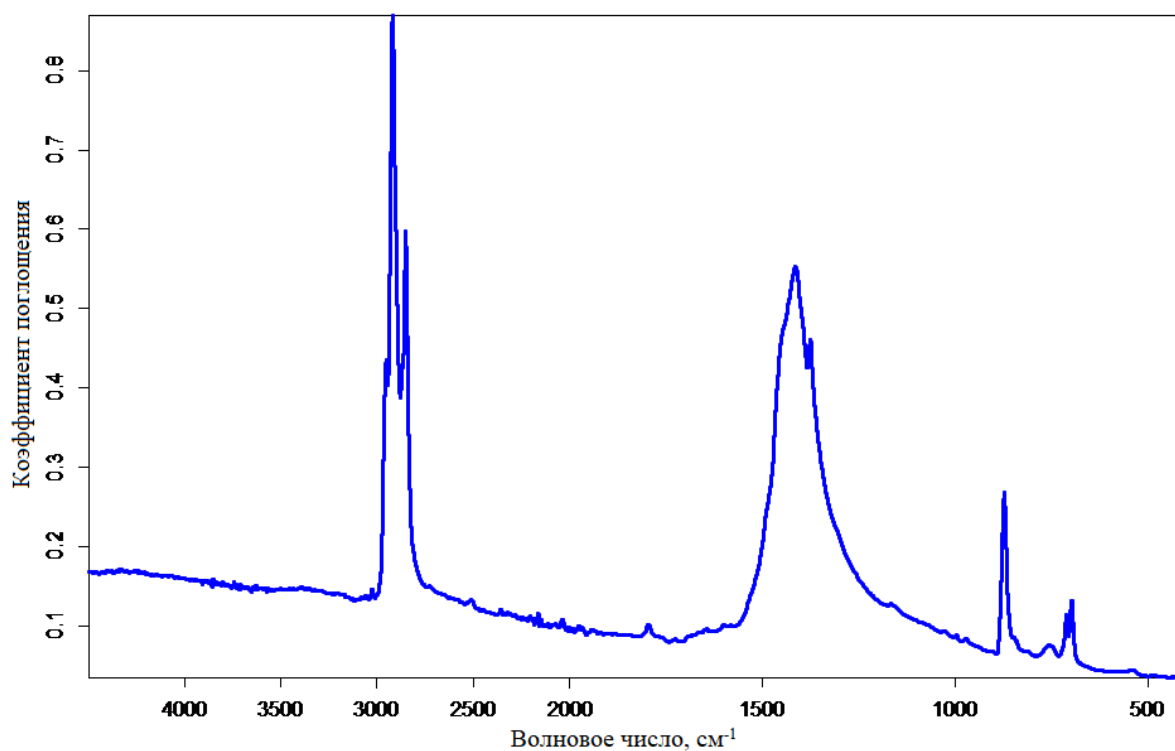


Рис. 2. ИК-Фурье спектр исходного образца СЭБС марки Masflex 60112BLK9010U.

Fig. 2. Fourier-transform IR-spectrum of starting SEBS sample (Masflex 60112BLK9010U).

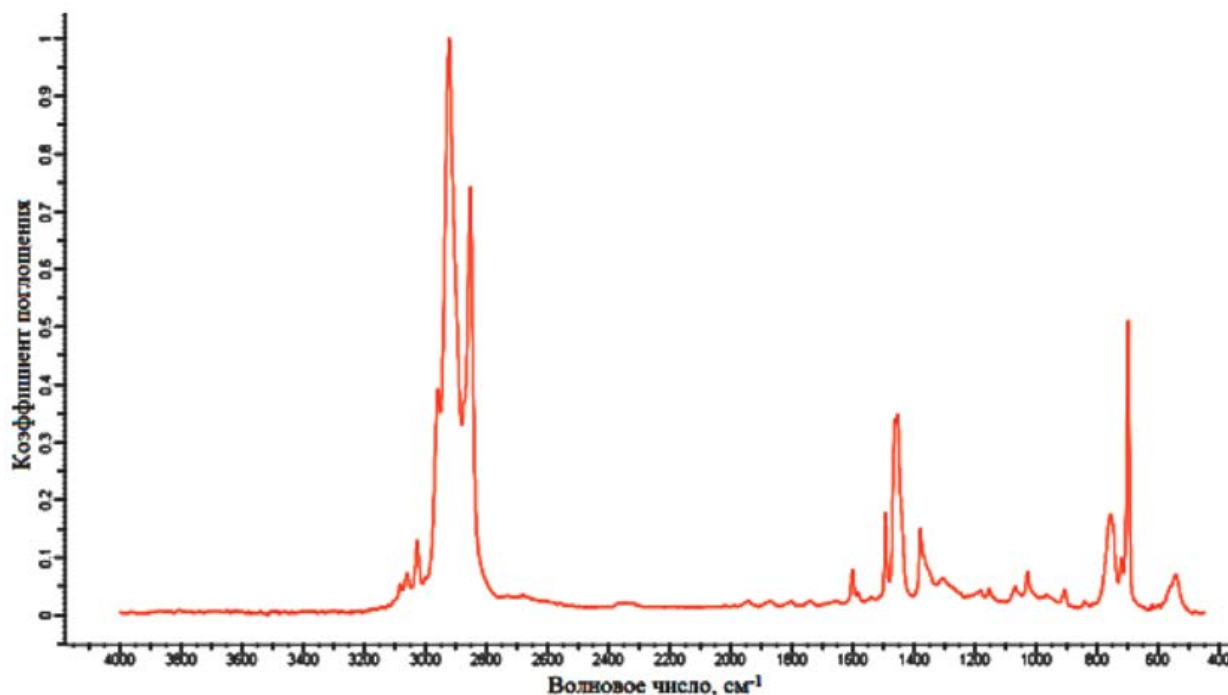


Рис. 3. ИК-Фурье спектр образца SEBS марки Kraton G1650 [19, 20].

Fig. 3. Fourier-transform IR-spectrum of reference SEBS sample (Kraton G1650) [19, 20].

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия исходных компонентов

Образцы исследуемых исходных полимерных компонентов были изучены методами ТГА и ДСК. Для БНКС-40АМН (рис. 4.) характерна достаточно высокая термостабильность, потеря массы начинается при нагреве выше 400°C. Исследуемый нами каучук БНКС-40АМН не уступает по характеристикам зарубежным аналогам [4].

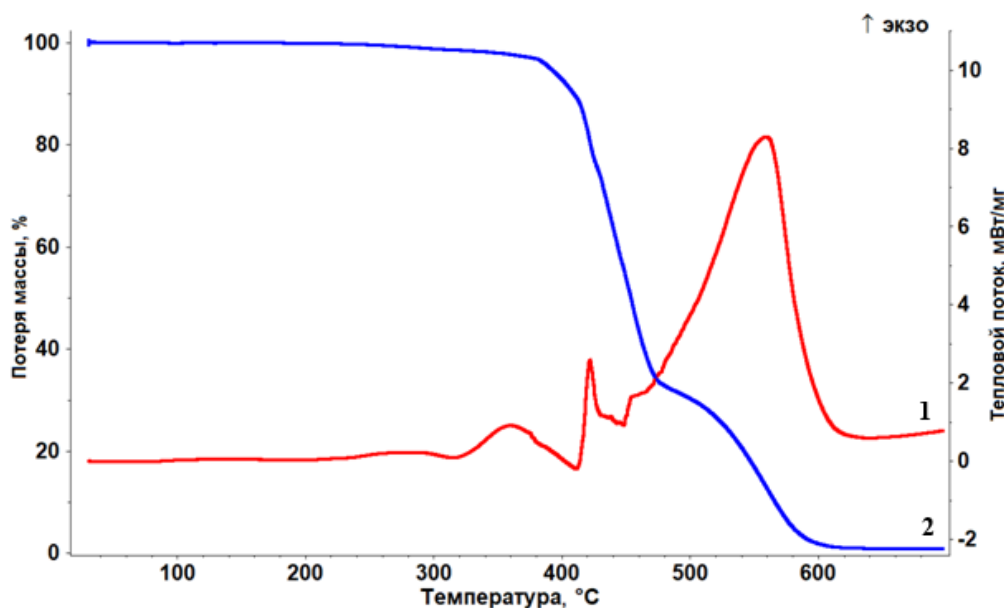


Рис. 4. ДСК (1) и ТГА (2) кривые образца БНКС-40АМН.

Fig. 4. Differential scanning calorimetry (1) and thermogravimetric analysis (2) curves for BNKS-40AMN rubber sample.

Для СЭБС (рис. 5) область температур начала потери массы находится в диапазоне температур 210–230°C. Отметим, что особенности кривой потери массы в диапазоне температур от 330 до 600°C свидетельствуют о вероятном наличии в составе этого термоэластопластичного полимера добавок.

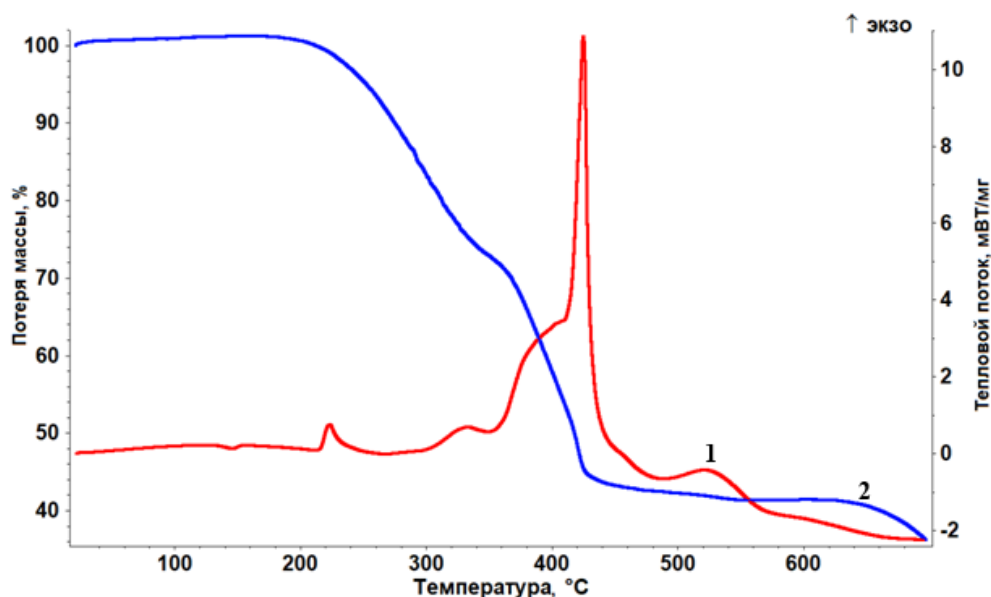


Рис. 5. ДСК (1) и ТГА (2) кривые образца СЭБС марки Masflex 60112BLK9010U.

Fig. 5. Differential scanning calorimetry (1) and thermogravimetric analysis (2) curves for SEBS sample (Masflex 60112BLK9010U).

Термомеханический анализ термоэластопластичного компонента (СЭБС)

СЭБС имеет высокую механическую прочность, судя по нашим экспериментальным данным – кривой ТМА (рис. 6), и более стабильную структуру нежели другие термоэластопласты (в сравнении, например, с SBS), что обеспечивает его устойчивость к воздействию высоких температур, озона, УФ-лучей и агрессивных сред.

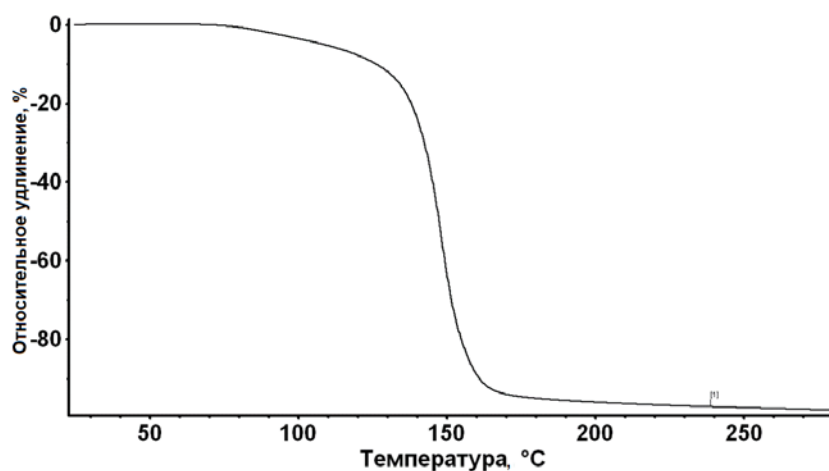


Рис. 6. ТМА-кривая образца СЭБС марки Masflex 60112BLK9010U.

Fig. 6. Curve of thermomechanical analysis of SEBS sample (Masflex 60112BLK9010U).

ИК-Фурье спектроскопия смесей компонентов БНКС-40 АМН и СЭБС

ИК-спектры смесей компонентов БНКС-40АМН с содержанием СЭБС 5, 10, 15 и 20 мас.%, представленные на рис. 7, показывают, что полоса 2236–2237 см^{-1} валентных колебаний атомов тройной связи атомов $-\text{C}\equiv\text{N}$ не изменяет своего положения, но убывает по интенсивности по мере увеличения содержания СЭБС (SEBS) в смеси с каучуком.

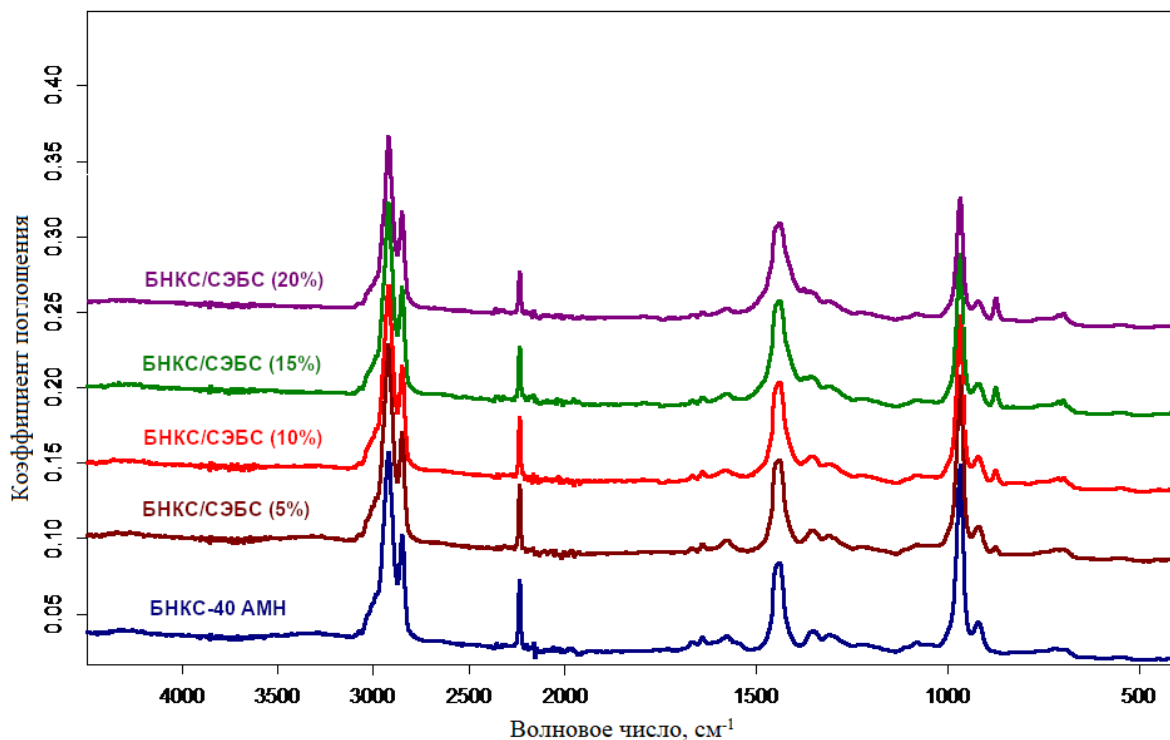


Рис. 7. ИК-Фурье спектры смесей БНКС-40 АМН с СЭБС при содержании последнего 5, 10, 15 и 20 мас. %.

Fig. 7. Fourier-transform IR-spectra for BNKS-40AMN/SEBS mixtures containing 5, 10, 15, and 20% wt of SEBS.

Интенсивность полосы деформационных колебаний С-Н связей (1-4 цис-изомеров) при 1310, 1350, 1420 см^{-1} меняется незначительно, сдвигаясь в сторону меньших волновых чисел, а полосы деформационных колебаний С-Н и $=\text{CH}_2$ при 910 см^{-1} – незначительно уменьшаются при 20%-ном содержании СЭБС в смесях.

ИК-спектры композиций смесей каучука и СЭБС различного состава являются аддитивными, т.е. представляют собой простую суперпозицию спектров индивидуальных компонентов, в которой спектральный вклад каждого компонента пропорционален его относительному содержанию в смеси. Отсутствие явно выраженных новых характеристических полос в спектрах смесей указывает на отсутствие образования химических связей между компонентами (т.е. не происходит разрывов старых и образования новых ковалентных связей).

Небольшие сдвиги в положениях пиков полос поглощения, принадлежащих компонентам смеси, при изменении состава композиций, позволяют предположить, что взаимодействие между компонентами смеси

сводится скорее к изменениям физической структуры и соотношения аморфно-кристаллических областей, нежели к межмолекулярным взаимодействиям. Однако это предположение требует более тщательного изучения, поскольку при термообработке структура каучука способна трансформироваться, предположительно за счет участия остаточной ненасыщенности в реакциях перекрестной сшивки.

Таким образом, химическое взаимодействие между этими компонентами, по-видимому, отсутствует, но происходит изменение структуры на физическом уровне.

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия смесей БНКС-40 АМН и СЭБС

На представленных ниже рисунках 8 и 9 приведены результаты ТГА- и ДСК-анализа. На рисунке 8 показаны ТГА-кривые исходных компонентов СЭБС (1), БНКС-40 АМН (3), а также полимерной смеси (2) на основе БНКС-40АМН с содержанием СЭБС 20 мас.%. Для смесей каучука, содержащих 5, 10, 15 мас.% СЭБС, характер ТГА-кривых аналогичен.

На рисунке 9 изображены ДСК-кривые БНКС-40АМН (1), СЭБС (4) и смесей каучука с содержанием СЭБС 10 и 20 мас.%.

ТГА-кривые свидетельствуют о том, что введение в каучук добавок СЭБС в изученной области составов смесей (до 20 мас.%) не приводит к снижению термостабильности смесей, т.е. термостабильность остается практически такой же, как у исходного БНКС-40 АМН (начало потери массы в области 400°C).

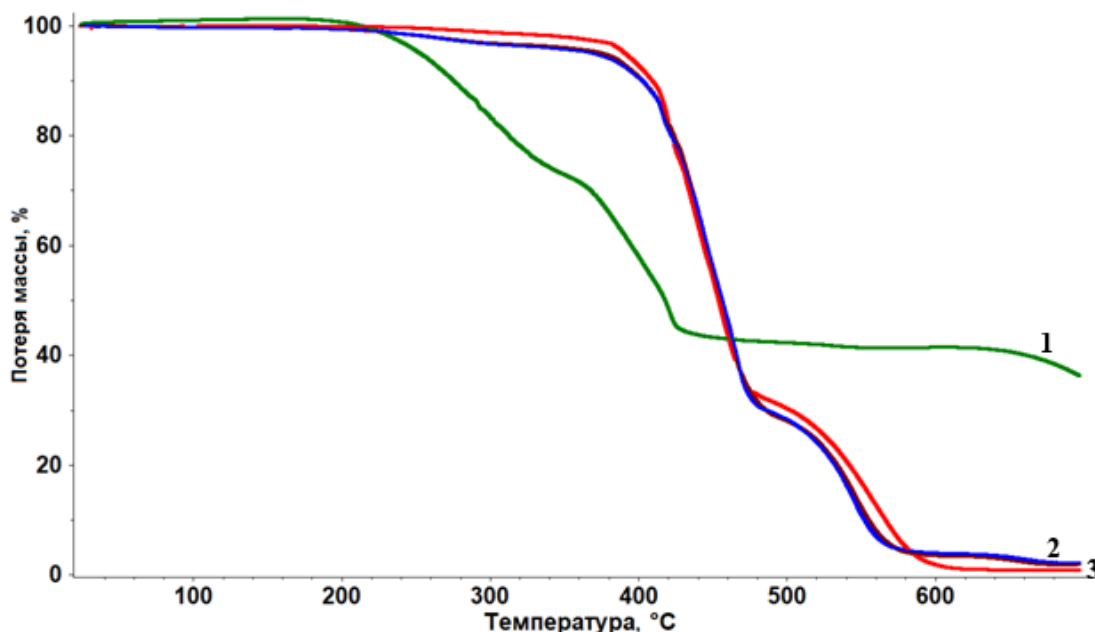


Рис. 8. ТГА-кривые исходных компонентов: СЭБС (1), БНКС-40АМН (3) и их смеси с содержанием СЭБС 20 мас.% (2).

Fig. 8. Thermogravimetric analysis curves for SEBS (1), BNKS-40AMN components (3) and their mixture containing 20% wt SEBS (2).

Таким образом, сохранение термостойкости композиций термоэластопласта СЭБС с БНКС-40АМН способствует их эксплуатации при повышенных температурах.

В изученной нами литературе [21] было установлено, что резина, содержащая бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40АМН, характеризуется повышенной термостойкостью. Увеличение содержания каучука в изученных смесях с СЭБС также приводит к увеличению термостойкости. В то же время наблюдается повышение прочности и относительного удлинения при разрыве смесевых термоэластопластичных композитов.

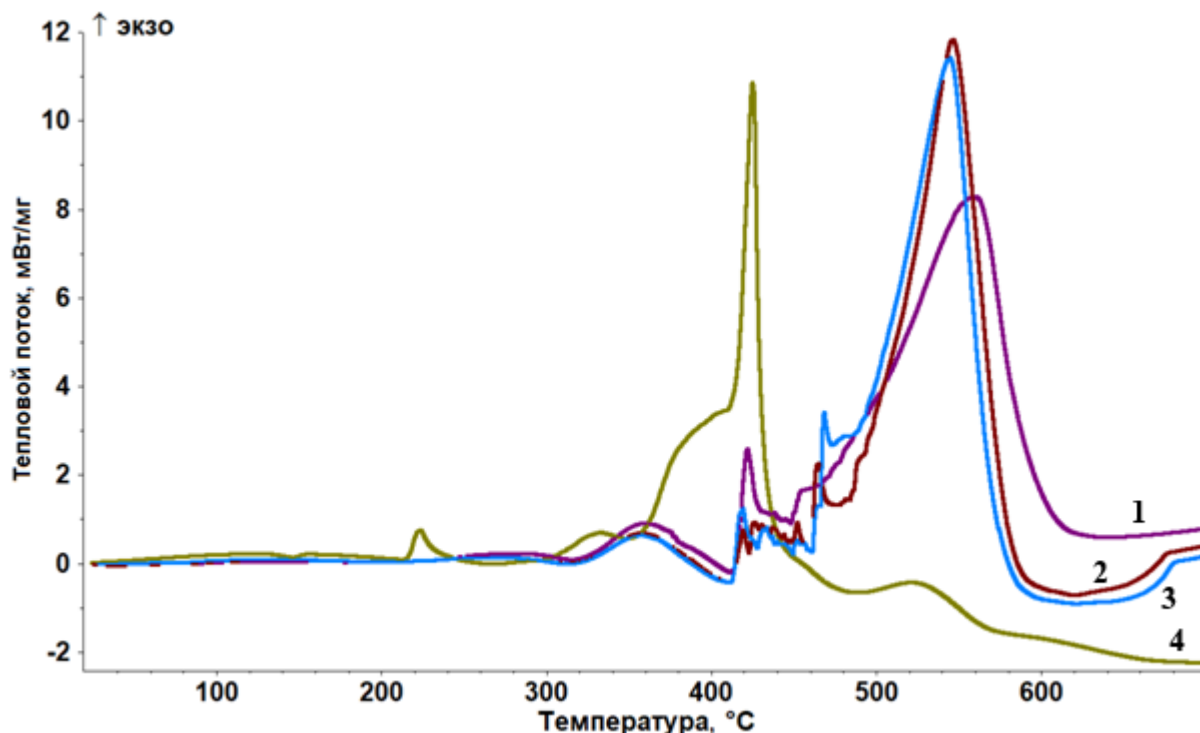


Рис. 9. ДСК-кривые исходных компонентов: БНКС-40АМН (1), СЭБС (4) и их смесей с содержанием 10 (3) и 20 (4) мас.% СЭБС.

Рис. 9. Differential scanning calorimetry curves for of BNKS-40AMN (1), SEBS (4) and their mixtures containing 10% (3) and 20% (2) SEBS.

Сравнение физико-химических свойств смесей БНКС-40 АМН и СЭБС со свойствами смесей бутадиен-нитрильного каучука и ПВХ

Смеси бутадиен-нитрильного каучука с ПВХ широко используются в таких изделиях, как шланги и уплотнители. В ходе сравнительного исследования систем по данным ТГА было установлено [4], что потеря массы смеси БНК с ПВХ происходила в два этапа. Первый этап потери массы происходил при температуре 250°C и составлял 17 мас.% от массы исследуемого образца. Второй этап потери массы наблюдался при температуре 430°C и составлял ~55 мас.%. Кроме того, обнаружено выделение нежелательных хлорсодержащих летучих продуктов в результате термического разложения смесей каучука с ПВХ.

Было проведено сравнение полученных нами экспериментальных ТГА-кривых потери массы БНКС-40АМН, СЭБС, а также смесей БНКС-40АМН и СЭБС с литературными данными [4] по термическому разложению смесей каучука с ПВХ.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что предлагаемые нами смеси на основе каучука БНКС-40 АМН и СЭБС значительно более устойчивы к термоокислительной деструкции и не выделяют вредных хлорсодержащих соединений и оксида углерода при нагревании, что благоприятно с точки зрения химической безопасности их применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование методами ТГА и ДСК исходных полимерных компонентов – бутадиен-акрилонитрильного каучука БНКС-40АМН и сополимера этилен-бутилен-стирола СЭБС, а также их смесей различного состава позволило выявить наличие термодинамической совместимости компонентов в изученной области составов смесей полимеров и повышение термической стабильности. Эти данные открывают перспективы создания новых бесхлорных двух- и многокомпонентных смесевых композиций, пригодных для производства кабелей, уплотнителей, связующих и клеев.

ИК-спектры смесей БНКС-40АМН и СЭБС в широкой области составов свидетельствуют об отсутствии химической модификации каучука термоэластопластом. Термодинамическая совместимость полимерных компонентов в изученной области составов смеси, по-видимому, достигается благодаря модификации каучука сополимером этилен-бутилен-стирола, которая приводит к повышению термопластичности композиции.

Методом ТГА проведено сравнение параметров термического разложения разработанных нами композиций (с различным массовым содержанием добавок СЭБС), отличающихся от применявшихся ранее для материалов и изделий из смесей БНК и ПВХ, отсутствием хлористого водорода в продуктах разложения. Замена ПВХ при производстве полимерных композиций и эксплуатации изделий из них, подвергающихся термическому воздействию и УФ-излучению, открывает возможность снижения экологической нагрузки, что повышает химическую безопасность, например, в процессах применения кабелей, герметиков или прокладок даже в условиях, провоцирующих возгорания в закрытых помещениях, и при пожарах в условиях внешней среды.

Работа выполнена при поддержке Программы 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов», Госзадание: «Разработка методов создания наноструктурированных полимерных, биополимерных и композиционных материалов и их целевой модификации с широким спектром практического применения, № АААА-А20-120030590042-8, № 0082-2019-0008».

Выражаем благодарность за участие в подготовке образцов инженеру-исследователю ФИЦ ХФ РАН Алексею Тронькину.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the Program 35 of the Presidium of RAS “Scientific basis for creation of new functional materials”, the state assignment: “Development of methods to produce nanostructured polymer, biopolymer and composite materials and their target modifications with a wide range of practical applications No. AAAA-A17-117040610309-0, No. 0082-2014-0009”.

The authors are grateful to engineer-researcher of FRCCPRAS Alexey Tronkin for experimental support.

Список литературы:

1. Morton M. (1987). *Rubber technology*. Third edition. Chapter 9. Springer (pp. 271 - 272).
2. Трегер Ю.А., Морозов К.А., Дасаева Г.С., Фролкова А.К. (2018). Хлоропреновый каучук: применение и получение. *Тонкие химические технологии*, 13(4), 26 - 38. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-4-26-38>
3. Агаянц И.М. (2002). *Пять столетий каучука и резины*. М.: Модерн А.
4. Pappa A., Mikić K., Agapiou A., Karma S., Pallis G.C., Statheropoulos M., Burke M. (2011). TG-MS analysis of nitrile butadiene rubber blends (NBR/PVC). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1), 106 - 110. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.05.003>
5. Hafezi M., Khorasani S.N., Ziaei F., Azim H.R. (2007). Comparison of physicomechanical properties of NBR-PVC blend cured by sulfur and electron beam. *Journal of Elastomers and Plastics*, 39(2), 151 - 157. <https://doi.org/10.1177/0095244306067696>
6. Dick J.S. (2001). *Rubber technology: compounding and testing for performance*. Munich: Hanser Publishers.
7. Chakraborty S., Bandyopadhyay S., Ameta R., Mukhopadhyay R., Deuri A.S. (2007). Application of FTIR in characterization of acrylonitrile-butadiene rubber (nitrile rubber). *Polymer Testing*, 26(1), 38 - 41. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.08.004>
8. Bergman G., Bertilsson H., Shur Y.J. (1977). Antiplasticization and transition to marked nonlinear viscoelasticity in poly(vinyl chloride)/acrylonitrile-butadiene copolymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 21(11), 2953 - 2961. <https://doi.org/10.1002/app.1977.070211111>
9. Liu Z.H., Zhang X.D., Zhu X.G., Li R.K.Y., Qi Z.N., Wang F.S., Choy C.L. (1998). Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 2. Analysis on poly(vinyl chloride)/nitrile rubber blends. *Polymer*, 39(21), 5019 - 5025. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00090-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00090-1)
10. Maiti S.N., Saroop U.K., Misra A. (1992). Studies on polyblends of poly(vinyl chloride) and acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer. *Polymer Engineering and science*, 32(1), 27 - 35. <https://doi.org/10.1002/pen.760320106>
11. Simoni M.G., Passador F.R., Pessan L.A. (2009). Effect of NBR partitioning agent on the mechanical properties of PVC/NBR blends and investigation of phase morphology by atomic force microscopy. *Polymer Bulletin*, 63(865). <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0130-3>
12. Stephensen R.C., Smallwood P.V. (1989). *Encyclopedia of polymer science engineering*. N.Y.: John Wiley & Sons. P. 843.
13. Poly(vinyl chloride) – Basic and Application (1988). Tokyo: Nikkan Kogyo Shinbun Ltd.
14. Анализ обстановки с пожарами и их последствиями в городе Москве за 9 месяцев 2018 года. <https://uzhnoport.mos.ru/presscenter/true/detail/7678097.html> (дата обращения 26.02.2020).
15. Мясоедова В.В. (2010). Экологически чистые композиты на основе целлюлозы и ее производных с эластомерами и полиолефинами. *Журнал Все материалы. Энциклопедический справочник*, 9, 53 - 58.

16. Мясоедова В.В., Таран И.А. (2019). Влияние состава смеси этилцеллюлоза – каучук на образование термоэластопластичного композита. *Журнал Все материалы. Энциклопедический справочник*, 1, 2 - 8.
17. Пат. 2418026 РФ, 2011.
18. Litvinov V.M., Prajna P. De (2002). *Spectroscopy of rubbers and rubbery materials*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Limited.
19. Pae K., Morrow D.R., Chen Y. (1972). *Advances in polymer science and engineering*. Springer Book Archive. P. 165. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8684-5>
20. https://spectrabase.com/spectrum/4ydezmY7VEU?a=SPECTRUM_4ydezmY7VEU (дата обращения 26.02.2020).
21. Сандалов С.И., Феофанова О.Н., Резникова М.С., Ушмарин Н.Ф., Гнездилов Д.О., Кольцов Н.И. (2014). Разработка термоагрессивостойкой резины на основе бутадиеннитрильных каучуков. *Вестник Казанского технологического университета*, 17(3), 108 - 110.

References:

1. Morton, M. (1987). *Rubber technology*. Third edition. Chapter 9. Springer (pp. 271 - 272).
2. Treger, Yu.A., Morozov, K.A., Dasaeva, G.S., & Frolkova, A.K. (2018). Chloroprene rubber: application and production. *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii = Fine Chemical Technologies*, 13(4), 26 - 38 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-4-26-38>
3. Agayants, I.M. (2002). *Five centuries of rubber and vulcanized rubber*. M.: Modern A (in Russ.).
4. Pappa, A., Miki, K., Agapiou, A., Karma, S., Pallis, G.C., Statheropoulos, M., & Burke, M. (2011). TG-MS analysis of nitrile butadiene rubber blends (NBR/PVC). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1), 106 - 110. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.05.003>
5. Hafezi, M., Khorasani, S.N., Ziaei, F., & Azim, H.R. (2007). Comparison of physicomechanical properties of NBR-PVC blend cured by sulfur and electron beam. *Journal of Elastomers and Plastics*, 39(2), 151 - 157. <https://doi.org/10.1177/0095244306067696>
6. Dick, J.S. (2001). *Rubber technology: compounding and testing for performance*. Munich: Hanser Publishers.
7. Chakraborty, S., Bandyopadhyay, S., Ameta, R., Mukhopadhyay, R., & Deuri, A.S. (2007). Application of FTIR in characterization of acrylonitrile-butadiene rubber (nitrile rubber). *Polymer Testing*, 26(1), 38 - 41. <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2006.08.004>
8. Bergman, G., Bertilsson, H., & Shur, Y.J. (1977). Antiplasticization and transition to marked nonlinear viscoelasticity in poly(vinyl chloride)/acrylonitrile-butadiene copolymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 21(11), 2953 - 2961. <https://doi.org/10.1002/app.1977.070211111>
9. Liu, Z.H., Zhang, X.D., Zhu, X.G., Li, R.K.Y., Qi, Z.N., Wang, F.S., & Choy, C.L. (1998). Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 2. Analysis on poly(vinyl chloride)/nitrile rubber blends. *Polymer*, 39(21), 5019 - 5025. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00090-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00090-1)
10. Maiti, S.N., Saroop, U.K., & Misra, A. (1992). Studies on polyblends of poly(vinyl chloride) and acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer. *Polymer Engineering and science*, 32(1), 27 - 35. <https://doi.org/10.1002/pen.760320106>
11. Simoni, M.G., Passador, F.R., & Pessan, L.A. (2009). Effect of NBR partitioning agent on the mechanical properties of PVC/NBR blends and investigation of phase morphology by atomic force microscopy. *Polymer Bulletin*, 63(865). <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0130-3>
12. Stephensen, R.C., Smallwood, P.V. (1989). *Encyclopedia of polymer science engineering*. N.Y.: John Wiley & Sons. P. 843.
13. Poly(vinyl chloride) – Basic and Application (1988). Tokyo: Nikkan Kogyo Shinbun Ltd.
14. <https://uzhnoport.mos.ru/presscenter/true/detail/7678097.html> (accessed 26.02.2020).

15. Myasoedova, V.V. (2010). Environmentally friendly composites based on cellulose and its derivatives with elastomers and polyolefins. *Vse Materialy. Entsiklopedicheskii Spravochnik = All materials. Encyclopaedic reference manual*, 9, 53 - 58 (in Russ).
16. Myasoedova, V.V., & Taran, I.A. (2019). Influence of ethylcellulose - rubber mixture composition on formation of thermoelastoplastic composite. *Vse Materialy. Entsiklopedicheskii Spravochnik = All materials. Encyclopaedic reference manual*, 1, 2 - 8 (in Russ.).
17. Pat. 2418026, Russian Federation, 2011.
18. Litvinov, V.M., & Prajna, P. De. (2002). *Spectroscopy of rubbers and rubbery materials*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Limited.
19. Pae, K., Morrow, D.R., & Chen, Y. (1972). *Advances in polymer science and engineering*. Springer Book Archive. P. 165. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8684-5>
20. https://spectrabase.com/spectrum/4ydezmY7VEU?a=SPECTRUM_4ydezmY7VEU (accessed 26.02.2020).
21. Sandalov, S.I., Feofanova, O.N., Reznikov, M.S., Ushmarin, N.F., Gnezdilov, D.O., & Koltsov, N.I. (2014). Development of thermally aggressive rubber based on nitrile butadiene rubbers. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta = Bulletin of Kazan Technological University*, 17(3), 108 - 110 (in Russ.).



Хлорорганические пестициды в грудном молоке городских жительниц Кыргызстана

***Р. М. Тойчуев[✉], Л. В. Жилова, А. У. Тойчуева, Т. Р. Пайзылдаев,
М. Ш. Хаметова, А. Рахматиллаев***

Институт медицинских проблем Южного отделения Национальной академии наук Кыргызской Республики, г. Ош, Кыргызская Республика, e-mail: impnankr@gmail.com

Поступила в редакцию: 01.04.2020 г., после доработки: 27.05.2020 г., принята в печать: 08.06.2020 г.

Аннотация – В статье приведены результаты анализов на наличие хлорорганических пестицидов (ХОП) в грудном молоке (ГМ) городских жительниц Кыргызстана (г. Ош), в возрасте от 18 до 35 лет, родивших больных и здоровых детей в возрасте 7–28 дней на момент обследования. В I группу испытуемых вошли 57 матерей новорожденных детей, больных различными видами патологий, во II группу – 84 матери здоровых детей. ГМ обследовано на содержание 10 видов ХОП: гексахлорциклогексан (ГХЦГ) в виде α -, β -, γ -, δ -изомеров, 4,4'-дихлородифенилтрихлорэтан (4,4'-ДДТ), 4,4'-дихлордифенилдихлорэтилен (4,4'-ДДЭ), 4,4'-дихлордифенилдихлорэтан (4,4'-ДДД), альдрин, дильдрин и гептахлор, из них было обнаружено восемь, исключая δ -ГХЦГ и дильдрин. Всего ХОП обнаружены в пробах ГМ 69 из 141 жительницы (49%), максимальные обнаруженные концентрации составили $0,07527 \pm 0,0097$ мг/л (γ -ГХЦГ) и $0,05089 \pm 0,0067$ мг/л (4,4'-ДДЭ). В I группе ХОП выявлены в ГМ у 89,47% лиц, от 1 до 6 видов ХОП в одной пробе, но и во II группе также были обнаружены ХОП у 21,43% лиц (4,4'-ДДЭ и α -ГХЦГ), по 1-2 видам ХОП в одной пробе. По-видимому, существует связь между концентрацией, а также числом видов ХОП в ГМ и состоянием здоровья матерей и их детей в обеих группах. У некоторых детей, родившихся здоровыми, в дальнейшем развивались патологии именно в тех случаях, когда в ГМ матерей присутствовали ХОП. Женщин с наличием ХОП в ГМ следует отнести к группе риска с необходимостью проведения профилактического лечения до развития патологии у детей и самих матерей.

Ключевые слова: хлорорганический пестицид, грудное молоко, патология, концентрация, городские жительницы, матери, новорожденные.

Organochlorine pesticides in breast milk of urban women residents of Kyrgyzstan

***Rakhman M. Toichuev[✉], Lyudmila V. Zhilova, Asel U. Toichueva,
Timur R. Paizildaev, Madina Sh. Khametova, and Abdygapar Rakhmatillaev***

Institute of Medical Problems, South Branch of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic, Osh, Kyrgyz Republic, e-mail: impnankr@gmail.com

Received: April 1, 2020, Revised: May 27, 2020, Accepted: June 8, 2020

Abstract – The article presents the results of analysis for organochlorine pesticides (OCPs) present in breast milk of urban women residents of Kyrgyzstan aged 18 to 35 years who gave birth to sick and healthy children, aged 7–28 days at the time of examination. The first test group included 57 mothers of newborn children with various types of pathologies, and the second test group involved 84 mothers of healthy newborns. The breast milk was examined for the presence of 10 kinds of OCPs: hexachlorocyclohexane (HCH) in the form of its α -, β -, γ -, and δ -isomers; 4,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane (4,4'-DDT), 4,4'-dichlorodiphenyldichlorethylene (4,4'-DDE), 4,4'-dichlorodiphenyldichloroethane (4,4'-DDD), aldrin, dieldrin, and heptachlor, eventually, eight of them were detected, excluding δ -HCH and dieldrin. In total, 69 of 141 (49%) women were found to have OCPs revealed in the breast milk samples, while the maximum detected concentrations were 0.07527 ± 0.0097 mg/L (γ -HCH) and 0.05089 ± 0.0067 mg/L (4,4'-DDE). In the group I, OCPs were detected in the breast milk of 89.47% of persons with the average amount of 2.6 species of OCPs per one sample, but in the group II, OCPs were also detected in 21.43% of individuals (4,4'-DDE and HCH), with the average amount of 1.2 species of OCPs per one sample. Apparently, a relationship is observed between the concentration and the number of OCP species in the breast milk and the health status of mothers and their newborn children in both groups. Some children which were born healthy had subsequently developed pathologies precisely in those cases when OCPs were present in the mother's breast milk. Women with the presence of OCPs in the breast milk should be assigned to the risk group with an urgent need for their preventive treatment before the development of pathology in children and mothers themselves occurs.

Keywords: organochlorine pesticide, breast milk, pathology, concentration, content, urban residents, mothers, newborns.

ВВЕДЕНИЕ

Большинство хлорорганических пестицидов (ХОП) относится к группе стойких органических загрязнителей (СОЗ), которые отрицательно влияют на здоровье человека и состояние окружающей среды [1]. Поэтому, согласно Стокгольмской конвенции, ратифицированной многими странами мира, их производство запрещено или ограничено, а запасы подлежат ликвидации.

Высокая опасность ХОП для здоровья людей обусловлена тем, что эти вещества отличаются высокой стабильностью, способностью биоаккумулироваться в пищевых цепях и перемещаться на большие расстояния, а также обладают широким диапазоном вредного воздействия (канцерогенное, тератогенное, гормональное, неврологическое, иммунологическое и др.) [2, 3].

Проблема влияния ХОП на здоровье людей актуальна и для Кыргызской республики, где, несмотря на запрет применения хлорорганических пестицидов в сельском хозяйстве, после которого прошло более 30 лет, ХОП и другие виды СОЗ до сих пор обнаруживаются в биосреде [4], например, в грудном молоке женщин, проживающих в сельской местности [5] и в городских условиях [6], а также в плаценте беременных сельских и городских жительниц Кыргызстана [7]. Причина их попадания в организм людей, вероятно, заключается в том, что на полях, где раньше выращивали технические культуры хлопок и табак, ранее загрязненных хлорорганическими пестицидами, население впоследствии стало выращивать овощи, фрукты, бахчевые, зернобобовые и другие культуры [4] для

получения продуктов питания, употребляемых и сельскими, и городскими жителями.

СОЗ, в том числе хлорорганические пестициды, были выявлены в грудном молоке женщин разных стран, включая США [8], страны Европы [9–11], Азии [12–17] и России [18–20] и другие [21, 22]. В нашей предыдущей работе [5] мы привели результаты обнаружения ХОП в ГМ женщин, проживающих в сельской местности на юге Кыргызстана в разных экологических зонах.

Выбор грудного молока (ГМ) как матрицы для выявления ХОП обусловлен не только неинвазивным характером отбора проб, но также тем, что в работах, которые были проведены нами ранее [23], было показано, что по сравнению с кровью и мочой, ГМ было самой информативной матрицей для анализа, поскольку большинство ХОП являются липотропными соединениями и больше накапливаются в липидах. С грудным молоком новорожденные дети получают все необходимые питательные вещества, иммуноглобулины, витамины, микроэлементы, ферменты и др. При загрязнении ГМ пестицидами, они также поступают в организм ребенка. ХОП, попадая в желудочно-кишечный тракт, начинают действовать уже в ротовой полости, а в кишечнике всасываются в кишечную микрофлору, участвующую во всех обменных процессах не только пищеварения, но и в синтезе иммуноглобулинов. Из кишечника ХОП попадают в кровяно- и лимфоток, повреждая лимфатические узлы и печень [24, 25]. Определение содержания токсичных веществ в ГМ дает возможность изучить их влияние на здоровье матерей и новорожденных.

Цель настоящего исследования - выявить наличие хлорорганических пестицидов в грудном молоке городских жительниц Кыргызстана, а также проследить связь наличия ХОП в ГМ со здоровьем новорожденных детей и самих матерей. Поиск и установление негативного влияния ХОП в ГМ матери на ее собственное здоровье и здоровье ее ребенка могут помочь разработке способов защиты организма женщин, новорожденных и детей грудного возраста.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В обследовании участвовала 141 женщина в возрасте от 18 до 35 лет. Большинство женщин родились в городе или проживали более 15 лет в городских условиях. Город Ош считается второй столицей Кыргызской Республики с фактическим населением более 500 тыс. человек. Ош расположен на юге Кыргызстана на высоте 850–950 м над уровнем моря. В рацион питания всех обследованных женщин входили продукты питания животного (мясомолочные продукты) и растительного (включая хлопковое масло) происхождения, приобретенные на рынке, т.е. привезенные из сельской местности, в том числе из хлопко- и табакосеющих зон. Женщины не имели по характеру быта или работы контакта с ядохимикатами, их дети на момент обследования были в возрасте от 7 до 28 дней.

Пробы грудного молока собирались в Ошском городском роддоме с письменного согласия участниц эксперимента после объяснения им цели исследования. В Институте медицинских проблем Южного отделения

Национальной академии наук Кыргызской Республики все исследования проводятся только после получения разрешения-заключения этической комиссии, а также с согласия участников исследования, указанного в картах исследования. В разработанных картах исследования содержится вся необходимая информация о роженице, ее детях и супруге (профессия супруга, возможные контакты с пестицидами), место рождения, этническая принадлежность, вес, рост, количество беременностей, родов, мертворождений, выкидышей, абортов, информация о питании (например, рынки, где городские женщины покупают продукты питания или сады/поля, где сельские женщины собирают фрукты или овощи; потребление кислого молока и мясных продуктов. Например, узбекские женщины в основном потребляют растительные продукты, а кыргызские женщины - мясо и кисломолочные продукты. Отдельной графой в картах исследования шли случаи (и их было большинство), когда обследования проводились по желанию самих обследуемых женщин (т.к. все расходы на обследование мы брали на себя, в дальнейшем проводя лечение, направленное на выведение ХОП из организма кормящих матерей с использованием лечебных средств, полученных нами из местных сырьевых ресурсов, в том числе, эндемичных растений и их плодов, обладающих сорбентными и детоксическими свойствами [26], а также биопрепаратами, полученными из местных штаммов эубиотиков, устойчивых и адаптированных к экотоксикантам).

Южная часть Кыргызстана делится на 12 зон по экологическим и климато-географическим показателям. Среди них - радиационные зоны, там, где раньше добывали уран, торий, радий (Туя-Муюнское месторождение); зоны с повышенным содержанием радона в воздухе; зоны, где население проживает по пойме водотока, проходящего через урановую зону, т.е. население употребляет воду, загрязненную радионуклидами, зоны, загрязненные свинцом, ртутью, сурьмой, солями полиметаллических руд, серой; зоны, загрязненные пестицидами; зоны, где выращивают табак (действие табачных токсинов) и рис (используются новые ядохимикаты против сорняков риса); зоны с поднятием подземных вод и зоны, с учетом высоты над уровнем моря [27]. В данном исследовании приезжие из этих зон исключались, кроме того, при проведении исследования учитывали этнические особенности. Близкие родственные браки, наследственные факторы и женщины из группы с частыми выкидышами исключались. Вредные привычки (употребление алкоголя, наркотиков, насвая, жевательной резинки) среди коренных женщин, проживающих на юге Кыргызстана, традиционно и в анамнезе отсутствуют.

В данном исследовании обследовали новорожденных детей, поступивших в отделение патологии новорожденных со «здоровыми матерями» Ошского городского роддома, и родителей, обратившихся к нам в Институт медицинских проблем. Родители детей добровольно подписали информированное согласие на публикацию персональной медицинской информации в обезличенной форме в журнале.

Пробы молока брали у матерей, родивших 1-го или 2-го ребенка и кормивших только одного ребенка. Пробы грудного молока обследованных

кормящих матерей анализировали на содержание десяти хлорорганических пестицидов (ХОП). В зависимости от состояния здоровья своего ребенка участницы были распределены на 2 группы.

В I группу были включены кормящие матери 57 новорожденных детей, имевших различные патологии, II (контрольную группу) составили матери 84 здоровых детей, дети были в возрасте от 7 до 28 дней. У матерей детей из II (контрольной) группы беременность протекала без каких-либо серьезных осложнений, с нормальным течением родов с последующим рождением здоровых детей.

Часть работы выполнена в рамках проектов, перечисленных в конце статьи, в которых предусмотрено привлечение всех клинико-лабораторных, диагностических специалистов, т.к. изучалось воздействие обнаруженных в ГМ ХОП на все органы и системы, причем не только обследуемых женщин, но и их детей, а также их супругов. Проводились одновременные обследования акушерами-гинекологами, эндокринологами, гастроэнтерологами, гепатологами, гематологами, нефрологами, терапевтами, стоматологами, инфекционистами, онкологами, невропатологами, кардиологами, иммунологами-микробиологами). Учитывались предыдущие беременности, включая перенесенные и сопутствующие заболевания, с полным описанием плаценты-последа и их анализами, включая проведение анализов гистохимии, микробиологии (нейтронно-активационным и масс-спектральным анализом). Дети осматривались, лечились и наблюдались неонатологами, невропатологами, инфекционистами, а также детскими хирургами, ортопедами, так как некоторые, в том числе, неврологические патологии, проявлялись позже. Обследовали супругов женщин и исключали женщин, супруги которых имели возможные контакты с экотоксикантами. Учитывали также зоны проживания женщин до переезда в город.

Грудное молоко для токсикологических и микробиологических исследований брали согласно методической рекомендации [28]. На анализ отбирали утреннюю переднюю (первоначальную) и заднюю (остаточную) порцию грудного молока в количестве 10 мл в стерильную одноразовую пробирку с крышкой, которую затем в контейнере доставляли в лабораторию в течение периода времени 30–80 мин.

Содержание хлорорганических пестицидов в ГМ определяли методом газовой хроматографии, как указано в методической рекомендации [29] на газовом хроматографе «Свет-500 М» (г. Дзержинск, Россия, 1990 г. выпуска, модернизированный, с программным обеспечением). Определяли содержание в пробах десяти видов пестицидов: гексахлорциклогексан (ГХЦГ) (α -, β -, γ -, и δ -изомеры), 4,4'-дихлородифенилтрихлорэтан (ДДТ), 4,4'-дихлордифенилдихлорэтан (ДДД), 4,4'-дихлордифенилдихлорэтилен (ДДЭ), а также альдрин, дильдрин, гептахлор.

Статистическую обработку полученных результатов проводили с помощью методов вариационной статистики, рекомендованных для медико-биологических исследований. Результаты обработаны при помощи пакетов MS Excel 2007 для Windows XP, BIOSTAT. В таблицах 2 и 3 указан Р-уровень

значимости. При статистической обработке использовали сайт Medcalc (https://www.medcalc.org/calc/odds_ratio.php). Отношение шансов (Odds ratio) = 0,1127, доверительный интервал при доверительной вероятности 0,95: 95% CI от 0,0455 до 0,2796, $z = 4,711$, уровень значимости $P < 0,0001$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выявление наличия ХОП в ГМ

Два из десяти анализируемых видов ХОП – δ -изомер ГХЦГ и дильдрин в грудном молоке обследованных женщин обеих групп не были обнаружены.

В I группе, состоящей из 57 кормящих матерей, дети которых имели различную патологию, ХОП обнаружены в ГМ 51 женщины, что составило **89,47%**. Суммарная концентрация разных видов ХОП в ГМ составила $0,10338 \pm 0,0031$ мг/л, $P < 0,01$, максимальная концентрация 0,92 мг/л, минимальная – 0,0037 мг/л ХОП. У 6 лиц ХОП в ГМ не были обнаружены (10,53%). Всего положительных анализов было получено 133, при этом на одну пробу выявлено в среднем по 2,6 вида ХОП.

Во II контрольной группе из 84 женщин, родивших здоровых детей без патологий, ХОП обнаружены в пробах ГМ у 18 лиц, что составило **21,43%**. Суммарная концентрация ХОП составила $M = 0,0046 \pm 0,012$ мг/л, максимальная – 0,015 мг/л, минимальная – 0,0007 мг/л, $P < 0,05$. Всего положительных анализов было 22, при этом на одну пробу было выявлено в среднем 1,2 вида ХОП. Таким образом, в I группе по сравнению со II группой доля лиц с выявленными ХОП была в 4,2 раза выше, а суммарная концентрация ХОП в ГМ была выше более чем в 22 раза.

Что касается общего числа видов выявленных ХОП, в ГМ женщин I группы было обнаружено 8 различных видов, а именно: α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, 4,4'-ДДЭ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ, гептахлор и высокотоксичный альдрин. Во II группе было найдено всего 2 вида ХОП: 4,4'-ДДЭ и α -ГХЦГ. Таким образом, максимальное число видов ХОП, обнаруженных в пробах ГМ испытуемых I группы (8), в 4 раза выше по сравнению со II группой (2). Более подробные данные по количеству и видам ХОП, найденных в одной пробе ГМ женщин двух групп, приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что среднее число видов ХОП, присутствующих одновременно в одной пробе I группы (2,6) выше более чем в 2 раза, чем это же число во II контрольной группе (1,2). Что касается распределения по относительному количеству разных видов найденных ХОП: в I группе самая высокая доля выявлена для 4,4'-ДДЭ (36–70,59% лиц), далее идут по убыванию α -ГХЦГ (32–62,74%), γ -ГХЦГ (26–50,98%), 4,4'-ДДД (16–31,37%), β -ГХЦГ (11–21,57%), 4,4'-ДДТ (10–19,6%) и, наконец, гептахлор и альдрин – по 1,96%, каждый. Во II контрольной группе были выявлены ХОП в пробах грудного молока 18 городских жительниц, у 10 женщин обнаружен α -ГХЦГ, что составило 55,5%, у 12 – 4,4'-ДДЭ (66,67%).

Таблица 1. Сравнительные данные по числу видов ХОП, одновременно присутствующих в одной пробе грудного молока женщин двух обследованных групп**Table 1.** Comparative data on types of OCPs simultaneously present in breast milk samples of women from two examined groups

Число видов ХОП в одной пробе	I группа (n = 51)		II группа (n = 18)	
	Количество проб	Доля, %	Количество проб	Доля, %
1	8	15,69	14	77,78
2	28	54,9	4	22,2
3	5	9,8	-	-
4	2	3,92	-	-
5	2	3,92	-	-
6	6	11,76	-	-
Всего лиц	51	100,0	18	100,0
Количество анализов 561	133		22	

Что касается распределения по видам ХОП, обнаруженных в одной пробе грудного молока женщин I группы, картина наблюдается следующая.

По одному виду ХОП в одной пробе было обнаружено в пробах ГМ матерей 8 больных детей со следующей частотой: γ -ГХЦГ – в 4 случаях, 4,4'-ДДЭ – в 3 случаях, α -ГХЦГ – в 1 случае.

В пробах ГМ матерей 28 больных детей было найдено по 2 вида ХОП в одной пробе, причем 4,4'-ДДЭ обнаружен – в 21 случае, α -ГХЦГ – в 18 случаях, γ -ГХЦГ – в 9 случаях, 4,4'-ДДД – в 5, а β -ГХЦГ, 4,4'-ДДТ и альдрин – каждый в одном случае.

В пробах ГМ матерей 5 больных детей было найдено по 3 вида ХОП в одной пробе, причем, α -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, 4,4'-ДДЭ и 4,4'-ДДД обнаружены каждый в 3 случаях, 4,4'-ДДТ – в двух и β -ГХЦГ – в 1 случае.

По 4 вида ХОП в одной пробе было выявлено в ГМ матерей 2 больных детей: α -ГХЦГ, γ -ГХЦГ – по 2 случая, β -ГХЦГ, 4,4'-ДДЭ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ и гептахлор выявлены по 1-му случаю каждый.

По 5 видов ХОП в одной пробе было найдено в ГМ матерей 2 больных детей: α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, 4,4'-ДДЭ и 4,4'-ДДД – в 2 случаях.

По 6 видов ХОП в одной пробе выявлено в ГМ матерей 6 больных детей (группа изомеров ГХЦГ и анаболиты ДДТ). Распределение по числу видов ХОП в одной пробе и суммарная концентрация ХОП в ГМ приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что самая высокая концентрация ХОП в ГМ зафиксирована в пробах, в которых обнаружено по одному виду ХОП, и самая низкая концентрация – там, где выявлено по 6 видов ХОП в одной пробе.

Таким образом, можно предположить, что развитие патологии у детей зависит от концентрации ХОП и количества выделенных видов ХОП, одновременно присутствующих в пробе ГМ их матерей. (Например, если это альдрин, то даже его минимальная концентрация вызывает патологии, и, прежде всего, патологии печени и нервной системы, т.е. он высоко токсичен).

Таблица 2. Распределение по количеству видов ХОП в одной пробе и их суммарная концентрация в ГМ матерей детей с различными патологиями (I группа)

Table 2. Distribution by the number of OCPs in one sample and the total concentration of OCPs in the GM of women children with various pathologies (group I)

Число видов ХОП в одной пробе	Число женщин с соответствующим числом видов ХОП в одной пробе	Суммарная концентрация ХОП, мг/л	P <
1	8	0,12363 ± 0,067	0,05
2	28	0,125746 ± 0,056	0,001
3	5	0,0432 ± 0,023	0,05
4	2	0,193 ± 0,1	0,5
5	2	0,014 ± 0,01	0,5
6	6	0,022083 ± 0,012	0,05

Далее были проанализированы концентрации выявленных видов ХОП в пробах ГМ I группы. Оказалось, что в I группе самая высокая концентрация наблюдалась для γ -ГХЦГ, которая составила $0,07527 \pm 0,0097$ мг/л, $P = 0,013$, и для 4,4'-ДДЭ $-0,05089 \pm 0,0067$ мг/л, $P < 0,01$, в то время как самая низкая концентрация выявлена для 4,4'-ДДТ, составившая $0,00302 \pm 0,0056$ мг/л и для альдрина – $0,002$ мг/л. Более подробные данные по концентрации выявленных ХОП для их отдельных видов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Содержание и суммарная концентрация (М) выявленных ХОП в ГМ матерей детей с различными патологиями (I группа)

Table 3. Content and total concentration (M) of detected OCPs in the GM of mothers of children with various pathologies (group I)

Вид ХОП		Число лиц	Концентрация, мг/л				
			I группа		II группа		
			М	P =<	К-во	М	P =<
1	γ -ГХЦГ	26	$0,07527 \pm 0,0097$	0,01	-	-	
2	4,4'-ДДЭ	36	$0,05089 \pm 0,0067$	0,001	12	$0,00298 \pm 0,0011$	0,05
3	α -ГХЦГ	32	$0,02684 \pm 0,0071$	0,0012	10	$0,00134 \pm 0,0004$	0,06
4	β -ГХЦГ	11	$0,01718 \pm 0,0082$	0,05	-	-	
5	4,4'-ДДД	16	$0,01501 \pm 0,0041$	0,043	-	-	
6	4,4'-ДДТ	10	$0,00302 \pm 0,0056$	0,05	-	-	
7	Гептахлор	1	$0,006 \pm 0,00$		-	-	
8	Альдрин	1	$0,002 \pm 0,00$		-	-	
Суммарно			$0,10338 \pm 0,023$	0,0031		$0,0046 \pm 0,0012$	0,056

Сравнение полученных результатов с литературными данными

В таблице 4 представлено сравнение результатов, полученных нами в этой работе, с данными нашего предыдущего исследования и результатами исследователей из других стран. Данные приведены в виде интервала минимальной и максимальной обнаруженной концентрации найденных видов ХОП, независимо от типа группы.

Таблица 4. Сравнительные данные содержания ХОП в ГМ женщин Киргизии и других стран ($M \pm SD$), нг/г молочного жира**Table 4.** Comparative data on the content of OCPs in the breast milk of women of Kyrgyzstan and other countries ($M \pm SD$), ng/g of milk fat

Вид ХОП Регион	γ -ГХЦГ	β -ГХЦГ	α -ГХЦГ	4,4'-ДДЭ	4,4'- ДДД	4,4'- ДДТ	Гептах лор	Альдр ин	Ссылка, год отбора проб
Киргизия, город Ош	1881,75	429,5	33,5– 671,0	74,5– 1272,25	375,25	75,5	150	50	Эта работа, 2019
Киргизия, юг, сельская местность	87,0– 127,5	27–242,5	52,5–97,0	142,5– 610,0	-	-	-	-	[5], 2019
Казахстан	145	-	78	1960	-	300	-	-	[30], 1996
Индия	0,22–99	-		45–2800		14–150	-	-	[31], 2007
Россия, Иркутская обл.	0,3–0,6	-	1,6–5,1	252–496	-	22–45	-	-	[18], 1997- 2009
Россия, Приморье	7,6–7,9	36,3– 114,1	0,6–1,2	3,5–17,7	-	2,2–10,2	-	-	[20], 2017- 2018
Россия, Московская обл.	0,14– 0,49	-		141–407	-	14,6– 26,4	-	-	[32], 2006

Из таблицы видно, что содержание некоторых видов ХОП (ГХЦГ, 4,4'-ДДЭ) в ГМ городских жительниц Кыргызстана превышает содержание тех же видов ХОП, обнаруженных в ГМ кормящих матерей, проживающих в сельской местности на юге республики. Мы предполагаем, что более высокое содержание и большее разнообразие обнаруженных видов ХОП в ГМ городских женщин (Киргизия, город Ош) по сравнению с сельскими жительницами (Киргизия, юг, сельская местность), возможно, объясняется тем, что для своих собственных нужд сельские жители используют в пищу продукты, выращиваемые ими на своих собственных огородах, а овощи и фрукты, приобретаемые городскими жителями на рынке, выращиваются на полях, которые местные жители получили в собственность от колхоза. На этих полях раньше выращивали хлопок и табак, т.е. эти поля интенсивно загрязнялись пестицидами, которые применяли против вредителей хлопка и табака. Кроме того, из таблицы 4 видно, что у городских женщин были выявлены такие высокотоксичные пестициды, как альдрин и гептахлор, что требует дальнейшего исследования для установления источника попадания альдрина и гептахлора в организм.

Что касается сравнения с данными других стран – по сравнению с данными российских авторов (Московская обл., Приморье, Иркутская обл.) содержание ХОП в ГМ женщин Кыргызстана на один-два, а в некоторых случаях на три порядка выше. Однако, если посмотреть на данные стран с преобладанием в экономике сельскохозяйственной отрасли (Казахстан, Индия),

некоторые виды ХОП в ГМ женщин Кыргызстана имеют сравнимые, а иногда более низкие значения, что, вероятно, можно объяснить применением пестицидов в сельском хозяйстве этих стран.

Далее мы попытались проследить влияние наличия ХОП в ГМ матерей на их собственное здоровье и здоровье новорожденных.

Поиск связи между наличием ХОП в ГМ и здоровьем матерей и их детей

Таким образом, в пробах грудного молока женщин Кыргызстана, проживающих в городских условиях, в обеих группах самое высокое содержание пестицидов было выявлено для 4,4'-ДДЭ и α -ГХЦГ. Кроме того, в I группе помимо этих ХОП были также обнаружены γ -ГХЦГ, β -ГХЦГ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ, гептахлор и высокотоксичный альдрин. Одновременно в этой группе у одного и того же больного ребенка присутствовало по 3 и 4 патологии.

Выявленные виды патологии у новорожденных в I группе были следующие: недоношенные дети (среди 10 матерей этих детей у 9 были выявлены ХОП) с врожденными пороками развития (ВПР), в том числе, диагностировались гидроцефалия, патология печени (гипербилирубинемия, гемолитическая болезнь новорожденных и ядерная желтуха), анемия новорожденных, задержка внутриутробного развития, нарушение церебрального статуса, пневмония, внутриутробная, неонатальная и другие виды инфекции, гнойно-септические заболевания, в том числе сепсис, воспалительные, острая кишечная инфекция и другие заболевания.

Патологии матерей, выявленные нашими специалистами, не отраженные в учетной карте беременных, т.е. не диагностированные в I группе женщин с обнаруженными ХОП в грудном молоке, были следующими: умеренная анемия (до 98%), дисбактериоз, при беременности наблюдались умеренные токсикозы, эклампсия, гестационная гипертензия, заболевания почек, патологии щитовидной железы, скрытые патологии печени и запор или расстройство стула, дискомфорт, прежние роды чаще протекали с осложнениями, в период наблюдения выявлялись и нарушения лактации, мастит. Во II группе наблюдалась только анемия.

Более подробные данные приведены в таблице 5.

Летальность в I группе: из 51 новорожденного от матерей с выявленными ХОП в ГМ умерло 7 детей, при этом 5 из них (13,72%) были недоношенными. У тех, матерей в ГМ которых были выявлены альдрин и гептахлор, даже в низкой концентрации, диагностировались гепатит и ВПР новорожденных. При наличии 4,4'-ДДТ в ГМ матерей у новорожденных были выявлены ВПР, а при обнаружении в ГМ 4,4'-ДДД превалировал гепатит.

В I группе, включавшей матерей 57 больных детей, патологии среди матерей выявлены у 54 лиц, что составило 94,73%, причем в подгруппе из 51 матери, в ГМ которых выявлены ХОП, у всех матерей наблюдалось по 2–3 патологии. В то же время у 6 матерей, в ГМ которых не было ХОП, патология была выявлена только у 3-х, что составляло 50,0%, т.е. нарушения здоровья наблюдались более чем в 2 раза реже.

Таблица 5. Наличие патологии у матерей с присутствием/отсутствием ХОП в ГМ (I группа – матери больных детей, II группа – матери, родившие здоровых детей)

Table 5. Pathology occurrence in mothers with the presence or absence of OCPs in breast milk (group I - mothers of sick children group, II – mothers of healthy children)

Группы/под группы	Число лиц	Количество матерей с выявленными патологиями	Доля лиц с выявленными патологиями, %
I группа всего	57	54	94,73
а) подгруппа с ХОП	51	51	100,0
б) подгруппа без ХОП	6	3	50,0
II группа всего	84	10	11,9
а) подгруппа с ХОП	18	7	38,9
б) подгруппа без ХОП	66	3	4,54

Во II группе (контрольной), состоящей из 84 матерей, родивших здоровых детей, у 10 матерей (11,9%) была выявлена патология. Вся эта группа была разбита на две подгруппы в зависимости от наличия или отсутствия ХОП в ГМ. В подгруппе а), состоявшей из 18 матерей, в ГМ которых обнаружены ХОП, семеро из женщин (38,9%) имели патологии. При этом патологии были чаще у матерей с двумя выявленными видами ХОП и с более высокой концентрацией ХОП в ГМ. По сравнению с подгруппой б) без ХОП это более чем в 8 раз чаще. Отметим также, что впоследствии у тех матерей, у кого были выявлены по 2 вида и высокая концентрация ХОП в ГМ, у детей развились дальнейшие патологии: всего в подгруппе из 18 матерей с ХОП патологии развились у 8 детей (44,4%) и у 6 матерей (33,3%), что по уровню негативного влияния на здоровье сопоставимо с результатами, полученными в I группе матерей с ХОП, родивших больных детей.

В подгруппе б) группы II из 66 матерей, не имевших ХОП в ГМ, патология была выявлена только у 3-х женщин (4,54%).

Таким образом, на основании полученных результатов, женщин с высокой концентрацией и содержанием более 2-х видов ХОП в ГМ можно отнести к группе риска с необходимостью проведения профилактического лечения до развития патологии у детей и самих матерей.

Возможной причиной обнаружения ХОП в грудном молоке городских жительниц Кыргызстана может быть употребление ими в пищу продуктов растительного происхождения – овощей, бахчевых культур, зелени, зернобобовых, выращенных на загрязненных в результате применения пестицидов хлопковых и табачных полях, а также продуктов животного происхождения, полученных от домашнего скота, получившего ХОП на загрязненных пастбищах. Установлено, что в I группе матерей новорожденных с патологиями, кормящие женщины употребляли продукты питания животного (мясомолочные) и растительного (включая хлопковое масло) происхождения с рынка, привезенные из хлопко- и табакосеющих зон, т.е. выращенные на почвах, загрязненных ХОП. Во II группе матерей, родивших 84 здоровых

ребенка, матери больше употребляли продукты питания, доставленные из экологически чистых зон.

Для отслеживания влияния ХОП в ГМ женщин на развитие патологии у новорожденных из тех же групп были выделены 2 подгруппы. В I группе число женщин с выявленными ХОП было 51, а во II группе – 18, т.е. всего 69. Всего у 69 матерей с ХОП в ГМ общее число заболевших новорожденных детей было 51, что составило 73,91%. В оставшейся группе, состоящей из 72 матерей, в ГМ которых не было ХОП, 6 детей были больными, что составило 8,33%. Отношение шансов заболеваемости новорожденных, где были выявлены ХОП по сравнению с группой без ХОП составляет $P < 0,0001$.

В то же время суммарная концентрация ХОП в ГМ матерей составляла:

I группа $0,10338 \pm 0,023$ мг/л, $P \leq 0,0031$, II группа – $0,0046 \pm 0,0012$ мг/л, $P \leq 0,056$, превышение концентрации было в 22 раза. С другой стороны, в I группе выявлено до 8 видов ХОП, в том числе высокотоксичные алдрин и гептахлор, а во II группе – только 2 вида менее токсичных ХОП.

Патологии среди кормящих матерей, у которых выявлены ХОП: из 69 обследованных лиц, патологии были выявлены у 58 кормящих женщин, что составило 84,05%. В группе без ХОП из 72 лиц патологии выявлены у 6 матерей (8,33%). Отношение шансов риска развития патологий кормящих матерей в группе, где в ГМ были выявлены ХОП, было с высокой степенью достоверности: $P < 0,0001$.

Соотношение заболеваемости кормящей мать–больной ребенок в группе с обнаруженными ХОП в ГМ соответственно было равным $P = 0,6162$.

Наиболее вероятно, что развитие патологии новорожденных связано с поступлением ХОП через загрязненное грудное молоко кормящих матерей. ХОП, поступая через желудочно-кишечный тракт, нарушает колонизационную резистентность кишечной флоры [33], всасываясь из кишечника. Попадая в печень, ХОП нарушают функции печени, а, попадая в лимфоток, нарушают синтез секреторных иммуноглобулинов, снижая тем самым содержание секреторных иммуноглобулинов в крови [24, 25]. Наличие врожденных пороков развития и недоношенности свидетельствует [34, 35] о внутриутробном поступлении ХОП в организм беременных женщин [36]. Развитие гнойно-воспалительных заболеваний, скорее всего, связано с развитием дисбактериоза, увеличением содержания в кишечном тракте условно-патогенных микробов [37]. Более высокий процент заболеваемости новорожденных детей по сравнению с кормящими матерями, по-видимому, связан с тем, что новорожденные более чувствительны к воздействию ХОП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в грудном молоке 69 из 141 (т.е. практически половины) обследованных жительниц Кыргызстана, проживающих в городских условиях (г. Ош), обнаружены хлорорганические пестициды. Всего обнаружено восемь из десяти проанализированных видов хлорорганических пестицидов, а именно α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, 4,4'-ДДЭ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ, гептахлор и алдрин.

Максимальные обнаруженные концентрации составили $0,07527 \pm 0,0097$ мг/л для γ -ГХЦГ и $0,05089 \pm 0,0067$ мг/л для 4,4'-ДДЭ.

Выявлена возможная связь между наличием в ХОП ГМ и состоянием здоровья матерей и их новорожденных детей. И у тех, и у других обнаружены различные нарушения здоровья, тяжесть которых была тем сильнее, чем больше видов ХОП было в ГМ, и чем больше была концентрация ХОП.

Авторы считают, что для снижения риска попадания ХОП в организм новорожденных детей с грудным молоком, необходимо обследовать грудное молоко с первых дней после родов на содержание ХОП, и при обнаружении в ГМ ХОП немедленно начать проводить мероприятия по снижению содержания ХОП в ГМ женщин.

Работа была выполнена частично в рамках проектов Института медицинских проблем Южного отделения Национальной академии наук Кыргызской Республики «Изучение влияния негативных факторов окружающей и производственной среды на здоровье населения», ГР 0000465 (2001–2005) и проекта «Разработка медико-биологических комплексных мер сохранения здоровья населения экологически неблагоприятных зон», ГР №0000465 (2009–2011гг.), «Использование местных сырьевых ресурсов для профилактики и лечения патологий, обусловленных медико-экологическими факторами, образом жизни, характером питания населения Южного региона Кыргызстана» ГР 0000464, 2015–2017 гг., «Оценка (мониторинг) здоровья населения, проживающего в неблагоприятных регионах юга Кыргызской Республики, и получение лечебных средств из местных сырьевых ресурсов с разработкой способов их использования для профилактики и лечения заболеваний», ГР № 0000466, 2018–2022 гг.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was partially carried out in the framework of the projects of the Institute of Medical Problems of the Southern Branch of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic “Study of the influence of negative environmental and industrial factors on public health”, GR 0000465 (2001–2005), and the project “Development of biomedical comprehensive measures for health maintenance of population of ecologically unfavorable zones”, GR No. 0000465 (2009–2011), “Use of local raw materials for prevention and treatment of pathologies caused by medical and environmental factors, lifestyle, nutrition patterns of the population of the Southern region of Kyrgyzstan”, GR 0000464 (2015–2017), “Evaluation (monitoring) of health of population living in unfavorable regions of the south of the Kyrgyz Republic, and preparation of therapeutic agents from local raw materials with the development of methods for their use for prevention and treatment of diseases”, GR No. 0000466 (2018–2022).

Список литературы

1. Fiedler H., Kallenborn R., de Boer J., Sydnes L.K. (2019). The Stockholm convention: a tool for the global regulation of Persistent Organic Pollutants. *Chemistry International*, 41(2), 4 - 11. <https://doi.org/10.1515/ci-2019-0202>
2. Carpenter D.O. (2013). *Effects of Persistent and Bioactive Organic Pollutants on Human Health*. John Wiley & Sons. DOI:10.1002/9781118679654
3. Upadhayay J., Rana M., Juyal V., Bisht S.S., Joshi R. (2020). *Impact of pesticide exposure and associated health effects*. In: *Pesticides in crop production: physiological and biochemical action*. Ed. Srivastava P.K. et al. Chapter 5, pp. 69 - 88. Wiley Online Library. <https://doi.org/10.1002/9781119432241.ch5>
4. Toichuev R.M., Zhilova L.V., Makambaeva G.B., Payzildaev T.R., Pronk W., Bouwknecht M., Weber R. (2018). Assessment and review of organochlorine pesticide pollution in Kyrgyzstan. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32), 31836 - 31847. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0001-7>
5. Тойчуев Р.М., Тойчуева, А.У. (2019). Мониторинг хлорорганических пестицидов в грудном молоке женщин Кыргызстана. *Химическая безопасность*, 3(2), 94 - 109. <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16004>
6. Paizildaev T. (2017). Contamination of breast milk with organochlorine pesticides in the Osh Province of the Kyrgyz Republic. Proceedings of 29th Annual Sci. Conf. International Society of Environmental Epidemiology (ISEE 2017). Sydney, Australia.
7. Toichuev R.M., Zhilova L.V., Payzildaev T.R., Khametova M.S., Rakhmatillaev A., Sakibaev K.S., Madykova Z.A., Toichueva A.U., Schlumpf M., Weber R., Lichtensteiger W. (2018). Organochlorine pesticides in placenta in Kyrgyzstan and the effect on pregnancy, childbirth, and newborn health. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32), 31885 - 31894. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0962-6>
8. Johnson-Restrepo B., Addink R., Wong C., Arcaro K., Kannan K. (2007). Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in human breast milk from Massachusetts, USA. *J. Environ. Monit.*, 9(11), 1205 - 1212. <https://doi.org/10.1039/B711409P>
9. Croes K., Colles A., Koppen G., Govarts E., Bruckers L., Van de Mieroop E., Nelen V., Covaci A., Dirtu A.C., Thomsen C., Haug L.S., Becher G., Mampaey M., Schoeters G., Van Larebeke N., Baeyens W. (2012). Persistent organic pollutants (POPs) in human milk: a biomonitoring study in rural areas of Flanders (Belgium). *Chemosphere*, 89(8), 988 - 994. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.058>
10. Banyiova K., Cerna M., Mikes O., Komprdova K., Sharma A., Gyalpo T., Cupr P., Scheringer M. (2017). Long-term time trends in human intake of POPs in the Czech Republic indicate a need for continuous monitoring. *Environment International*, 108, 1 - 10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.07.008>
11. Малевич Ю.К., Симонова Е.В. (2003). Хлорорганические пестициды и их влияние на качественный состав грудного молока родильниц. *Белорусский медицинский журнал*, 3, 86 - 88. <http://rep.bsmu.by/handle/BSMU/6299>
12. Hedley A.J., Hui L.L., Kypke K., Malisch R., van Leeuwen F.X.R., Moy G., Wong T.W., Nelson E.A.S. (2010). Residues of persistent organic pollutants (POPs) in human milk in Hong Kong. *Chemosphere*, 79(3), P. 259 - 265. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.047>
13. Тогузбаева К.К., Ниязбекова Л.С., Сейдуанова Л.Б., Толеу Е.Т., Жаканов А.Ж., Елгондина Г.Б., Айжарык А.М., Калдыбай Д.Н. (2016). Влияние экологического фактора на состояние здоровья сельского населения. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 4-2, 507 - 510.
14. Hui L.L., Hedley A.J., Kypke K., Cowling B.J., Nelson E.A.S., Wong T.W., van Leeuwen F.X.R., Malisch R. (2008). DDT levels in human milk in Hong Kong, 2001-02. *Chemosphere*, 73(1), 50 - 55. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.045>

15. Stuetz W., Prapamontol T., Erhardt J.G., Classen H.G. (2001). Organochlorine pesticide residues in human milk of a Hmong hill tribe living in Northern Thailand. *Sci. Total Environ.*, 273(1-3), 53 - 60. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00842-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00842-1)
16. Wong C.K.C., Leung K.M., Poon B.H.T., Lan C.Y., Wong M.H. (2002). Organochlorine Hydrocarbons in Human Breast Milk Collected in Hong Kong and Guangzhou. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43(3), 0364 - 0372. <https://doi.org/10.1007/s00244-002-1210-7>
17. Lee S., Kim S., Lee H.K., Lee I.-S., Park J., Kim H.-J., Lee J.J., Choi G., Kim S., Kim S.Y., Choi K., Kim S., Moon H.-B. (2013). Contamination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in breast milk in Korea: Time-course variation, influencing factors, and exposure assessment. *Chemosphere*, 93(8), 1578 - 1585. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.011>
18. Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Кузьмин М.И., Маклахан М.С., Папке О., Мамонтов А.А. (2010). Содержание стойких органических загрязнителей в грудном молоке жительниц Иркутской области. *Гигиена и санитария*, 1, 35 - 38.
19. Sergeyev O., Shelepchikov A., Denisova T., Revich B., Saharov I., Sotskov Y., Brodsky E., Teplova S., Sarayeva N., Zeilert V. (2008). POPs in human milk in Chapaevsk, Russia, five years following cessation of chemical manufacturing and decade of remediation program, pilot study. *Organohalogen Compounds*, 70, 001946 - 001947.
20. Цыганков В.Ю., Гумовская Ю.П., Гумовский А.Н., Коваль И.П., Боярова М.Д. (2020). Хлорорганические соединения в грудном молоке женщин юга дальневосточного региона России. *Экология человека*, 4, 12 - 18. DOI: 10.33396/1728-0869-2020-4-12-18
21. Cok A., Bilgili M., Ozdemir H., Ozbek H., Bilgili N., Burgaz S. (1997). Organochlorine pesticide residues in human breast milk from agricultural regions of Turkey, 1995-1996. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 59, 577 - 582. <https://doi.org/10.1007/s001289900518>
22. Тадевосян Н.С. (2016). Мониторинг отдельных хлорорганических пестицидов в организме сельских жительниц Армении и показатели физического развития новорожденных и детей первого года жизни. *Вестник КГМА И.К. Ахунбаева*, 5, 159 - 164.
23. Toichuev R.M. (2007). Biological media as an indicator of pesticide environmental pollution in southern Kyrgyzstan. Proceedings of 9th International HCH and Pesticides Forum for Central and Eastern European, Caucasus and Central Asia Countries. Abstracts, September 20-22, 2007 Chisinau, Republic of Moldova. P. 67.
24. Toichuev R.M. (2016). Immunological aspects of the impact of organochlorine pesticides during pesticide penetration into the body through the gastrointestinal tract. *European Journal of Natural History*, 5, 28 - 33.
25. Тойчуев Р.М., Шайназаров Т.Ш., Нематов М.А., Абдураимова Ч.Д., Паизова З.М. (2004). Изменение содержания иммуноглобулинов в грудном молоке кормящей матери в зависимости от концентрации хлорорганических пестицидов в грудном молоке. Материалы третьего Российского конгресса «Современные технологии в педиатрии и детской хирургии». М.: МЕДПРАКТИКА. С. 396 - 397.
26. Toichuev R. (2011). Elimination of organochlorine pesticides from the body by using herbal medicines. *ISEE*, 2011, 13-16 September, Barcelona, Spain. No. 597.
27. Тойчуев Р.М. (2007). Медико-экологические проблемы юга Кыргызстана. 3-й Национальный Конгресс по болезням органов дыхания 19-21 апреля 2007 г., Ош, Кыргызстан. *Центрально-Азиатский медицинский журнал*, 13, приложение 1, 22 - 25.
28. *Бактериологический контроль грудного молока*. Метод. рек. ЦНИИЭ МЗ, МНИИЭиМ, ЦОЛИУВ, НИИ педиатрии и детской хирургии. М., 1984.
29. Методические указания по избирательному газохроматографическому определению хлорорганических пестицидов в биологических средах (моче, крови, жировой ткани) и в грудном женском молоке. МУ № 3151-84. М., 1990.

30. Petreas M., Hooper K., She J., Visita P., Winkler J., McKinney M., Mok M., Sy F., Garcha J., Gill M., Stephens R. (1996). Analysis of human breast milk to assess exposure to chlorinated contaminants in Kazakhstan. *Organohalogen Compounds*, 30, 20 - 23.
31. Subramanian A., Ohtake M., Kunisue T., Tanabe S. (2007). High levels of organochlorines in mothers' milk from Chennai (Madras) city, India. *Chemosphere*, 68(5), 928 - 939.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.041>
32. Konoplev A., Gavrilenko O., Kochetkov A. (2006). *Organohalogen Compounds*, 68, 1611 - 1614.
33. Тойчуев Р.М. (2013). Влияние загрязнения хлорорганическими пестицидами грудного молока кормящих женщин на состояние кишечного биоценоза новорожденных. Материалы XIII Международного Конгресса Педиатров Тюркского мира и стран Евразии «Актуальные проблемы педиатрии и детской хирургии». в г. Чолпон-Ата (Кыргызстан) 26-28 июня 2013 г. *Здоровье матери и ребенка*, 5(2), 31 - 34.
34. Тойчуев Р.М., Тостоков Э.Т. (2006). Влияние хлорорганических пестицидов (ХОП) на формирование врожденных пороков развития (ВПР) у детей. Материалы V Российского конгресса «Современные технологии в педиатрии и детской хирургии». М.: Издательство «ОБЕРЛЕЙ». С. 308.
35. Тойчуев Р.М., Тостоков Э.Т. (2006). Влияние хлорорганических пестицидов (ХОП) на развитие врожденных опухолей у детей. Материалы V Российского конгресса «Современные технологии в педиатрии и детской хирургии». М.: Издательство «ОБЕРЛЕЙ». С. 315.
36. Тойчуев Р.М., Тостоков Э.Т. (2006). Влияние хлорорганических пестицидов на внутриутробное состояние новорожденных. Материалы V Российского конгресса «Современные технологии в педиатрии и детской хирургии». М.: Издательство «ОБЕРЛЕЙ». С. 247.
37. Тойчуев Р.М. (2006). Особенности профилактики внутриутробной инфекции плода и новорожденных в условиях с неблагоприятным воздействием окружающей среды. Материалы V Российского конгресса «Современные технологии в педиатрии и детской хирургии». М.: Издательство «ОБЕРЛЕЙ». С. 246.

References:

1. Fiedler, H., Kallenborn, R., de Boer, J., & Sydnes, L.K. (2019). The Stockholm convention: a tool for the global regulation of Persistent Organic Pollutants. *Chemistry International*, 41(2), 4 - 11. <https://doi.org/10.1515/ci-2019-0202>
2. Carpenter, D.O. (2013). *Effects of Persistent and Bioactive Organic Pollutants on Human Health*. John Wiley & Sons. DOI:10.1002/9781118679654
3. Upadhayay, J., Rana, M., Juyal, V., Bisht, S.S., & Joshi, R. (2020). *Impact of pesticide exposure and associated health effects*. In: *Pesticides in crop production: physiological and biochemical action*. Ed. Srivastava P.K. et al. Chapter 5, pp. 69 - 88. Wiley Online Library.
<https://doi.org/10.1002/9781119432241.ch5>
4. Toichuev, R.M., Zhilova, L.V., Makambaeva, G.B., Payzildaev, T.R., Pronk, W., Bouwknecht, M., & Weber, R. (2018). Assessment and review of organochlorine pesticide pollution in Kyrgyzstan. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32), 31836 - 31847.
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-0001-7>
5. Toichuev, R.M., & Toichueva, A.U. (2019). Monitoring of organochlorine pesticides in breast milk of women of Kyrgyzstan. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 3(2), 94 - 109 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16004>
6. Paizildaev, T. (2017). Contamination of breast milk with organochlorine pesticides in the Osh Province of the Kyrgyz Republic. Proceedings of 29th Annual Sci. Conf. International Society of Environmental Epidemiology (ISEE 2017). Sydney, Australia.

7. Toichuev, R.M., Zhilova, L.V., Payzildaev, T.R., Khametova, M.S., Rakhmatillaev, A., Sakibaev, K.S., Madykova, Z.A., Toichueva, A.U., Schlumpf, M., Weber, R., & Lichtensteiger, W. (2018). Organochlorine pesticides in placenta in Kyrgyzstan and the effect on pregnancy, childbirth, and newborn health. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32), 31885 - 31894. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0962-6>
8. Johnson-Restrepo, B., Addink, R., Wong, C., Arcaro, K., & Kannan, K. (2007). Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in human breast milk from Massachusetts, USA. *J. Environ. Monit.*, 9(11), 1205 - 1212. <https://doi.org/10.1039/B711409P>
9. Croes, K., Colles, A., Koppen, G., Govarts, E., Bruckers, L., Van de Mieroop, E., Nelen, V., Covaci, A., Dirtu, A.C., Thomsen, C., Haug, L.S., Becher, G., Mampaey, M., Schoeters, G., Van Larebeke, N., & Baeyens, W. (2012). Persistent organic pollutants (POPs) in human milk: a biomonitoring study in rural areas of Flanders (Belgium). *Chemosphere*, 89(8), 988 - 994. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.058>
10. Banyiova, K., Cerna, M., Mikes, O., Komprdova, K., Sharma, A., Gyalpo, T., Cupr, P., & Scheringer, M. (2017). Long-term time trends in human intake of POPs in the Czech Republic indicate a need for continuous monitoring. *Environment International*, 108, 1 - 10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.07.008>
11. Malevich, Yu.K., & Simonova, E.V. (2003). Organochlorine pesticides and their impact on quality composition of breast milk of puerperas. *Belorusskii Meditsynskii Zhurnal = Белорусский медицинский журнал = Belarusian Medical Journal*, 3, 86 - 88 (in Russ.). <http://rep.bsmu.by/handle/BSMU/6299>
12. Hedley, A.J., Hui, L.L., Kypke, K., Malisch, R., van Leeuwen, F.X.R., Moy, G., Wong, T.W., & Nelson, E.A.S. (2010). Residues of persistent organic pollutants (POPs) in human milk in Hong Kong. *Chemosphere*, 79(3), P. 259 - 265. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.047>
13. Toguzbaeva, K.K., Niyazbekova, L.S., Seiduanova, L.B., Toleu, E.T., Zhakanov, A.Zh., Elgondina, G.B., Aizharyk, A.V., & Kaldybai, D.N. (2016). Impact of environmental factor on health status of rural population. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy = International Journal of Applied and Basic Research*, 4-2, 507 - 510 (in Russ.).
14. Hui, L.L., Hedley, A.J., Kypke, K., Cowling, B.J., Nelson, E.A.S., Wong, T.W., van Leeuwen, F.X.R., & Malisch, R. (2008). DDT levels in human milk in Hong Kong, 2001-02. *Chemosphere*, 73(1), 50 - 55. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.045>
15. Stuetz, W., Prapamontol, T., Erhardt, J.G., & Classen, H.G. (2001). Organochlorine pesticide residues in human milk of a Hmong hill tribe living in Northern Thailand. *Sci. Total Environ.*, 273(1-3), 53 - 60. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00842-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00842-1)
16. Wong, C.K.C., Leung, K.M., Poon, B.H.T., Lan, C.Y., & Wong, M.H. (2002). Organochlorine Hydrocarbons in Human Breast Milk Collected in Hong Kong and Guangzhou. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43(3), 0364 - 0372. <https://doi.org/10.1007/s00244-002-1210-7>
17. Lee, S., Kim, S., Lee, H.K., Lee, I.-S., Park, J., Kim, H.-J., Lee, J.J., Choi, G., Kim, S., Kim, S.Y., Choi, K., Kim, S., & Moon, H.-B. (2013). Contamination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in breast milk in Korea: Time-course variation, influencing factors, and exposure assessment. *Chemosphere*, 93(8), 1578 - 1585. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.011>
18. Mamontova, Ye.A., Tarasova, Ye.N., Kuzmin, M.I., Maklakh, M.S., Papke, O., & Mamontov, A.A. (2010). The levels of stable organic pollutants in the breast milk of women living in the Irkutsk region. *Gigiena i sanitariya = Hygiene and Sanitation*, 1, 35 - 38 (in Russ.).
19. Sergeyev, O., Shelepchikov, A., Denisova, T., Revich, B., Saharov, I., Sotskov, Y., Brodsky, E., Teplova, S., Sarayeva, N., & Zeilert, V. (2008). POPs in human milk in Chapaevsk, Russia, five years following cessation of chemical manufacturing and decade of remediation program, pilot study. *Organohalogen Compounds*, 70, 001946 - 001947.

20. Tsygankov, V.Yu., Gumovskaya, Yu.P., Gumovskiy, A.N., Koval, I.P., & Boyarova, M.D. (2020). Organic chlorine compounds in breast milk of women in the south of the Russian Far East. *Ekologiya cheloveka = Human Ecology*, 4, 12 - 18 (in Russ.). DOI: 10.33396/1728-0869-2020-4-12-18
21. Cok, A., Bilgili, M., Ozdemir, H., Ozbek, H., Bilgili, N., & Burgaz, S. (1997). Organochlorine pesticide residues in human breast milk from agricultural regions of Turkey, 1995-1996. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 59, 577 - 582. <https://doi.org/10.1007/s001289900518>
22. Tadevosyan, N.S. (2016). Monitoring of certain organochlorine pesticides in rural female population of Armenia and indices of physical development of newborns and infants. *Vestnik KGMA I.K. Akhunbaeva = Bulletin of Kyrgyz State Medical Academy named after I.K. Akhunbaev*, 5, 159 - 164 (in Russ.).
23. Toichuev, R.M. (2007). Biological media as an indicator of pesticide environmental pollution in southern Kyrgyzstan. Proceedings of 9th International HCH and Pesticides Forum for Central and Eastern European, Caucasus and Central Asia Countries. Abstracts, September 20-22, 2007 Chisinau, Republic of Moldova. P. 67.
24. Toichuev, R.M. (2016). Immunological aspects of the impact of organochlorine pesticides during pesticide penetration into the body through the gastrointestinal tract. *European Journal of Natural History*, 5, 28 - 33.
25. Toichuev, R.M., Shainazarov, T.Sh., Nematov, M.A., Abduraimova, Ch.D., & Paizova, Z.M. (2004). Change in immunoglobulins content in breast milk of lactating mother, depending on concentration of organochlorine pesticides in breast milk. *Proceedings of 3rd Russian Congress "Modern Technologies in Pediatrics and Pediatric Surgery"*. M.: MEDPRAKTIKA. P. 396 - 397 (in Russ.).
26. Toichuev, R. (2011). Elimination of organochlorine pesticides from the body by using herbal medicines. *ISEE*, 2011, 13-16 September, Barcelona, Spain. No. 597.
27. Toichuev, R.M. (2007). Medical and environmental problems of the south of Kyrgyzstan. 3rd National Congress on Respiratory Diseases, April 19-21, 2007, Osh, Kyrgyzstan. *Tsentralno-Aziatskii Meditsynskii zhurnal = Центрально-Азиатский медицинский журнал = Central Asian Medical Journal*, 13, Suppl. 1, 22 - 25 (in Russ.).
28. *Bacteriological control of breast milk. Methodological Recommendations*. TsNIIE MZ, MNIIEiM, TsOLIUV, Research Institute of Pediatrics and Pediatric Surgery. M., 1984.
29. Guidelines for selective gas chromatographic determination of organochlorine pesticides in biological media (urine, blood, adipose tissue) and in breast milk. Procedural details No. 3151-84. M., 1990 (in Russ.).
30. Petreas, M., Hooper, K., She, J., Visita, P., Winkler, J., McKinney, M., Mok, M., Sy, F., Garcha, J., Gill, M., & Stephens R. (1996). Analysis of human breast milk to assess exposure to chlorinated contaminants in Kazakhstan. *Organohalogen Compounds*, 30, 20 - 23.
31. Subramanian, A., Ohtake, M., Kunisue, T., & Tanabe, S. (2007). High levels of organochlorines in mothers' milk from Chennai (Madras) city, India. *Chemosphere*, 68(5), 928 - 939. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.041>
32. Konoplev, A., Gavrilenko, O., & Kochetkov, A. (2006). *Organohalogen Compounds*, 68, 1611 - 1614.
33. Toichuev, R.M. (2013). Effect of contamination with organochlorine pesticides of breast milk of lactating mothers on intestinal biocenosis status of newborns. Proceedings of XIIIth International Congress of Pediatricians of the Turkic world and the countries of Eurasia "Actual problems of pediatrics and pediatric surgery", city of Cholpon-Ata (Kyrgyzstan), June 26-28, 2013. *Zdorovie materi i rebyonka = Maternal and Child Health*, 5(2), 31 - 34 (in Russ.).
34. Toichuev, R.M., & Tostokov, E.T. (2006). The effect of organochlorine pesticides (OCPs) on the formation of congenital disorders in children. *Proceedings of Vth Russian Congress "Modern technologies in pediatrics and pediatric surgery"*. M.: Izd. Overlei. P. 308 (in Russ.).

35. Toichuev, R.M., & Tostokov, E.T. (2006). The effect of organochlorine pesticides (OCPs) on the formation of congenital tumors in children. *Proceedings of Vth Russian Congress "Modern technologies in pediatrics and pediatric surgery"*. M.: Izd. Overlei. P. 315 (in Russ.).
36. Toichuev, R.M., & Tostokov, E.T. (2006). The effect of organochlorine pesticides on intrauterine condition of newborns. *Proceedings of Vth Russian Congress "Modern technologies in pediatrics and pediatric surgery"*. M.: Izd. Overlei. P. 247 (in Russ.).
37. Toichuev, R.M. (2006). Peculiarities of the prevention of intrauterine infection of fetus and newborns in conditions with adverse environmental effects. *Proceedings of Vth Russian Congress "Modern technologies in pediatrics and pediatric surgery"*. M.: Izd. Overlei. P. 246 (in Russ.).



Влияние радиационного излучения и температуры на жидкие органические топлива

Л. Ю. Джаббарова[✉], И. И. Мустафеев

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

Поступила в редакцию: 26.04.2020 г., после доработки: 14.06.2020 г., принята в печать: 18.06.2020 г.

Аннотация – Способность топлива сохранять свои свойства в условиях эксплуатации, в том числе в условиях повышенных температур и различных видов излучения имеет важное практическое значение, поскольку топливо с нестабильными свойствами представляет серьезную опасность. Представлены результаты исследования воздействия гамма-излучения и температуры на изменение физико-химических свойств трех видов жидкого органического топлива – бензина АИ-92, бензина АИ-95 и дизельного топлива, полученных из нефтей Азербайджана. Лабораторные исследования выполнены на гамма-источнике ^{60}Co при мощности дозы $P = 0,18$ Гр/с при различных поглощенных дозах $D = 15\text{--}150\text{ кГр}$ в температурном диапазоне от 50 до 250°C. В результате гамма-радиолиза бензина и дизельного топлива образуются газообразные продукты – водород и углеводороды $\text{C}_2\text{--C}_7$ фракций. Рассчитаны средние радиационно-химические выходы газов, образовавшихся в результате гамма-радиолиза бензина АИ-92 и дизельного топлива при комнатной температуре в изученном диапазоне поглощенных доз. Данные анализа исходного и облученного ионизирующим излучением бензина АИ-95 с помощью экспресс-анализатора Zeltex ZX-440 XL показывают ухудшение технических свойств топлива, особенно значительные по истечении 4 месяцев после облучения. Основными химическими реакциями, происходящими в топливе под влиянием указанных факторов, по всей вероятности, являются дегидрогенизация и свободно-радикальные цепные реакции, которые могут приводить к полимеризации и образованию нежелательных химических соединений, что в целом значительно ухудшает рабочие характеристики жидкого топлива.

Ключевые слова: жидкое органическое топливо, гамма-радиолиз, бензин АИ-92, бензин АИ-95, дизельное топливо, радиационно-химический выход.

Effect of ionizing radiation and temperature on liquid organic fuels

Lala Y. Jabbarova[✉], and Islam I. Mustafae

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

Received: April 26, 2020, Revised: June 14, 2020, Accepted: June 18, 2020

Abstract – A fuel ability to maintain its characteristics under operating conditions is of great practical importance, including operating under exposure to elevated temperatures and various types of radiation, because of the danger of fuel with unstable properties. The paper presents results of studying effects of gamma radiation and temperature on changes in physicochemical properties of three types of liquid organic fuel – AI-92 gasoline, AI-95 gasoline and diesel fuel obtained from Azerbaijani oils. Laboratory studies have been carried out on ^{60}Co gamma source at a dose rate of $P = 0.18 \text{ Gy/s}$ at absorbed doses of $D = 15\text{--}150 \text{ kGy}$ in the temperature range from 50 to 250°C. Gamma radiolysis of gasoline and diesel fuel results in formation of gaseous products, mainly, hydrogen and $\text{C}_2\text{--C}_7$ hydrocarbon fractions. The average radiation-chemical yields of gases formed in the course of gamma radiolysis of AI-92 gasoline and diesel fuel at room temperature in the studied range of absorbed doses are calculated. The initial and irradiated samples of AI-95 gasoline are analyzed with the help of Zeltex ZX-440 XL express analyzer, and an obvious deterioration in technical characteristics of the fuel is found, especially after 4 months of its storage after irradiation. The most likely occurring chemical reactions in the fuel under the influence of the irradiation and temperature are dehydrogenation and free radical chain reactions, which can lead to polymerization and formation of undesirable chemical compounds, which can result in significant impairing of the liquid fuel performance.

Keywords: liquid organic fuel, gamma radiolysis, AI-92 gasoline, AI-95 gasoline, diesel fuel, radiation-chemical yield.

ВВЕДЕНИЕ

Жидкие органические топлива являются смесями органических соединений различного состава, которые должны сохранять свои рабочие свойства в течение всего срока их эксплуатации [1]. Однако в процессе их работы под воздействием энергии излучения может происходить изменение их физических и химических свойств [2]. Действие излучения на топливо может вызывать различные реакции химической трансформации, приводящие к разрыву и замещению химических связей, образованию свободных радикалов, выделению газов, образованию двойных связей и полимеризации. Поэтому возникает необходимость добавлять к физическим и химическим характеристикам топлива требование к его радиационной стойкости, поскольку топливо с нестабильными свойствами представляет опасность, повышая риск возникновения аварий.

Воздействие облучения на общий состав топлива, установление связи между требованиями к составу топлива и его радиационной стойкостью представляет практический интерес. Методы определения радиационной стойкости основаны на облучении топлива и последующем определении произошедших в нем изменений. Под стабильностью подразумевается способность органического топлива сохранять свое химическое строение в условиях эксплуатации при изменении температуры и различных видов излучения.

Значительное влияние на стабильность моторных топлив оказывает продолжительность действия на них факторов, перечисленных выше. Существенно увеличивают скорость образования смол в топливах солнечный свет и радиация.

Как известно, процессы, возникшие в результате радиолиза, могут продолжать развиваться в течение длительного времени после прекращения

облучения, что в конечном счете приводит к изменению состава топлива. В топливах, содержащих большое количество непредельных углеводородов в своем составе, в процессе хранения несколько увеличивается коксуемость и ухудшается цвет. В зоне высокой температуры (клапаны, днище поршня, камера сгорания, канавки поршневых колец) образующиеся смолистые отложения постепенно уплотняются, частично выгорают, образуют хрупкие и твердые нагары, которые в основном состоят из углерода. При большом накоплении нагаров в двигателе повышается износ, ухудшается процесс сгорания, увеличивается расход топлива. В результате радиолиза при температуре окружающего воздуха эксплуатационные свойства нефтяных топлив и масел ухудшаются. Это становится проблемой, так как от топлива требуется высокая термическая стабильность. В условиях эксплуатации особенно отрицательную роль могут играть также органические неуглеводородные примеси, минеральные примеси - пыль, продукты коррозии и износа металлов, присадки, содержащие металлы, фосфор, серу. При повышенной температуре негативный эффект облучения топлив, находящихся в контакте с кислородом воздуха, проявляется гораздо сильнее, чем в отсутствии температуры. В последние годы проявляется повышенный интерес к окислению и стабилизации реактивных топлив. Это обусловлено ужесточением требований к эксплуатационным характеристикам топлив с ростом теплонапряженности авиационных двигателей.

Ранее приводились экспериментальные исследования радиационно-химического поведения синтетической нефти и масляной фракции из нефтебитуминозной породы [3–8]. А также изучалось воздействие радиации на эксплуатационные характеристики моторных топлив в статических условиях до и после облучения при комнатной температуре [9–14]. В нашей предыдущей работе было изучено влияние ионизирующего гамма-излучения на плотность, вязкость, йодное число и изменение структуры смесей гексан-гексен [15].

В данной работе мы сосредоточились на изучении совместного действия ионизирующего излучения и температуры на изменение свойств трех видов жидкого органического топлива – бензина АИ-92, бензина АИ-95 и дизельного топлива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись образцы бензина АИ-92, АИ-95 и дизельного топлива, полученные из нефтей Азербайджана.

Образцы бензина и дизельного топлива ($V = 2,5$ мл) помещались в стеклянные ампулы, запаиваемые в вакууме, и облучались при различной температуре под действием γ -излучения от источника ^{60}Co типа МРХ γ -30 при мощности дозы $P = 0,18$ Гр/с, диапазон поглощенных доз варьировался от 15 до 150 кГр. Было исследовано влияние поглощенной дозы и температуры на изменение свойств указанных видов топлива.

Образующиеся газообразные продукты анализировали газохроматографическим методом на газовых хроматографах «Цвет-102» для анализа углеводородов C_2 – C_7 и «Газохром-3101» для анализа H_2 , CO , CH_4 .

Мощность дозы γ -излучения определяли этиленовым и ферросульфатным дозиметрами, результаты которых согласуются в пределах 12–15%. Скорости образования продуктов, а также разложения исходных веществ определяли путем измерений хроматографических концентраций (c) анализируемых веществ во времени (τ) и рассчитывали по формуле: $W = c/\tau$.

Радиационно-химические выходы продуктов определяли по формуле:

$$G = \frac{W_p}{p} 10^2,$$

где W_p – скорость реакции, p – мощность дозы.

Для определения октанового числа и других характеристик бензина применяли лабораторный экспресс-анализатор топлив Zeltex ZX-440 XL (фирма Zeltex, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости концентрации газообразных продуктов (H_2 , CH_4 и различных углеводородов состава C_2 – C_7), образовавшихся при гамма-радиолизе бензина АИ-92 [9] и дизельного топлива в диапазоне температур от 50 до 200°C, приведены на рисунках 1 и 2, соответственно.

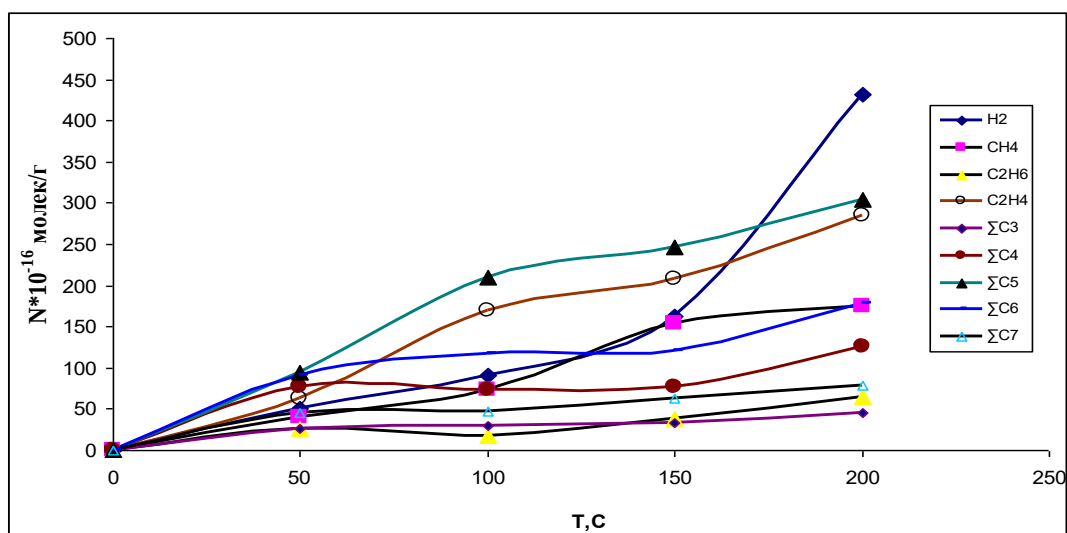


Рис. 1. Температурные зависимости образования газов при гамма-радиолизе бензина АИ-92 [9].

Fig. 1. Temperature dependences of gas products formation in gamma-radiolysis of gasoline AI-92 [9].

Сравнение температурных зависимостей образования газообразных продуктов гамма-радиолиза бензина и дизельного топлива, приведенных на рис. 1 и 2, показывает, как общие черты, так и различия в поведении кривых для двух исследованных видов топлива. В бензине (рис. 1) с ростом температуры наблюдается увеличение выхода водорода и C_2 – C_5 фракций, причем после 150°C выход водорода резко возрастает и превышает выход всех других продуктов в 1,5 раза и более. Выход C_6 – C_7 углеводородов незначительный и практически не меняется. По-видимому, рост температуры стимулирует образование в бензине алкенов и ароматических углеводородов.

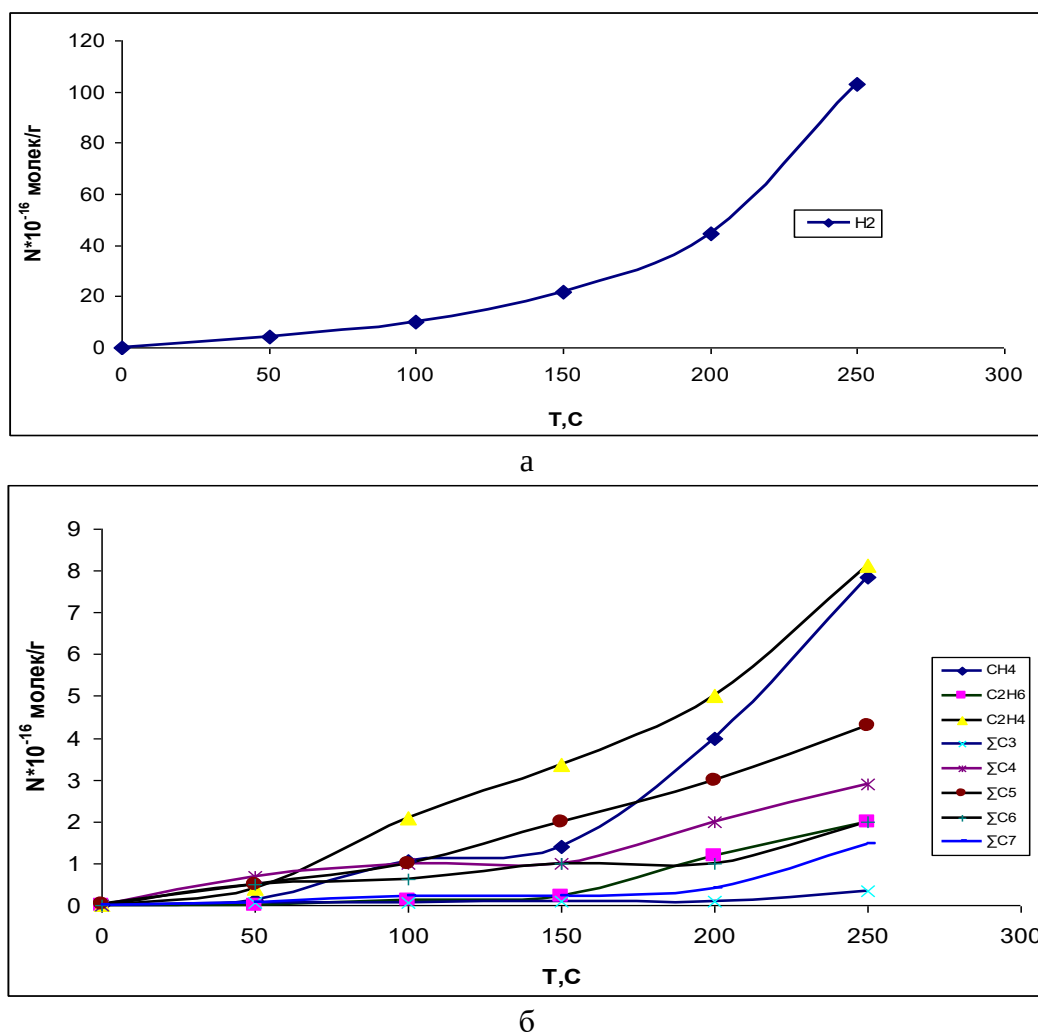


Рис. 2. Температурные зависимости образования водорода (а) и других газов (б) при гамма-радиоллизе дизельного топлива.

Fig. 2. Temperature dependences of formation of hydrogen (a) and other gaseous products in gamma-radiolysis of diesel fuel.

В дизельном топливе (рис. 2) с ростом температуры также растет выход водорода (наибольший выход среди других продуктов, рис. 2а) и выход фракций C_2 – C_5 (рис. 2б), но по сравнению с бензином значения выходов значительно ниже (для водорода – на порядок ниже, чем в случае радиолиза бензина). При $\leq 200^\circ C$ кривые выхода C_2 – C_5 углеводородов имеют малый наклон, но он резко возрастает при более высоких температурах облучения. Выход C_6 – C_7 углеводородов также незначителен.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в результате воздействия гамма-излучения на бензин и дизельное топливо среди газообразных продуктов увеличивается количество ненасыщенных углеводородов.

В исследованиях влияния температуры на радиолитические превращения углеводородов топлива, как правило, выделяют два типа реакций - низкотемпературные нецепные реакции и высокотемпературные цепные реакции. При низкотемпературном облучении и низких степенях конверсии углеводородов главной реакцией является дегидрогенизация. Степень

превращения зависит от суммарной поглощенной энергии и от мощности дозы. Высокотемпературный радиолиз обычно представляет собой цепной процесс распада свободных радикалов, когда никакие иные реакции, типичные для низкотемпературного радиолиза, кроме стимулированного температурой цепного разложения радикалов, не играют роли. Поскольку развитие цепного процесса осуществляется путем однотипного расщепления радикалов, то продукты крекинга в обоих режимах одинаковы.

В таблице 1 представлены рассчитанные средние радиационно-химические выходы газов, образовавшихся в результате гамма-радиолиза бензина АИ-92 и дизельного топлива при комнатной температуре в диапазоне поглощенных доз 15–150 кГр. На рисунках 2 и 3 приведены вычисленные радиационно-химические выходы газов, образовавшихся в результате гамма-радиолиза бензина АИ-92 и дизельного топлива в диапазоне температур 50–200°C при поглощенной дозе 0,64 кГр, соответственно.

Таблица 1. Средние радиационно-химические выходы (молек/100 эВ) газов после гамма-радиолиза бензина АИ-92 и дизельного топлива при комнатной температуре в диапазоне поглощенных доз 15–150 кГр при мощности дозы $P = 0.18$ Гр/с

Table 1. Average radiation-chemical yields (molecules/100 eV) of gases after gamma-radiolysis of gasoline AI-92 and diesel fuel at room temperature in the absorbed dose range of 15–150 kGy at a dose rate of $P = 0.18$ Gy/s

Газы	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	ΣC ₃	ΣC ₄	ΣC ₅	ΣC ₆	ΣC ₇
Бензин	0.44	0.007	0.004	0.005	0.005	0.132	0.322	0.091	0.006
Дизельное топливо	0.626	0.0008	0.0004	0.0019	0.0005	0.0014	0.0026	0.0069	0.0005

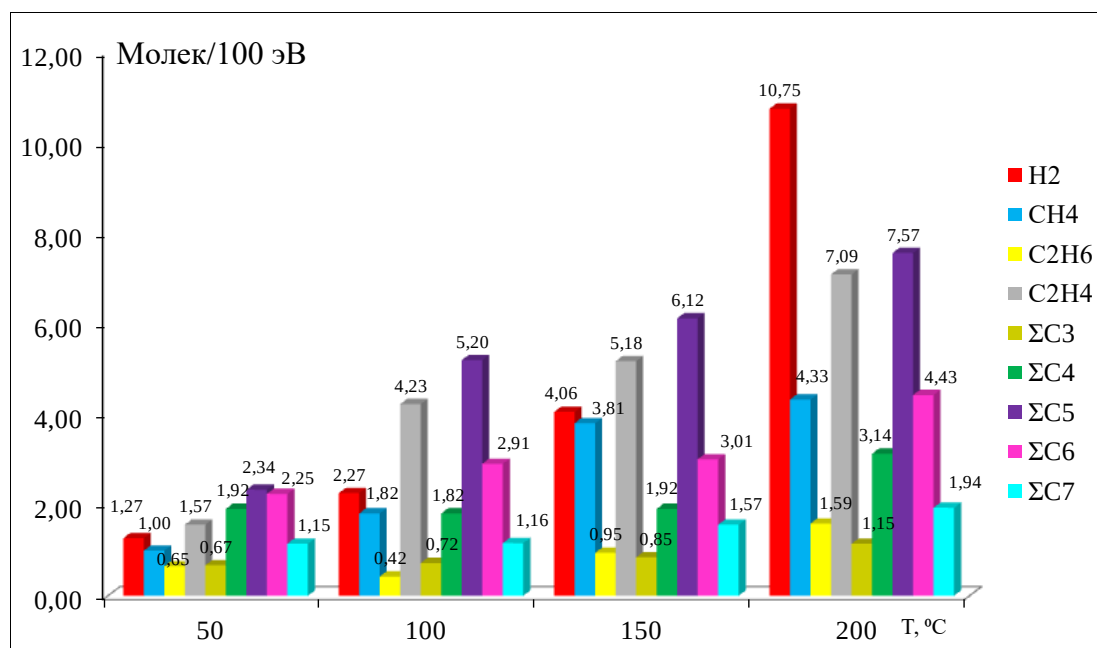


Рис. 2. Радиационно-химические выходы (молек/100 эВ) газов после гамма-радиолиза бензина АИ-92 при поглощенной дозе 0,64 кГр в диапазоне температур 50–200°C.

Fig. 2. Radiation-chemical yields (molecules/100 eV) of gases after gamma-radiolysis of AI-92 gasoline AI-92 at absorbed dose of 0.64 kGy in the temperature range of 50–200°C.

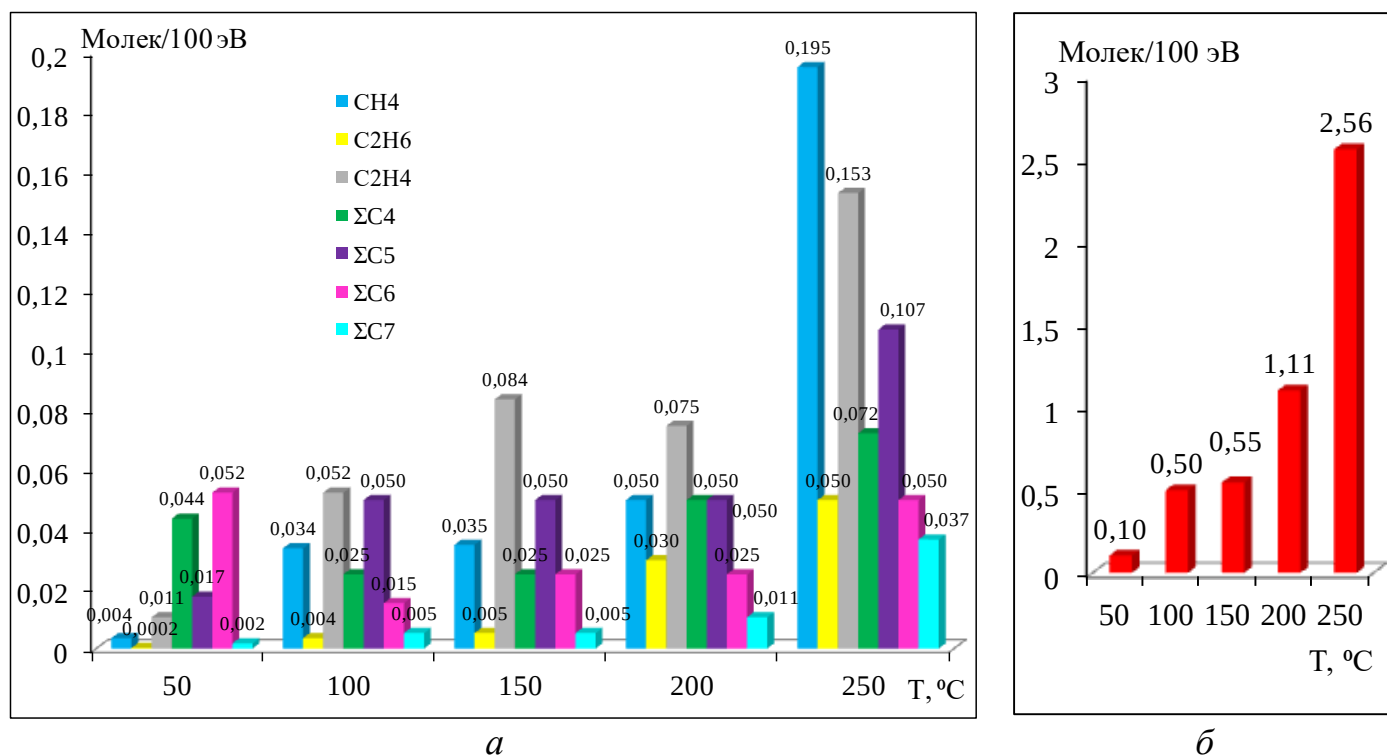


Рис. 3. Радиационно-химические выходы (молек/100 эВ) газов после гамма-радиолиза дизельного топлива при поглощенной дозе 0,64 кГр в диапазоне температур 50–200°C. (а – CH₄, C₂H₆, C₂H₄, ΣC₃, ΣC₄, ΣC₅, ΣC₆, ΣC₇; б – H₂).

Fig. 3. Radiation-chemical yields (molecules/100 eV) of gases after gamma-radiolysis of diesel fuel at an absorbed dose of 0.64 kGy in the temperature range of 50–200°C. (а – CH₄, C₂H₆, C₂H₄, ΣC₃, ΣC₄, ΣC₅, ΣC₆, ΣC₇; б – H₂).

Проведенные исследования показали, что при высокотемпературном радиолизе при поглощенной дозе 0,64 кГр в топливах влияние температуры на ход ионно-молекулярных радиолитических реакций может проявляться вследствие температурной зависимости скорости реакций и термической нестабильности свободных радикалов.

Далее было изучено влияние гамма-излучения на изменение свойств бензина АИ-95 с помощью экспресс-анализатора ZX-440 XL. Для сравнения были взяты три образца: 1) исходный бензин АИ-5 при 20°C, 2) образец после гамма-облучения дозой 78 кГр, и 3) образец, облученный дозой 53 кГр и хранившийся после этого в течение четырех мес. Данные приведены в таблице 2.

Из таблицы видны изменения, произошедшие в составе бензина АИ-95 после воздействия на него гамма-излучения, особенно после облучения и продолжительного хранения. Так, после облучения и четырех мес хранения плотность бензина возросла (от 761, до 847,90 кг/м³), температура кипения увеличилась, общее число олефинов возросло более, чем в 1,5 раза (от 9,6 до 15,2% об.), октановое число понизилось, т.е. эксплуатационные свойства бензина АИ-95 в изученных условиях ухудшились.

Таблица 2. Изменение свойств бензина АИ-95 в результате гамма-радиолиза и при хранении, определенные экспресс-анализатором Zeltex ZX-440 XL

Table 2. Changes in the properties of gasoline AI-95 after gamma radiolysis and during storage, as determined by express-analyzer Zeltex ZX-440 XL

Показатели анализатора Zeltex ZX-440 XL	Исходный бензин АИ-95, Т = 20°C	Бензин АИ-95, облученный дозой D = 78 кГр Т = 20°C	Бензин АИ-95, облученный дозой D = 53 кГр после 4-х мес хранения Т = 20°C
Плотность при 15°C, кг/м ³	761,5	759,70	847, 90
Этилтретбутиловый эфир, % об.	0,46	0,23	0,23
Этанол, % об.	0,8	0,8	0,8
Трет-амил-метиловый эфир, % об.	1,5	1,6	1,6
Октановое число по исследовательскому методу	95,3	95,2	93,5
Общее число ароматических соединений, % об.	38,6	38,8	38,8
Бензол, % об.	0,58	0,59	0,59
Общий кислород, % об.	1,4	1,4	1,4
Общее число олефинов, % об.	9,6	9,5	15,2
Октановое число по моторному методу	84	84	76,6
Начальная точка кипения, °C	35,3	35,2	36,8
10% бензина перегоняется при температуре, °C, не выше:	56,2	57,5	45,3
50% бензина перегоняется при температуре, °C, не выше:	100,2	100,7	104,5
90% бензина перегоняется при температуре, °C, не выше:	165,2	164,5	174,3

ВЫВОДЫ

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Изучено влияние температуры на выход конечных газообразных продуктов гамма-радиолиза двух видов жидкого органического топлива – бензина АИ-92 и дизельного топлива, полученных из нефтей Азербайджана, при мощности дозы $P = 0,18$ Гр/с при поглощенных дозах в диапазоне 5–150 кГр в интервале температур 50–200°C.

2. Из температурных зависимостей выходов газообразных продуктов радиолиза бензина АИ-92 и дизельного топлива видно, что при температуре $\leq 200^\circ\text{C}$, кривые выхода газов имеют малый температурный наклон, но он резко возрастает при более высоких температурах облучения.

3. Рассчитаны средние радиационно-химические выходы газов, образовавшихся в результате гамма-радиолиза бензина АИ-92 и дизельного топлива при комнатной температуре в диапазоне поглощенных доз 15–150 кГр.

4. Определены радиационно-химические выходы газов, образовавшихся в результате гамма-радиолиза бензина и дизельного топлива в диапазоне температур 50–200°C при поглощенной дозе 0,64 кГр.

5. Представлены данные анализа исходного и облученного бензина АИ-95 при поглощенной дозе $D = 78$ кГр на экспресс-анализаторе Zeltex ZX-440 XL. По истечению 4 месяцев после облучения происходит значительное ухудшение свойств бензина.

6. Полученные результаты дополняют имеющиеся знания в области влияния ионизирующего излучения и температуры на изменение физико-химических свойств жидких органических топлив на примере бензинов АИ-92, АИ-95 и дизельного топлива.

Дальнейшие исследования будут направлены на повышение стойкости нефтяных топлив к воздействию повышенных температур и ионизирующего излучения путем введения в состав топлива небольших количеств (0,1–10% масс.) противорадиационных препаратов, которые обеспечивают эффективную защиту материалов, подвергающихся облучению в условиях, вызывающих окислительные процессы (например, на воздухе и при повышенных температурах).

Список литературы:

1. Goetzinger J.W., Thompson C.J., Brinkman D.W. (1983). Review of storage stability characteristics of hydrocarbon fuels, 1952-1982. Technical Report. United States. <https://www.osti.gov/biblio/5405802>
2. Batts B.D., Zuhdan Fathoni A. (1991). A literature review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil. *Energy Fuels*, 5(1), 2 - 21. <https://doi.org/10.1021/ef00025a001>
3. Мустафаев И.И., Джаббарова Л.Ю., Набизаде З.О., Ибадов Н.Е., Ахмедбекова С.Ф. (2013). Изучение радиационно-химического превращения синтетического нефти из нефтебитуминозных пород. *Химия высоких энергий*, 53(6), 449 - 455. DOI: [10.7868/S0023119713060070](https://doi.org/10.7868/S0023119713060070)
4. Mustafaev I., Jabbarova L., Yagubov K., Gulieva N. (2004). Radiation - thermal refining of oil-bituminous rocks. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 262(2), 509 - 511. <https://doi.org/10.1023/B:JRNC.0000046788.34734.96>
5. Мустафаев И.И., Джаббарова Л.Ю., Гулиева Н.Г., Рзаев Р.С., Алиева С.Ф. (2014). Влияние ионизирующего излучения на жидкие масляные фракции тяжелой битуминозной нефти. *Химия высоких энергий*, 48(5), 363 - 368. DOI: [10.7868/S002311971405010X](https://doi.org/10.7868/S002311971405010X)
6. Jabbarova L., Mustafaev I., Rzaev R., Nabizade Z., Ibadov N., Akhmedbekova S. (2014). Radiation chemical conversion of oil derived from oil-bitumen rock. *Chemistry Journal of Moldova*, 9(1), 80 - 84. DOI: [10.19261/cjm.2014.09\(1\).09](https://doi.org/10.19261/cjm.2014.09(1).09)
7. Джаббарова Л.Ю., Ибадов Н.Е. (2010). Альтернативные источники энергии. *Азербайджанский химический журнал*, 3, 128 - 132.
8. Mustafaev I., Jabbarova L., Gulieva N., Yagubov K. (2004). Radiation-thermal refining of organic parts of oil-bituminous rocks. In: *Radiation Safety Problems in the Caspian Region*.

Nato Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences, vol. 41. Dordrecht: Springer (pp. 141-146). https://doi.org/10.1007/1-4020-2378-2_21

9. Джаббарова Л.Ю. (2019). Радиоллиз моторного топлива *Химия высоких энергий*, 53(6), 466 - 471. DOI: [10.1134/S0023119319060044](https://doi.org/10.1134/S0023119319060044)
10. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И. (2018). Высокотемпературный радиоллиз дизельного топлива. *Журнал прикладной спектроскопии*, 85(4), 686 - 690.
11. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Меликова С.З. (2017). Влияние радиации на нефтяное топливо. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 7(2), 239 - 243.
12. Cabbarova L., Mustafaev I. (2017). Researches of Impact of Ionizing Radiation on Some Characteristics of Diesel Fuel. *Journal of Energy, Environmental & Chemical Engineering*, 2(3), 41 - 45. DOI: 10.11648/j.jeece.20170203.11
13. Jabbarova, L.Yu., Alieva, S.M., & Melikova, S.Z. (2015). Effect of ionizing radiation on diesel fuel. *Journal of Radiation Research, Baku, Azerbaijan*, 2(2), 71 - 76.
14. Cabbarova L., Mustafaev I. (2017). Influence of radiation on technical and operational qualities of gasoline. *Journal of Energy, Environmental & Chemical Engineering*, 2(4), 62 - 66. DOI: 10.11648/j.jeece.20170204.11
15. Джаббарова Л.Ю., Акберов Р.Я., Мустафаев И.И., Меликова С.З., Ахмедова Т.Н. (2019). Исследование влияния радиационного излучения на смеси углеводородов гексан-гексен. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 9, 101 - 107.

References:

1. Goetzinger, J.W., Thompson, C.J., & Brinkman, D.W. (1983). Review of storage stability characteristics of hydrocarbon fuels, 1952-1982. Technical Report. United States. <https://www.osti.gov/biblio/5405802>
2. Batts, B.D., & Zuhdan Fathoni, A. (1991). A literature review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil. *Energy Fuels*, 5(1), 2 - 21. <https://doi.org/10.1021/ef00025a001>
3. Mustafaev, I.I., Jabbarova, L.Yu., Nabizade, Z.O., Ibadov, N.E., & Akhmedbekova, S.F. (2013). A study of radiation-chemical conversion of synthetic oil derived from oil-bitumen rock. *High Energy Chemistry*, 47(6), 301 - 307. <https://doi.org/10.1134/S0018143913060064>
4. Mustafaev, I., Jabbarova, L., Yagubov, K., & Gulieva, N. (2004). Radiation - thermal refining of oil-bituminous rocks. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 262(2), 509 - 511. <https://doi.org/10.1023/B:JRNC.0000046788.34734.96>
5. Mustafaev, I.I., Jabbarova, L.Y., Gulieva, N.G., Rzaev, R.S., & Alieva, S.F. (2014). Effect of ionizing radiation on lube oil fractions of heavy bituminous oils. *High Energy Chemistry*, 48(5), 315 - 320. <https://doi.org/10.1134/S0018143914050105>
6. Jabbarova, L., Mustafaev, I., Rzaev, R., Nabizade, Z., Ibadov, N., & Akhmedbekova, S. (2014). Radiation chemical conversion of oil derived from oil-bitumen rock. *Chemistry Journal of Moldova*, 9(1), 80 - 84. DOI: [10.19261/cjm.2014.09\(1\).09](https://doi.org/10.19261/cjm.2014.09(1).09)
7. Jabbarova, L.Yu., & Ibadov, N.E. (2010). Alternative energy sources. *Azerbaijanskii khimicheskii zhurnal = Azerbaijan Chemical Journal*, 3, 128 - 132 (in Russ.).
8. Mustafaev, I., Jabbarova, L., Gulieva, N., & Yagubov, K. (2004). Radiation-thermal refining of organic parts of oil-bituminous rocks. In: *Radiation Safety Problems in the Caspian Region. Nato Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences*, vol. 41. Dordrecht: Springer (pp. 141-146). https://doi.org/10.1007/1-4020-2378-2_21
9. Jabbarova, L.Yu. (2019). Radiolysis of motor fuel. *Khimiya vysokikh energii = High Energy Chemistry*, 53(6), 466 - 471 (in Russ.).
10. Jabbarova, L.Y., & Mustafaev, I.I. (2018). High-temperature radiolysis of diesel fuel. *Journal of Applied Spectroscopy*, 85(4), 686 - 690. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0705-6>

11. Jabbarova, L.Y, Mustafaev, I.I., & Malikova, S.Z. (2017). Influence of radiation on oil fuel. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy = International Journal of Applied and Fundamental Research*, 7(2), 239 - 243 (in Russ.).
12. Cabbarova, L., & Mustafaev, I. (2017). Researches of Impact of Ionizing Radiation on Some Characteristics of Diesel Fuel. *Journal of Energy, Environmental & Chemical Engineering*, 2(3), 41 - 45. DOI: 10.11648/j.jeece.20170203.11
13. Jabbarova, L.Yu., Alieva, S.M., & Melikova, S.Z. (2015). Effect of ionizing radiation on diesel fuel. *Journal of Radiation Research, Baku, Azerbaijan*, 2(2), 71 - 76.
14. Cabbarova, L., & Mustafaev, I. (2017). Influence of radiation on technical and operational qualities of gasoline. *Journal of Energy, Environmental & Chemical Engineering*, 2(4), 62 - 66. DOI: 10.11648/j.jeece.20170204.11
15. Dzhabbarova, L.Yu., Akberov, R.Ya., Mustafaev, I.I., Melikova, S.Z., & Akhmedova, T.N. (2019). Hexane-hexene hydrocarbons mixture research under the influence of radiation *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy = International Journal of Applied and Fundamental Research*, 9, 101 - 107 (in Russ.).



Предупреждение аварий

УДК 541.183:536.658

DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17016

Регулирование реологических свойств буровых растворов, стабилизированных полиакрилатами и полисахаридом

Р. И. Исмоилов¹, О. А. Шералиева², Н. А. Кадыров¹, А. А. Кадыров³

¹Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, г. Ташкент, Узбекистан

²Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Узбекистан

³Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, г. Ташкент, Узбекистан, e-mail: abdusamig@rambler.ru

Поступила в редакцию: 01.03.2020 г., после доработки: 08.04.2020 г., принята в печать: 14.04.2020 г.

Аннотация – Для обеспечения безопасных и безаварийных условий бурения и исключения осложнений и аварий в скважине необходимо контролировать реологические свойства буровых растворов. Представлены результаты исследований в лабораторных условиях реологических свойств модельных буровых растворов на основе монтмориллонитовых глин Келесского месторождения (Казахстан), стабилизированных тремя типами регулирующих добавок: двумя водорастворимыми полиэлектролитами акрилового ряда – препаратом Унифлок (предварительно синтезированный гидролизированный полиакрилонитрил) и аналогом полиакриламида, а также модифицированным крахмалом – в диапазоне концентраций добавок от 0,1 до 1%. Получены значения основных реологических параметров изученной системы. Установлена связь между концентрацией полимеров в модельном буровом растворе и пластической и эффективной вязкостью, а также динамическим напряжением сдвига системы. Показано, что введение всех трех типов добавок позволяет регулировать реологические свойства, при этом наилучшие результаты получены при использовании (0,5-1,0%) аналога полиакриламида, полученного из отходов.

Ключевые слова: реологические свойства, буровой раствор, бентонит, акриловый полиэлектролит, Унифлок, полиакриламид, модифицированный крахмал.

Control of rheological properties of drilling fluids stabilized with polyacrylates and polysaccharide

*Ravshan I. Ismoilov¹, Ozoda A. Sheralieva², Nodir A. Kadyrov¹,
and Abdusamig A. Kadyrov³*

¹Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, Republic of Uzbekistan

²Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Republic of Uzbekistan

³National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, Republic of Uzbekistan, e-mail: abdusamig@rambler.ru

Abstract – Control of rheological properties of drilling fluids is of utmost importance in terms of accident risk mitigation, ensuring safe and accident-free drilling conditions and avoiding complications and hazards in the well. The paper presents results of laboratory study of rheological properties of model drilling fluids based on montmorillonite clays of the Keles deposit (Kazakhstan) stabilized by three types of regulating additives: two water-soluble acrylic polyelectrolytes – Uniflock reagent (pre-synthesized hydrolyzed polyacrylonitrile) and an analogue of polyacrylamide, as well as modified starch, each agent added in the range of concentrations of 0.1–1%. The values of basic rheological parameters of the studied systems have been measured. A relationship has been established between the level of polymer additives in the model drilling fluid and apparent and plastic viscosity, as well as dynamic shear stress of the systems. Introduction of all three types of additives is found to provide reliable control of the rheological properties of the drilling fluids with the best results obtained for using (0.5-1.0%) polyacrylamide analogue produced from waste.

Keywords: rheological properties, drilling fluid, bentonite, acrylic polyelectrolyte, Uniflock, polyacrylamide, modified starch.

ВВЕДЕНИЕ

Одна из важных задач буровых растворов, применяемых при строительстве и эксплуатации нефтяных скважин, это предотвращение возникновения аварийных ситуаций и различных технологических осложнений в процессе бурения. Буровые растворы должны обеспечивать высокоскоростную проходку скважин и при этом минимизировать загрязнение нефтегазонасыщенного пласта своими компонентами, в том числе при строительстве подводных узлов трубопровода [1]. Все эти функции обеспечиваются технологическими свойствами буровых растворов, которые относятся к одному из важных факторов, определяющих эффективное, экономичное и безопасное выполнение и завершение процесса бурения [2–4].

Правильно подобранные тип и свойства бурового раствора должны в совокупности с другими условиями производства обеспечивать безаварийные условия бурения с высокими технико-экономическими показателями и минимальным ущербом.

При решении данных проблем ключевую роль играют реологические свойства буровых растворов – консистенция, подвижность, структурно-механические показатели и др. [5]. Эти свойства существенным образом влияют на создание гидродинамического давления в скважине, которое, в свою очередь, определяет возможность возникновения аварийных ситуаций и осложнений в процессе строительства скважин, приводящих к нарушению безопасных условий труда. Поэтому возникает задача управления реологическими характеристиками буровых растворов в скважине.

Для регулирования реологических свойств буровых растворов применяют регуляторы различной природы [6–9], прежде всего, это полимерные добавки, например, полиакриламид и его аналоги [10, 11], гидролизированный полиакрилонитрил [12], а также различные добавки на основе крахмала [13, 14].

В широком плане реология является наукой о деформациях и течении. В то же время регулирование реологических свойств буровых растворов, которые

непрерывно меняются в процессе бурения скважин – является одной из задач физической и коллоидной химии. Реологические параметры промывочных жидкостей характеризуют физико-химические процессы, происходящие в растворе. Реологической характеристикой системы является совокупность свойств, обуславливающих способность ее к течению, к изменению формы.

В сочетании с другими параметрами бурового раствора, такими как водоотдача (фильтрация), суточный отстой, стабильность – реологические показатели указывают, в каком направлении необходимо производить регулирование свойств глинистых суспензий.

В связи с этим целью настоящего исследования было изучение в лабораторных условиях реологических свойств модельных глинистых растворов, стабилизированных акриловыми полиэлектролитами и крахмальным реагентом с точки зрения возможности дальнейшего экстраполирования полученных результатов на реальные буровые растворы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали модельные буровые растворы в виде 10%-ной водной глинистой суспензии, приготовленной из бентонита (месторождение Келес, Республика Казахстан). Глинистую суспензию стабилизировали двумя акриловыми полиэлектролитами – препаратом К-Унифлок, синтез которого описан ниже, и аналогом полиакриламида (АПАА), а также крахмальным реагентом. Компоненты вводили по отдельности, меняя их концентрацию в диапазоне от 0,01 до 1%.

АПАА синтезировали в лабораторных условиях путем гидролиза отходов нитронного волокна гидроксидом натрия в присутствии персульфата калия. Крахмальным реагент готовили в виде водно-щелочного раствора 5–8%-ной концентрации, причем брали соотношение крахмал : гидроксид натрия = 10 : 2 (на сухое вещество).

К-Унифлок получали из полимеризованной нитрилоакриловой кислоты (НАК) реакцией гидролиза с использованием гидроксида калия. При этом от полимера предварительно отделяли воду на центрифуге или методом фильтрования, после чего высушивали под вакуумом в сушильном шкафу при температуре 333–343 К до влажности 2–3%.

Высушенный порошок белого цвета, хорошо растворяется в диметилформамиде и диметилсульфоксиде и не растворяется в воде. Реакцию гидролиза-омыления полимера НАК и полиакрилонитрила проводили в среде растворитель – осадитель. С этой целью в процессе синтеза К-Унифлок использовались (в качестве осадителя) спирты (этиловый, пропиловый, бутиловый), как в нормальной, так и изомерной форме.

Высушенный полимеризованный продукт постепенно добавляли к смеси растворителя-осадителя при перемешивании до тех пор, пока твердые полимерные частицы не распределялись равномерно по всему объему реакционного водного раствора гидроксида калия, и нагревали до 323–328 К. В ходе реакции гидролиза полиакрилонитрила с помощью гидроксида калия происходит бурное выделение аммиака. Через 1 ч получали диспергированные

частицы полимера, цвет которых переходил от желтого к красно-оранжевому и, наконец, в красно-бурый, что свидетельствовало о гидратации и циклизации нитрильных групп, а также о разрушении циклических групп с переходом их в амидные группы. Полученный таким образом К-Унифлок вводили в глинистую суспензию и изучали реологические свойства стабилизированного бурового раствора.

Реологические параметры бурового раствора: предельное статическое напряжение сдвига (CHC), динамический предел текучести, наименьшую пластическую вязкость (η_{nl}), эффективную вязкость ($\eta_{эф}$) определяли на ротационном вискозиметре ВСН-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее общей моделью, описывающей поведение глинистых растворов на водной основе, является модель псевдопластической жидкости.

Как известно, течение Ньютоновских жидкостей выражается следующим уравнением:

$$\tau = \eta dv / dn$$

где τ – касательное напряжение, н/м; η – динамическая вязкость (действительная и эффективная), сП; v – скорость потока, см/с; n – нормаль к скорости потока, см; dv / dn – градиент скорости, равный в данном случае 600^{-1} с.

Большинство структурированных растворов относится к пластичным жидкостям (тело Бингама) или к вязкопластичным жидкостям (тело Шведова), поэтому они не подчиняются закономерностям для Ньютоновских жидкостей [13–15].

Течение структурированных растворов может быть выражено уравнением Бингама-Шведова:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{nl} dv / dn$$

где τ – касательное напряжение, н/м²; τ_0 – предельное динамическое напряжение сдвига, н/м²; η_{nl} – пластическая вязкость, сП.

Предельное статическое напряжение сдвига (CHC) характеризует прочность тиксотропной структуры, возникающей в покоящемся растворе, а также определяет интенсивность упрочнения во времени н/м² и определяется по формуле:

$$RT = \theta_{10} - \theta_1 / t_{10} - t_1$$

где θ_1 и θ_{10} – показатели CHC, соответственно за 1 и 10 мин; t_1 и t_{10} – время замера CHC.

Величина CHC во всех случаях рассчитывается по формуле:

$$\theta_{1,10} = A \cdot U_{1,10}$$

где $\theta_{1,10}$ – предельное статическое напряжение сдвига через 1 и 10 мин, мг/см²; A – константа нити CHC-2 или пружины динамометра ВСН-3 (указывается в

паспорте прибора); $U_{1,10}$ – углы закручивания нити, измеренные после 1 и 10 мин покоя (угловые градусы).

Плотность растворов измеряли с помощью пикнометра. Пикнометр представляет собой полый металлический или стеклянный узкогорлый цилиндр. Плотность γ_k определяется по формуле:

$$\gamma_K = P_{np} - P_k / V_n; \quad V_n = P_{np} - P_n$$

где γ_K – кажущаяся плотность раствора, г/см³; P_{np} – масса пикнометра с раствором, г; P_n – масса пустого пикнометра, г; V_n – объем пикнометра, см³.

В ходе изучения реологических свойств глинистой суспензии (приготовленной из Келесского бентонита) стабилизированным акриловым полиэлектролитом К-Унифлок (в форме калиевой соли), крахмала и АПАА получены следующие результаты.

Малоглинистая суспензия характеризуется низким значением СНС, а именно 9–12 мг/см² через 1 мин; другие реологические показатели составили: $\eta_{пл} = 1,125 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\eta_{эф} = 1,02 \cdot 10^{-3}$ Па·с; предельное динамическое напряжение сдвига – 8,24 мг/см².

Добавление в глинистую суспензию полиэлектролитов: К-Унифлок, крахмала и АПАА по отдельности приводит к увеличению СНС до 20 мг/см² через 1 мин (при концентрации всех типов добавок 1%). При малых концентрациях препарата Унифлок-К и крахмала пластическая вязкость (до 0,1%) суспензии снижается, затем с повышением концентрации, начиная от значения концентрации 0,1%, вязкость постепенно увеличивается и достигает своего максимального значения в конечной точке диапазона исследованных концентраций (при концентрации 1%) (рис. 1).

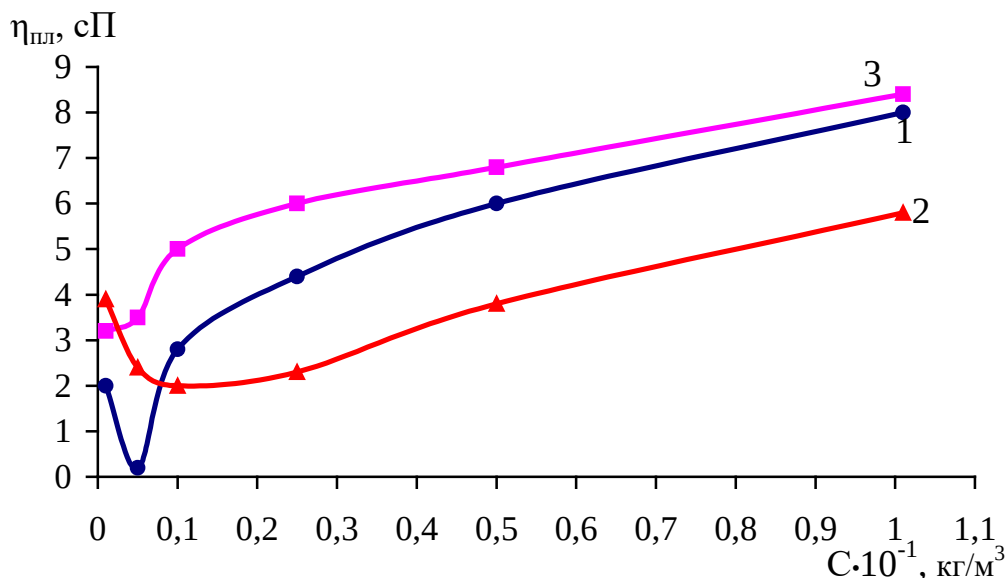


Рис. 1. Зависимость пластической вязкости водной глинистой суспензии от концентрации полиэлектролитов. Состав суспензии: 1 – глина + К-Унифлок, 2 – глина + крахмал, 3 – глина + АПАА.

Fig. 1. Dependence of plastic viscosity of aqueous clay suspensions from concentration of polyelectrolytes. Composition: 1 – clay+ K-Uniflock, 2 – clay + starch, 3 – clay + APAA.

Что касается эффективной вязкости ($\eta_{эф}$), этот показатель при добавлении в глинистую суспензию всех трех изученных добавок по отдельности равномерно увеличивается с повышением концентрации этих добавок (рис. 2).

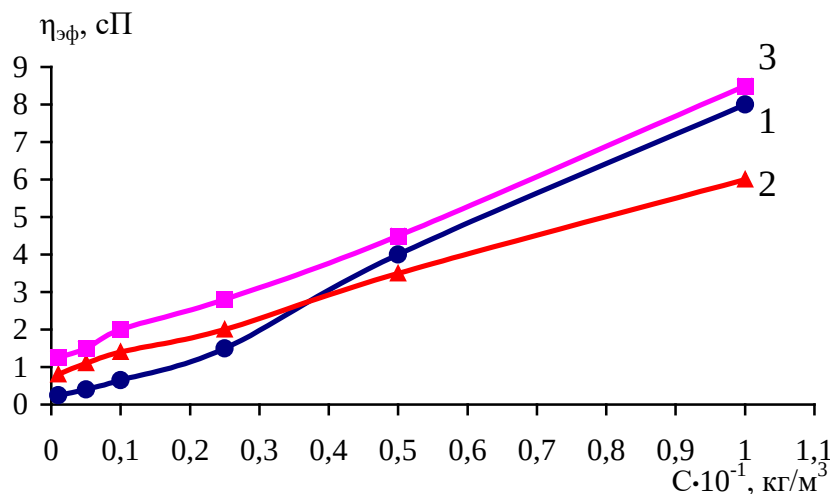


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости водной глинистой суспензии от концентрации полиэлектролитов при постоянном напряжении сдвига. Состав суспензии: 1 – глина + К-Унифлок, 2 – глина + крахмал, 3 – глина + АПАА.

Fig. 2. Dependence of effective viscosity of aqueous clay suspensions from concentration of polyelectrolytes at constant shear stress. Composition: 1 – clay+ K-Uniflock, 2 – clay + starch, 3 – clay + APAA.

Аналогичным образом была построена и изучена зависимость предельного динамического напряжения сдвига глинистой суспензии от концентрации полиэлектролитов и крахмала (рис. 3). При малой концентрации динамическое напряжение сдвига глинистой суспензии понижается, затем с ростом концентрации добавок, начиная с концентрации 0,1%, увеличивается.

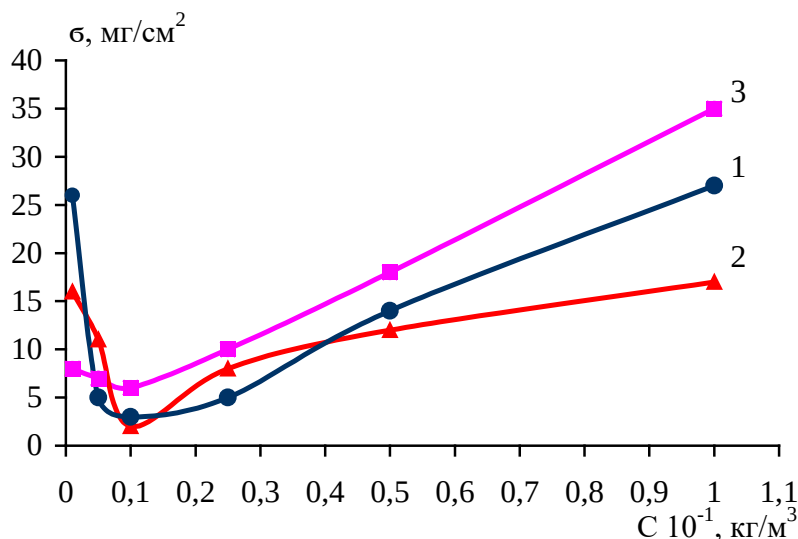


Рис. 3. Зависимость предельного динамического напряжения сдвига водной глинистой суспензии от концентрации полиэлектролитов. Состав суспензии: 1 – глина + К-Унифлок, 2 – глина + крахмал, 3 – глина + АПАА.

Fig. 3. Dependence of maximum dynamic shear stress from concentration of polyelectrolytes at constant shear stress. Composition: 1 – clay+ K-Uniflock, 2 – clay + starch, 3 – clay + APAA.

Наблюдаемый характер изменения показателей реологического поведения системы – $\eta_{пл}$, $\eta_{эф}$, τ_0 , θ , по-видимому, связан с образованием ассоциатов макромолекул, а также их адсорбцией и формированием адсорбционных защитных слоев, обуславливающих образование прочной коагуляционно-тиксотропной структуры системы. Сравнение результатов исследований показывает, что наилучшая тиксотропная структура у глинистого бурового раствора получается при добавке полиэлектролита АПАА, наихудшая – у крахмала, а реагент К-Унифлок занимает промежуточное положение.

ВЫВОДЫ

В лабораторных условиях проведены исследования регулирования реологических свойств модельных буровых растворов, из результатов которых можно сделать следующие предварительные выводы:

1. Введение в 10%-ную водную малоглинистую суспензию бентонита, моделирующую буровой раствор, препарата К-Унифлок, крахмала и аналога полиакриламида АПАА по отдельности приводит к увеличению статического напряжения сдвига (СНС) до 20 мг/см² через 1 и 10 мин (при концентрации всех трех типов добавок, равной 1%). При постепенном увеличении концентрации добавок, начиная от сверхмалых концентраций, предельное динамическое напряжение сдвига водных глинистых суспензий сначала снижается, а затем при дальнейшем увеличении концентрации растет, начиная от концентрации 0,1%.

2. При концентрациях полимерных добавок в диапазоне от 0,1 до 1% эффективная вязкость бурового раствора равномерно увеличивается, динамическое и статическое напряжение сдвига глинистой суспензии повышается. Для препарата Унифлок оптимальной концентрацией для стабилизации глинистой суспензии можно считать диапазон 0,3–0,5%. При использовании препарата в качестве флокулянта при очистке сточных вод в качестве оптимальной можно рекомендовать концентрацию 0,1%.

3. На основании изучения характера изменения пластической и эффективной вязкости суспензии можно предположить, что этот процесс связан с образованием ассоциатов макромолекул на разных уровнях, их адсорбцией и формированием адсорбционных защитных слоев, обуславливающих образование прочной коагуляционно-тиксотропной структуры.

4. Наилучшие результаты по регулированию реологических свойств модельных буровых растворов получены при добавлении в глинистую суспензию аналога полиакриламида. Дополнительным фактором в пользу применения для данной цели аналога полиакриламида является то, что АПАА может быть получен гидролизом отходов нитронного волокна, что актуально для решения проблем утилизации отходов.

Список литературы:

1. Шарафутдинов З.З. (2005). Создание реологических свойств буровых растворов, обеспечивающих безопасность процесса бурения. *Записки Горного института*, 164, 109 - 113.

2. Caenn R., Chillingar G.V. (1996). Drilling fluids: state of the art. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 14(3-4), 221 - 230. [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(95\)00051-8](https://doi.org/10.1016/0920-4105(95)00051-8)
3. Овчинников В.П., Аксенова Н.А., Каменский Л.А., Федоровская В.А. (2014). Полимерные буровые растворы. Эволюция «из грязи в князи». *Бурение и нефть*, 12, 24 - 29.
4. Булатов А.И. (2003). *Бурение нефтяных и газовых скважин*. М.: Недра.
5. Пименов И.Н. (2012). Реологические характеристики как основной показатель качества бурового раствора. В сб. науч. трудов Материалы научно-технической конференции (17-20 апреля 2012 г.): в 3 ч.; ч. 1. Под ред. Н.Д. Цхадая. Ухта: УГТУ. С. 115 - 117.
6. Taylor K.C., Nasr-El-Din H.A. (1998). Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: a literature review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 19(3-4), 265 - 280. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(97\)00048-X](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(97)00048-X)
7. Петров Н.А., Давыдова И.Н. (2016). Технологии повышения качества буровых растворов. *Электронный научный журнал нефтегазовое дело*, 1, 20 - 38. http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/1_2016/ogbus_1_2016_p20-38_PetrovNA_ru.pdf (дата обращения 10.04.2020).
8. Negmatova K.S., Negmatov S.S., Salimsakov Y.A., Rakhimov Y.K., Negmatov J.N., Isakov S.S., Kobilov N.S., Sharifov G.N., Negmatova M.I. (2012). Structure and properties of viscous gossypol resin powder. *AIP Conference Proceedings*, 1459, 300 - 302. <https://doi.org/10.1063/1.4738476>
9. Сатаев И.К., Ахмедов К.С. (1982). *Водорастворимые полиэлектролиты в бурении*. Ташкент: Фан.
10. Taylor K.C., Nasr-El-Din H.A. (1994). Acrylamide copolymers: a review of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 12(1), 9 - 23. [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(94\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0920-4105(94)90003-5)
11. Gungor N., Karaogla S. (2001). Interactions of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems. *Materials Letters*, 48(3-4), 168 - 175. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00298-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00298-6)
12. Петров Н.А., Майкоби А.А. (2017). Исследование реагента Унифлок для буровых растворов Западной Сибири. *Электронный научный журнал нефтегазовое дело*, 6, 6 - 19. http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/6_2017/ogbus_6_2017_p6-19_PetrovNA_ru.pdf (дата обращения 10.04.2020).
13. Лышко О.Г. (2017). Выбор крахмалов для регулирования фильтрационных и реологических свойств буровых биополимерных растворов. *Булатовские чтения*, 3, 154 - 159.
14. Петров Н.А., Майкоби А.А. (2017). Исследование метил карбокси крахмального реагента для буровых растворов. *Электронный научный журнал нефтегазовое дело*, 2, 5 - 27. http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/2_2017/ogbus_2_2017_p5-27_PetrovNA_ru.pdf (дата обращения 10.04.2020).
15. Попов А.Н., Спивак А.И., Мавлютов М.Р. (2003). *Технология бурения нефтяных и газовых скважин*. М.: Недра.

References:

1. Sharafutdinov, Z.Z. (2005). Creation of rheological properties of drilling fluids ensuring safety of drilling process. *Zapiski gornogo instituta = Journal of Mining Institute*, 164, 109 - 113 (in Russ.).
2. Caenn, R., & Chillingar, G.V. (1996). Drilling fluids: state of the art. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 14(3-4), 221 - 230. [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(95\)00051-8](https://doi.org/10.1016/0920-4105(95)00051-8)
3. Ovchinnikov, V., Akseanova, N., Kamenski, L., & Fedorovskaya, V. (2014). Polymer drilling muds. Their evolution “from rags to riches”. *Burenie i neft = Drilling and oil*, 12, 24 - 29 (in Russ.).
4. Bulatov, A.I. (2003). *Drilling oil and gas wells*. М.: Nedra (in Russ.).

5. Pimenov, I.N. (2012). Rheological characteristics as the main indicator of the quality of the drilling fluid. *Proceedings of Materials of the scientific and technical conference (April 17-20, 2012) in 3 parts; part 1. Ed. N.D. Tskhadaya. Ukhta: UGTU*, pp. 115 - 117 (in Russ.).
6. Taylor, K.C., & Nasr-El-Din, H.A. (1998). Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: a literature review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 19(3-4), 265 - 280. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(97\)00048-X](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(97)00048-X)
7. Petrov, N.A., & Davydova, I.N. (2016). Technology of improving the quality drilling mud. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal neftegazovoe delo = The electronic scientific journal "Oil and Gas Business"*, 1, 20 - 38. http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/1_2016/ogbus_1_2016_p20-38_PetrovNA_ru.pdf (accessed 10.04.2020) (in Russ.).
8. Negmatova, K.S., Negmatov, S.S., Salimsakov, Y.A., Rakhimov, Y.K., Negmatov, J.N., Isakov, S.S., Kobilov, N.S., Sharifov, G.N., & Negmatova, M.I. (2012). Structure and properties of viscous gossypol resin powder. *AIP Conference Proceedings*, 1459, 300 - 302. <https://doi.org/10.1063/1.4738476>
9. Sataev, I.K., & Akhmedov, K.S. (1982). *Water soluble polyelectrolytes in drilling*. Tashkent: Fan (in Russ.).
10. Taylor, K.C., & Nasr-El-Din, H.A. (1994). Acrylamide copolymers: a review of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 12(1), 9 - 23. [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(94\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0920-4105(94)90003-5)
11. Gungor, N., & Karaogla, S. (2001). Interactions of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems. *Materials Letters*, 48(3-4), 168 - 175. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00298-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00298-6)
12. Petrov, N.A., & Maikobi, A.A. (2017). Investigation of Uniflox reagent for drilling Siberian solvent solutions. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal neftegazovoe delo = The electronic scientific journal "Oil and Gas Business"*, 6, 6 - 19. http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/6_2017/ogbus_6_2017_p6-19_PetrovNA_ru.pdf (accessed 10.04.2020) (in Russ.).
13. Lyshko, O.G. (2017). The choice of starches for regulating the filtration and rheological properties of drilling biopolymer fluids. *Bulatovskie chteniya = Readings name of A.I. Bulatov*, 3, 154 - 159 (in Russ.).
14. Petrov, N.A., & Maikobi, A.A. (2017). The study of methyl carbonate starch reagent for drilling fluids. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal neftegazovoe delo = The electronic scientific journal "Oil and Gas Business"*, 2, 5 - 27. http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/2_2017/ogbus_2_2017_p5-27_PetrovNA_ru.pdf (accessed 10.04.2020) (in Russ.).
15. Popov, A.N., Spivak, A.I., & Mavlyutov, M.R. (2003). *Technology for drilling oil and gas wells*. M.: Nedra (in Russ.).



Особо опасные пестициды в Казахстане: текущая ситуация и рекомендации по минимизации негативного воздействия

В. В. Мустафина¹, Ю. Н. Душкина¹, Е. М. Аргынбаева¹✉, Н. В. Гор²

¹Общественный фонд «Центр «Содействие устойчивому развитию» г. Алматы, Казахстан,
e-mail: csd.projects1@gmail.com

²Программа развития Организации Объединенных Наций в Казахстане, Казахстан

Поступила в редакцию: 05.04.2020 г., после доработки: 06.05.2020 г., принята в печать: 14.05.2020 г.

Аннотация – Развитие сельского хозяйства на территории Республики Казахстан характеризуется увеличением использования пестицидов, что способствует росту их негативного влияния на здоровье населения и состояние окружающей среды. В статье приведен анализ законодательной базы, регулирующей применение, распространение и ввоз пестицидов на территорию Казахстана. Перечислены особо опасные пестициды, включенные в список международной сети действий против пестицидов (PAN), зарегистрированные и применяемые в Казахстане, а также ключевые проблемы, связанные с обращением с пестицидами в стране. В настоящее время в Казахстане всего зарегистрирована 1021 торговая марка пестицидов, из них 386 препаратов различного назначения содержат одно или несколько активных веществ, включенных в список особо опасных пестицидов PAN. На основе проведенного анализа авторы предлагают ряд рекомендаций по минимизации негативного воздействия особо опасных пестицидов на здоровье людей и окружающую среду. Рекомендации, представленные в статье, должны оказать эффективную помощь в развитии системы обращения с опасными химическими веществами в Казахстане, включая совершенствование законодательства и развитие органического сельского хозяйства.

Ключевые слова: пестициды, особо опасные пестициды, Казахстан, химическая безопасность в Казахстане, законодательство, Международная сеть действий против пестицидов.

Highly hazardous pesticides in Kazakhstan: current situation and recommendations for minimizing their negative impact

*Vera M. Mustafina¹, Yuliya N. Dushkina¹, Yerkezhan M. Argynbayeva¹✉,
and Nina V. Gor²*

¹The Center “Cooperation for Sustainable Development of the Republic of Kazakhstan”, Almaty, Kazakhstan, e-mail: csd.projects1@gmail.com

²United Nations Development Program in Kazakhstan, Kazakhstan

Received: April 5, 2020, Revised: May 6, 2020, Accepted: May 14, 2020

Abstract – An intensive development of agriculture in the Republic of Kazakhstan is accompanied by a continuous increase in the amount of applied pesticides, which results in the growth of their negative impact on both public health and the environment. The article provides an overview of laws and regulations governing the use, distribution, and import of pesticides in the territory of Kazakhstan. A list of highly hazardous pesticides is given which includes pesticides registered and applied in Kazakhstan and simultaneously included in the list of highly hazardous pesticides of the International Pesticide Action Network (PAN). Key problems associated with the handling of pesticides in the country are discussed. Currently, the total amount of the registered pesticide trademarks in Kazakhstan is 1021, of which 386 formulations for different applications contain one or more active substances included in the PAN list of highly hazardous pesticides. Basing on the analysis performed, the authors offer a number of recommendations for minimizing the negative impact of highly hazardous pesticides on human health and the environment. The proposed recommendations can provide an effective support in developing a proper system for handling hazardous chemicals in Kazakhstan, including improving the appropriate legislation and adoption the principles of organic agriculture in the country.

Keywords: pesticides, highly hazardous pesticides, Kazakhstan, chemical safety in Kazakhstan, laws and regulations, Pesticide Action Network.

ВВЕДЕНИЕ

С интенсивным развитием всех отраслей промышленности, в том числе, химической промышленности, на сегодняшний день остро встает вопрос регулирования химических веществ. Поиск эффективных решений этого вопроса является важным направлением деятельности для большинства стран мира, включая Казахстан, так как неконтролируемое использование любых химических веществ может пагубно влиять на здоровье человека и благополучие окружающей среды.

Отрасль сельского хозяйства занимает одно из ведущих мест в экономике Республики Казахстан (далее – РК). Посевная площадь сельскохозяйственных культур за последние 5 лет составляла порядка 21 млн га. Развитие сельского хозяйства на территории Республики Казахстан влечет за собой увеличение использования пестицидов и, соответственно, рост их негативного влияния на здоровье население и состояние окружающей среды. С развитием технологий и процессов изготовления, все чаще появляются и применяются особо опасные пестициды, которые представляют серьезную опасность для человека и окружающей среды.

В Казахстане проблемы, связанные с применением пестицидов, весьма серьезны и связаны с загрязнением грунтовых вод и пищевых продуктов, а также с накоплением некоторых пестицидов в растениях и животных. В соответствии с этим, приверженность страны мировым стандартам и требованиям в отношении регулирования особо опасных пестицидов (ООП) является актуальной задачей.

В связи с этим целью настоящей статьи являлся анализ законодательной базы, регулирующей применение, распространение и ввоз пестицидов на территорию Казахстана, а также выявление проблем в этой области и разработка рекомендаций по минимизации негативного воздействия особо опасных пестицидов на здоровье людей и окружающую среду.

ОБЗОР ЗАКОНОДАТЕЛЬНОЙ БАЗЫ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ ХИМИЧЕСКОЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ В РК

Для регулирования использования пестицидов и других ядохимикатов в Казахстане применяются различные специфические законы, относящиеся к сельскому хозяйству, химической безопасности, охране окружающей среды, безопасности продуктов питания, охране здоровья, защите растений и другим.

Основным законодательным актом в области химической безопасности в Республике Казахстан является Закон РК «О безопасности химической продукции». В этом законе определены основные требования, необходимые для обеспечения безопасности химических веществ и процессов их жизненного цикла, оказывающих влияние на здоровье человека и окружающую среду. К ним относятся обязательная паспортизация и регистрация химической продукции, проведение оценки риска продукции, а также выполнение требований безопасности на различных этапах жизненного цикла химической продукции [1].

Ключевым законодательным актом в области охраны окружающей среды в Казахстане является Экологический Кодекс РК от 9 января 2007 года. Кодекс, в частности, устанавливает запрет производства и использования пестицидов, в составе которых имеются стойкие органические загрязнители (СОЗ), применения пестицидов в зонах заповедного режима на особо охраняемых природных территориях, в обозначенных зонах покоя в местах массового скопления животных в период миграции и размножения, а также на участках, представляющих особую ценность в качестве среды обитания диких животных, в обозначенных местах обитания и искусственного разведения редких и находящихся под угрозой исчезновения видов животных [2].

Одной из основных задач Закона РК «О защите растений» является предупреждение и предотвращение вредного влияния пестицидов на здоровье людей, загрязнения сельскохозяйственной продукции, окружающей среды при проведении фитосанитарных мероприятий [3].

Производство (формуляция), реализация и применение пестицидов аэрозольным и фумигационным способами в Казахстане требуют получения лицензии согласно Закону «О разрешениях и уведомлениях» от 16 мая 2014 года № 202-V ЗРК [4].

Постановлением Правительства РК № 515 от 29 мая 2008 года принят Технический регламент «Требования к безопасности пестицидов (ядохимикатов)», который регулирует безопасность использования, транспортировки, обезвреживания, нейтрализации, хранения и производства пестицидов [5].

Согласно техническому регламенту, «поступающие в оборот на территории Республики Казахстан пестициды проходят государственную регистрацию и включаются в списки пестицидов, разрешенных к применению на территории Республики Казахстан». Регистрации подлежат те пестициды, которые прошли производственные испытания, на основании которых дана токсикологическая оценка. Целью регистрации пестицидов является обеспечение выполнения условий, при которых импортируемые,

изготавливаемые и выводимые на рынок пестициды применяются по прямому назначению, не представляя рисков для здоровья человека и окружающей среды.

Таким образом, в Казахстане разрешены к производству и применению только те пестициды, которые включены в «Перечень пестицидов (ядохимикатов), разрешенных к применению на территории Республики Казахстан на 2013–2022 годы», и его дополнения, утвержденные Приказом Председателя Комитета государственной инспекции в агропромышленном комплексе Министерства сельского хозяйства Республики Казахстан от 27 декабря 2012 года № 143 [6].

ДАННЫЕ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ПЕСТИЦИДОВ В РК

В настоящее время в Казахстане зарегистрировано 1021 торговое наименование пестицидов различного применения и использования. Ежегодно перечень зарегистрированных пестицидов (ядохимикатов) пополняется 15–20 новыми препаратами.

Зарегистрированные пестициды расположены в Перечне [6] по группам согласно их назначению: инсектициды и акарициды (172 наименований), фунгициды (125), препараты для предпосевной обработки семян (100), гербициды (520), родентициды (3), дефолианты и десиканты (27), препараты против вредителей запасов в складских помещениях товаропроизводителей сельскохозяйственной продукции (18), нематоды (2), биопрепараты (19), регуляторы роста растений (20), препараты против вредителей запасов на предприятиях в системе хлебопродуктов (15). Таким образом, подавляющая часть применяемых в Казахстане пестицидов – инсектициды, фунгициды, гербициды.

Лидирующими поставщиками пестицидов на территорию Казахстана, являются компании из России, Швейцарии, Германии и Китая. Показатели других стран соответственно были суммированы. На диаграммах ниже представлено распределение по странам, поставляющим основные группы пестицидов на территорию Казахстана: инсектициды и акарициды (диаграмма 1) и гербициды (диаграмма 2).

По официальным данным Министерства сельского хозяйства Республики Казахстан, в 2018 году для обработки сельскохозяйственных угодий было использовано 13637,8 тыс л пестицидов. При этом за счет республиканского бюджета использовано 339,9 тыс л, за счет местного бюджета - 41,6 тыс л и за счет сельхозтоваропроизводителей - 13256,3 тыс л. Площадь основных сельскохозяйственных культур в 2018 году составила 21242,9 тыс га.

В 2019 году при проведении обработок сельскохозяйственных угодий было использовано - 13 906,2 тыс л пестицидов, в том числе за счет республиканского бюджета - 477,7 тыс л, за счет местного бюджета - 28,7 тыс л и за счет сельхозтоваропроизводителей - 13399,8 тыс л. Площадь основных сельскохозяйственных культур в 2019 году составила 21 624,5 тыс га [7].



Диаграмма 1. Распределение по странам, импортирующим в РК разрешенные к ввозу инсектициды и акарициды, согласно Перечню 2013–2022 гг. [6].

Diagram 1. Distribution by countries importing insecticides and acaricides into Kazakhstan, in accordance with the list of pesticides (toxic chemicals) allowed for use in the territory of the Republic of Kazakhstan for 2013–2022 [6].

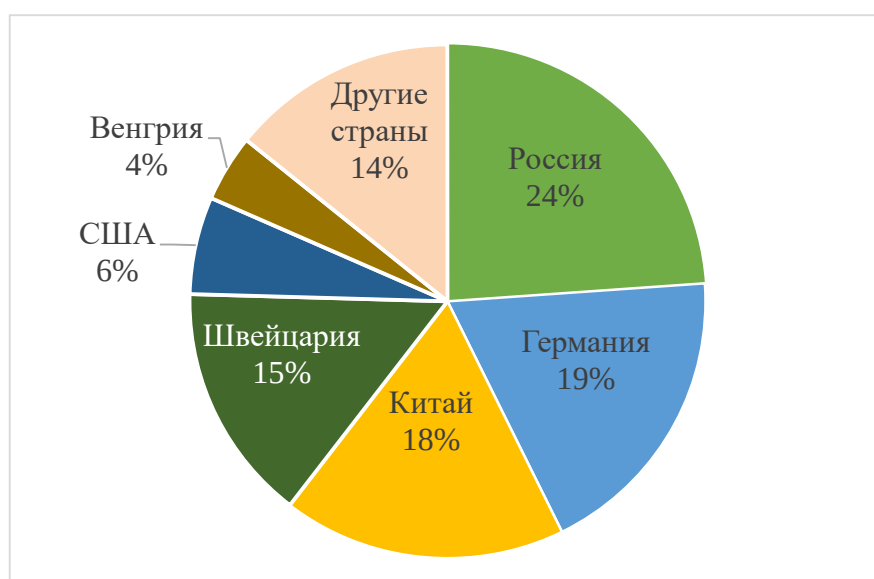


Диаграмма 2. Распределение по странам, импортирующим в РК разрешенные к ввозу гербициды, согласно Перечню 2013–2022 гг. [6].

Diagram 2. Distribution by countries importing herbicides into Kazakhstan, in accordance with the the list of pesticides (toxic chemicals) allowed for use in the territory of the Republic of Kazakhstan for 2013–2022 [6].

В рамках исследования, проведенного при поддержке Международной сети по ликвидации стойких органических загрязнителей (IPEN, International Pollutants Elimination Network), было выявлено, что из пестицидов,

зарегистрированных и официально используемых в Казахстане, многие препараты содержат одно или несколько активных веществ, включенных в список особо опасных пестицидов Международной сети действий в отношении пестицидов (Pesticide Action Network, PAN). Основанная в 1982 году сеть PAN представляет собой объединение свыше 600 неправительственных организаций, учреждений и индивидуальных членов более чем в 60 странах. Основная цель PAN - замена использования опасных пестицидов экологически благоприятными альтернативами [8]. Благодаря деятельности этой организации, в Европейских странах за последние 20 лет был снижен процент использования пестицидов в агрокультуре.

Международная сеть действий в отношении пестицидов подготовила Консолидированный список запрещенных пестицидов, анализируя который можно сказать, что в Казахстане полностью под запретом лишь 9 из 366 представленных в этом списке активных веществ [9].

Для внедрения мер по минимизации неблагоприятного влияния особо опасных пестицидов на здоровье населения и экологию в целом, был проведен сравнительный анализ химических веществ, входящих в состав пестицидов, зарегистрированных в Казахстане, и химических веществ, внесенных в список особо опасных пестицидов сети PAN [10].

Анализ данных по действующим веществам пестицидов показал, что, по состоянию на март 2019 года, в Казахстане используются 74 действующих вещества, относящихся к особо опасным пестицидам. Из них 25 действующих веществ пестицидов запрещены в других странах, но используются в Казахстане.

Среди инсектицидов и акарицидов, которые разрешены для применения на территории РК, 14 препаратов отечественного производства содержат особо опасные химические вещества, занесенные в список PAN: *абамектин, дифлубензурон, бифентрин, альфа-циперметрин, имидаклоприд, тиаметоксам, гамма цигалотрин, хлорпирифос, профенофос*. Эти препараты применяются в период вегетации растений, таких как хлопчатник, ячмень яровой, пшеница яровая, картофель, сахарная свекла, кукуруза, соя, рапс и другие.

Среди фунгицидов в трех препаратах отечественного производства содержатся химические вещества, внесенные в список PAN: *пропиконазол, тиофат-этил, ципроконазол*. Кроме того, в 57 торговых препаратах ввозимых на территорию РК фунгицидов также содержатся химические вещества из международного списка ООП.

Среди препаратов для предпосевной обработки один препарат отечественного производства содержит в своем составе *тирам*, контактный пестицид, внесенный в список PAN. Из этой группы препаратов, ввозимых на территорию Казахстана, 46 торговых препаратов содержат в своем составе следующие опасные химические вещества: *имидаклоприд, ципроконазол, имазинил, мателаксил, тирам, тиаметоксам, манкоцеб, клотанидин, бета-цифлутрин, имазалил, тефлунтрин*.

Гербициды отечественного производства, а это 13 из 43 препаратов, содержат либо полностью состоят из опасных химических веществ, таких как

глифосат, оксифлуорфен, бромоксинил, метрибизин, пендиметилин, хизалофоп-тефлурил. Известно, что в 2015 году Международное агентство по изучению рака определило гербициды глифосат и 2,4-D как «возможные канцерогены» [11].

Из родентицитов, разрешенных к ввозу и применению на территории РК, два состоят из химического вещества *бродифакум*, внесенного в список PAN. *Бродифакум* имеет маркировку WHO 1a по классификации ВОЗ, т.е. чрезвычайно опасный (класс 1a), H330 по классификации GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals), т.е. вещество смертельно при вдыхании, класс EU GHS (1A, 1B) – по классификации и маркировке химических веществ и смесей, т.е. предполагаемый канцероген.

Из дефолиантов и десикантов два отечественных препарата содержат в своем составе *диурон* и *тидиазурон*, занесенные в список PAN. Еще 13 препаратов, ввозимых в Казахстан, содержат опасные химические вещества, такие как *глюфосинат аммония, глюфосат, глифосат* в виде изопропиламиновой соли, *глифосат* в виде калийной соли.

В 16 препаратах против вредителей запасов в складских помещениях товаропроизводителей сельскохозяйственной продукции содержатся высокоопасные химические вещества такие, как *фосфид алюминия, тиримифосметил, фосфид магния, лямбда-цигалотрин, фосфин, фенитроцион, альфа-циперметрин*. Два препарата, являющихся нематицидами, привозимые из Бельгии и Швеции, в своем составе содержат *фостиазат* и *оксамил*.

Из 15 препаратов, разрешенных для применения против вредителей запасов на предприятиях в системе хлебопродуктов, 14 содержат химические вещества из списка PAN. Биопрепараты и препараты, регулирующие рост растений, разрешенные к применению на территории РК, не содержат в своем составе активных химических веществ из списка PAN.

ПРОБЛЕМЫ, СВЯЗАННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕСТИЦИДОВ В РК

Обобщая вышеприведенную информацию, из общего числа 1021 торгового наименования зарегистрированных в Казахстане пестицидов, 386 препаратов различного назначения содержат одно или несколько активных веществ, являющихся особо опасными пестицидами и включенных в список PAN.

В то же время существует ряд исследований, подтверждающих негативное влияние особо опасных пестицидов на здоровье людей и окружающую среду.

В 2019 году массовая гибель рыбы из-за отравления пестицидами была зафиксирована на одном из озер Северо-Казахстанской области. В озере Тулумбай (резервный водоем местного назначения) в Жамбылском районе Северо-Казахстанской области 185 кг рыбы погибло из-за отравления пестицидами. Результаты анализов показали превышение содержания в воде пестицидов в два раза [12, 13].

По данным лаборатории токсикологии пестицидов ТОО «КазНИИЗиКР им. Ж. Жиембаева», анализы образцов овощей и плодов с рынков городов Казахстана показывают, что в яблоках, грушах, персиках, винограде, огурцах,

помидорах, капусте, баклажанах, луке и укропе присутствуют остаточные количества различных пестицидов.

Вещество *диметоат* (фосфорорганический пестицид) было обнаружено в куриных бедрах. Центром по внедрению новых экологически безопасных технологий и Чешким НПО Arníka в 2014–2016 годах обнаружено содержание *гексахлорана* в куриных яйцах. Лаборатория КазНИИЗиКР обнаружила в яблоках остаточное количество *диметоата*, *бифентрина*, *альфа-циперметрина* (синтетический пиретроид), в моркови и картофеле - *хлорпирифос* (фосфорорганический пестицид) и *альфа-циперметрин*. В листьях салата, огурцах, помидорах выявлены остаточные количества *хлорпирифоса* и *профенофоса* [14]. Также были зарегистрированы случаи выявления хлорорганических пестицидов в рисе, молоке, мясе, почве, воде таких крупных водоемов, как реки Или, Иртыш, озеро Балхаш и др.

Основные проблемы в процессе использования пестицидов в Казахстане и снижения их негативного влияния на здоровье людей и окружающую среду касаются нескольких ключевых аспектов.

Прежде всего, это отсутствие регулирования особо опасных пестицидов на национальном уровне. Действующая законодательная база РК не предполагает запрета или ограничения использования особо опасных пестицидов, за исключением СОЗ-пестицидов и пестицидов, включенных в Роттердамскую Конвенцию. Кроме того, до конца не отрегулированы вопросы безопасного обращения с отходами пестицидов, включая утилизацию тары из-под пестицидов.

Актуальной проблемой является незаконный импорт и применение пестицидов с нарушением норм национального законодательства. Известны случаи, когда не зарегистрированные в Казахстане пестициды под видом другой продукции попадали на территорию страны и использовались в сельском хозяйстве. Слабый контроль на границе и низкая осведомленность пограничных служб требуют принятия срочных мер по улучшению ситуации.

Отсутствие достоверной информации об устаревших и непригодных к использованию пестицидов в сельском хозяйстве также препятствует проведению кампаний по поэтапному выводу ООП из оборота.

По итогам предварительной инвентаризации СОЗ в Казахстане в рамках проекта ПРООН/ГЭФ (Программа развития Организации объединенных наций /Глобальный экологический фонд) «Начальная помощь Республике Казахстан по выполнению обязательств по Стокгольмской конвенции о СОЗ» на территории РК находится 727 складов и 15 могильников, содержащих пестициды.

Однако представленная информация не обеспечивает полного и достоверного представления о характере и уровне загрязнения пестицидами всех земель Казахстана. Это препятствует разработке и реализации необходимых мер, направленных на безопасное уничтожение пестицидов и вывод их из оборота.

В Казахстане также отмечается низкий уровень инфраструктуры для проведения лабораторных исследований на определение остаточного

количества пестицидов, что осложняет контроль качества ввозимых пестицидов.

Проблемным аспектом является также низкая осведомленность правительственных органов, производителей пестицидов, фермеров и населения об опасном воздействии, которое оказывают опасные пестициды на здоровье людей и окружающую среду.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО УЛУЧШЕНИЮ СИТУАЦИИ

Учитывая увеличивающиеся объемы использования пестицидов и принимая во внимание особую опасность ООП для здоровья людей и окружающей среды, необходима реализация мер по минимизации негативного воздействия пестицидов.

В первую очередь необходимо совершенствовать правовые механизмы безопасного обращения с опасными пестицидами. Для этого нужно внести изменения и дополнения в Экологический Кодекс РК по запрету использования особо опасных пестицидов, включенных в список на международном уровне. Необходимо также усовершенствовать механизмы реализации Стокгольмской и Роттердамской конвенций в Казахстане. А также ужесточить контроль за выполнением требований национального и международного законодательства в отношении ввоза, вывоза и использования пестицидов.

Необходимо внести изменения в порядок регистрации пестицидов с целью введения обязательной проверки на наличие активных компонентов, входящих в список особо опасных пестицидов, утвержденный на международном уровне.

Повышение осведомленности работников государственных органов, включая таможенные службы, а также производителей, поставщиков, фермеров по вопросам обращения с пестицидами – является одной из важных мер в вопросах совершенствования политики в сельском хозяйстве и охране окружающей среды.

С целью минимизации использования ООП в Казахстане необходимо расширить внедрение в практику органического сельского хозяйства с полным отказом от ООП и комплексной борьбы с вредителями, что будет направлено на снижение зависимости от пестицидов и введение агроэкологических подходов к ведению сельского хозяйства. Казахстан имеет высокие потенциальные возможности внедрения в практику органического земледелия и животноводства [15]. Для их реализации в 2015 г. был принят Закон РК «О производстве органической продукции» [16], утверждены Правила ведения реестра производителей органической продукции, Правила производства и оборота органической продукции. Утверждены и с 1 января 2019 г. вступили в силу стандарты по органической продукции. Установлено, что производство экологически чистой сельскохозяйственной продукции возможно на 96,6% территорий природно-сельскохозяйственных систем благоприятного, относительно благоприятного и удовлетворительного экологического состояния [17].

Важную роль в вопросах минимизации воздействия пестицидов на здоровье людей и окружающую среду имеет рациональное управление отходами. В данном направлении необходимо провести инвентаризацию мест хранения пестицидов, создать полный регистр устаревших и непригодных к использованию пестицидов, включая пестициды со свойствами СОЗ, определить безопасные методики уничтожения пестицидов, а также провести очистку территорий, загрязненных пестицидами.

Реализация предложенных мер будет способствовать улучшению системы регулирования пестицидов и снижению их негативного воздействия.

В настоящее время в Казахстане начата реализация совместного проекта Правительства РК, Программы развития ООН при поддержке Программы ООН по окружающей среде «Укрепление национального потенциала Республики Казахстан в части регулирования химических веществ путем обеспечения соблюдения обязательств по международным многосторонним природоохранным соглашениям». В рамках проекта планируется усовершенствовать законодательный механизм регулирования безопасного обращения с опасными химическими веществами, улучшить координацию уполномоченных органов, отвечающих за обеспечение химической безопасности, а также повысить уровень осведомленности различных заинтересованных сторон, включая государственные органы, промышленные предприятия, неправительственный сектор, по вопросам рационального обращения с опасными химическими веществами, в том числе пестицидами. Ожидается, что реализация указанного проекта внесет значительный вклад в развитие системы рационального управления опасными химическими веществами, в том числе пестицидами.

Список литературы:

1. Закон Республики Казахстан от 21 июля 2007 года № 302-III «О безопасности химической продукции» (с изменениями и дополнениями по состоянию на 27.12.2018 г.). https://online.zakon.kz/document/?doc_id=30113861 (дата обращения 05.04.2020).
2. Кодекс Республики Казахстан от 9 января 2007 года № 212-III «Экологический кодекс Республики Казахстан» (с изменениями и дополнениями по состоянию на 26.12.2019 г.). https://online.zakon.kz/document/?doc_id=30085593 (дата обращения 05.04.2020).
3. Закон Республики Казахстан от 3 июля 2002 года № 331 «О защите растений» (с изменениями и дополнениями по состоянию на 27.11.2019 г.). <http://adilet.zan.kz/rus/docs/Z020000331> (дата обращения 05.04.2020).
4. Закон Республики Казахстан от 16 мая 2014 года № 202-V ЗРК «О разрешениях и уведомлениях» (с изменениями и дополнениями по состоянию на 11.01.2020 г.). <http://adilet.zan.kz/rus/docs/Z1400000202> (дата обращения 05.04.2020).
5. Постановление Правительства Республики Казахстан от 29 мая 2008 года № 515 «Об утверждении Технического регламента «Требования к безопасности пестицидов (ядохимикатов)». <http://adilet.zan.kz/rus/docs/P080000515> (дата обращения 05.04.2020).
6. Приказ Председателя Комитета государственной инспекции в агропромышленном комплексе Министерства сельского хозяйства Республики Казахстан от 27 декабря 2012 года № 143 «Об утверждении Списка пестицидов (ядохимикатов), разрешенных к применению на территории Республики Казахстан на 2013-2022 годы». https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=31653900 (дата обращения 05.04.2020).

7. <https://www.gov.kz/memleket/entities/moa?lang=ru> (дата обращения 05.04.2020).
8. Нильсон Г. (2005). *Датская программа сокращения использования пестицидов - защита окружающей среды и здоровья*. Copenhagen: The Danish Ecological Council. С. 16. https://www.pan-europe.info/old/Resources/Reports/Danish_Pesticide_Use_Reduction_Programme_Russian.pdf (дата обращения 05.04.2020).
9. PAN International consolidated list of banned pesticides. <http://pan-international.org/pan-international-consolidated-list-of-banned-pesticides/#> (дата обращения 05.04.2020).
10. PAN International list of highly hazardous pesticides. http://pan-international.org/wp-content/uploads/PAN_HHP_List.pdf (дата обращения 05.04.2020).
11. Landrigan P.J., Benbrook C. (2015). GMOs, Herbicides, and Public Health. *The New England Journal of Medicine*, 373(8), 693 - 695. DOI: 10.1056/NEJMp1505660
12. https://tengrinews.kz/kazakhstan_news/ryiba-gibnet-v-ozere-v-sko-377179/ (дата обращения 05.04.2020).
13. <http://sko.gov.kz/> (дата обращения 05.04.2020).
14. <https://niizkr.kz/uslugi/uslugi-laboratorii-toksikologii/> (дата обращения 05.04.2020).
15. Григорук В.В. (2019). Тренды органической диверсификации сельского хозяйства в мире, развитых странах и Казахстане. *Проблемы агрорынка*, 3, 18 - 26.
16. Закон Республики Казахстан от 27 ноября 2015 года № 423-V «О производстве органической продукции» (с изменениями и дополнениями по состоянию на 28.10.2019 г.). https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=37002307 (дата обращения 05.04.2020).
17. Скоринцева И.Б., Басова Т.А. (2014). Оценка экономического потенциала развития производства и емкости рынка экологически чистой продукции сельского хозяйства. Подраздел: Оценка экологического состояния сельскохозяйственных угодий Казахстана для производства экологически чистой сельскохозяйственной продукции. Отчет о научно-исследовательской работе. Алматы: Институт географии, 96 с.

References:

1. On the safety of chemical products. Law of the Republic of Kazakhstan of July 21, 2007, No. 302-III (as amended of December 27, 2018). https://online.zakon.kz/document/?doc_id=30113861 (accessed 05.04.2020) (in Russ).
2. Environmental code of the Republic of Kazakhstan. Code of the Republic of Kazakhstan of January 9, 2007, No. 212-III (as amended of December 26, 2019) https://online.zakon.kz/document/?doc_id=30085593 (accessed 05.04.2020) (in Russ).
3. On Plant Protection. Law of the Republic of Kazakhstan of July 3, 2002, No. 331 (as amended of November 27, 2019). <http://adilet.zan.kz/rus/docs/Z020000331> (accessed 05.04.2020) (in Russ).
4. On Permits and Notifications. Law of the Republic of Kazakhstan of May 16, 2014. No. 202-V (as amended of January 11, 2020). <http://adilet.zan.kz/rus/docs/Z1400000202> (accessed 05.04.2020) (in Russ).
5. On approval of the Technical Regulation “Safety requirements for pesticides (toxic chemicals)”. <http://adilet.zan.kz/rus/docs/P080000515> (accessed 05.04.2020) (in Russ).
6. On approval of the list of pesticides (toxic chemicals) allowed for use in the territory of the Republic of Kazakhstan for 2013-2022. Order of the chairman of the state inspection Committee in the agro-industrial complex of the Ministry of agriculture of the Republic of Kazakhstan of December 27, 2012, No. 143. https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=31653900 (accessed 05.04.2020) (in Russ).
7. <https://www.gov.kz/memleket/entities/moa?lang=ru> (accessed 05.04.2020).
8. Nilson, G. (2005). *Danish program to reduce the use of pesticides-protection of the environment and health*. Copenhagen: The Danish Ecological Council. P. 16. https://www.pan-europe.info/old/Resources/Reports/Danish_Pesticide_Use_Reduction_Programme_Russian.pdf

- europe.info/old/Resources/Reports/Danish_Pesticide_Use_Reduction_Programme_Russian.pdf
(accessed 05.04.2020) (in Russ).
9. PAN International consolidated list of banned pesticides. <http://pan-international.org/pan-international-consolidated-list-of-banned-pesticides/#> (accessed 05.04.2020).
 10. PAN International list of highly hazardous pesticides. http://pan-international.org/wp-content/uploads/PAN_HHP_List.pdf (accessed 05.04.2020).
 11. Landrigan, P.J., & Benbrook, C. (2015). GMOs, Herbicides, and Public Health. *The New England Journal of Medicine*, 373(8), 693 - 695. DOI: 10.1056/NEJMp1505660
 12. https://tengrinews.kz/kazakhstan_news/ryiba-gibnet-v-ozere-v-sko-377179/ (accessed 05.04.2020).
 13. <http://sko.gov.kz/> (accessed 05.04.2020).
 14. <https://niizkr.kz/uslugi/uslugi-laboratorii-toksikologii/> (accessed 05.04.2020).
 15. Grigoruk, V.V. (2019). Trends in organic diversification of agriculture in the world, developed countries and Kazakhstan. *Problemy agrorynka = Problems of agricultural market*, 3, 18 - 26 (in Russ).
 16. On manufacturing of organic products. Law of the Republic of Kazakhstan of November 27, 2015, No. 423-V (as amended of October 28, 2019).
https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=37002307 (accessed 05.04.2020) (in Russ).
 17. Skorintseva, I.B., & Basova, T.A. (2014). *Assessment of economic potential for development of production and market capacity of environmentally friendly agricultural products. Chapter: Assessment of ecological state of agricultural lands in Kazakhstan for production of environmentally friendly agricultural products*. Research report. Almaty: Institute of Geography, 96 p. (in Russ.).

Разработка алгоритма и базы данных для классификации и маркировки опасных грузов

Е. Ю. Авинова, П. Г. Михайлова[✉], Т. В. Савицкая

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия, e-mail: mikhaylova_pavla@muctr.ru

Поступила в редакцию: 06.04.2020 г., после доработки: 08.05.2020 г., принята в печать: 01.06.2020 г.

Аннотация – Обеспечение безопасности транспортировки грузов с опасными химическими веществами на различных видах транспорта является актуальной задачей, которая может быть решена при помощи информационных технологий. В статье представлены результаты разработки компонентов программного комплекса для классификации и маркировки перевозимых опасных грузов. С помощью анализа ГОСТ Р 57478-2017 «Грузы опасные. Классификация», ГОСТ Р 57479-2017 «Грузы опасные. Маркировка» разработан алгоритм, который позволяет определять классы, подклассы и степень опасности грузов с опасными химическими веществами на основе данных об их свойствах, а также их маркировку. Разработана логическая и физическая модель базы данных, предназначенной для классификации и маркировки опасных грузов. Программный комплекс будет полезен для компаний и организаций, которые планируют, осуществляют или контролируют перевозку опасных грузов.

Ключевые слова: безопасное обращение, опасные грузы, грузы с опасными химическими веществами, алгоритм для классификации опасных грузов, база данных, маркировка грузов.

Development of algorithm and database for classification and labeling of hazardous goods

Ekaterina Y. Avinova, Pavla G. Mikhaylova[✉], and Tatiana V. Savitskaya

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,
e-mail: mikhaylova_pavla@muctr.ru

Received: April 6, 2020, Revised: May 8, 2020, Accepted: June 1, 2020

Abstract – Ensuring safety for transportation of goods with hazardous chemicals by means of various modes of transport is an urgent task that can be solved by using information technology. The article presents the results of developing components of a software package for classification and labeling of transported dangerous goods. By applying analysis of regulatory documentation, i.e. state standards GOST R 57478-2017 ‘Dangerous goods. Classification’, and GOST R 57479-2017 ‘Dangerous goods. Labeling’, the authors have developed an algorithm that allows to determine a hazard class, subclass, and hazard levels for goods with hazardous chemicals in accordance with

data on their properties, along with their labeling type. The database logical and physical models are designed for classification and labeling of dangerous goods. The software package is intended for use by companies and organizations that are planning, carrying out or managing the transportation of dangerous goods.

Keywords: safe handling, dangerous goods, goods with hazardous chemicals, algorithm for classification of dangerous goods, database, labeling of goods.

ВВЕДЕНИЕ

В современной экономике развитых стран важную роль играет перевозка грузов, в том числе содержащих опасные химические вещества. Перевозка грузов с опасными химическими веществами осуществляется различными способами: по автомобильным и железным дорогам, внутренним водным путям, морским и воздушным транспортом.

Объем перевозимых грузов в России ежегодно увеличивается (рисунок 1), и, как следствие, возрастает риск возникновения аварийных ситуаций при их транспортировке [1]. Основная доля грузооборота приходится на автомобильный и железнодорожный транспорт.

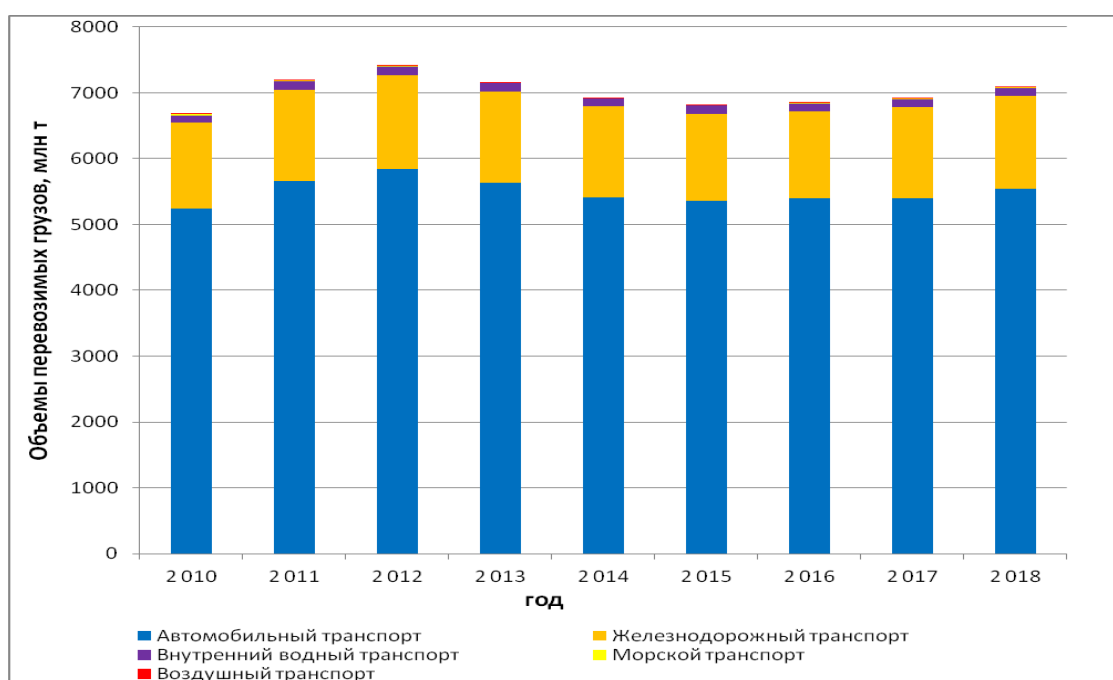


Рис. 1. Объемы перевозимых грузов в РФ с 2010 по 2018 г.

Fig. 1. Volumes of goods transported in the Russian Federation in 2010–2018.

Для каждого вида перевозки разработаны правила в соответствии с международными и отечественными нормативными документами, а именно: для перевозки опасных грузов автомобильным транспортом – Европейское соглашение «О международной дорожной перевозке опасных грузов (ДОПОГ)» [2]; по железным дорогам – «Правила перевозок опасных грузов по железным дорогам» [3]; по внутренним водным путям – Европейское соглашение «О международной перевозке опасных грузов по внутренним водным путям (ВОПОГ)» [4]; морским транспортом – «Международный кодекс морской перевозки опасных грузов (МК МПОГ)» [5]; воздушным транспортом –

техническая инструкция по безопасной перевозке опасных грузов по воздуху (ИКАО ТИ (от англ. ICAO – International Civil Aviation Organization)) [6].

Для различных способов перевозки в соответствии с перечисленными выше документами разрабатываются аварийные карточки, письменные инструкции и др., в которых содержится информация по средствам индивидуальной защиты, мерам первой помощи, средствам нейтрализации, необходимым действиям при возникновении аварийной ситуации. Например, Сибирским государственным университетом путей сообщения разработаны «Аварийные карточки на опасные грузы, перевозимые по железным дорогам СНГ, Латвийской Республики, Литовской Республики, Эстонской Республики» [7].

Для обеспечения безопасности, предупреждения, локализации и ликвидации аварий при транспортировке грузов с опасными химическими веществами необходимы данные об их физико-химических, токсических и экотоксических свойствах. По данным свойствам можно определить класс опасности груза и его транспортную маркировку.

Информационные ресурсы в области обращения с опасными грузами

В настоящее время существует ряд ресурсов, в которых содержится информация о грузах с опасными химическими веществами. Их можно разделить на специализированные программные комплексы (Автоматизированная информационно-справочная система – АИСС опасные грузы [8, 9]), предназначенные для транспортных компаний, и информационные ресурсы, которые включают краткую информацию по опасным грузам, например:

- Dangerous Goods – Quick Info – разработана федеральным институтом исследования и тестирования материалов Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM). Страна-разработчик – Германия, доступ свободный [10];
- Emergency Response Intervention Cards (ERICards), разработана компанией CEFIC. Страна-разработчик – Бельгия, доступ свободный [11];
- International Chemical Safety Cards (ICSC) – разработана компанией Brandweerinformatiecentrum voor gevaarlijke stoffen. Страна-разработчик – Швейцария, доступ свободный [12] и др.

Специализированные программные комплексы, как правило, ориентированы на перевозку грузов одним видом транспорта, а в информационных системах по свойствам химических веществ не отражаются детальные требования к опасным веществам/грузам, включенные в национальное законодательство.

Таким образом, поиск актуальной, полной и достоверной информации по опасным грузам является достаточно трудоемкой задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разработка алгоритма для классификации опасных грузов

В настоящей работе представлены результаты разработки отдельных

частей программного комплекса для классификации и маркировки грузов с опасными химическими веществами.

На основе ГОСТ Р 57478-2017 «Грузы опасные. Классификация» [13] и ГОСТ Р 57479-2017 «Грузы опасные. Маркировка» [14] был разработан алгоритм для определения класса опасности груза, подкласса и степени опасности, а также его транспортной маркировки. Алгоритм состоит из 104 этапов. Фрагменты алгоритма представлены на рисунках 2–4.

В первую очередь, требуется определить тип груза (рисунок 2). В соответствии с [14], выделяют грузовую единицу (ГЕ) и грузовую транспортную единицу (ГТЕ). Для грузовой единицы требуется определить надлежащее отгрузочное наименование, номер ООН, классификационный шифр, маркировочный знак, класс опасности груза; а для грузовой транспортной единицы также определяют предупредительный знак, идентификационный номер опасности, номер аварийной карточки ЖД транспорта.

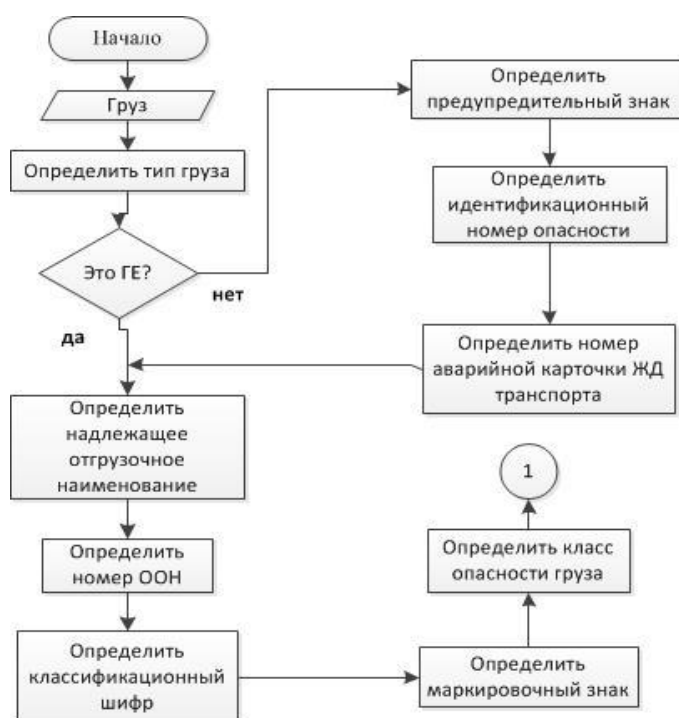


Рис. 2. Начало алгоритма классификации и маркировки опасных грузов. Определение типа груза и состава транспортной маркировки.

Fig. 2. Beginning of the algorithm for classification and labeling of dangerous goods. Determination of type of goods and composition of transport labeling.

Классификация опасных грузов осуществляется на основе видов их опасности. В соответствии с [13], выделяют 9 классов опасных грузов (рисунок 3).

В тех случаях, когда груз относится к взрывчатым веществам (ВВ) или взрывчатым изделиям (ВИ), пиротехническим веществам (ПВ), составам или изделиям, считается, что он имеет 1 класс опасности (взрывчатые вещества и изделия).

Если груз является газом или изделием, содержащим газ, то его относят

ко 2 классу опасности (газы) и т.д.

В пределах каждого класса опасности существуют соответствующие подклассы и степени опасности груза. На рисунке 4 представлен фрагмент алгоритма для определения подкласса для 6 класса опасности (на рисунке 3 обозначен цифрами 12 и 13 в кружках), а также степени опасности груза по значениям средней смертельной (летальной) дозы при введении в желудок ($LD_{50, \text{вн (ж,г)}}$), средней смертельной (летальной) дозы при нанесении на кожу ($LD_{50, \text{дерм.}}$), средней смертельной (летальной) концентрации при вдыхании аэрозоля (пыли, тумана) ($LK_{50, \text{вдых, пыль}}$).

Аналогичным образом, для остальных классов опасности определяются подклассы и степени опасности груза в соответствии с [13].

В более сложных случаях, когда опасные грузы можно охарактеризовать двумя и более видами опасности, тогда основной вид опасности определяют, пользуясь установленным приоритетом вида опасности в соответствии с [13].

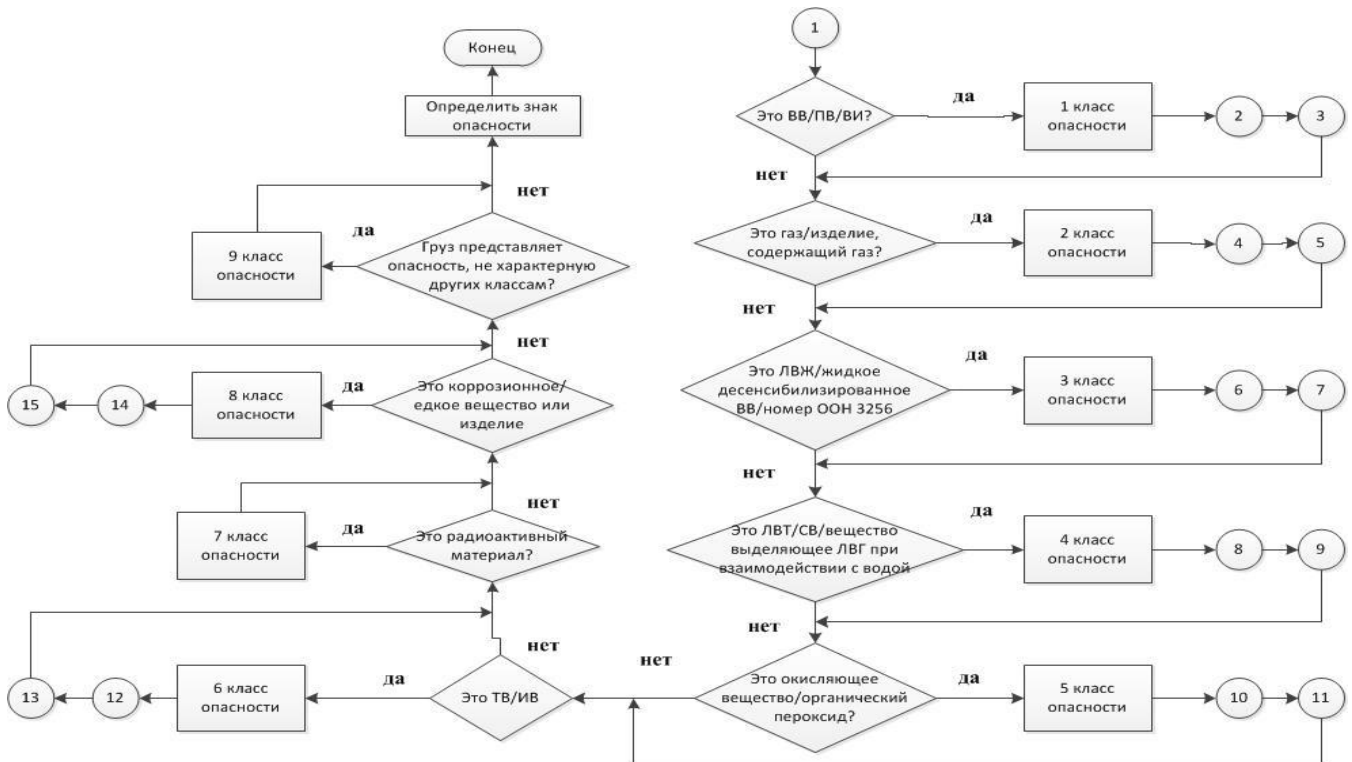


Рис. 3. Продолжение алгоритма классификации и маркировки опасных грузов Определение классов опасности грузов: ЛВЖ – легковоспламеняющаяся жидкость; ЛВТ – легковоспламеняющиеся твердые вещества; СВ – самовозгорающиеся вещества; ЛВГ – легковоспламеняющиеся газы; ТВ – токсичные вещества; ИВ – инфекционные вещества.

Fig. 3. Continuation of the algorithm for classification and labeling of dangerous goods. Definition of hazard classes of goods: flammable liquid; flammable solids; self-ignitable substances; flammable gases; toxic substances; infectious substances.

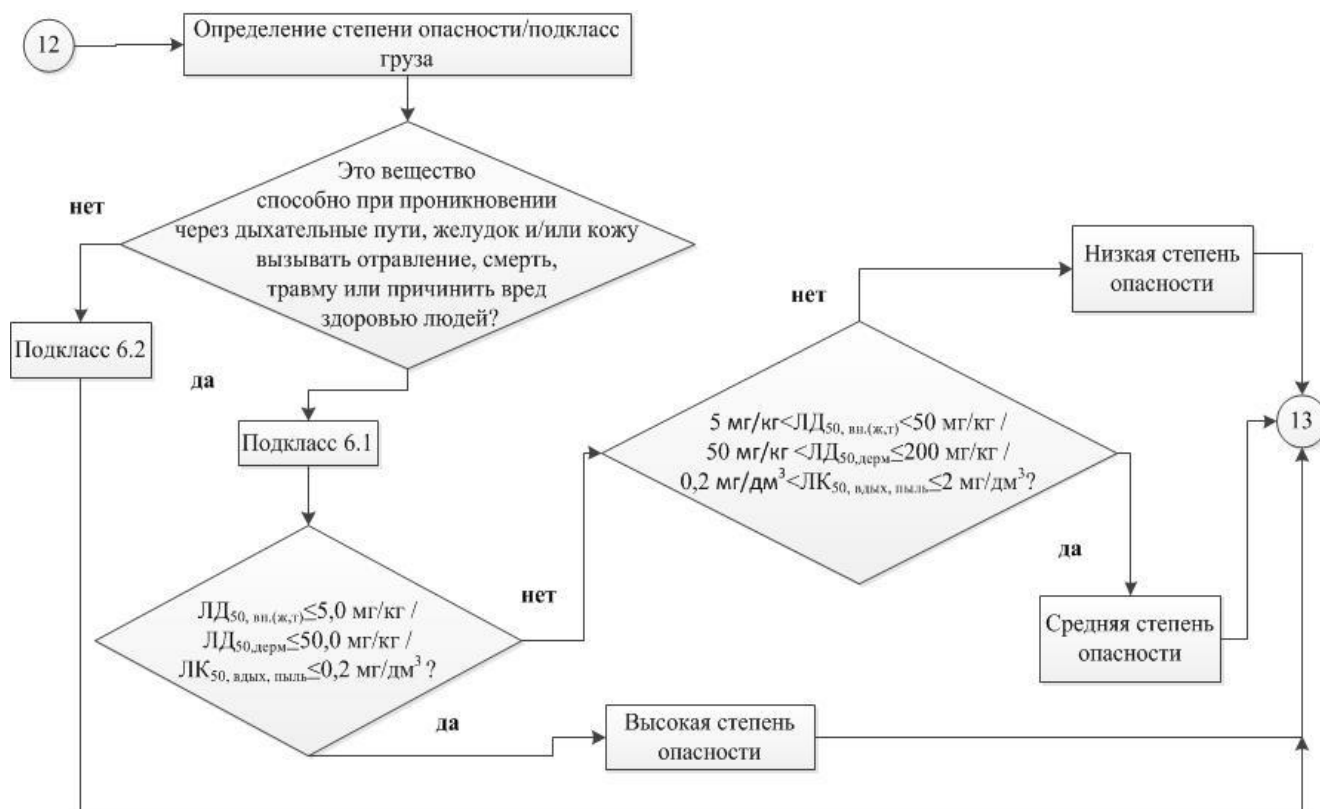


Рис. 4. Фрагмент алгоритма для определения подкласса груза, относящегося к классу 6. Токсичные вещества и инфекционные вещества.

Fig. 4. A fragment of the algorithm for determining the subclass of good belonging to class 6. Toxic substances and infectious substances.

Данный алгоритм будет использоваться для реализации программного обеспечения по классификации и маркировке грузов, содержащих опасные химические вещества.

Логическая и физическая модель базы данных по классификации опасных грузов

Структурным элементом разрабатываемого программного комплекса для классификации и маркировки грузов с опасными химическими веществами является база данных (БД) по классификации опасных грузов.

Логическая модель (структура) базы данных разработана с использованием программного обеспечения (ПО) SAP PowerDesigner Trial [15]. Данная модель выполнена в виде ER-диаграммы (от англ. entity-relationship model, модель «сущность – связь») и представлена на рисунках 5 и 6.

База данных позволяет хранить информацию по опасным грузам и использовать ее для классификации и маркировки. В нее включено 27 таблиц, разработанных в соответствии с [2–7, 13, 14, 16], с данными по идентификации грузов с опасными химическими веществами, представляющими собой индивидуальное вещество или смесь; перечнем их основных физико-химических, токсических и экотоксических свойств, классов опасности химической продукции и грузов; маркировке грузов, аварийным карточкам и инструкциям.

Ключевая таблица БД – «Список опасных грузов» (рисунки 5, 6). Связями

«один-к-одному» с ней соединены таблицы «Наименование опасных грузов», «Классификация груза» (рисунок 5) и «Маркировка опасных грузов» (рисунок 6). Связи «один-к-одному» реализованы также для таблиц «Тип груза» и «Маркировка опасных грузов», «Виды знаков опасности» и «Дополнительные указания для членов экипажа по знаку опасности» (рисунок 6).

Остальные таблицы БД связаны между собой как «один-ко-многим». Например, таблица «Аварийная карточка при авиаперевозке» (рисунок 5), которая составлена в соответствии с «Техническими инструкциями по безопасной перевозке опасных грузов по воздуху» [6], включает номер аварийной карточки при авиаперевозке, а также ссылки на идентификационные номера практического действия и дополнительной опасности, которые связывают ее с таблицами «Дополнительная опасность» и «Практические действия».

База данных выполняет ряд следующих функций:

1. Просмотр информации:

- о видах опасности по физико-химическим, токсическим и экотоксическим свойствам веществ в соответствии с [16];
- о классах опасности груза в соответствии с [13];
- о маркировке груза и знаках опасности в соответствии с [14];
- об аварийных карточках при перевозке груза железнодорожным, авиационным, морским транспортом в соответствии с [3–7], а также письменных инструкций при перевозке опасных грузов автомобильным транспортом в соответствии с [2].

2. Вывод значений, а именно: поиск по наименованию, номеру ООН и классификационному шифру опасного груза, информации по основным свойствам, показателям опасности груза и его компонентов; классу опасности и соответствующей данному грузу маркировке, аварийных карточек и письменных инструкций при различных видах перевозок.

3. В полном соответствии с логической моделью реализована физическая модель базы данных с использованием программного обеспечения SAP PowerDesigner Trial [15] и Open Server Panel [17].

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА И БАЗЫ ДАННЫХ ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ И МАРКИРОВКИ ОПАСНЫХ ГРУЗОВ

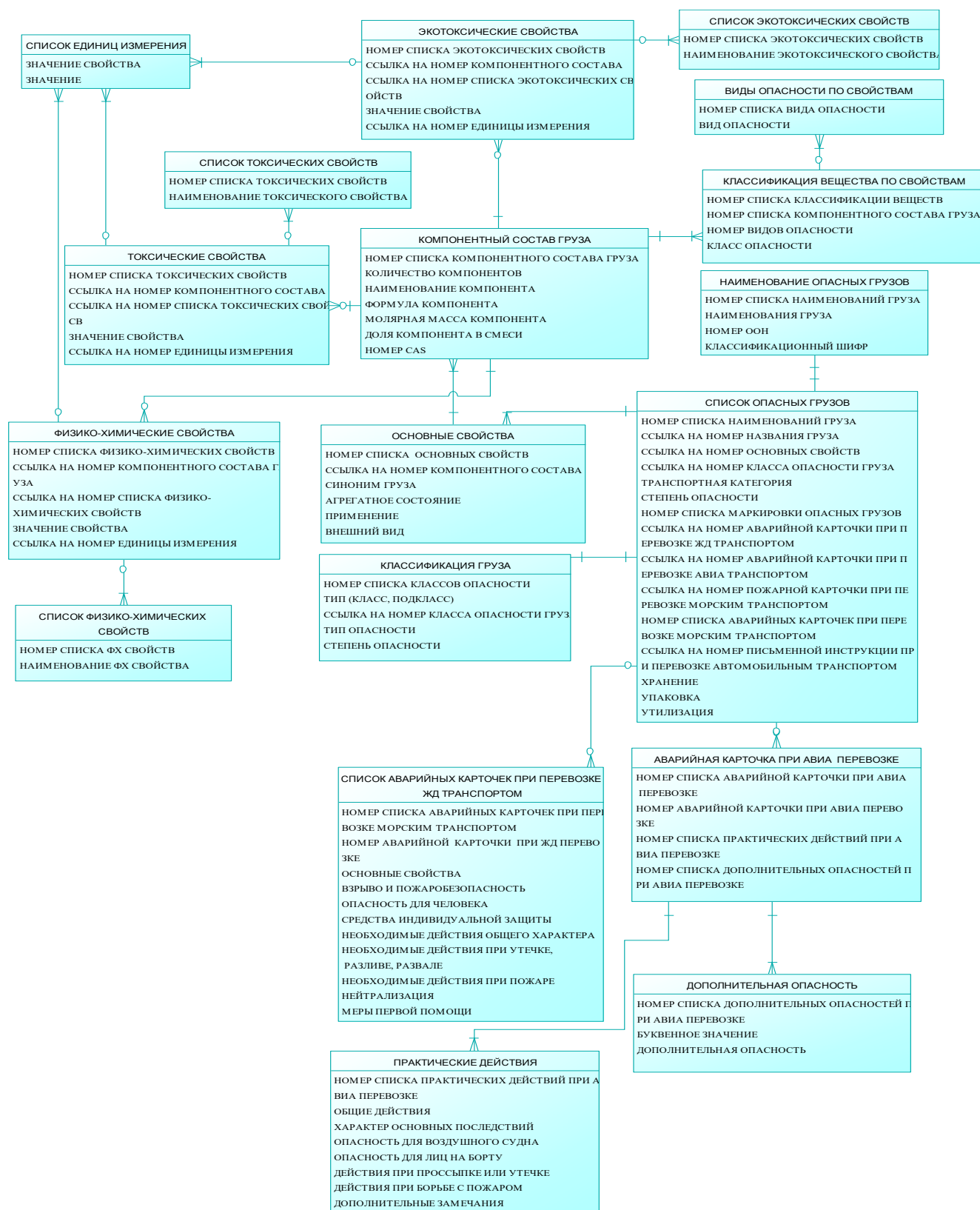


Рис. 5. Логическая модель (структура) базы данных по классификации и маркировке опасных грузов (часть 1).

Fig. 5. Logical model (structure) of the database for classification and labeling of dangerous goods (part 1).

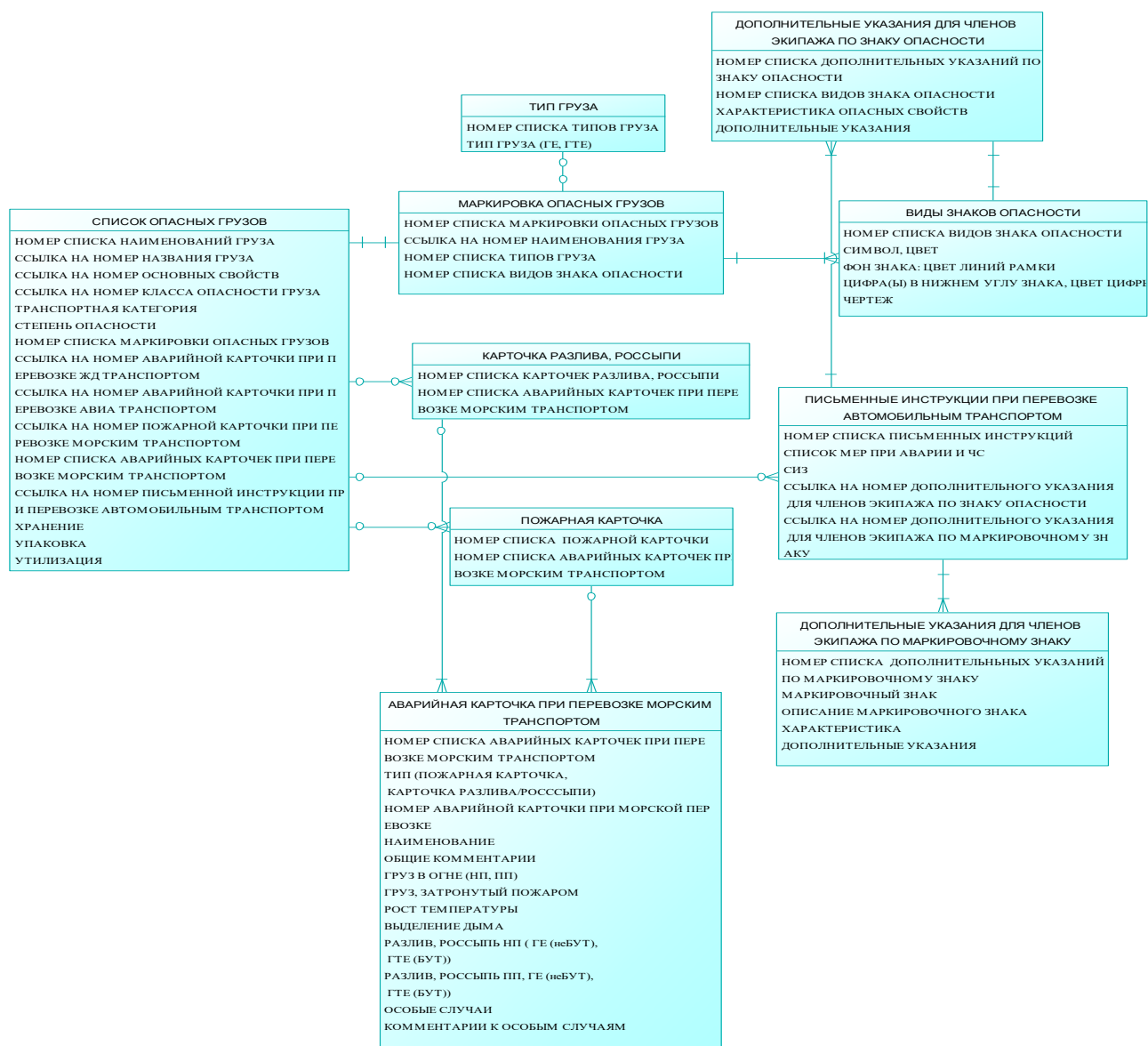


Рис. 6. Логическая модель (структура) базы данных по классификации и маркировке опасных грузов (часть 2): НП – на палубе; ПП – под палубой; ГЕ – грузовая единица; ГТЕ – грузовая транспортная единица; неБУТ – небольшая утечка; БУТ – большая утечка.

Fig. 6. Logical model (structure) of the database for classification and labeling of dangerous goods (part 2): on the deck; under the deck; cargo unit; cargo transport unit; a small leak; a large leak.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время производится информационное наполнение БД с помощью Open Server Panel. Всего необходимо внести данные о 910 аварийных карточках при перевозке грузов железнодорожным транспортом, 14 аварийных карточках при авиаперевозке, 35 аварийных карточках при перевозке морским транспортом, а также другую информацию в соответствии с содержанием таблиц БД (рисунки 5, 6).

Реализован веб-интерфейс БД с использованием HTML (HyperText Markup Language, язык гипертекстовой разметки), PHP (Hypertext Preprocessor, препроцессор гипертекста), CSS (Cascading Style Sheets, каскадные таблицы стилей) и JavaScript.

Организованы вход, выход и регистрация с разграничением ролей

пользователей в системе (гость, администратор), а также интерфейс для добавления, редактирования и удаления сведений из БД администратором.

Реализованы функции поиска (рисунок 7) и просмотра информации (рисунок 8).

БАЗА ДАННЫХ ПО ОПАСНЫМ ГРУЗАМ

[Поиск](#)
[Войти](#)

Введите: наименование, номер ООН, классификационный шифр

Все грузы

№ п.п.	Наименование груза	Номер ООН	Классификационный шифр
1	Азот охлажденный жидкий	1977	2213
2	Алюминия нитрат	1438	5113
3	Агидол-1	3077	9063
4	Кислота изовалериановая	3265	8012

БАЗА ДАННЫХ ПО ОПАСНЫМ ГРУЗАМ

[Поиск](#)
[Войти](#)

Введите: наименование, номер ООН, классификационный шифр

Результаты поиска

№ п.п.	Наименование груза	Номер ООН	Классификационный шифр
2	Алюминия нитрат	1438	5113
13	Натрия метилат	1431	4242
28	Кальция хлорат	1452	5112
29	Цезия нитрат	1451	5113
30	Аммония дихромат	1439	5112
31	Железа нитрат	1466	5113
32	Гуанидина нитрат	1467	5113
33	Дидима нитрат	1465	5113

Рис. 7. Поиск информации по номеру ООН (части номера).

Fig. 7. Search for information by UN number (part of the number).

Азот охлажденный жидкий

[Поиск](#)
[Войти](#)

Номер ООН: 1977

Классификационный шифр: 2213

Основные свойства:

Тип груза: Индивидуальное вещество

Синоним: Азот; Азот жидкий технический первого, второго сорта; NITROGEN N2; Азот чистоты 99,988%

Агрегатное состояние: Жидкость

Внешний вид:

Применение: Азот N применяется в химической промышленности для синтеза аммиака, для создания низких температур, используется в качестве инертной среды при проведении некоторых химических реакций, для наполнения электрических ламп, при электросварке металлов.

Рис. 8. Просмотр сведений на примере азота охлажденного жидкого: наименование, номер ООН, классификационный шифр, основные свойства.

Fig. 8. Viewing information illustrated by an example of cooled liquid nitrogen: title, UN number, classification code, key properties.

Предложенные алгоритмы разработаны на основе последних редакций

ГОСТов по классификации и маркировке опасных грузов [13, 14].

Разрабатываемая БД аккумулирует в себе информацию, необходимую для перевозки опасных грузов различными видами транспорта, тогда как специализированные программные комплексы, как правило, ориентированы на перевозку грузов одним видом транспорта.

Кроме того, в ней представлены данные о компонентном составе груза и физико-химических, токсических и экотоксических свойствах веществ в его составе (рисунок 9). Таким образом, представленная БД объединяет в себе функциональность информационных систем по свойствам химических веществ и специализированных программ для информационного сопровождения перевозки опасных грузов, что будет способствовать упрощению и ускорению процедуры их классификации, маркировки и документирования транспортировки.

Физико-химические свойства:

Свойство	Значение	Единица измерения
Температура кипения	-195.8	градус цельсия
Температура плавления	-210	градус цельсия
Критическая температура	-146.95	градус цельсия
Плотность	0.808	г/см3

Токсические свойства:

Свойство	Значение	Единица измерения
Поражение, раздражение кожи	При соприкосновении вызывает обморожение кожи	-
Повреждение, раздражение глаз	Поражает слизистую оболочку глаз(обморожение стекловидного тела глаза)	-
Поражение, раздражение кожи	Симптомы обморожения: боль, снижение чувствительности, онемение, бледно-синюшный оттенок обмороженного участка кожи; отек	-
Повреждение, раздражение глаз	Холодовые ожоги с покраснением, болью, снижением и потерей зрения	-

Экотоксические свойства:

Свойство	Значение	Единица измерения
Логарифм распределения октанол-вода	0.67	-

Рис. 9. Просмотр сведений на примере азота охлажденного жидкого: свойства груза.

Fig. 9. Viewing information illustrated by an example of cooled liquid nitrogen: goods properties.

Также предусмотрена возможность использования этой БД для классификации опасности химической продукции в соответствии с [16], что в дальнейшем позволит интегрировать ее с БД и программным обеспечением, разработанными на кафедре компьютерно-интегрированных систем в химической технологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева [18, 19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе основных нормативных документов, регламентирующих перевозку опасных грузов, созданы компоненты

программного комплекса для классификации и маркировки опасных грузов, перевозимых различными видами транспорта (ЖД, авиа-, морского и автомобильного).

Разработан алгоритм, который позволяет определять классы, подклассы и степень опасности грузов с опасными химическими веществами на основе данных об их свойствах, а также их маркировку. Разработана логическая и физическая модель базы данных, предназначенной для классификации и маркировки опасных грузов. База данных позволяет осуществлять просмотр информации о видах опасности по физико-химическим, токсическим и экотоксическим свойствам веществ, о классах опасности, маркировке и знаках опасности груза, аварийных карточках и письменных инструкций. Поиск можно вести по наименованию, номеру ООН и классификационному шифру опасного груза, основным свойствам, показателям опасности груза и его компонентов; классу опасности и др.

База данных будет являться структурным элементом, а представленные алгоритмы положены в основу разрабатываемого программного комплекса для классификации и маркировки грузов с опасными химическими веществами, предназначенного для компаний и организаций, которые планируют, осуществляют или контролируют перевозку опасных грузов.

Ожидается, что внедрение в практику разработанного программного комплекса будет способствовать повышению эффективности мероприятий по предупреждению и ликвидации аварийных ситуаций с опасными грузами на различных видах транспорта.

Список литературы:

1. 21341100100820200001 Перевозки грузов транспортом. Витрина статистических данных. <https://showdata.gks.ru/report/275614/> (дата обращения 06.04.2020).
2. Европейское соглашение от 30.09.1957 «О международной дорожной перевозке опасных грузов (ДОПОГ)». http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_121040/ (дата обращения 06.04.2020).
3. Правила перевозок опасных грузов по железным дорогам от 05.04.1996 № 15 (ред. от 16.10.2019). http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_97657/ (дата обращения 29.03.2020).
4. Европейское соглашение о международной перевозке опасных грузов по внутренним водным путям (ВОПОГ). <http://docs.cntd.ru/document/902037400> (дата обращения 29.03.2020).
5. Международный морской кодекс по опасным грузам. Издание 6. АО «ЦНИИМФ». http://cniimf.ru/doc/technology/Kodeks_MMOG_content.pdf (дата обращения 29.03.2020).
6. Технические инструкции по безопасной перевозке опасных грузов по воздуху. Дос 9284 AN/905 ICAO. Международная организация гражданской авиации. Федеральная служба по надзору в сфере транспорта. <https://avia.rostransnadzor.ru/wp-content/uploads/sites/2/2016/12/TI-ИКАО-2015-2016.pdf> (дата обращения: 29.03.2020).
7. Аварийные карточки на опасные грузы, перевозимые по железным дорогам СНГ, Латвийской Республики, Литовской Республики, Эстонской Республики от 30.05.2008 № 48 (ред. от 19.10.2018). <http://docs.cntd.ru/document/902165597> (дата обращения 06.04.2020).
8. Научные подразделения СГУПС - НИИ Совершенствование условий перевозок опасных

грузов – Разработки. Сибирский государственный университет путей сообщения.

<https://www.stu.ru/science/index.php?page=1035> (дата обращения 06.04.2020).

9. Островский А.М., Гребенюк Л.А. (2007). Повышение эффективности мероприятий по предупреждению и ликвидации аварийных ситуаций с опасными грузами на железнодорожном транспорте при помощи информационных технологий. *Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения*, 16, 215 - 219.
10. Dangerous Goods – Quick Info. BAM. <https://tes.bam.de/TES/Navigation/DE/Home/home.html> (дата обращения 06.04.2020).
11. ERICards. European Chemical Industry Council. <http://www.ericards.net> (дата обращения 06.04.2020).
12. ICSC. International Labour Organization. <https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.home> (дата обращения 06.04.2020).
13. ГОСТ Р 57478-2017. Грузы опасные. Классификация.
14. ГОСТ Р 57479-2017. Грузы опасные. Маркировка.
15. SAP PowerDesigner Trial. SAP. <https://www.sap.com/cmp/td/sap-powerdesigner-trial.html> (дата обращения 06.04.2020).
16. ГОСТ 32419-2013. Классификация опасности химической продукции. Общие требования.
17. Open Server Panel. Open Server. <https://ospanel.io/> (дата обращения: 06.04.2020).
18. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Колесников В.А., Кузьмина Ю.А. (2015). Интеллектуальная система прогнозирования и классификации опасностей химической продукции и техногенных отходов для повышения уровня безопасности населения. *Цветные металлы*, 4 (868), 78 - 84. DOI: 10.17580/tsm.2015.04.15
19. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Михайлова П.Г., Горанский А.В., Бачкала О.В., Жукова А.А. (2013). Информационная система мер предосторожности при обращении химической продукции. *Безопасность труда в промышленности*, 1, 36 - 41.

References:

1. Transportation of goods by transport. 21341100100820200001. Showcase of statistical data. <https://showdata.gks.ru/report/275614/> (accessed 06.04.2020).
2. On the international road transport of dangerous goods (ADR). European agreement of September 30, 1957. http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_121040/ (accessed 06.04.2020).
3. Rules for transport of dangerous goods by rail of April 5, 1996. http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_97657/ (accessed 29.03.2020).
4. On the international transport of dangerous goods by inland waterways (ADN). European agreement of May 26, 2000. <http://docs.cntd.ru/document/902037400> (accessed 29.03.2020).
5. International Maritime Dangerous Goods Code (IMDG CODE). Edition 6. Central Research and Design Institute of the Navy. http://cniimf.ru/doc/technology/Kodeks_MMOG_content.pdf (accessed 29.03.2020).
6. Technical instructions for safe transport of dangerous goods by air. Doc 9284 AN/905 ICAO. International Civil Aviation Organization. Federal Service for Supervision of Transport. <https://avia.rostransnadzor.ru/wp-content/uploads/sites/2/2016/12/TI-ICAO-2015-2016.pdf> (accessed 29.03.2020).
7. Emergency cards for dangerous goods transported by rail of the Commonwealth of Independent States, the Republic of Latvia, the Republic of Lithuania, and the Republic of Estonia dated 05/30/2008 No. 48 (as amended on 10/19/2018). <http://docs.cntd.ru/document/902165597> (accessed 06.04.2020).
8. Scientific divisions of the Siberian State University of Railway Engineering, Improving conditions for transport of dangerous goods - Developments. Siberian State University of Railway Engineering. <https://www.stu.ru/science/index.php?page=1035> (accessed 06.04.2020).
9. Ostrovsky, A.M. & Grebenyuk, L.A. (2007). Improving effectiveness of measures for

prevention and elimination of emergencies with dangerous goods in rail transport using information technology. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo universiteta putey soobshenia* = *Bulletin of the Siberian State University of Railway*, 16, 215 - 219 (in Russ.).

10. Dangerous Goods – Quick Info. BAM. <https://tes.bam.de/TES/Navigation/DE/Home/home.html> (accessed 06.04.2020).
11. ERICards. European Chemical Industry Council. <http://www.ericards.net> (accessed 06.04.2020).
12. ICSC. International Labour Organization. <https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.home> (accessed 06.04.2020).
13. GOST (State Standard) P 57478-2017. Dangerous goods. Classification. State University of Railways (in Russ.).
14. GOST (State Standard) P 57479-2017. Dangerous goods. Labeling (in Russ.).
15. SAP PowerDesigner Trial. SAP. <https://www.sap.com/cmp/td/sap-powerdesigner-trial.html> (accessed 24.02.2020).
16. GOST (State Standard) 32419-2013. Hazard classification of chemical products. General requirements (in Russ.).
17. Open Server Panel. Open Server. <https://ospanel.io/> (accessed 24.02.2020).
18. Egorov, A.F., Savitskaya, T.V., Kolesnikov, V.A. & Kuzmina, U.A (2015). An intelligent system for predicting and classifying the hazards of chemical products and man-made waste to improve the safety of the population. *Non-ferrous Metals*, 4 (868), 78 - 84. DOI: 10.17580/tsm.2015.04.15
19. Egorov, A.F., Savitskaya, T.V., Mikhaylova, P.G., Goransky, A.V., Baccala, O.V. & Zykova, A.A. (2013). Information system of precautionary measures for handling chemical products. *Bezopasnost truda v promyshlennosti* = *Occupational safety in industry*, 1, 36 - 41 (in Russ.).