ISSN 2541-9811 (online)

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

http://chemsafety.ru



Nº 1

ИЮНЬ

2023



ФИЦ ХФ РАН

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

Том 7 № 1 июнь 2023

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

ISSN 2541-9811(online)

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Мясоедов Борис Федорович

– академик РАН, научный руководитель МЦАИ
 РАН, Москва, Россия

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Травин Сергей Олегович	 – кандидат химических наук, доктор экономических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ	
Алонсо-Ванте Николас (Nicolas Alonso-Vante)	– профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция
Анисимов Александр Владимирович	 – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химического факультета МГУ, Москва, Россия
Банеманн Детлеф В. (Detlef W. Bahnemann)	 доктор химических наук, профессор факультета естествознания Ганноверского университета им. Лейбница. Ганновер, Германия
Берлин Александр Александрович	 – академик РАН, научный руководитель ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Колмаков Константин Михайлович	 – доктор технических наук, профессор кафедры «Химия», ПГУ, Пенза, Россия
Кондратьев Владимир Борисович	 – доктор технических наук, генеральный директор, ГосНИИОХТ, Москва, Россия

Кнез Желько (Željko Knez)	 – доктор технических наук, профессор факультета химии и химической технологии Мариборского
	Университета, член Академии наук Словении, Марибор, Словения
Кулак Анатолий Иосифович	– член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Республика Беларуси
Лобанов Антон Валерьевич	 профессор, доктор химических наук, Московский государственный педагогический университет, Москва, Россия
Морозов Игорь Иллиодорович	 – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Петросян Валерий Самсонович	 доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по химической безопасности, заведующий лабораторией, МГУ, Москва, Россия
Печенюк Олег Викторович	 – доктор делового администрирования (DBA), член Общественного совета Министерства экономики Кыргызской Республики, директор НПО «Независимая экологическая
Савицкая Татьяна Вадимовна	Экспертиза», Бишкек, Кыргызстан – доктор технических наук, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии,
Саратовских Елена Анатольевна	РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия – доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия
Стороженко Павел Аркадьевич	– академик РАН, доктор химических наук, генеральный директор, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Москва, Россия
Стрельников Владимир Николаевич	 – член-корреспондент Российской академии наук, директор ИТХ УрО РАН, Пермь, Россия
Сычик Сергей Иванович	– кандидат медицинских наук, доцент, директор республиканского унитарного предприятия «Научно-практический центр гигиены», Минск, Республика Беларусь
Сяксте Николас (Nikolajs Sjakste)	– действительный член академии наук Латвии, профессор, доктор биологических наук, Латвийский университет. Рига. Латвия
Тервурт Елена (Elena Tervoort)	– PhD, Швейцарская высшая техническая школа Июриха, Пюрих, Швейцария
Тихомирова Елена Ивановна	 – доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой «Экология», Саратовский технический университет, Саратов, Россия
Чая Кристина (Krystyna Czaja)	 профессор, доктор технических наук, заведующая кафедрой «Химическая технология и химия полимеров», Опольский университет, Ополе, Польша
Штамм Елена Валентиновна	 – доктор химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИЯ

Ковалева Наталья Юрьевна – ответственный редактор, заведующая редакцией, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
 Крашенинников Вадим Геннадьевич – редактор, администратор сайта издания, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
 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. +7 495 939-74-43; E-mail: <u>info@chemsafety.ru</u>, сайт: <u>http://chemsafety.ru</u>

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Химическая безопасность. Том 7, № 1, июнь 2023

Материалы с новыми функциональными свойствами	
СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СИСТЕМ БИОСТЕКОЛ СОСТАВА SIO2-CAO, ДОПИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ ЖЕЛЕЗА(III) И ЦИНКА(II)	
Е.В. Гусева, А.Т. Та, С.В. Буй, Е.В. Фесик	8
БИОАКТИВНЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ СИСТЕМЫ ВИДА SIO2-CAO-P2O5, ДОПИРОВАННЫЕ СОЕДИНЕНИЯМИ ЦИНКА(II) И МАРГАНЦА(II): ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА <i>Е.В. Гусева, А.Т. Та, С.В. Буй , Е.В. Фесик</i>	24
ОТ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ КООРДИНАЦИИ АТОМА КРЕМНИЯ К ТРИГОНАЛЬНО- БИПИРАМИДАЛЬНОЙ В (ОРГАНИЛ)ТРИФТОРСИЛАНАХ Э.А. Зельбст, С.Н. Адамович, Е.Н. Оборина	39
Источники химической опасности. Опасные химические веществ	
ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С.Л. Ширяев, А.В. Лобанов	48
С.д. Ширлев, п.д. невинов Технологии ликвилации источников химической опасности	10
ΡΕΓΕΗΕΡΑΙΙИЯ ΑΚΤИΒΗΟΓΟ ИЛΑ И ΜΕΤΟΛΙΗ ΕΕ ΚΟΗΤΡΟΙΙЯ	
А.В. Игнатенко	59
КОМПЛЕКСНЫЕ ПОДХОДЫ К ОЧИСТКЕ СЛОЖНО ЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД	
А.А. Токарева, А.В. Крылов, А.М. Бондарева, Т.А. Чеботарева, П.В. Жеглатый	81
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФУРФУРОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЦЕОЛИТАМИ Г.О. Торосян, А.А. Акопян, Н.А. Авакян	93
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ РАЗЛИВА НЕФТИ	
Н.Н. Гибадуллина, А.Г. Бадамшин, Э.М. Сунагатова, А.С. Губа	103
Утилизация и биодеградация отходов	
ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ ДИАТОМИТА НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ (II) И СЕРЕБРА (I)	
Р.Р. Ильясова, Ф.Д. Мусакалимова, И.А. Массалимов, А.Г. Мустафин	116
Индикация и идентификация опасных веществ	
ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОНЛАЙН ДИНАМИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ 2,4- ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОПРЕЛЕЧЕНИЯ В ПОИРЕ	
А.С. Губин, П.Т. Суханов, А.А. Кушнир	128

Предупреждение аварий

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ГРАВИТАЦИОННОЙ СЕПАРАЦИИ ПЛАСТОВОЙ МНОГОФАЗНОЙ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОТОКОВ КУСТА СКВАЖИН НЕФТЕДОБЫЧИ А.Н. Немков, В.В. Челноков, Е.В. Петухова	148
Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды	
АТМОСФЕРНЫЕ РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ГОРЕНИИ ТОЛУОЛА В ВОЗДУХЕ И.И. Морозов, Е С. Васильев, Д.Х. Дансюрюн, А.Г. Сыромятников, О.С. Морозова, Н.Н. Кузнецова, С.В. Савилов, С.Ю. Купреенко, К.О. Синюков, О.А. Ольхов	158
Наноразмерные объекты и наноматериалы	
РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОРОДОВ СЫРОЙ НЕФТИ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГЮНАШЛИ В РЕСПУБЛИКЕ АЗЕРБАЙДЖАН НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОГЛИНЫ <i>М.К. Исмаилова, И.И. Мустафаев</i>	173
Оценка и моделирование риска химической опасности	
ТОКСИКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ С ОЦЕНКОЙ РИСКА ПРИ ПРИМЕНЕНИИ В УСЛОВИЯХ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА ГЕРБИЦИДА, СОДЕРЖАЩЕГО ДИФЛЮФЕНИКАН, МЕТРИБУЗИН И ФЛОРАСУЛАМ С.Ю. Петрова, Т.Н. Гомолко	184
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА МАКСИМАЛЬНОГО РАЗЛИВА НЕФТИ ИЛИ НЕФТЕПРОДУКТОВ ПРИ СВОБОДНОМ ИСТЕЧЕНИИ ИЗ ТРУБОПРОВОДА СО СЛОЖНЫМ ПРОИЗВОЛЬНЫМ ПРОФИЛЕМ	107
Б.Б. D0гач, С.Ф. И0рагимова	19/

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

Chemical Safety Science (Khimicheskaya Bezopasnost'). V. 7, Issue 1, June 2023	
Materials with new functional properties	
MODERN APPROACHES TO THE DEVELOPMENT OF EFFICIENT SYSTEMS OF SIO ₂ -CAO BIOGLASSES DOPED WITH IRON(III) AND ZINC(II) COMPOUNDS <i>Elena V. Guseva, An TuanTa, Xuan Vuong Bui, and Elena V. Fesik</i>	8
BIOACTIVE GLASSY SYSTEMS OF THE SIO ₂ -CAO-P ₂ O ₅ TYPE DOPED WITH ZINC(II) AND MANGANESE(II) COMPOUNDS: EFFICIENT SYNTHESIS AND PROPERTIES	
Elena V. Guseva, An Tuan Ta, Xuan Vuong Bui, and Elena V. Fesik	24
FROM TETRAHEDRONE COORDINATION OF ATHOM SI TO TETPAHONALE- BIPIRAMIDALE IN THE MOLECULES (ORGANYL)TRIFLUOROSILANES E.A. Zel'bst, S.N. Adamovich, and E.N. Oborina	39
Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances	
CHEMICAL-TOXICOLOGICAL CHARACTERISTICS OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS	
Sergey D. Shiryaev, and Anton V. Lobanov	48
Technologies for elimination of chemical hazards	
REGENERATION OF ACTIVATED SLUDGE AND METHODS OF ITS CONTROL Arkadiy V. Ignatenko	59
INTEGRATED APPROACHES TO THE TREATMENT OF HIGHLY POLLUTED WASTEWATER	
Anastasiya A. Tokareva, Alexander V. Krylov, Alevtina M. Bondareva, Tatiana A. Chebotareva, and Pavel V. Zheglaty	81
FURFURAL TREATMENT FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ZEOLITES Gagik H. Torosyan, Hayastan A. Hakopyan, and Nelli A. Avagyan	93
ENVIRONMENTALLY FRIENDLY SORBENT FOR OIL SPILL RESPONSE Natalia N. Gibadullina, Alexander G. Badamshin, Elina M. Sunagatov, and Alexey S. Guba	103
Utilization and biodegradation of wastes	
INFLUENCE OF THE DEGREE OF DISPERSION OF DIATOMITE PARTICLES ON ITS SORPTION PROPERTIES IN RELATION TO COPPER (II) AND SILVER (I) IONS Rimma R. Ilyasova, Fanilya D. Musakalimova, Ismail A. Massalimov, and Akhat G. Mustafin	116
Indication and identification of hazardous substances	
APPLICATION OF MAGNETIC MOLECULAR IMPRINTED POLYMERS FOR ON- LINE DYNAMIC CONCENTRATION OF 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID AND ITS SUBSEQUENT DETERMINATION IN SOIL	
Alexander S. Gubin, Pavel T. Sukhanov, and Aleksey A. Kushnir	128
Chemical accident/incident prevention	
EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFICIENCY OF THE GRAVITY SEPARATION PROCESS OF A RESERVOIR MULTIPHASE MIXTURE OF HYDROCARBON FLOWS IN AN OIL WELL PAD	
Alexey N. Nemkov, Vitaly V. Chelnokov, and Evgeniya V. Petukhova	148

Monitoring soil, air, water status

ATMOSPHERIC RADICAL REACTIONS IN THE COMBUSTION OF TOLUENE IN AIR Igor I. Morozov, Evgeniy S. Vasiliev, Dadar-ool Kh. Dansyuryun, Alexey G. Syromyatnikov, Olga S. Morozova, Natalia N. Kuznetsova, Sergey V. Savilov, Stepan Yu. Kupreenko, Kirill O. Sinyukov, Oleg A. Olkhov	158
Nanoscale objects and nanomaterials	
RADIATION-CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF CRUDE OIL HYDROCARBONS FROM THE GUNASHLI FIELD IN THE REPUBLIC OF AZERBAIJAN ON THE SURFACE OF NANOCLAY Mehpara K. Ismayilova, and Islam I. Mustafayev	173
Chemical hazard assessment and risk modeling	
TOXICOLOGICAL AND HYGIENIC STUDIES WITH RISK ASSESSMENT WHEN USING A HERBICIDE, CONTAINING DIFLUFENICAN, METRIBUZIN AND FLORASULAM IN THE CONDITIONS OF THE AGRO-INDUSTRIAL COMPLEX Svetlana Yu. Petrova, and Tatyana N. Gomolko	184
DETERMINATION OF THE VOLUME OF THE MAXIMUM SPILL OF OIL OR PETROLEUM PRODUCTS WITH FREE FLOW FROM A PIPELINE WITH A COMPLEX ARBITRARY PROFILE	
Vitaly V. Bogach, and Syumbel F. Ibragimova	197

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

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

Материалы с новыми функциональными свойствами

546.284-31+546.41-31+546.72/74+546.47+54.31+54.057 + 541.182+546.111: 617.089.844 DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24001

Современные подходы к разработке эффективных систем биостекол состава SiO₂-CaO, допированных соединениями железа(III) и цинка(II)

Е. В. Гусева¹[№], А. Т. Та¹, С. В. Буй², Е. В. Фесик³

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, e-mail: leylaha@mail.ru

²Факультет естественных наук, Университет Сай Гон, Хошимин, Вьетнам ³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МИРЭА - Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

Поступила в редакцию: 19.03.2023 г.; после доработки: 21.04.2023 г.; принята в печать: 22.05.2023 г.

Аннотация – Представлены результаты сравнительной оценки условий синтеза, физикохимических характеристик и биоактивности стеклообразных систем вида 60SiO₂-(40-x)CaOхFe₂O₃ (x = 0, 1, 3, 5% мол.) и 70SiO₂-(30-х)CaO-хZnO (x = 1, 3, 5% мол.). Установлено, что температура спекания для получения цинксодержащих порошков составляет 700°С; для железосодержащих порошков – 750°С. Найдено, что на аморфную природу стеклообразных железо- и цинксодержащих систем влияет содержание Fe₂O₃ и ZnO. Железосодержащие системы являются аморфными при допировании Fe₂O₃ в количестве x = 0 и 1% мол.; цинксодержащие – при допировании ZnO в количестве x = 1, 3, 5% мол. Показано, что железо- и цинксодержащие системы являются биостеклами (БС) и их биоактивность подтверждается наличием пиков минеральных слоев гидроксиапатита при $2\theta = 26^{\circ}$ (002), 32° (211) в спектрах рентгеновской дифракции после выдерживания образцов в растворе SBF. С увеличением содержания Fe_2O_3 или ZnO от $0\div1\%$ мол. до 5% мол. биоактивность снижается, что подтверждается уменьшением или исчезновением одного из пиков гидроксиапатита в системах 60Si37Ca3Fe, 70Si35Ca5Zn. Наиболее активное формирование слоев гидроксиапатита наблюдается для 60Si39Ca1Fe, 70Si39Ca1Zn. Результаты исследований магнитных, термических и текстурных свойств показывают, что ионы Fe(III) и Zn(II) являются модификаторами стекловидной сетки, замещая ионы кальция и кремния в ней. При этом установлено, что добавки ионов Fe(III) индуцируют магнитные свойства систем с сохранением их биоактивности. Магнитные свойства усиливаются с увеличением содержания Fe₂O_{3.} Увеличение содержания ZnO от 1 до 5% мол. в системах вызывает снижение температуры фазового перехода и вызывает уменьшение пористости. Добавление ионов вышеуказанных элементов придает БС полезные свойства, при этом БС растворяются в организме без следа, не образуя токсичных химических соединений.

Ключевые слова: SiO₂, CaO, ZnO, Fe₂O₃, некаталитический гидротермальный золь-гель синтез, биостекло.

Materials with new functional properties

UDC 546.284-31+546.41-31+546.72/74+546.47+54.31+54.057 + 541.182+546.111: 617.089.844 DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24001

Modern approaches to the development of efficient systems of SiO₂-CaO bioglasses doped with iron(III) and zinc(II) compounds

Elena V. Guseva^{1 \bowtie}, An Tuan Ta¹, Xuan Vuong Bui², and Elena V. Fesik³

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, e-mail: leylaha@mail.ru

²Faculty of Natural Sciences, Sai Gon University, Ho Chi Minh City, Vietnam

³Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education MIREA - Russian

Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia

Received: March 19, 2023; Revised: April 21, 2023; Accepted: May 22, 2023

Abstract – The results of a comparative assessment of the synthesis conditions, physicochemical characteristics, and bioactivity of glassy systems of the form $60SiO_2$ -(40-x)CaO-xFe₂O₃ (x = 0, 1, 3, 5% mol.) and $70SiO_2$ -(30-x)CaO- xZnO (x = 1, 3, 5% mol.). It has been established that the sintering temperature for obtaining zinc-containing powders is 700°C; for iron-containing powders -750° C. It was found that the content of Fe₂O₃ and ZnO affects the amorphous nature of glassy iron- and zinc-containing systems. Iron-containing systems are amorphous when Fe₂O₃ is doped in an amount x = 0 and 1 mol.%; zinc-containing - with ZnO doping in the amount of x = 1, 3, 5% mol. It has been shown that iron- and zinc-containing systems are bioglasses (BG) and their bioactivity is confirmed by the presence of peaks of mineral layers of hydroxyapatite at $2\theta = 26^{\circ}$ (002), 32° (211) in the X-ray diffraction spectra after keeping the samples in the SBF solution. With an increase in the content of Fe₂O₃ or ZnO from 0÷1% mol. to 5% mol., the bioactivity decreases, which is confirmed by the decrease or disappearance of one of the peaks of hydroxyapatite in the systems 60Si37Ca3Fe, 70Si35Ca5Zn. The most active formation of hydroxyapatite layers is observed for 60Si39Ca1Fe, 70Si39Ca1Zn. The results of studies of magnetic, thermal, and textural properties show that Fe (III) and Zn (II) ions are vitreous network modifiers, replacing calcium and silicon ions in it. It was found that the addition of Fe (III) ions induces the magnetic properties of systems while maintaining their bioactivity. The magnetic properties increase with increasing Fe₂O₃ content. An increase in the content of ZnO from 1 to 5% mol. in systems causes a decrease in the phase transition temperature and causes a decrease in porosity. The addition of ions of the above elements gives BG useful properties, while BG dissolves in the body without a trace, without forming toxic chemical compounds.

Keywords: SiO₂, CaO, ZnO, Fe₂O₃, non-catalytic hydrothermal sol-gel synthesis, bioglass.

введение

Бинарные системы SiO₂-CaO являются исходным материалом для получения биоактивных стекол (БС), которые используются для приготовления порошков костной культуры [1–3]. Добавление к вышеприведенной системе соединений биогенных d-элементов, например, цинка или железа позволяет синтезировать БС с качественно новыми свойствами [4–8]. Подобного рода

системы, если они являются **БС**, контактируя с тканями или физиологическими жидкостями организма, приводят к образованию карбонизированного слоя гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) [1–8], который является материалом костной ткани и способствует ее восстановлению. При этом **БС** растворяется в организме без следа, не образуя токсичных химических соединений.

Обычно БС получают методом плавления и золь-гель методом. Метод плавления [9–10] позволяет в больших объемах при высокой температуре (> 1300 °C) быстро синтезировать синтетическое стекло, однако к недостаткам данного метода относится использование энергии в больших количествах, наличие термостойкого нагревательного оборудования, имеющего высокую высокотемпературный режим заливки стоимость И жилкого стекла. представляющий опасность для химиков. Также при использовании метода плавления для синтеза БС обычно получаются системы с низкой удельной поверхности (SSA), влияет отклик поверхности к площадью ЧТО на образованию слоя ГА [11–14].

Использование метода золь-гель применительно к синтезу БС исключает часть недостатков метода плавления. Достоинством метода золь-гель является возможность вести процессы при более низкой температуре. БС, полученные с помощью метода золь-гель, имеют более значительную SSA. Данный факт отражается в увеличении пористости, что повышает биореакционную способность БС. К недостаткам золь-гель метода следует отнести сложность реализации синтетических операций, длительное время синтеза (от одного дня до одной недели). Кроме того контролирование зернистости структуры образуемых систем является важным элементом при синтезе БС, которое гелеобразования термообработки затруднено стадии на И вследствие склонности образуемых композитов к агломерации. К одним из значительных недостатков золь-гель метода относится использование катализаторов, представляющих кислоты, на стадии гидролиза предшественников для образования золя [1, 2, 15, 16].

Поэтому была выбрана известная система **70SiO₂–30CaO**, синтезированная традионным золь-гель методом [17], для которой изучены текстурно-морфологические показатели и на основе обычного золь-гель метода разработаны две методики золь-гель синтеза системы **70SiO₂–30CaO** [18, 19] с использованием элементов «зеленой химии» с помощью внесения различных синтетических приемов.

В первой методике [18], названной некаталитическим золь-гель синтезом в горячей воде, гидролиз прекурсоров проводили в горячей воде (70°С, 24 часа) для ускорения реакций без использования катализатора (кислоты). Частицы золя быстро объединяются, превращаясь в гель в условиях высокой температуры. Время перемешивания прекурсоров до образования золя 2 часа. Сушка геля протекает при 150 °С в течение 6 часов. Время спекания высушенного геля 3 часа. Общее время реакции 35 часов. Таким образом, преимуществом является безкислотная методика и сокращение времени получения готовых соединений. Но температура спекания колеблется от 700 до 1000 °С.

В второй методике [19], названной некаталитическим гидротермальным золь-гель синтезом, смесь прекурсоров сразу загружается в гидротермальный реактор. В условиях высокой температуры и высокого давления проходят реакции образования золь-системы и реакции гелеобразования (24 часа при 150 °C). Время перемешивания прекурсоров до образования золя 1 час. Сушка геля протекает при 150 °C в течение 24 часов. Время спекания высушенного геля 3 часа при 700 °C. Общее время реакции 52 часа. Преимуществом методики является простота в операциях синтеза и безкислотная технология. Эта методика, хотя и более длительная, но наиболее простая в осуществлении, выбрана в качестве оптимальной.

Ранее, в [20–21] фрагментарно опубликованы данные по разработке методик золь-гель синтеза с элементами «зеленой химии» для бинарных систем вида SiO₂-CaO, допированных соединениями железа(III) и цинка(II).

Цель данной работы заключается в сравнительной оценке условий применимости новой разработанной методики золь-гель синтеза с элементами зеленой химии (*некаталитический гидротермальный золь-гель синтез*) для систем $60SiO_2$ -(40-x)CaO-xFe₂O₃ (x = 0, 1, 3, 5% мол.) и $70SiO_2$ -(30-x)CaO-xZnO (x = 1, 3, 5% мол.), а также в сравнении физико-химических характеристик и биоактивности синтезированных стеклообразных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза стеклообразных систем $60SiO_2-(40-x)CaO-xFe_2O_3$ (x = 0, 1, 3, 5% мол.) и $70SiO_2-(30-x)CaO-xZnO$ (x = 1, 3, 5% мол.) подробно описаны в [20–21].

Методы исследования.

Ранее, в [20–21] представлены данные по методам исследования, с помощью которых описывались физико-химические характеристики синтезированных систем. В данной работе сравниваются условия синтеза системы SiO₂-CaO, допированной соединениями железа(III) и цинка(II) согласно новой разработанной методики золь-гель синтеза с элементами зеленой химии, а также физико-химические характеристики и биоактивность железо- и цинксодержащих систем. Поэтому мы приводим набор методов, с помощью которых синтезированные системы были охарактеризованы.

Термические свойства исследовали методом термогравиметрии/ дифференциальной сканирующей калориметрии ТГ/ДСК (SETERAM, LABSYS Evo). Образец порошка помещали в платиновый тигель и нагревали от комнатной температуры до 1000 °С при соотношении 10 К/мин⁻¹ в осушенном воздухе. На основе анализа выбрана оптимальная температура для стабилизации синтетического биостекла.

Образцы стекла исследовались с помощью метода рентгеновской дифракции **XRD** (прибор D8-Advance, Bruker, Billerica, MA, USA) с использованием Cu-K_a излучения ($\lambda = 1,5406$ Å). Образцы сканировались в диапазоне от 5 до 80° (2 θ) с шагом 0,02°. Идентификация **XRD** выполнена с помощью программного обеспечения X-Pert High Score Plus.

Текстурные характеристики – площадь удельной поверхности(SSA), объем (PV) и диаметр (MD) пор получены при измерении низкотемпературной адсорбции/десорбции азота с помощью порозиметра (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA). Данные по значениям SSA, MD и PV получают из ветви изотермы десорбции и автоматически рассчитываются в системе прибора на основе метода Брунауэра/ Эмметта/ Теллера (БЭТ) на системе Micrometrics, Georgia, USA.

Морфологию синтезированного стекла изучали полевым эмиссионным сканирующим электронным микроскопом (FE-SEM, S-4800, Япония).

Состав синтезированного стекла определяли методами рентгенофлуоресцентного анализа РФА (PW2400, PHILIPS), энергодисперсионной спектроскопией EDS (S–4800, Hitachi, Токио, Япония).

Магнитные свойства синтетических стекол исследовали с помощью вибрационного магнитометра (VSM, Microsene EV11).

Биоактивность синтезированного стекла исследовалась с помощью экспериментов *in vitro* по методу Кокубо [22]. Материал стекла погружался в раствор симулированной телесной жидкости (*Simulated Body Fluid или SBF*) и перемешивался со скоростью 100 об/мин и температуре 37°C в течение пяти и десяти суток. Раствор SBF с неорганическими ионными компонентами, схожими с кровью человека, синтезирован из прекурсоров солей в лаборатории. Ионный состав раствора SBF ($1\cdot10^{-3}$ M): Na⁺ – 142,0; K⁺ – 5,0; Ca²⁺ – 2,5; Mg²⁺ – 1,5; Cl⁻ – 148,8; HCO₃⁻ – 4,2; HPO₄²⁻ – 1,0.

После погружения в раствор SBF на поверхности материала стекла, если оно биоактивно, формируется слой ГА.

Влияние времени погружения стекол на pH раствора SBF и концентрацию кремния, кальция, фосфора в растворе SBF определяли с помощью pH-метра и с помощью оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ICP-OES (прибор ICP 2060, Agilent, California, USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Железо Fe и цинк Zn относятся к биогенным элементам и естественным образом присутствуют в тканях и костях. Поэтому добавление ионов этих элементов придает **Б**C полезные свойства. Так, цинк выполняет функции, связанные с иммунной системой, делением клеток, фертильностью, что также влияет на костную систему. Допирование **Б**C ионами железа используются для создания биосовместимых магнитных имплантатов [4–8].

С использованием методики некаталитического гидротермального зольгель синтеза получены ряды стеклообразных систем вида 60Si40Ca, 60Si39Ca1Fe, 60Si37Ca3Fe, 60Si35Ca5Fe и 70Si29Ca1Zn, 70Si27Ca3Zn, 70Si25Ca5Zn.

Сравним между собой схемы получения железосодержащих и цинксодержащих систем (рис. 1, см. ниже). Как следует из схем процессов синтеза (рис. 1) время перемешивания прекурсоров для создания золь-системы (1 час), время и температура процессов гелеобразования, а также время и температура сушки геля (24 часа при $150 \,^{\circ}$ C), аналогичные для получения железо- и цинксодержащих систем. Отличие наблюдается на стадии спекания высушенного гелеобразного продукта. Для спекания железосодержащих систем требуется более высокая температура (750 $\,^{\circ}$ C) и более длительное время (4 часа) спекания, чем для цинксодержащих систем, для которых время и температура спекания составляют 3 часа при 700 $\,^{\circ}$ C. Данный факт в первую очередь объясняется более высокими температурами плавления оксида железа, входящего в состав железосодержащих систем.



схема 2

Рис. 1. Процессы синтеза систем $60SiO_2$ -(40-х)CaO-хFe₂O₃, где x = 0, 1, 3, 5% мол. (схема 1) и систем $70SiO_2$ -(30-х)CaO-хZnO, где x = 1, 3, 5% мол. (схема 2) с помощью методики некаталитического гидротермального золь-гель синтеза. {TEOS - Si(OCH₂CH₃)₄}.

Fig. 1. Synthesis of $60SiO_2$ -(40-x)CaO-xFe₂O₃ systems, where x = 0, 1, 3, 5% mol. (Scheme 1) and $70SiO_2$ -(30-x)CaO-xZnO systems, where x = 1, 3, 5% mol. (Scheme 2) using the method of non-catalytic hydrothermal sol-gel synthesis. {TEOS - Si(OCH₂CH₃)₄}.

Аморфные свойства наблюдаются для полученных систем только при допировании в количествах Fe_2O_3 при x = 0 и 1% мол. и ZnO – при x = 1, 3, 5% мол. Эти факты наглядно представлены на дифрактограммах (рис. 2) соответствующих стеклообразных систем и указывают на влияние ионов Fe(III) и Zn(II) на структуру стекловидной сети. Ионы Fe(III) и Zn(II) замещают ионы кальция и кремния, выступая в качестве модификаторов стекловидной структуры.

дифрактограммах систем 60Si40Ca 60Si39Ca1Fe Ha И (рис. 2a) наблюдается широкое дифракционное гало без кристаллических пиков, что характерно для соединений аморфной природы. В 60Si39Ca1Fe и 60Si37Ca3Fe железосодержащие фазы не наблюдаются, что можно объяснить замещением в стекловидной сетке позиций ионов кальция и кремния на ионы железа. На дифрактограмме системы 60Si37Ca3Fe наблюдается также кристаллическая фаза Ca₂SiO₄. Ha дифрактограмме системы 60Si35Ca5Fe выделено большинство кристаллических фаз, в том числе, Ca_2SiO_4 , $CaSiO_3$ и Fe_2O_3 . Данный факт указывает на то, что ионы железа не введены в стекловидную сетку и существуют в виде отдельной фазы Fe_2O_3 .

Причем, характеристики XRD образцов системы $60SiO_2-(40-x)CaO-xFe_2O_3$ (x = 0, 1, 3, 5% мол.), синтезированных согласно новой методике и обычным золь-гель методом, аналогичны [7, 23].

На дифрактограммах систем 70Si29Ca1Zn, 70Si27Ca3Zn, 70Si25Ca5Zn (рис. 2b) наблюдается только дифракционное гало, центр которого по мере увеличения содержания ZnO от 1 до 5% мол. смещается вправо: для 70Si29Ca1Zn – 20 ~ 25°, для 70Si27Ca3Zn, 70Si25Ca5Zn – 20 ~ 30°. Полученные результаты указывают на аморфную природу всех цинксодержащих систем. Согласно [24-25], ионы цинка действуют как ионы кремния, образуя стеклянную решетку, а также могут заменять ионы кальция, выступая в качестве модификаторов стеклянной решетки. Таким образом, это явление можно объяснить успешным внедрением и переплетениями в стеклянной решетке ионами Zn (II).



Рис. 2. Дифрактограммы систем $60SiO_2$ -(40-x)CaO-xFe₂O₃, где x = 0, 1, 3, 5% мол. (а) и систем $70SiO_2$ -(30-x)CaO-xZnO, где x = 1, 3, 5% мол. (b).

Fig. 2. Diffractograms of $60SiO_2$ -(40-x)CaO-xFe₂O₃ systems, where x = 0, 1, 3, 5% mol. (a) and $70SiO_2$ -(30-x)CaO-xZnO systems, where x = 1, 3, 5% mol. (b).

Относительно успешного внедрения Fe_2O_3 в систему синтетического стекла следует отметить, что на дифрактограмме системы **60Si37Ca3Fe** наблюдаются характерные пики фазы Fe_2O_3 . При условии сохранения магнитных свойств и биоактивности одновременно эти системы могут быть использованы для магнитной гипертермии для лечения рака костей [26].

Магнитные свойства железосодержащих систем

Рассмотрим магнитные свойства систем 60Si40Ca, 60Si39Ca1Fe и 60Si37Ca3Fe.

Для системы 60S37Ca3Fe отмечены более высокие значения коэрцитивной силы (Hc = 1460,75 Э) и намагниченности насыщения (Ms = 0,2 эме/г) по сравнению с 60Si39Ca1Fe (Hc = 34,83 Э; Ms = 0,13 эме/г), о чем

свидетельствуют результаты обсчета кривых намагничивания (табл. 1, рис. 3, см. ниже). На кривых намагничивания в исследуемых системах с возрастанием содержания Fe_2O_3 усиливается магнитный гистерезис. Наличие магнитного гистерезиса позволяет отнести системы к ферромагнетикам и указывает на неоднозначную зависимость намагниченности исследуемой системы от внешнего магнитного поля (H) при его циклическом изменении.

Таблица 1. Магнитные характеристики 60Si40Ca, 60Si39Ca1Fe, 60Si39Ca3Fe
Table 1. Magnetic characteristics of the systems 60Si40Ca, 60Si39Ca1Fe, 60Si39Ca3Fe

Образцы стекла	M _s , эме/г, (намагниченность насыщения)	M _R , эме/г, (остаточная намагниченность)	H _C , Э. коэрцитивная сила
60Si40Ca	0,0043	0,00064	-
60Si39Ca1Fe	0,13	0,0014	34,83
60Si37Ca3Fe	0,20	0,24	1460,35



Рис. 3. Кривые намагничивания систем 60Si40Ca, 60Si39Ca1Fe, 60Si37Ca3Fe (эме – электромагнитные единицы, Э – эрстед).

Fig. 3. Magnetization curves of the systems 60Si40Ca, 60Si39Ca1Fe, 60Si37Ca3Fe (emu – electromagnetic units, E – oersted).

Для системы 60Si40Ca значения M_s и M_R практически равны нулю, поскольку Fe_2O_3 в составе нет. Таким образом, с увеличением содержания ионов Fe(III) происходит усиление магнитных свойств.

Текстурно-морфологические и термические свойства

Морфологию и текстуру поверхности, влияние ионов d-элементов на термические свойства биостекол рассмотрим более подробно на примере цинксодержащих систем 70Si29Ca1Zn, 70Si27Ca3Zn, 70Si25Ca5Zn.

По данным низкотемпературной адсорбции / десорбции азота установлено, что с увеличением содержания ZnO от 1 до 5 мол.% происходит уменьшение SSA от 133,6 м²/г до 74,9 м²/г, но без значительного изменения диаметра MD и объема PV пор (табл. 2).

Таблица 2. Тектурные характеристики систем 70Si29Ca1Zn, 70Si27Ca3Zn, 70Si25Ca5Zn Table 2. Textural characteristics of the systems 70Si29Ca1Zn, 70Si27Ca3Zn, 70Si25Ca5Zn

Образцы	SSA (м ² /г)	MD (нм)	PV (см ³ /г)
70Si29Ca1Zn	133,6	20,8	0,78
70Si27Ca3Zn	109,5	18,4	0,51
70Si25Ca5Zn.	74,9	18,2	0,34



Рис. 4. Данные по анализу СЭМ (a)/EDS (b) для систем 70Si29Ca1Zn, 70Si27Ca3Zn, 70Si25Ca5Zn.

Fig. 4. SEM (a)/EDS (b) analysis data for systems 70Si29Ca1Zn, 70Si27Ca3Zn, 70Si25Ca5Zn.

Наблюдение за СЭМ-изображениями (рис. 4a) показывает также, что система **70Si29Ca1Zn** имеет шероховатую и пористую поверхность.

Для систем 70Si27Ca3Zn и 70Si25Ca5Zn шероховатость и пористость поверхности уменьшается, что согласуется с результатами, полученными из анализа низкотемпературной адсорбции / десорбции азота (табл. 2), которые также подтверждают влияние содержания ZnO на пористость. EDS-анализы подтверждают присутствие элементарного Zn в структуре синтезированных систем (рис. 4b).

Уменьшение SSA с увеличением Zn(II) согласуется с данными работы [27], в которой показано, что при внедрении в биостекла ионов, например, Mg(II), Cu(II), Sr(II), Zn(II) значительно снижается пористость синтетического биостекла. Присутствие вышеперечисленных ионов нарушает упорядоченную ассоциацию тетраэдров SiO₄ при самосборки структуры системы и приводит к

структурным дефектам в кремнеземной сетке и изменениям в мезопористой структуре. Эти результаты подтверждают, что ионы Zn(II) являются модификаторами стекловидной сетки, замещая ионы кальция и кремния.

Из сравнительных данных ТГ/ДСК систем 70Si29Ca1Zn, 70Si27Ca3Zn, 70Si25Ca5Zn установлено, что с увеличением содержания ZnO от 1 до 5% мол. в системах происходит снижение температуры фазового перехода на 58 °C (5a, 5b, 5c), что указывает на влияние добавки оксида цинка на термические свойства.



Рис. 5. Данные по анализу ТГ/ДСК для систем 70Si29Ca1Zn (a), 70Si27Ca3Zn (b), 70Si25Ca5Zn (c).

Fig. 5. TG/DSC analysis data for systems 70Si29Ca1Zn (a), 70Si27Ca3Zn (b), 70Si25Ca5Zn (c).

Для всех трех систем в диапазоне температур 30 - 200 °C, 200 - 400 °C и 400 - 600 °C наблюдается уменьшение массы [21]. В диапазоне 30 - 200 °C понижение массы связано с удалением физически адсорбированной воды, что отражено на кривых ДСК виде эндопиков при 120,1 °C, 127,9 °C и 142,6 °C соответственно для 70Si29Ca1Zn (рис. 5a), 70Si27Ca3Zn (рис. 5b), 70Si25Ca5Zn (рис. 5c).

Выделение химически адсорбированной воды наблюдается в диапазоне 200 – 400 °C и отражено на кривых ДСК виде экзопиков при 313,1 °C, 280 °C и

297,2 °C соответственно для 70Si29Ca1Zn (рис. 5a), 70Si27Ca3Zn (рис. 5b), 70Si25Ca5Zn (рис. 5c).

Разложение нитратных групп наблюдается в диапазоне 400 – 600 °С, на, что указывают эндопики при 535,4 °С, 511,5 °С и 516,6 °С соответственно для 70Si29Ca1Zn (рис. 5a), 70Si27Ca3Zn (рис. 5b), 70Si25Ca5Zn (рис. 5c).

Экзопики, не связанные с потерей массы при 963,6 °C, 912,2 °C и 905,2 °C соответственно для 70Si29Ca1Zn (рис. 5a), 70Si27Ca3Zn (рис. 5b) и 70Si25Ca5Zn (рис. 5c), отражают фазовый переход. Результаты указывают, что температура фазового перехода уменьшается.

Биоактивность железо- и цинксодержащих систем

Для подтверждения биоактивности синтезированных синтетических стекол как основной используется метод рентгеновской дифракции XRD. Данный метод позволяет однозначно доказать биоактивность по соответствующим пикам ГА.

Биоактивность систем подтверждается наличием одного $2\theta = 32^{\circ}$ (211) или двух $2\theta = 26^{\circ}$ (002), 32° (211) пиков, типичных для минеральных слоев ГА, наблюдаемых в спектре XRD после замачивании образцов в растворе SBF, что позволяет отнести системы к БС (рис. 6).



Рис. 6. Дифрактограммы систем $60SiO_2$ -(40-x)CaO-xFe₂O₃, где x = 0, 1, 3, 5 мол.%, после 10 дней замачивания в растворе симулированной телесной жидкости SBF (a) и систем $70SiO_2$ -(30-x)CaO-xZnO, где x = 1, 3, 5% мол., после 5 дней замачивания в растворе SBF (b). *Fig.* 6. X-ray diffraction patterns of the $60SiO_2$ -(40-x)CaO-xFe₂O₃ systems, where x = 0, 1, 3, 5% mol., after 10 days of soaking in a solution of the simulated body fluid SBF (a) and the $70SiO_2$ -(30-x)CaO-xZnO systems, where x = 1, 3, 5% mol., after 5 days of soaking in SBF solution (b).

При допировании соединениями d-элементов с увеличением содержания Fe_2O_3 и ZnO соответственно от 0 до 3% мол. и от 1 до 5% мол. биоактивность снижается, что подтверждается наличием только одного $2\theta = 32^{\circ}$ (211) пика для ГА. Наиболее активное формирование слоев ГА при условии содержания в системе Fe_2O_3 и ZnO наблюдается для **60Si39Ca1Fe** и **70Si39Ca1Zn** (6a, 6b) Относительно успешного внедрения Fe_2O_3 в систему синтетического биостекла следует отметить, что на дифрактограмме системы **60Si37Ca3Fe** кроме пиков фазы ГА, также наблюдаются характерные пики фазы Fe_2O_3 , что в

совокупности с сохранением магнитных свойств позволяет использовать железосодержащие системы для магнитной гипертермии [26].

Однако дополнительно исследования после выдерживания в растворе SBF могут включать также контроль поверхности с помощью СЭМ, контроль состава **БС** с помощью анализа EDS и контроль за изменениями в концентрации ионов в составе SBF. Рассмотрим результаты на примере цинксодержащих систем.



Puc. 7. Данные по анализу СЭМ (a)/EDS (b) для систем 70Si29Ca1Zn, 70Si27Ca3Zn, 70Si25Ca5Zn после выдерживании в течение 5 дней в растворе SBF. *Fig.* 7. SEM (a)/EDS (b) analysis data for systems 70Si29Ca1Zn, 70Si27Ca3Zn, 70Si25Ca5Zn after exposure for 5 days in SBF solution.

В частности, для цинксодержащих образцов на поверхности наблюдаются плотные однородные кристаллические слои, подтверждающие образование ГА после эксперимента *in vitro*. Более четкие слои наблюдаются на поверхности **70Si29Ca1Zn** (рис. 7a). Результаты анализа EDS после 5-дневного погружения в раствор SBF образцов**70Si29Ca1Zn**, **70Si27Ca3Zn 70Si25Ca5Zn** (рис. 7b) указывают, что содержание кремния резко снижается по причине растворения стеклянной сетки. Содержание кальция и фосфора увеличивается вследствие осаждения ионов Ca²⁺ и PO₄³⁻ на поверхности образцов при образовании слоя ГА. Молярные отношения Ca/P в образцах**70Si29Ca1Zn**, **70Si27Ca3Zn 70Si25Ca5Zn** составляют 1,7; 2,2 и 2,8 соответственно. Молярное отношение Ca/P для ГА составляет 1,67. Таким образом, в **70Si29Ca1Zn** наблюдается более правильное формирование слоя ГА по сравнению с другими образцами. Изменения концентрации ионов (рис. 8a, 8b, 8c, 8d) в растворе SBF связаны с физико-химическими реакциями между биоактивным стеклом, содержащим Zn и средой SBF.



Рис. 8. Данные по анализу ионного обмена кальция (а), фосфора (b), кремния (c), цинка (d) между системами 70Si29Ca1Zn, 70Si27Ca3Zn, 70Si25Ca5Zn и раствором SBF.

Fig. 8. Data on the analysis of ion exchange of calcium (a), phosphorus (b), silicon (c), zinc (d) between systems **70Si29Ca1Zn**, **70Si27Ca3Zn**, **70Si25Ca5Zn** and SBF solution.

В исходной SBF содержится 100 м.д. кальция, 0 м.д. кремния, 31 м.д. фосфора и 0 м.д. цинка. После экспериментов *in vitro* явления ионного обмена одинаковы для всех образцов. Повышенная концентрация кальция связана с обменом между ионами кальция БС и ионами гидроксония из SBF [28]. Далее концентрация кальция резко падает, что объясняется его расходом на образование минерала ГА на поверхности БС. Уменьшение концентрации кальция Са коррелируется с уменьшением концентрации фосфора вследствие образования минерального слоя ГА [29, 30]. В частности, потребление кальция и фосфора для 70Si29Ca1Zn наибольшее, для 70Si25Ca5Zn – наименьшее, а для 70Si27Ca3Zn – промежуточное

Концентрация кремния Si резко увеличивается в первый день замачивания до достижения насыщения на пятый день, что объясняется растворимостью стеклянной сетки вследствие диссоциации кислот вида Si(OH)₄ или H₄SiO₄. Процесс насыщения кремнием соответствует реакциям образования слоя из диоксида кремния SiO₂ [29–31].

Концентрация выделяемого Zn увеличивается в следующем порядке 70Si29Ca1Zn < 70Si27Ca3Zn < 70Si25Ca5Zn в соответствии с содержанием ZnO. Высвобождаемые ионы цинка(II) образуют осадок Zn(OH)₂, который предотвращает осаждение ГA на поверхности БС [32–33]. Это согласуется с нашими данными, поскольку количество осадков ГA уменьшается по мере увеличения концентрации оксида цинка, добавленного в синтетические биостекла при синтезе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для стеклообразных систем $60SiO_2$ -(40-х)CaO-хFe₂O₃ (x = 0, 1, 3, 5% мол.) и $70SiO_2$ -(30-х)CaO-хZnO (x = 1, 3, 5% мол.) проведена сравнительная оценка условий синтеза, физико-химических характеристик и биоактивности. Найдено, что для получения цинксодержащих порошков температура спекания должна составлять 700 °C; для железосодержащих порошков – 750 °C Установлено, что аморфные свойства наблюдаются при допировании Fe₂O₃ в количестве x = 0 и 1% мол. и допировании ZnO в количестве x = 1, 3, 5% мол.

Показано, что ионы Fe(III) индуцируют магнитные свойства в системах с сохранением их биоактивности, при этом с увеличением содержания ионов Fe(III) происходит усиление магнитных свойств.

Для цинксодержащих систем с увеличением содержания ZnO от 1 до 5% мол. происходит снижение температуры фазового перехода, что указывает на влияние добавки ионов цинка(II) на термические свойства. С увеличением содержания ZnO от 1 до 5% мол. наблюдается также уменьшение SSA от 133,6 м²/г до 74,9 м²/г, но без значительного изменения MD и PV.

Результаты исследований магнитных, термических и текстурных свойств показывают, что ионы Fe (III) и Zn (II) являются модификаторами стекловидной сетки, замещая ионы кальция и кремния в ней.

Биоактивность систем подтверждается наличием пиков, типичных для минеральных слоев ГА и наблюдаемых в спектре XRD после замачивании образцов в растворе SBF при $2\theta = 26^{\circ}$ (002), 32° (211). С увеличением содержания Fe₂O₃ от 0 до 1 мол.% или ZnO до 5% мол. биоактивность снижается, что подтверждается уменьшением или исчезновением одного из пиков ГА в системах 60Si37Ca3Fe, 70Si35Ca5Zn. Наиболее активное формирование слоев ГА наблюдается для 60Si39Ca1Fe, 70Si39Ca1Zn.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы / References:

- 1. Román, J., Padilla, S., & Vallet-Regí, M. (2003). Sol-Gel Glasses as Precursors of Bioactive Glass Ceramics. *Chemistry Materials*, *15* (3). 798–806. https://doi.org/10.1021/cm021325c.
- 2. Martínez, A., Izquierdo-Barba, I., & Vallet-Regí M. (2000). Bioactivity of a CaO–SiO₂ Binary Glasses System. *Chem. Mater.*, *12* (10), 3080–3088. <u>https://doi.org/10.1021/cm001107o</u>.
- 3. Juhasz, J.A., & Best, S. M. (2012). Bioactive ceramics: processing, structures and properties. *Journal of Materials Science*, 47 (2), 610–624.
- Goh, Y.F., Alshemary, A. Z., Akram, M., & Kadir, M.R.A. (2012). In vitro Study of Nano-Sized Zinc Doped Bioactive Glass. *Materials Chemistry and Physics*, 137(3), 1031–1038. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.022</u>.
- Courthéoux, L., Lao, J., Nedelec, J.-M., & Jallot, E. (2008). Controlled Bioactivity in Zn-doped sol-gel derived SiO₂-CaO bioactive glasses. *Journal of Physical Chemistry*, 112(35), 13663– 13667.
- Balasubramanian, P., Strobel, L.A., Kneser, U., & Boccaccini, A.R. (2015). Zinc-containing bioactive glasses for bone regeneration, dental and orthopedic applications. *Biomedical glasses*, *1*(1), 51–69. <u>https://doi.org/10.1515/bglass-2015-0006</u>.
- Baino, F., Fiume, E., Miola, M., Leone, F., Onida, B., Laviano, F., Gerbaldo, R., Verné, E. (2018). Fe-Doped Sol-Gel Glasses and Glass-Ceramics for Magnetic Hyperthermia. *Materials* (*Basel*), 11(1), 173–188. <u>https://doi.org/10.3390/ma11010173</u>.
- Baino, F., Fiume, E., Miola, M., Leone, F., Onida, B., & Verné, E. (2019). F. Fe-doped bioactive glass-derived scaffolds produced by sol-gel foaming. *Materials Letters*, 235, 207–211. <u>https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.042</u>.
- Sepulveda, P., Jones, J.R., & Hench, L.L. (2001). Characterization of melt-derived 45S5 and sol-gel-derived 58S bioactive glasses. *J. Biomed. Mater. Res*, 58(6), 734–740. <u>https://doi.org/10.1002/jbm.10026</u>.
- 10. Julian, R.J. (2013). Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. *Acta Biomaterialia*, 9, 4457–4486. <u>https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.08.023</u>.
- Gutowska, I., Machoy, Z., & Machalinski, B. (2005). The role of bivalent metals in hydroxyapatite structures as revealed by molecular modeling with the Hyper Chem software. *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, 75(4), 788–793. https://doi.org/10.1002/jbm.a.30511.
- Camargo, N.H.A., Delima, S.A., Souza, J.C.P., Aguiar, J.F., Meier, M.M., & Cardoso, V.E.S. (2009). Synthesis and Characterization of Nanostructured Ceramic Powders of Calcium Phosphate and Hydroxyapatite for Dental Applications. *Key Engineering Materials*, 398, 619– 622. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.396-398.619.
- 13. Hench, L.L. (1975). Characterization of glass corrosion and durability. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19, 27–39. <u>https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01864-1</u>.
- Hench, L.L., Splinter, R. J., Allen, W. C., & Greenlee, T. K. (1971). Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *Journal of Biomedical Materials Research*, 5 (6), 117– 141.
- 15. Bui, X.V., & Dang, T.H. (2019). Bioactive glass 58S prepared using an innovation sol-gel process. *Processing and Application of Ceramics*, 13 (1), 98–103. https://doi.org/10.2298/PAC1901098B.
- 16. Bui X.V. (2019). Evaluating Formation and Bioactivity of New Sol-gel Bioactive Glass. VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology, 35 (1), 68–75. <u>https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4832</u>.
- Saravanapavan, P., & Hench, L.L. (2003). Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis. Journal of Non-Crystalline Solids, 318 (1–2), 1–13. <u>https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01864-1</u>.

- Dang, T.H., Bui, T.H., Guseva, E. V., Ta, A. T., Nguyen, A.T., Hoang, T.T.H., Bui, X.V. (2020). Characterization of Bioactive Glass Synthesized by Sol-Gel Process in Hot Water. *Crystals*, 10(6), 529–539. <u>https://doi.org/10.3390/cryst10060529</u>.
- Bui, T.H., Hoang, H.T.T., Nguyen, A.T., Nguyen, H.D.Kh., Guseva, E.V., Ta, A.T., & Bui,X.V. (2020). Green synthesis of bioactive glass 70SiO₂-30CaO by hydrothermal method. *Materials Letters*, 274(11), 128032–128041. <u>https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128032</u>.
- 20. Ta, A.T., Buy S.V., & Guseva E.V. (2020). Synthesis of magnetic bioactive glasses 60SiO₂-(40-x)CaO-Fe₂O₃ by acid free hydrothermal method. Vestnik Technologicheskogo universiteta, 23(11), 73–77. EDN: <u>XWKSZF</u>.
- 21. Ta, A.T., Guseva, E.V., Le, H.P., Nguyen, Q.H., Nguyen, V.L., & Bui, X.V. (2020). Acid-free hydrothermal process for synthesis of bioactive glasses 70SiO₂-(30-x)CaO-xZnO (x=1, 3, 5 mol.%). Materials of the 2 International Online Conference Crystals session MDPI «Crystalline Minerals and Biominerals»: MDPI, 62(6), 1–12. <u>https://www.mdpi.com/2504-3900/62/1/6</u>.
- 22. Kokubo, T., & Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity. Biomaterials, 24, 2907–2915. DOI: <u>10.1016/j.biomaterials.2006.01.017</u>.
- 23. Min, Y., Elisa, F., Enrica, V., Theo, S., Mike, J.R., Francesco B. (2018) Bioactive sol-gel glasscoated wood-derived biocarbon scaffolds. *Materials Letters*, 232, 14–17. <u>https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.067</u>.
- 24. Lansdown, A.B.G., Mirastschijski, U., Stubbs, N., Scanlon, E., & Agren, M.S. (2007) .Zinc in wound healing: theoretical, experimental, and clinical aspects. *Wound Repair and Regeneration*, 15(1), 2–16. <u>https://doi.org/10.1111/j.1524-475X.2006.00179.x</u>.
- 25. El-Kady, A.M., & Ali, A.F. (2012). Fabrication and characterization of ZnO modified bioactive glass nanoparticles. *Ceramics International*, 38(2), 1195–1204. <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.069</u>.
- 26. Zhu, M., Zhang, J., Zhou, Y., Liu, Y., He, X., Tao, C., & Zhu, Y. (2013). Preparation and Characterization of Magnetic Mesoporous Bioactive Glass/Carbon Composite Scaffolds. *Journal of Chemistry*, 893479–893489. <u>https://doi.org/10.1155/2013/893479</u>.
- 27. Wu, C., & Chang, J. (2012). Mesoporous bioactive glasses: structure characteristics, drug/growth factor delivery and bone regeneration application. *Interface Focus, 2,* 292–306. <u>https://doi.org/10.1098/rsfs.2011.0121</u>
- Xynos, I.D., Hukkanen, M.V.J., Batten, J.J., Buttery, L.D., Hench, L.L., & Polak, J.M. (2000). Bioglass 45S5 Stimulates Osteoblast Turnover and Enhances Bone Formation In Vitro: Implications and Applications for Bone Tisue Engineering. *Calcified Tissue International*, 67, 321–329. <u>https://doi.org/10.1007/s002230001134</u>.
- 29. Hench, L.L. (2006). The story of Bioglass. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17(11), 967–978. <u>https://doi.org/10.1007/s10856-006-0432-z</u>.
- 30. Yadav, V.S., Narula, S.C., Sharma, R.K., & Tewari, S. (2011). Clinical evaluation of guided tissue regeneration combined with autogenous bone or autogenous bone mixed with bioactive glass in intrabony defects. *Journal of Oral Science*, 53(4), 481–488. <u>https://doi.org/10.2334/josnusd.53.481</u>.
- Owens, G.J., Singh, R.K., Foroutan, F., Alqaysi, M., Cheol-Min, H., Mahapatra, C., Hae-Won, K., & Knowles, J.C. (2016). Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, 77, 1–79. <u>https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.12.001</u>.
- 32. Xia, W., & Chang, J.J. (2007). Preparation and characterization of nano-bioactiveglasses (NBG) by a quick alkali-mediated (sol-gel) method. *Materials Letters*, *61*, 3251–3253. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.048.
- Oudadesse, H., Dietrich, E., Gal, Y.L., Pellen, P., Bureau, B., Mostafa, A.A., & Cathelineau, G. (2011). Apatite forming ability and cytocompatibility of pure and Zn-doped bioactive glasses. *Biomedical Materials*, 6(3), 035006–035014. <u>https://doi.org/10.1088/1748-6041/6/3/035006</u>.

Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 546.284-31+546.41-31+546.185-31+546.71+546.47+54.31+54.057+541.182+546.111:617.089.844 DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24002

Биоактивные стеклообразные системы вида SiO₂-CaO-P₂O₅, допированные соединениями цинка(II) и марганца(II): эффективный синтез и свойства

Е. В. Гусева¹[№], А. Т. Та¹, С. В. Буй², Е. В. Фесик³

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, e-mail: leylaha@mail.ru

²Факультет естественных наук, Университет Сай Гон, Хошимин, Вьетнам ³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МИРЭА - Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

Поступила в редакцию: 19.03.2023 г.; после доработки: 23.04. 2023 г.; принята в печать: 22.05.2023 г.

Аннотация – Представлены результаты сравнительной оценки условий синтеза, физикохимических характеристик и биоактивности стеклообразных систем вида 60SiO₂ - (36 $x)CaO - 4P_2O_5 - xZnO$ (x = 1, 3, 5% мол.), 70SiO₂ -(26-x)CaO - 4P₂O₅ - xMnO (x = 0, 3, 5% мол.). Установлено, ЧТО температура спекания для получения шинк-И марганецсодержащих порошков составляет 700°С. Найдено, что аморфные свойства 60SiO₂35CaO4P₂O₅1ZnO, наблюдаются для всех синтезированных систем 60SiO₂33CaO4P₂O₅3ZnO, 60SiO₂31CaO4P₂O₅5ZnO, 70SiO226CaO4P2O5, 70SiO₂23CaO4P₂O₅3MnO, 70SiO₂21CaO4P₂O₅5MnO. Показано, что шинк-И марганецсодержащие системы являются биостеклами. С увеличением содержания ZnO и MnO (II) биоактивность систем снижается. Наиболее активное формирование слоев для 70SiO₂26CaO4P₂O₅ и гидроксиапатита наблюдается 70SiO₂23CaO4P₂O₅3MnO. Цинксодержащие системы по биоактивности можно расположить в следующем порядке: 60SiO₂33CaO4P₂O₅3ZnO 60SiO₂35CaO4P₂O₅1ZnO >>60SiO₂31CaO4P₂O₅5ZnO. Результаты исследований текстурных свойств показывают, что ионы Zn (II) являются модификаторами стекловидной сетки при 1÷3% мол., замещая ионы кальция и кремния. Наличие оксида фосфора(V) в системе препятствует полной модификации и разрушению стекловидной сетки с увеличением содержания ионов Zn(II) до 5% мол. Установлено влияние добавок оксида MnO на термические свойства, что выражается в снижении температуры фазового перехода с увеличением содержания MnO от 0 до 5% мол. Подбор исходных материалов и схемы процесса проводились с применением принципов «зеленой химии».

Ключевые слова: SiO₂, CaO, P₂O₅, ZnO, MnO, некаталитический гидротермальный золь-гель синтез, биостекло.

Materials with new functional properties

UDC 546.284-31+546.41-31+546.185-31+546.71+546.47+54.31+54.057+541.182+546.111:617.089.844 DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24002

Bioactive glassy systems of the SiO₂-CaO-P₂O₅ type doped with zinc(II) and manganese(II) compounds: efficient synthesis and properties

Elena V. Guseva^{$l \bowtie$}, An Tuan Ta^l, Xuan Vuong Bui², and Elena V. Fesik³

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, e-mail: leylaha@mail.ru ²Faculty of Natural Sciences, Sai Gon University, Ho Chi Minh City, Vietnam ³Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education MIREA - Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia

Received: March 19, 2023; Revised: April 23, 2023; Accepted: May 22, 2023

Abstract – The results of a comparative assessment of the synthesis conditions, physicochemical characteristics, and bioactivity of glassy systems of the form $60SiO_2 - (36-x)CaO - 4P_2O_5 - xZnO$ $(x = 1, 3, 5\% \text{ mol.}), 70 \text{SiO}_2 - (26 - x) \text{CaO} - 4P_2 \text{O}_5 - x \text{MnO} (x = 0, 3, 5\% \text{ mol.}).$ It has been established that the sintering temperature for obtaining zinc- and manganese-containing powders is 700°C. It is found that amorphous properties are observed for all synthesized systems 60SiO₂35CaO4P₂O₅1ZnO, 60SiO₂33CaO4P₂O₅3ZnO, 60SiO₂31CaO4P₂O₅5ZnO, 70SiO₂26CaO4P₂O₅, 70SiO₂23CaO4P₂O₅3MnO, 70SiO₂21CaO4P₂O₅5MnO. It is shown that zinc- and manganese-containing systems are bioglasses. With an increase in the content of ZnO and MnO(II), the bioactivity of the systems decreases. The most active formation of hydroxyapatite layers is observed for 70SiO₂26CaO4P₂O₅ and 70SiO₂23CaO4P₂O₅3MnO. Zinc-containing systems can be arranged according to bioactivity in the following order: 60SiO₂35CaO4P₂O₅1ZnO $> 60SiO_233CaO4P_2O_53ZnO > 60SiO_231CaO4P_2O_55ZnO$. The results of studies of textural properties show that Zn(II) ions are vitreous network modifiers at 1÷3% mol., replacing calcium and silicon ions. The presence of phosphorus(V) oxide in the system prevents complete modification and destruction of the vitreous network with an increase in the content of Zn(II) ions up to 5% mol. The influence of MnO oxide additives on thermal properties has been established, which is expressed in a decrease in the phase transition temperature with an increase in the MnO content from 0 to 5% mol. The selection of starting materials and the scheme of the process were carried out using the principles of «green chemistry».

Keywords: SiO₂, CaO, P₂O₅, ZnO, MnO, non-catalytic hydrothermal sol-gel synthesis, bioglass.

введение

Биоактивная стеклообразная система или биостекло (БС) относится к новому поколению биомедицинских материалов на основе силикатного стекла. БС проявляет биологическую активность образование через слоя гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ или ГА на поверхности при тестировании *in* образцов стекла В SBF-растворе, представляющим vitro имитацию физиологической телесной жидкости или экспериментально in vivo при Минеральный слой ГА имплантации организм человека. подобен В неорганическому компоненту человеческой кости, поэтому он представляет собой соединительный мост между стеклообразным материалом и естественной костью, через который поврежденная кость восстанавливается и замещается [1-2].

Впервые биостекло синтезировано группой профессора *Larry L. Hench* [3]. *L.L. Hench* ввел в мировую практику материал с составом **45SiO₂–24.5CaO**–**24.5Na₂O–6P₂O** (% мас.), названный **БС** с символом **45S5**. Синтез проводился методом плавления прекурсоров при температурах выше 1300°С.

При высоких температурах оксиды – SiO₂, CaO, Na₂O и P₂O₅ не существуют отдельно, а объединяются, образуя сеть, состоящую из аморфной структуры стекла. Формирование аморфной структуры стекла происходит вследствие разрыва связей –Si–O–Si– в кристаллической решетке SiO₂ катионами Ca²⁺, Na⁺, как показано на рисунке 1.



Рис. 1. Структурная модель кристаллического SiO_2 (a) и аморфного кварцевого стекла (b). *Fig.* 1. Structural model of crystalline SiO_2 (a) and amorphous quartz glass (b).

К недостаткам метода плавления относится: использование дорогостоящего термостойкого нагревательного оборудования, высокотемпературный режим заливки жидкого стекла. Кроме того, при синтезе трехкомпонентных систем с использованием легколетучего Р₂O₅ метод плавления часто вызывает отклонение в составе синтезированных соединений. Обычно при использовании метода плавления синтезируются системы с низкой удельной площадью поверхности (SSA) и это вызывает слабый отклик поврежденной поверхности к образованию слоя ГА [4-7]. Однако метод плавления позволяет в больших объемах быстро синтезировать синтетическое стекло.

В последние годы для синтеза **БС** широко применяется золь-гель метод, который позволяет изготавливать их при более низкой температуре. **БС** часто имеют большие значения **SSA**, вследствие чего повышается их реакционная способность и биоактивность. Использование более низких температур позволяет синтезировать трехкомпонентные системы с включением легколетучего P_2O_5 без отклонения в составе синтезированных систем [8–10].

К одним из значительных недостатков золь-гель метода относится использование кислотных катализаторов на стадии гидролиза прекурсоров для

26

образования золя. В работах [11–14] представлены различные варианты методик золь-синтеза для трехкомпонентных систем из SiO₂, CaO и P₂O₅.

Ранее, в [15], был представлен синтез системы $58SiO_2-33CaO-9P_2O_5$ с использованием элементов «зеленой химии» с помощью внесения различных синтетических приемов. В методике, названной *некаталитическим* гидротермальным золь-гель синтезом, смесь прекурсоров сразу загружается в гидротермальный реактор и перемешивается 0,5 часа. В условиях высокой температуры и высокого давления далее проходят реакции образования золь-системы и реакции гелеобразования (24 часа при 160 °C). Сушка геля протекает при 100 °C в течении 24 часов. Время спекания высушенного геля 3 часа при 700 °C. Общее время реакции 48,5 часов. Преимуществом методики является простота в операциях синтеза и безкислотная технология.

Добавление к системам, состоящим из SiO_2 , CaO и P_2O_5 соединений биогенных d-металлов, например, цинка или марганца позволяет синтезировать **БС** с качественно новыми свойствами [16–17].

Ранее, в [18] представлены результаты по разработке методики золь-гель синтеза с элементами «зеленой химии» для системы вида SiO₂-CaO-P₂O₅, допированной соединениями цинка.

Цель данной работы заключается в сравнительной оценке условий применимости новой разработанной авторами методики золь-гель синтеза с элементами зеленой химии (*некаталитический гидротермальный золь-гель синтез*) для систем $60SiO_2$ -(36-x)CaO-4P₂O₅-xZnO (x = 1, 3, 5 мол.%) и $70SiO_2$ -(26-x)CaO -4P₂O₅-xMnO (x = 0, 3, 5 мол.%), а также в сравнении физико-химических характеристик и биоактивности синтезированных стеклообразных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза стеклообразных систем $60SiO_2$ -(36-x)CaO-4P₂O₅xZnO (x = 1, 3, 5 мол.%) подробно описаны в [18].

Методика синтеза стеклообразной системы $70SiO_2-(26-x)CaO-4P_2O_5-xMnO$ (x = 0, 3, 5 мол.%) приводится впервые. Ее состав подобран в соответствии с биостеклами, ранее синтезированными *традиционным золь-гель методом* [16–17]. Методика приведена с учетом подбора условий. Основные прекурсоры: Si(OCH₂CH₃)₄ (99,0%, Sigma-Aldrich); (C₂H₅)₃PO₄ (99,0%, Sigma-Aldrich); Ca(NO₃)₂.4H₂O (98,0%, Merck); Mn(NO₃)₂.4H₂O (Merck) Молярное соотношение H₂O / Si(OCH₂CH₃)₄ исследовалось и выбрано равным 60.

Методика синтеза

Исходные прекурсоры с 30-минутными интервалами последовательно добавляют в реакционную колбу, содержащую дистиллированную воду в условиях непрерывного перемешивания. Затем реакционную смесь переносят в гидротермальный реактор (автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием), где при 160 °C и самопроизвольном давлении в течение 24 часов ведут процесс до образования геля. Полученный гель сушат при 100 °C в

течение 12 ч до постоянной массы. Синтетическое стекло получают путем спекания порошка при температуре 700 °С в течение 3 ч.

Состав (мол.%): для:

- **70SiO₂26CaO4P₂O₅** SiO₂ (теор.) ~ 70,00; SiO₂ (практ.) ~ 71 ± 0,08; CaO (теор.) ~ 26,00; CaO (практ.) ~ 25,1± 0,07; P₂O₅ (теор.) ~ 4,00; P₂O₅ (практ.) ~ 3,9 ± 0,04;
- **70SiO₂23CaO4P₂O₅3MnO** SiO₂ (теор.) ~70,00; SiO₂ (практ.) ~ 70,1 \pm 0,03; CaO (теор.) ~ 23,00; CaO (практ.) ~ 23,09 \pm 0,09; P₂O₅ (теор.) ~ 4,00; P₂O₅ (практ.) ~ 3,77 \pm 0,12; MnO (теор.) ~3,00; MnO (практ.) ~ 3,04 \pm 0,05;
- **70SiO₂21CaO4P₂O₅5MnO** SiO₂ (теор.) ~ 70,00; SiO₂ (практ.) ~ 70,3 \pm 0,07; CaO (теор.) ~ 21,00; CaO (практ.) ~ 20,8 \pm 0,01; P₂O₅ (теор.) ~ 4,00; P₂O₅ (практ.) ~ 3,8 \pm 0,04; MnO (теор.) ~ 5,00; MnO (практ.) ~ 5,1 \pm 0,17.

Методы исследования.

Термические свойства термогравиметрии/ исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии ТГ/ДСК (SETERAM, LABSYS Evo). Образец порошка помещали в платиновый тигель и нагревали от комнатной температуры до 1000 °С при соотношении 10 К/мин⁻¹ в осушенном Ha основе анализа выбрана оптимальная воздухе. температура лля стабилизации синтетического биостекла.

Образцы стекла исследовались с помощью метода рентгеновской дифракции **XRD** (прибор D8-Advance, Bruker, Billerica, MA, USA) с использованием Cu-K_a излучения ($\lambda = 1,5406$ Å). Образцы сканировались в диапазоне от 5 до 80° (2 θ) с шагом 0,02°. Идентификация **XRD** выполнена с помощью программного обеспечения X-Pert High Score Plus.

Текстурные характеристики – площадь удельной поверхности (SSA), объем (PV) и диаметр (MD) пор получены при измерении низкотемпературной адсорбции / десорбции азота с помощью порозиметра (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA). Данные по значениям SSA, MD и PV получают из ветви изотермы десорбции и автоматически рассчитываются в системе прибора на основе метода Брунауэра – Эмметта – Теллера (БЭТ) на системе Micrometrics, Georgia, USA.

Морфологию синтезированного стекла изучали полевым эмиссионным сканирующим электронным микроскопом (FE-SEM, S-4800, Япония).

Состав синтезированного стекла определяли методами рентгенофлуоресцентного анализа РФА (PW2400, PHILIPS), энергодисперсионной спектроскопией EDS (S–4800, Hitachi, Токио, Япония).

Биоактивность синтезированного стекла исследовалась с помощью экспериментов *in vitro* по методу Кокубо [19]. Материал стекла погружался в раствор симулированной телесной жидкости (*Simulated Body Fluid*, кратко - SBF) и перемешивался со скоростью 100 об/мин и температуре 37 °C в течение 1-х, 2-х, 7-и, 10-ти и 15-ти суток. Раствор SBF с неорганическими ионными компонентами, схожими с кровью человека, синтезирован в лаборатории. После погружения в раствор SBF на поверхности материала стекла, если оно биоактивно, формируется слой ГА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Марганец Мп и цинк Zn являются важными и полезными микроэлементами, которые содержатся в организме человека [20]. Несмотря на то, что цинк содержится в небольшом количестве, он выполняет множество различных функций, связанных с иммунной системой, делением клеток, фертильностью, а также ростом костных клеток и поддержанием организма. Марганец необходим для нормального развития скелета и роста остеобластов.

С использованием методики некаталитического гидротермального зольгель синтеза получены ряды стеклообразных систем вида:

60SiO₂35CaO4P₂O₅1ZnO 60SiO₂33CaO4P₂O₅3ZnO 60SiO₂31CaO4P₂O₅5ZnO

70SiO₂26CaO4P₂O₅ 70SiO₂23CaO4P₂O₅3MnO 70SiO₂21CaO4P₂O₅5MnO

Сравним между собой схемы получения марганецсодержащих и цинксодержащих систем (рис. 2).





Рис. 2. Синтез систем 60SiO₂-(36-х)CaO-4P₂O₅-хZnO, где х = 1, 3, 5% мол. (схема 1) и 70SiO₂--(26-х)CaO-4P₂O₅-хMnO, где х = 0, 3, 5 мол.% (схема 2). TEOS – Si(OCH₂CH₃)₄.

Fig. 2. Synthesis of systems $60SiO_2$ -(36-x)CaO-4P₂O₅-xZnO, where x = 1, 3, 5% mol. (Scheme 1) and $70SiO_2$ -(26-x)CaO-4P₂O₅-xMnO, where x = 0, 3, 5% mol. (Scheme 2). TEOS - Si(OCH₂CH₃)₄.

Как следует из схем процессов синтеза (рис. 2) время перемешивания прекурсоров для создания золь-системы (0,5 часа), время и температура процессов гелеобразования (24 часа при 160°С), а также время и температура сушки геля (12 часа при 100°С), время спекания (3 часа, 700°С) аналогичные для получения марганец- и цинксодержащих систем.

Аморфные свойства наблюдаются для всех полученных систем при допировании Zn (II) и Mn (II) в количествах x = 1, 3, 5% мол. и x = 0, 1, 3, 5% мол. соответственно (рис. 3).

Изменение текстурно-морфологических характеристик с увеличением содержания оксида d-металла рассмотрим на примере систем с оксидом цинка.



Рис. 3. Дифрактограммы систем 70SiO₂—(26-х)CaO-4P₂O₅-хMnO, где х = 0, 3, 5% мол. (а) и систем 60SiO₂-(36-х)CaO-4P₂O₅-хZnO, где х = 1, 3, 5% мол. (b).

Fig. 3. Diffractograms of $70SiO_2$ —(26–x)CaO–4P₂O₅–xMnO systems, where x = 0, 3, 5% mol. (a) and $60SiO_2$ –(36–x)CaO–4P₂O₅–xZnO systems.

Изотермы низкотемпературной адсорбции / десорбции азота для образцов **60SiO₂35CaO4P₂O₅1ZnO**, **60SiO₂33CaO4P₂O₅3ZnO**, **60SiO₂31CaO4P₂O₅5ZnO** (рис.4) имеют петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса, поэтому относятся к IV типу изотерм согласно классификации изотерм адсорбции Брунауэра и номенклатуре ИЮПАК, соответствуя физической сорбции, присущей типичным мезопористым материалам IV типа с диаметром пор 2–50 нм [21].



Puc. 4. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для систем $60SiO_235CaO4P_2O_51ZnO$ (a), $60SiO_233CaO4P_2O_53ZnO$ (b), $60SiO_231CaO4P_2O_55ZnO$ (c). *Fig.* 4. Isotherms of low-temperature adsorption/desorption of nitrogen for the systems $60SiO_235CaO4P_2O_51ZnO$ (a), $60SiO_233CaO4P_2O_53ZnO$ (b), $60SiO_231CaO4P_2O_55ZnO$ (c).

По данным низкотемпературной адсорбции / десорбции азота установлено, что с увеличением содержания ZnO в пределах $1\div3\%$ мол. наблюдается уменьшение SSA от 65,8 м²/г до 54,4 м²/г и увеличение MD от 9,3 нм до 21,4 нм, С увеличением содержания ZnO до 5% мол. SSA увеличивается до 108,8 м²/г и MD уменьшается до 5,5 нм (табл.).

Таблица. Текстурные данные систем 60SiO₂–(36–х)CaO–4P₂O₅–хZnO (х=1, 3, 5% мол.) *Table.* Textural data of the systems 60SiO₂–(36–х)CaO–4P₂O₅–хZnO (х=1, 3, 5% мол.)

Образцы	SSA (M^2/Γ)	MD (нм)
60SiO ₂ 35CaO4P ₂ O ₅ 1ZnO	65,8	9,3
60SiO ₂ 33CaO4P ₂ O ₅ 3ZnO	54,4	21,4
60SiO ₂ 31CaO4P ₂ O ₅ 5ZnO	108,8	5,5

Таким образом, влияние содержания ZnO на текстурно-морфологические характеристики носит нелинейный характер Эти результаты указывают, что ионы Zn(II) являются модификаторами стекловидной сетки при 1÷3 мол.%, замещая ионы кальция и кремния. Наличие оксида фосфора препятствует полной модификации и разрушению стекловидной сетки, что наглядно показывают данные по увеличению содержания оксида цинка от 3 до 5 мол.%.

СЭМ изображения образцов систем $60SiO_235CaO4P_2O_51ZnO$ (x = 1), $60SiO_233CaO4P_2O_53ZnO$ (x = 3), $60SiO_231CaO4P_2O_55ZnO$ (x = 5) (рис. 5) показывают, что с увеличением содержания ZnO в образцах морфология поверхности системы изменяется.



Puc. 5. СЭМ-изображения образцов для систем 60SiO₂35CaO4P₂O₅1ZnO (x=1), 60SiO₂33CaO4P₂O₅3ZnO (x=3), 60SiO₂31CaO4P₂O₅5ZnO (x=5) *Fig.* 5. samples 60SiO₂35CaO4P₂O₅1ZnO SEM images of for systems (x=1), 60SiO₂33CaO4P₂O₅3ZnO (x=3), 60SiO₂31CaO4P₂O₅5ZnO (x=5)

Образец системы $60SiO_235CaO4P_2O_51ZnO$ (x=1) показывает однородную пористую структуру поверхности, состоящую из почти сферических и связанных друг с другом частиц. В образце системы $60SiO_233CaO4P_2O_53ZnO$ (x = 3) частицы почти сферической формы практически исчезают. Их заменяют большие скопления частиц, которые объединяются, создавая структуру с большей пористостью по сравнению с образцом $60SiO_235CaO4P_2O_51ZnO$ (x=1).

Морфология поверхностной структуры сильно изменяется при увеличении содержания ZnO от x = 3 до x = 5% мол. Образец

 $60SiO_231CaO4P_2O_55ZnO$ (x = 5) имеет структуру полностью отличную от образца с x = 3% мол.. На неровной структуре наблюдаются отдельные пористые области, создающие сильно развитую поверхность.

Наблюдения согласуется с приведенными выше данными анализа по низкотемпературной адсорбции / десорбции азота. Образец $60SiO_233CaO4P_2O_53ZnO$ (x = 3) показывает уменьшение SSA и увеличение MD по сравнению с образцом $60SiO_235CaO4P_2O_51ZnO$ (x = 1). И наоборот, образец $60SiO_231CaO4P_2O_55ZnO$ (x = 5) показывает увеличение SSA и уменьшение MD по сравнению с образцом $60SiO_233CaO4P_2O_53ZnO$ (x=3).

Изменение термических свойств с увеличением содержания оксида dметалла рассмотрим на примере систем с оксидом марганца (II). Как следует из данных ТГ/ДСК-анализа (рис. 6) с увеличением содержания оксида марганца 5% 70SiO₂26CaO4P₂O₅ (II)от 0 мол. В системах ло (a) 70SiO₂23CaO4P₂O₅3MnO (b). 70SiO₂21CaO4P₂O₅5MnO (c) происходит снижение температуры фазовых переходов, что указывает на влияние добавок оксидов на термические свойства.



Puc. 6. ТГ/ДСК кривые образцов для систем 70SiO₂26CaO4P₂O₅ **(a)**, 70SiO₂23CaO4P₂O₅3MnO (b), 70SiO₂21CaO4P₂O₅5MnO (c) TG/DSC Fig 6. curves of samples for systems 70SiO₂26CaO4P₂O₅ **(a)**, 70SiO₂23CaO4P₂O₅3MnO (b), 70SiO₂21CaO4P₂O₅5MnO (c)

Уменьшение массы в диапазонах 30-200°С и 200-400°С связано с удалением соответственно физически адсорбированной воды и химически адсорбированной воды, что показано на кривых ДСК следующих соединений 70SiO₂23CaO4P₂O₅3MnO (b), 70SiO₂21CaO4P₂O₅5MnO $70SiO_{2}6CaO4P_{2}O_{5}(a),$ (c)соответственно в виде эндопиков: при 149,0 °С, 260,9 °С; 148,42 °С, 263,93 °С; [22–24]. С разложением нитратных груп связано 148,48 °C, 262,92 °C понижение массы в диапазоне 400 - 600 °C, чему на кривых ДСК соединений 70SiO₂26CaO4P₂O₅ (a), 70SiO₂23CaO4P₂O₅3MnO (b), 70SiO₂21CaO4P₂O₅5MnO (c) соответствуют эндопики при 496,27 °C, 417,37 °C и 404,05 °C соответственно [8]. Экзопики, не связанные с потерей массы типичны для фазового перехода для 70SiO₂26CaO4P₂O₅ (а) при 968,04°С; стеклянных систем [8]: для 70SiO₂23CaO4P₂O₅3MnO 926.23 (b) при И 1130.97°C: для 70SiO₂21CaO4P₂O₅5MnO (c) при 900,39 И 1176.33 °C. Сравнительная характеристика результатов анализа ТГ/ДСК показывает, что температуры выделения физически и химически связанной воды, температура разложения нитратных групп и температура стеклования уменьшаются при увеличении содержания оксида марганца (II), в системах.

Биоактивность марганец- и цинксодержащих систем

Метод рентгеновской дифракции XRD используется как основной для доказательства биоактивности **БС**. Биоактивность систем подтверждается наличием одного $2\theta=32^{\circ}$ (211) или двух $2\theta=26^{\circ}$ (002), 32° (211) пиков, типичных для минеральных слоев **ГА**.

Только после 10 дней замачивания (рис. 7) в растворе SBF для образца 70SiO₂26CaO4P₂O₅ наблюдается два четких пика ГА при $2\theta = 26^{\circ}$ (002) и 32° (211); для образцов 70SiO₂23CaO4P₂O₅3MnO и 70SiO₂21CaO4P₂O₅5MnO после 10 дней замачивания в растворе SBF наблюдается только один четкий пик ГА при 32° (211).



Рис. 7. Дифрактограммы систем 70SiO₂26CaO4P₂O₅, 70SiO₂23CaO4P₂O₅3MnO, 70SiO₂21CaO4P₂O₅5MnO после 2 и 10 дней погружения в растворе SBF.

Fig. 7. Diffractogramsof70SiO226CaO4P2O5,70SiO223CaO4P2O53MnO,70SiO221CaO4P2O55MnOsystems after 2 and 10 days of immersion in SBF solution.

Данные результаты указывают на биоактивность всех биостекол только после 10 дней погружения в растворе SBF, однако по мере увеличения содержания MnO наблюдается уменьшение биоактивности, поскольку интенсивность пиков, характерных для ГА, как и их количество, уменьшается. По биоактивности системы можно расположить в следующем порядке: $70SiO_226CaO4P_2O_5 > 70SiO_223CaO4P_2O_53MnO > 70SiO_221CaO4P_2O_55MnO$. Таким образом, добавление к системе $70SiO_226CaO4P_2O_5$ больших количеств ионов Mn (II) не способствует усилению ее биоактивности.



Рис. 8. Дифрактограммы систем $60SiO_235CaO4P_2O_51ZnO$ (x = 1), $60SiO_233CaO4P_2O_53ZnO$ (x = 3), $60SiO_231CaO4P_2O_55ZnO$ (x = 5) после 2 и 10 дней погружения в растворе SBF. *Fig.* 8. Diffractograms of $60SiO_235CaO4P_2O_51ZnO$ (x = 1), $60SiO_233CaO4P_2O_53ZnO$ (x = 3), $60SiO_231CaO4P_2O_55ZnO$ (x = 5) systems after 2 and 10 days of immersion in SBF solution

После 3 дней погружения в раствор SBF на дифрактограммах всех образцов $60SiO_235CaO4P_2O_51ZnO$ (x = 1), $60SiO_233CaO4P_2O_53ZnO$ (x = 3), $60SiO_231CaO4P_2O_55ZnO$ (x = 5) наблюдаются одна или две кристаллические линии, характерные для фазы ГА (рис. 8), что подтверждает их биоактивность.

После 5 дней эксперимента в образце $60SiO_235CaO4P_2O_51ZnO$ фиксируются большинство линий, характерных для фазы ГА (рис. 8). Для образцов $60SiO_233CaO4P_2O_53ZnO$ и $60SiO_231CaO4P_2O_55ZnO$ наблюдаются только 3 линии, характерные для фазы ГА. Кроме того, интенсивность дифракционных линий в образцах с x = 3% мол. и x = 5% мол. ниже, чем в образце с x = 1% мол. Следовательно, система $60SiO_235CaO4P_2O_51ZnO$ проявляет наивысшую биоактивность.

После экспериментов *in vitro* в образцах $60SiO_235CaO4P_2O_51ZnO$ (x=1), $60SiO_233CaO4P_2O_53ZnO$ (x=3) и $60SiO_231CaO4P_2O_55ZnO$ (x=5) после 3 и 5 дней погружения в раствор SBF (рис. 9) изменяется морфология поверхности по сравнению с исходными образцами, представленными на рисунке 5. В образцах с x = 3 и x = 5 не наблюдается четкого образования новой кристаллической фазы. В образце с x = 1 наблюдаются прозрачные однородные кристаллы на поверхности после 5 дней экспериментов *in vitro*. Результаты полностью согласуются с анализом дифрактограммы (рис. 8), которая показывает снижение биоактивности в синтезированных системах при увеличении содержания ZnO от 1 до 5% мол..

Поэтому биоактивность цинксодержащих систем можно расположить в следующем порядке:

 $60SiO_235CaO4P_2O_51ZnO > 60SiO_233CaO4P_2O_53ZnO > 60SiO_231CaO4P_2O_55ZnO$ (x=5). Данные результаты согласуются с [25–26, 80, 132] и показывают важную роль ионов Zn²⁺ в контроле биологической активности для биостекла.



Рис. 9. СЭМ-изображения образцов для систем $60SiO_235CaO4P_2O_51ZnO$ (x = 1), $60SiO_233CaO4P_2O_53ZnO$ (x = 3), $60SiO_231CaO4P_2O_55ZnO$ (x = 5) после 3 и 5 дней погружения в растворе SBF. Увеличение 50000.

Fig. 9. SEM images of samples for systems $60SiO_235CaO4P_2O_51ZnO$ (x = 1), $60SiO_233CaO4P_2O_53ZnO$ (x = 3), $60SiO_231CaO4P_2O_55ZnO$ (x = 5) after 3 and 5 days of immersion in SBF solution. Magnification 50000.

Таким образом при допировании соединениями d-элементов в системах, $70SiO_2 - (26-x)CaO - 4P_2O_5 - xMnO$ (x = 0, 3, 5% мол.) и $60SiO_2 - (36-x)CaO - 4P_2O_5 - xZnO$ (x = 1, 3, 5% мол.) с увеличением содержания MnO и ZnO от 0÷1% мол. до 5% мол. биоактивность снижается. Биоактивность систем с ионами цинка(II) выше, чем биоактивность систем, содержащих ионы марганца(II).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для стеклообразных систем $60SiO_2 - (36-x)CaO - 4P_2O_5 - xZnO$ (x = 1, 3, 5% мол.), $70SiO_2 - (26-x)CaO - 4P_2O_5 - xMnO$ (x = 0, 3, 5% мол.) проведена сравнительная оценка условий синтеза, физико-химических характеристик и биоактивности. Найдено, что для получения марганец- и цинксодержащих порошков температура спекания составляет 700 °C. Установлено, что аморфные свойства наблюдаются для всех синтезированных систем:

60SiO ₂ 35CaO4P ₂ O ₅ 1ZnO	70SiO ₂ 26CaO4P ₂ O ₅
60SiO ₂ 33CaO4P ₂ O ₅ 3ZnO	70SiO ₂ 23CaO4P ₂ O ₅ 3MnO
60SiO ₂ 31CaO4P ₂ O ₅ 5ZnO	70SiO ₂ 21CaO4P ₂ O ₅ 5MnO
ГУСЕВА и др.

Результаты исследований текстурных свойств показывают, что ионы Zn(II) являются модификаторами стекловидной сетки при 1 ÷ 3% мол., замещая ионы кальция и кремния. Наличие оксида фосфора(V) в системе препятствует полной модификации и разрушению стекловидной сетки с увеличением содержания ионов Zn(II) до 5% мол.

Установлено влияние добавок оксида MnO на термические свойства, что выражается в снижении температуры фазового перехода с увеличением содержания MnO от 0 до 5% мол.

С увеличением содержания ZnO от 1 до 5% мол. биоактивность синтезированных систем снижается, что отражается в исчезновении одной из характерных линий ГА с $2\theta \sim 32^{\circ}$ (211) для систем с x = 3% мол. и 5% мол. По биоактивности системы можно расположить в следующем порядке:

60SiO₂35CaO4P₂O₅1ZnO>60SiO₂33CaO4P₂O₅3ZnO>60SiO₂31CaO4P₂O₅5ZnO.

Допирование системы $70SiO_226CaO4P_2O_5$ большим количеством ионов Mn(II) не способствует усилению его биоактивности. Наиболее активное формирование слоев ГА наблюдается для $70SiO_226CaO4P_2O_5$ и $70SiO_223CaO4P_2O_53MnO$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS: The authors declare no conflict of interests.

Список литературы / References:

- 1. Kokubo, T. (2021). Mechanical properties of a new type of glass-ceramic for prosthetic applications. *Multiphase Biomedical Materials*, 105–114. https://doi.org/10.1201/9780429087592-7.
- 2. Varshneya, A. K. (1994). Fundamentals of Inorganic glasses. Boston: Academic Press.
- 3. Hench, L.L. (2006). The story of Bioglass. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, *17*(11), 967–978. <u>https://doi.org/10.1007/s10856-006-0432-z</u>.
- Gutowska, I., Machoy, Z., & Machalinski, B. (2005). The role of bivalent metals in hydroxyapatite structures as revealed by molecular modeling with the Hyper Chem software. *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, 75(4), 788–793. <u>https://doi.org/10.1002/jbm.a.30511</u>
- Camargo, N.H.A., Delima, S.A., Souza, J.C.P., Aguiar, J.F., Meier, M.M., & Cardoso, V.E.S. (2009). Synthesis and Characterization of Nanostructured Ceramic Powders of Calcium Phosphate and Hydroxyapatite for Dental Applications. *Key Engineering Materials*, 398, 619– 622. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.396-398.619.
- 6. Hench, L.L. (1975). Characterization of glass corrosion and durability. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19, 27–39.
- Hench, L.L., Splinter, R. J., Allen, W. C., & Greenlee, T. K. (1971). Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *Journal of Biomedical Materials Research*, 5(6), 117– 141.
- 8. Román, J., Padilla, S., & Vallet-Regí, M. (2003). Sol-Gel Glasses as Precursors of Bioactive Glass Ceramics. *Chemistry Materials*, *15*(3). 798–806. <u>https://doi.org/10.1021/cm021325c</u>.

- 9. Ma, J., Chen, C.Z., Wang, D.G., Meng, X.G., & Shi, J.Z. (2010). Influence of the sintering temperature on the structural feature and bioactivity of sol-gel derived SiO₂-CaO-P₂O₅ bioglass. *Ceramics International*, *36*(6), 1911–1916.
- 10. Juhasz, J.A., Best, S.M. (2012). Bioactive ceramics: processing, structures and properties. *Journal of Materials Science*, 47(2), 610–624.
- 11. Bui, X.V., & Dang, T.H. (2019). Bioactive glass 58S prepared using an innovation sol-gel process. *Processing and Application of Ceramics*, 13(1), 98–103. https://doi.org/10.2298/PAC1901098B
- Bui, X.V. (2019). Evaluating Formation and Bioactivity of New Sol-gel Bioactive Glass. VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology, 35(1), 68–75. <u>https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4832</u>
- 13. Ahmadi, S.M., Behnamghader A., & Asfnejaad A. (2017). Sol-gel synthesis, characterization and in vitro evaluation of SiO₂-CaO-P₂O₅ bioactive glass nanoparticles with various CaO/P₂O₅ ratios. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 12* (3). 847–860.
- Letaief, N., Lucas-Girot, A., Hassane, O., & Dorbez-Sridi, R. (2014). New 92S6 mesoporous glass: Influence of surfactant carbon chain length on the structure, pore morphology and bioactivity. *Materials Research Buleetin, 60,* 882–889. DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.08.048
- 15. Ta, A.T., Guseva, E.V., Nguyen, A.T., Ho, T.D., & Bui, X.V. (2021). Simple and Acid-Free Hydrothermal Synthesis of Bioactive Glass 58SiO₂-33CaO-9P₂O₅ (wt%). *Crystals*, 11(3), 283– 295. <u>https://doi.org/10.3390/cryst11030283</u>
- 16. Rocton, N., Oudadesse, H., Mosbahi, S., Bunetel, L., Pellen-Mussi, P., & Lefeuvre, B. (2019). Study of nano bioactive glass for use as bone biomaterial comparison with micro bioactive glass behaviour. *Materials Science and Engineering*, 628, 1–11. <u>https://doi.org/10.1088/1757-899X/628/1/012005</u>.
- Cañaveral, S., Morales, D., & Vargas, A. F. (2019). Synthesis and characterization of a 58S bioglass modified with manganese by a sol-gel route. *Materials Letters*, 255 (15), 126575– 126579. <u>https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2019.126575</u>
- 18. Bui, T.H., Le, H.P., Nguyen, Q.H., Guseva, E.V., Ta, A.T., Nguyen, A.T., Nguyen, V.L. Nguyen, Ha, T.A., Ravi, P., Mohan, N. Krishna, Vo, T.V., & Bui X. V. (2022). Structure, Morphology and Bioactivity of Bioactive Glasses SiO₂-CaO-P₂O₅ Doped with ZnO Synthesized by Green Synthesis. *Glass physics and chemistry*, 48 (4), 273-279. <u>https://doi.org/10.1134/S1087659622040058</u>.
- 19. Kokubo, T., Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity. Biomaterials, 24, 2907–2915. <u>https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017</u>.
- 20. Balasubramanian, P., Strobel, L.A., Kneser, U., & Boccaccini A.R. (2015). Zinc-containing bioactive glasses for bone regeneration, dental and orthopedic applications. *Biomedical glasses*, *1*(1), 51–69. <u>https://doi.org/10.1515/bglass-2015-0006</u>
- 21. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., & Sing K.S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Journal Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1052–1069. <u>https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117</u>
- 22. Xia, W., & Chang, J.J. (2007). Preparation and characterization of nano-bioactiveglasses (NBG) by a quick alkali-mediated (sol-gel) method. *Materials Letters*, *61*, 3251–3253. <u>https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.048</u>.
- 23. Nawaz, Q., Rehman, M.A.U., Burkovski, A., Schmidt, J., Beltrán, A.M., Shahid, Ameen, Alber, N.K., Peukert, W., & Boccaccini A.R. (2018). Synthesis and characterization of manganese containing mesoporous bioactive glass nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 29*(64), 2053–2066. <u>https://doi.org/10.1007/s10856-018-6070-4</u>

ГУСЕВА и др.

- 24. Saravanapavan, P., & Hench, L.L. (2003). Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 318(1–2), 1–13. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01864-1.
- 25. Bejarano, J., Caviedes, P., & Palzal, H. (2015). Sol-gel synthesis and in vitro bioactivity of copper and zinc-doped silicate bioactive glasses and glass-ceramics. *Biomed. Mater.*, 10(2), 025001–025013. <u>https://doi.org/10.1088/1748-6041/10/2/025001</u>
- 26. Atkinson, I., Anghel, E.M., Predoana, L., Mocioiu, O.C., Jecu, L., Raut, I., Munteanu, C., Culita, D., & Zaharescu, M. (2016). Influence of ZnO addition on the structural, in vitro behavior and antimicrobial activity of sol– gel derived CaO-P₂O₅-SiO₂ bioactive glasses. *Ceramics International*, 42(2), P. 3033–3045. http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.ceramint.2015.10.090

химическая безопасность / снемісаl safety science, 2023, 7, (1), 39 – 47

Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 548.737

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24003

От тетраэдрической координации атома кремния к тригональнобипирамидальной в молекулах (органил)трифторсиланов

Э. А. Зельбст^{1⊠}, С. Н. Адамович², Е. Н. Оборина²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение образования Педагогический институт Иркутского государственного университета, Иркутск, Россия e-mail: <u>zelbst@rambler.ru</u> ²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

Поступила в редакцию: 30.03.2023 г.; после доработки: 10.05.2023 г.; принята в печать: 22.05.2023 г.

Аннотация – Проведен анализ кристаллической структуры молекул (органил)трифторсиланов, содержащих атом кремния в пентакоординированном состоянии. Соелинения химически безопасны. Рассмотрена одна ИЗ вероятных причин пентакоординации атома Si в них. Установлено, что длина координационной связи О-Si, входящей в пятичленный гетероцикл, зависит от плоскостного состояния этого цикла. Впервые проанализирована слоистая упаковка молекул В кристаллах (циннамоилоксиметил)трифторсилана – C₆H₄CH=CHCOOCH₂SiF₃.

Ключевые слова: N-(трифторсилилметил)имиды, гетероцикл, молекулярная структура, пентакоординация, элементарная ячейка, упаковка.

Materials with new functional properties

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24003

From the tetrahedral coordination of the silicon atom to the trigonalbipyramidal coordination in (organyl)trifluorosilanes molecules

Eleonora A. Zel'bst^{$I\boxtimes$}, Sergey N. Adamovich², and Elizaveta N. Oborina²

¹Pedagogical Institute of Irkutsk State University, Irkutsk, Russia ²A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, SB RAS, Irkutsk, Russia

Received: March 28, 2023; Revised: May 10, 2023; Accepted: May 22, 2023

Abstract – One of the probable causes of the pentacoordination of the silicon atom in the compounds (organyl)trifluorosilanes containing the atom in the pentacoordinated state has been established. The length of the O \rightarrow Si coordination bond included in a five-membered heterocycle depends on the planar state of this cycle. The layered packing of molecules of (cinnamoyloxymethyl)trifluorosilanes – C₆H₄CH=CHCOOCH₂SiF₃ – in its crystals was analyzed.

UDC 548.737

Keywords: N-(trifluorosilylmethyl)imides, heterocycle, molecular structure, pentacoordination, unit cell, packing

введение

Кремнийорганические гетероциклические соединения, содержащие гипервалентный атом кремния, представляют большой интерес. Такие соединения, например, силатраны, являются химически безопасными, часто обладают высокой биологической активностью и становятся перспективными в качестве лекарственных препаратов (рострегулирующие, противогрибковые, противомикробные, противопаразитарные, противораковые) и средств химизации сельского хозяйства (рост- и иммуностимулирующие) [1–6].

Знание их молекулярной структуры позволяет расширить представления о строении таких соединений и также установить специфическое влияние Siорганических заместителей на реакционную способность гетероцикла. О расширении координационной сферы атома кремния в силатранах известно давно, но изучение строения таких молекул все еще остается интересным. Другой соединений пентакоординированного кремния класс (гетерил)алкилтрифторсиланы, названные "драконоидами" широко исследован физико-химическими методами [7, 8]. Они имеют прочную внутримолекулярную координационную связь между карбонильным атомом кислорода и атомом кремния, стабильность их гипервалентной структуры не облегчена конформационными факторами, как в случае силатранов. Эти производные нететраэдрического атома кремния, не только углубляют наши представления о координационных и валентных возможностях кремния, но и имеют большое значение для моделирования путей реакций.

В предлагаемой статье мы описываем вероятную причину перехода атома кремния в (органил)трифторсиланах в пентакоординированное состояние, а также слоистый характер упаковки молекул в одном из них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцией N-(триметоксисилилметил)имидов дикарбоновых кислот – фталевой, янтарной и глутаровой с эфиратом трифторида бора получены N-(трифторсилилметил)фталимид (2), N-(трифторсилиметил)-сукцинимид (3) и N-(трифторсилилметил)глутаримида (4), соответственно, (схема).

Так проведен синтез N-(трифторсилилметил)глутаримида (4). К раствору 2,26 г (0,02 моль) глутаримида в метаноле добавляли раствор CH₃ONa (полученный из 0,46 г, 0,02 моль натрия и 3 мл метанола). После испарения метанола на роторном испарителе, к реакционной смеси добавляли ДМФА (10 мл) и (хлорметил)триметоксисилан (3,41 г, 0,02 моль). После перемешивания смеси в течение 1 часа при 80 – 90°С, фильтрации и перегонки в вакууме (т. кип. 154°С/ 6 мм рт. ст.) получали целевой продукт (4). Выход 3,51 г, 71%.



Схема. Реакции синтеза соединений 2 - 4. *Scheme*. Synthesis reaction of compounds 2 - 4.

В процессе синтеза соединения N-(трифторсилилметил)фталимида (2) получены кристаллы самого фталимида – $C_8H_5NO_2$ (1), депонированного нами в ССDС [9] (КБСД) под номером 133150 (рис.1). Определена его кристаллическая структура: параметры элементарной ячейки, равные а=3,803(7), b=7,640(6), c=22,860(13) Å, β =91,42(6)°, пространственная группа симметрии P2₁/n, R=5%, совпадают (в пределах погрешностей) со значениями параметров таких молекул, представленных в КБСД рефкодами PHALIM – PHALIM04.



Рис. 1. Молекула фталимида.

Fig. 1. Phthalimide molecule.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важнейших достижений кремнийорганической химии является синтез органических производных кремния с расширенной координацией этого атома. Важную роль здесь играет метод рентгеноструктурных исследований. В недавней обзорной статье [10] приведена история открытия силатранов, их

особенности структуры синтез, уникальной трициклической с биологическая пентакоординированным атомом кремния, специфическая возможности практического применения. активность И Такая редкая кремния координация атома проявляется И В классе молекул (органил)трифторсиланов [8]. Обсуждая кристаллическую структуру некоторых из них, на примере (2), (3) и (4), мы указываем на одну из вероятных причин перехода атома кремния от тетраэдрической координации к тригональнобипирамидальной.

Ранее нами исследованы кристаллы N-(трифторсилилметил)фталимида (2), где один из атомов кислорода способен образовывать слабую внутримолекулярную координационную связь О—Si (рис. 2).



Puc.2. Структурная формула N-(трифторсилилметил)фталимида. *Fig. 2.* Structural formula of N-(trifluorosilylmethyl)phthalimide.

Установлено, что межатомное расстояние O→Si (2,654(3)Å) на 1,00 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кремния и кислорода (3,62 Å), и на столько же (1,00 Å) длиннее связи O–Si в соединениях тетракоординированного кремния (1,67Å) [11]. Поэтому можно утверждать, что атом кремния здесь гипервалентен. В молекуле (2) проявляется характерное для соединений тригонально-бипирамидального атома кремния трансвлияние координационной связи О-Si, выраженное в заметном удлинении аксиальной связи Si-F1 (1,576(3)Å) по сравнению с экваториальными Si-F2 (1,553(6)Å) и Si-F3 (1,556(3) Å) (рис. 3). Внутримолекулярной координации О→Si здесь также способствует высокая льюисовая кислотность атома кремния, связанного с тремя электроотрицательными атомами фтора. Об этом свидетельствует существенный, несвойственный (органил)-трифторсиланам, выход атома кремния из плоскости атомов C1NC2O1 (угол между этой плоскостью и плоскостью C1SiO1 составляет 26,8° в N-(трифорсилилметил)-фталимиде, (2).

В другой молекуле N-(трифторсилиметил)-сукцинимида (3) пятичленный координационный гетероцикл также замыкает донорно-акцепторная связь $O \rightarrow Si~(2,096(2)$ Å, (рис. 3). Значительное различие длины связи $O \rightarrow Si$ в молекулах (2) – 2,654(3) Å и (3) – 2,096(2) Å указывает на большую прочность этой связи в кристаллах (3) [12]. Атом кремния здесь находится в плоскости пятичленного гетероцикла. Этим, возможно, обусловлена меньшая длина координационной связи $O \rightarrow Si$. Выход атомов из средней плоскости пятичленного гетероцикла SiC1NC5O1 в молекуле ТФСС (3) имеет значения, не превышающие сотые доли ангстрема: Si – 0,019 Å, C1 – 0,018 Å, N –0,005 Å, C5 –0,019 Å, O1– 0,025Å,

ЗЕЛЬБСТ и др.

Для сравнения кристаллических структур молекул (2) и (3) изучены кристаллы N-(трифторсилилметил)глутаримида (4). Выход атомов из средней плоскости SiC1NC2O1 в молекуле (4) составляет уже тысячные доли ангстрема: Si – 0,001 Å, C1 – 0,002 Å, N –0,005 Å, C2 –0,006 Å, O1– 0,004Å, а межатомное расстояние $O \rightarrow Si$ еще меньше (1,977(2)Å).



Рис. 3. Молекулы N-(трифторсилилметил)-фталимида (2), -сукцинимида (3) и -глутаримида (4).

Fig. 3. Molecules of N-(trifluorosilylmethyl)-phthalimide (2), -succinimide (3), and -glutarimide (4).

Анализ геометрии молекул (2), (3) и (4) показывает, что шестичленный цикл в (4), а также бензольный цикл в (2) и его отсутствие в (3) не влияет на длину связи О→Si. В этих молекулах координационная связь О→Si укорачивается в порядке ее упоминания (2,654(3), 2,096(2) и 1,977(3) Å) и зависит от степени выхода атома кремния из плоскости пятичленного гетероцикла. Последнее означает, что решающим существовании В внутримолекулярной связи О→Si становится вхождение атома Si в эту плоскость. Скорее всего, атому кислорода О1 «удобнее взаимодействовать» с атомом кремния Si находясь с ним в одной плоскости, в этом случае проявляется стремление в пятичленном гетероцикле SiC1NC2O1 к минимуму потенциальной энергии.

К настоящему времени количество синтезированных (органил)трифторсиланов существенно расширилось, причем типы упаковок молекул в кристаллах оказались сходными (табл.). По значениям реф-кодов, приведенных в таблице, можно найти все параметры этих молекул, воспользовавшись комплексом программ ССDС из Кембридского банка структурных данных (КБСД) [9].

Настоящая статья впервые описывает упаковку молекул (циннамоилоксиметил)трифторсилана – C₆H₄CH=CHCOOCH₂SiF₃ (5) (I в таблице.). В отдельной его молекуле бензольное кольцо копланарно плоскому пятичленному гетероциклу COC=O→Si, отклонения всех атомов обоих циклов

43

от средней плоскости, проведенной через них, не превышает 0,004 Å. Это убедительно свидетельствует о том, что бензольный и пятичленный циклы находятся в одной плоскости с объединяющим их *E*-виниленовым фрагментом CH=CH. Примечательно, что молекулы (5) упакованы в кристалле так, что их оси параллельны, а вдоль оси «*c*» сформирована лента в позиции голова-хвост (рис. 4). Сокращенные межмолекулярные контакты H₇...F_{ax.} в ней представляют водородную связь H₇...F_{ax.} (2,470(4) Å, которая на 0,20 Å меньше суммы вандер-ваальсовых радиусов атомов H и F) [12].

N⁰	Формула	O–Si, Å	Пространствен. группы	Тип упаковки	Refcod CCDC
Ι	C ₆ H ₅ CH=CHCOOCH ₂ SiF ₃	1,954(1)	P21	слои	WITLEQ
II	4-BrC ₆ H ₄ COOCH ₂ SiF ₃	1,996(8)	$P2_1/c$	цепи	BOMFSi01
III	C ₆ H ₅ COOCH ₂ SiF ₃	2,008(8)	$P2_1/c$	слои	DISLAS
IV	4-FC ₆ H ₄ COOCH ₂ SiF ₃	2,0299(6)	$P2_1/n$	каркас	BABZAF
V	4-ClC ₆ H ₄ COOCH ₂ SiF ₃	2,090(1)	$P2_1/n$	каркас	BABZEJ
VI	C ₆ H ₅ COSCH ₂ SiF ₃	1,997(5)	$P2_1/n$	лесенка	KEZROW
VII	C ₆ H ₅ CON(CH ₃)CH ₂ SiF ₃	1,915(5)	Pca2 ₁	цепи	VILJUV
VIII	C ₆ H ₅ COOCH ₂ SiF ₂ CH ₃	2,217(3)	Pbca	слои	FITJOH
IX	C ₆ H ₄ C(O)NC(O)CH ₂ SiF ₃	2,654(6)	$P2_1/c$	стопки	AZAVAY
Х	H ₃ C ₅ (O)NOCH ₂ SiF ₃	1,977(2)	$P2_1/c$	стопки	MIRDEX
XI	CH ₂ CH ₂ C(O)NCOCH ₂ SiF ₃	2,095(3)	$P2_1/c$	цепи	NAYDOH
XII	MeOCN(Me)CH ₂ OSiF ₃	1,940(5)	$P2_{1}2_{1}2_{1}$	каркас	TAKKUM
XIII	N(Me)C(Me)CH ₂ OSiF ₂ Me	1,973(4)	Cc	каркас	YEBCAJ
XIV	MeSCH ₂ OCH ₂ SiF ₃	1,917(5)	$P2_1/n$	цепи	FIVNON

Таблица. Кристаллографические параметры (органил)трифторсиланов *Table.* Crystallographic parameters of (organyl)trifluorosilanes

Связи H₇...F_{ax}, расположенные вдоль оси молекул обеспечивают устойчивую упаковку молекулярных плоских лент в элементарных ячейках этого кристалла (5). Соседние ленты в слое симметрично связаны. Выше- и нижележащие слои – параллельны (рис. 5).

Контакты между лентами и слоями ничтожно малы: $F_{ax...}$ H_1 (H_1 принадлежит группе CH₂ соседней молекулы) и Si...H₅ (H_5 принадлежит соседнему бензольному циклу), и отличаются от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов лишь на сотые доли ангстрема. Параллельные ленты, образующие в моноклинном кристалле слой, расположены на грани (*a*0*c*) элементарной ячейки (позиционные параметры атомов, образующие ось молекулы, по координате «*у*» близки к нулю). Перпендикулярно этому слою на расстоянии ¹/₂ периода *b* на рис. 4 видны ниже- и вышележащие слои, подобно стопке листов бумаги.





Fig. 4. Parallel tapes of one layer of molecules (5), in the plane (a0c), projection along the axis b into the unit cell of the crystal.

Условно, один лист, избавленный от соседей, представляет собой слой из молекул (5). Толщина этого слоя – она же примерно удвоенная сумма ковалентных радиусов атома кремния и фтора – очень мала по сравнению с его длиной и шириной. Расстояние между слоями составляет 3,42 Å, как в графите, «граффено-подобным». облик этой упаковки можно назвать Таким «квазидвумерным кристаллам» присущи самые неожиданные свойства, наиболее замечательной их особенностью является анизотропия. Это позволяет кристаллы (5) как полигон самых разнообразных рекомендовать для физических исследований.

Как известно, любая слоистая структура способна интеркаллировать малые атомы и молекулы, поэтому мы предполагаем, что в межслойное пространство кристалла (циннамоилоксиметил)трифторсилана - C₆H₄CH=CHCOOCH₂SiF₃ - (5) могут внедряться молекулы воды.



Puc. 5. Бесконечные слои из молекул (циннамоилоксиметил)трифторсилана, (5). *Fig. 5.* Infinite layers of (cinnamoyloxymethyl) trifluorosilane molecules, (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследованных N-(трифторсилилметил)имидах решающим фактором для образования внутримолекулярной связи О-Si и перехода атома кремния от тетраэдрической к тригонально-бипирамидальной координации является вхождение атома кремния В плоскость образующегося пятичленного Упаковка (циннамоилоксиметил)трифторсилана, молекул гетероцикла. представленная в этой статье, убедительно свидетельствует об ее слоистом характере.

Основные результаты получены с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения Российской академии наук. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ и Правительства Иркутской области (проект № 23-26-10007). Особая благодарность академику РАН М.Г. Воронкову.

ACKNOWLEDGEMENT

The main results obtained using the equipment of the Baikal Analytical Center for Collective Use of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. This work was supported by RSF and the Government of the Irkutsk region (project No. 23-26-10007). Special thanks to Academician of the Russian Academy of Sciences M.G. Voronkov.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS The authors declare no conflict of interests.

0 0

Список литературы / References:

- 1. Adamovich. S.N. (2019). New atranes and similar ionic complexes. Synthesis, structure, properties. *Appl. Organometal. Chem.*, e4940. <u>https://doi.org/10.1002/aoc.4940</u>
- Adamovich. S.N., Kondrashov E.V., Ushakov I.A., Shatokhina N.S., Oborina E.N., Vashchenko A.V., Belovezhets L.A., Rozentsveig I.B., Verpoort F. (2020). Isoxazole derivatives of silatrane: synthesis, characterization, in silico ADME profile, prediction of potential pharmacological activity and evaluation of antimicrobial action. *Appl. Organomet. Chem.*, e5976. https://doi.org/10.1002/aoc.5976.
- 3. Adamovich. S.N., Ushakov I.A., Oborina E.N., Vashchenko A.V. (2022). Silatranesulfonamide hybrids: Synthesis, characterization, and evaluation of biological activity. *J. Organomet. Chem.* 957, 122150. <u>https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122150</u>.
- Adamovich. S.N., Oborina E.N., Nalibayeva A.M., Rozentsveig. (2022).
 3- Aminopropylsilatrane and Its Derivatives: A Variety of Applications. *Molecules*, 27, 3549. https://doi.org/10.3390/molecules27113549.
- Zaltariov M.F., Turtoi M., Peptanariu D., Macsim A.M., Bargan A. (2022). Chemical Attachment of 5-Nitrosalicyl-aldimine Motif to Silatrane Resulting in an Organic–Inorganic Structure with High Medicinal Significance. *Pharmaceutics*, 14(12), 2838. <u>https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14122838</u>.

ЗЕЛЬБСТ и др.

- Voronkov, M.G., Trofimova, O.M., Chernov, N.F., Bolgova, Y.I., Albanov, A.I., Chipanina, N.N. and Zelbst, E.A. (2006), Pentacoordinate organosilicon compounds molecular structure and stereodynamic behavior of (trifluorosilylmethyl)succinimide and (trifluorosilylmethyl)glutarimide. *Heteroatom Chem.* 17(6), 567–571. <u>https://doi.org/10.1002/hc.20278</u>.
- Zel'bst E.A., Kashaev A.A., Voronkov M.G. Structure peculiarities of (Aroiloximethyl)di- and threefluorosilaes – compound of pentacoordinate silicon. (1989). *Twelfth European Crystallographic Meething. Collected Abstracts. R. Oldenbourg Verlag* 2, 341. ISBN 9783486642230.
- Trofimova O.M., Grebneva E.I., Bolgova Y.V., Belogolova E.N., Albanov A, Tat'yana Borodina, et.al. (2021) The synthesis, characterization, and theoretical analysis of novel Sisubstituted silylethyl derivatives of 2-mercaptobenzoxazole. *New J. Chem.*, 45, 9416. <u>https://doi.org/10.1039/D1NJ00793A</u>.
- 9. Sheldrick G.M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Cryst. Sect. A.*, *64*(1), 112–122. https://doi.org/10.1107/S0108767307043930.
- 10. Singh G, Kaur G, Singh J. (2018). Progressions in hyper-coordinate silicon complexes. *Inorg. Chem. Comm.* 88(11), 11-20. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.12.002.
- Voronkov M.G, Trofimova O.M, Bolgova Yu.I & Chernov N.F. (2007). Hypervalent siliconcontaining organosilicon derivatives of nitrogen heterocycles. Russian Chemical Reviews, 76(9), 825–845. <u>https://doi.org/10.1070/RC2007v076n09ABEH003706</u>.
- Zel'bst E.A., Fundamenskii V.S., Voronkov M.G. (2000). Crystal and molecular structure of (cinnamoiloxymethyl)trifluorosilane. *Doklady physical chemistry*, 370(1-3), 8–10. EDN: <u>LGBONT</u>

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ / CHEMICAL SAFETY SCIENCE, 2023, 7, (1), 48 – 58

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

УДК 547.1:615.099.092

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24004

Химико-токсикологическая характеристика фосфорорганических соединений

С. Д. Ширяев^{⊠1}, А. В. Лобанов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», Москва, Россия, e-mail: shiryaev_ser@mail.ru

Поступила в редакцию: 03.04.2023 г.; после доработки: 25.05.2023 г.; принята в печать: 29.05.2023 г.

Аннотация – В настоящей статье представлен обзор фосфорорганических соединений (ФОС), нашедших в различные исторические периоды совершенно разное применение: от лекарственных препаратов, антипиренов и катализаторов до пестицидов. Отдельно отмечаются механизмы их токсического воздействия на организм человека, а также описываются применяемые в медицинской практике эффективные комплексы мер по оказанию помощи гражданам, организм которых подвержен воздействию ФОС.

Ключевые слова: фосфорорганические соединения, токсикология, деструкция, интоксикация

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

UDC 547.1:615.099.092

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24004

Chemical-toxicological characteristics of organophosphorus compounds

Sergey D. Shiryaev^{\boxtimes 1}, and Anton V. Lobanov¹

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Moscow State Pedagogical University", Moscow, Russia, e-mail: shiryaev_ser@mail.ru

Received: April 3, 2023; Revised: May 25, 2023; Accepted: May 29, 2023

Abstract – This article provides an overview of organophosphorus compounds (OPs), which have found completely different uses in different historical periods: from drugs, fire retardants and catalysts to pesticides. Separately, the mechanisms of their toxic effects on the human body are noted, and effective sets of measures used in medical practice to provide assistance to citizens whose bodies are exposed to OPs are described.

Keywords: organophosphorus compounds, toxicology, destruction, intoxication

введение

На сегодняшний день фосфорорганические соединения (ФОС) имеют широкий спектр применения. Их широко применяют в сельском хозяйстве в качестве пестицидов, используемых для уничтожения вредных для растений организмов, а именно инсектицидов, направленных на уничтожение вредных для фитокультуры насекомых. Токсичность фосфорорганических соединений систематически исследовалась с начала прошлого столетия. Сегодня ряд химических синтезов осуществляют с использованием катализаторов на основе ФОС. Более того, разработаны ФОС-антипирены – вещества, на основе соединений фосфора, способные обеспечивать огнезащиту. Также были попытки использовать некоторые ФОС в медицинской практике.

Отдельно отметим, что существуют и нативные (природные) фосфорсодержащие соединения: нуклеотиды как эфиры ортофосфорной кислоты и нуклеозидов и состоящие из них нуклеиновые кислоты (ДНК и РНК). Наличие в этих структурах фосфора было доказано еще в конце XIX века, а их окончательное строение установлено в 1953 г. [1].

При этом на основании вышесказанного, очевидно, что токсичность фосфорорганических соединений различна: они могут быть безопасны для человека (к примеру, нативные соединения) или, наоборот, сверхтоксичными (например, пестициды) [2].

В связи с этим возникает необходимость защиты организма человека от воздействия токсичных ФОС, а также разработка эффективного комплекса мер для работников здравоохранения по оказанию медицинской помощи гражданам, организм которых подвержен воздействию концентраций ФОС, детерминирующих острое патологическое состояние, в целях снижения ущерба здоровью и вероятности смерти пациента.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ ФОС

Фосфорорганические соединения – это соединения, в структуре которых имеются связи углерод-фосфор. Следует отметить, что некоторые соединения, в которых атом фосфора связан с атомом углерода через атом кислорода, условно зачастую также относят к ФОС (например, нуклеотиды).

Историческим стартом изучения фосфорорганических соединений можно считать конец XIX – начало XX века, когда А. Михаэлис открыл путь синтеза органических фосфонатов ((RO)₂(R¹)P=O) из органических эфиров фосфористой кислоты ((RO)₃P), получаемых при взаимодействии PCl₃ с молекулами спирта, и алкилгалогенидов [3], а российский химик А.Е. Арбузов подробно исследовал механизм данной реакции [4, 5] (рис. 1):





ШИРЯЕВ и др.

Новые соединения активно изучались. Их пробовали использовать в полимерной промышленности, но главное применение они нашли в борьбе с сельскохозяйственными вредителями, так как практически сразу было выявлено их негативное нервно-паралитическое воздействие на различные живые организмы. ФОС в качестве пестицидов пришли на смену еще более токсичным и низкоэкологичным хлорорганическим соединениям, таким как ДДТ (1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этан), гексахлоран (1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан) и т.д.

В разных лабораториях шла работа по получению новых веществ, заключающаяся в исследовании их отравляющего воздействия. Такие работы привели к синтезу соединений, опасных не только для беспозвоночных вредителей, но и поражающих организм человека. В 1936 г. немецкий химик Герхард Шрадер синтезировал одно их очень токсичных фосфорсодержащих веществ – табун (рис. 2), значение ЛД₅₀ (средняя доза вещества, вызывающая гибель половины состава испытуемой группы) которого при попадании на кожу 50 – 70 мг/кг.



Рис. 2. Структурная формула амидоцианфосфата (табун) *Fig. 2.* Chemical structure of Tabun

В последующие годы синтез ФОС различного строения продолжался и в скором времени были получены и охарактеризованы новые и еще более токсичные, чем табун, соединения: зарин ($\Pi Д_{50} = 24$ мг/кг при попадании на кожу), зоман ($\Pi Д_{50} = 2$ мг/кг при попадании на кожу), циклозарин ($\Pi Д_{50} = 0,4$ мг/кг при попадании на кожу) (рис. 3) [6]:



Puc. 3. Структурные формулы фторфосфонатов а) – зарина, b) – зомана и c) – циклозарина *Fig. 3.* Structural formulas of Sarin, Soman, and Cyclosarin fluorophosphonates

Далее синтетическая химия фосфорорганических соединений активно развивалась в СССР, США, Великобритании и Швеции. В 1954 г. британская компания Imperial Chemical Industries (ICI) выпустила новый препарат, отлично зарекомендовавший себя в качестве инсектицида и акарицида (вещества, уничтожающего вредоносных клещей), который получил название «Амитон» (рис. 4). Практически сразу после поступления в продажу вещество было отозвано, так как быстро стало понятным его токсическое воздействие на хордовых животных и человека.



Puc. 4. Структурная формула «Амитона». *Fig. 4.* Structural formula of "Amiton".

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ФОС

В связи с вступлением в силу Конвенции о запрещении химического оружия (КЗХО) в 1997 г. странам-участницам (в число которых входит Российская Федерация) было предписано уничтожить имеющиеся запасы отравляющих веществ, в том числе на основе нервно-паралитического действия, к которым были отнесены и ФОС.

Эффективным способом химической деструкции молекулы фосфорорганического соединения является ее щелочной гидролиз. При этом разрушаются связи P–S и P–O (рис. 5):



Puc. 5. Деструкция P–S- и P–O-связей при щелочном гидролизе ФОС *Fig. 5.* Destruction of P–S and P–O bonds during sodium hydroxide of OPC

ШИРЯЕВ и др.

СОВРЕМЕННАЯ КЛАССФИКИАЦИЯ ФОС

На сегодняшний день известно семь групп фосфорорганических соединений (включающих соединения, в которых атом фосфора связан с атомом углерода через атом кислорода).

Фосфины – простейшие представители фосфорорганических соединений. Они являются производными неорганического фосфина и имеют общую формулу R₃P. Наиболее распространенным представителем данной группы является трифенилфосфин (Ph₃P) (рис. 6):



Puc. 6. Структурная формула трифенилфосфина *Fig. 6.* Structural formula of triphenylphosphine

 Φ осфонистые кислоты – таутомеры $R(H)(OH)P=O \leftrightarrow R-P(OH)_2$. Активно применяются в качестве пестицидов.

Фосфоновые кислоты – соединения с общей формулой R(OH)₂P=O, являются производными фосфористой кислоты (H₂(HPO₃)). Широко применяются в промышленности: от производства вин, ингибиторов коррозии металлов и нефтепереработки до ядохимикатов.



Puc. 7. Общая структурная формула фосфонатов *Fig.* 7. General structural formula of phosphonates

Фосфиновые кислоты – соединения с общей формулой R₂(OH)P=O, являются производными фосфорноватисной кислоты H(H₂PO₂). Чаще всего применяются в органическом синтезе.

Нуклеотиды – сложные эфиры ортофосфорной кислоты и нуклеозидов.

Нуклеиновые кислоты – полинуклеотиды (большое число связанных между собой нуклеотидов).

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФОС

В подавляющем большинстве случаев полученные промышленным путем фосфорорганические соединения являются нервно-паралитическими отравляющими веществами (ядами). Общая структурная формула нервно-паралитических ядов представлена на рисунке 8, где R = Alk, OAlk; R₁ = Alk,

OAlk, SH, NR₂; X = F, CN, ацилоксизаместитель; Alk(Alk₁)N-CH₂-CH₂-S; O₂N-Ph-O:



Puc. 8. Общая структурная формула нервно-паралитических ядов. *Fig. 8.* General structural formula of nerve poisons.

МЕХАНИЗМ ТОКСИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА

Отравление ФОС осуществляется при попадании данных веществ на ингаляционно, перорально, инъекционно. Основным кожу, фактором отравления ΦΟС блокирование фермента патогенеза является ацетилхолинэстеразы, детерминирующего разрушение ацетилхолина (АЦХ) медиатора нервно-мышечных синапсов. Гидролиз АЦХ в здоровом организме необходим для прекращения совершения мышечным волокном механического движения, возвращения в состояние покоя и осуществляется постоянно. При отравлении ацетильная группа фермента фосфорилируется. Ацетилхолин перестает разрушаться, в связи с чем длительное избыточное возбуждение органов и тканей приводит их параличу [7].

Доказаны и другие (нехолинэстеразные) пути воздействия ФОС на организм Подобно ацетилхолинэстеразе человека. ΦΟC могут фосфорилировать другие белки, обуславливая нейротоксическое и аллергенное воздействие [8]. Отметим, что при достаточных концентрациях ФОС способны ингибировать действие кислой (фосфомоноэстеразы) и щелочной (ЩФ) фосфатаз, препятствует обезвреживанию что токсинов В организме (детоксикации).

Болевой эффект, вызванный отравлением ФОС, обуславливается чрезмерным увеличением концентрации серотонина в тканях головного мозга [9].

Чаще всего нехолинэстеразный путь воздействия осуществляется, когда ФОС обладает невысокой токсичностью, что характерно, например, для дихлофоса (рис. 9):



Рис. 9. Структурная формула дихлофоса.

Fig. 9. Structural formula of dichlorvos.

Еще один эффект воздействия ФОС является хроническим и называется фосфорорганической отсроченной полинейропатией, которая характеризуется атаксией и параличом, признаки которых появляются через 2 – 3 недели после воздействия ФОС [10].

Помимо ингибирования фермента ацетилхолинэстеразы, ФОС способны ингибировать ферменты серингидролазы, такие как, например, молекулы тромбина, что будет непосредственно влиять на функциональность иммунной системы [11].

КЛИНИЧЕСКАЯ КАРТИНА ОТРАВЛЕНИЯ ФОС

В связи с тем, что при отравлении ФОС в организме накапливается ацетилхолин (АЦХ), важнейшим клиническим признаком воздействия на организм человека нервно-паралитических веществ является повышенная, нецелесообразная возбудимость различных органов: мышечной ткани, нервных клеток, повышенной секреции желез (желез желудка, слюнных, слезных и потовых желез) [7].

Оценить степень тяжести отравления человека ФОС можно по активности ацетилхолинэстеразы. По данному критерию выделяют три степени тяжести отравления ФОС: легкую, среднюю и тяжелую [7].

При легкой степени поражения организма ФОС (ацетилхолинэстераза снижает активность на 30 – 50% от первоначальных значений) понижается острота зрения и глазное давление, сужаются зрачки, повышается слезотечение. Часто возникает одышка, тошнота, спазм кишечника, может возникать непродолжительный лейкоцитоз [8].

При средней степени поражения организма ФОС (ацетилхолинэстераза снижает активность на 50 – 70 % от первоначальных значений) наблюдаются приступы удушья, повышается артериальное давление, наступает рвота, диарея, резко сужаются зрачки, наблюдается сильный лейкоцитоз, могут возникать подергивания мышц [8].

При тяжелой степени поражения организма ФОС (ацетилхолинэстераза снижает активность на 70 – 80 % от первоначальных значений) выявляется сильное нарушение дыхания, вызывающее асфиксию. Наступает кома, после чего смерть, вызванная асфиксией или остановкой сердца вследствие угнетения сосудодвигательной активности [8].

ЛЕЧЕНИЕ ОТРАВЛЕНИЯ ФОС

В первую очередь требуется остановить поступление ФОС в организм. Если яд попадает ингаляционно через дыхательные пути, то на пострадавшего надевают противогаз. При трансдермальном воздействии пораженные участки кожи промываются щелочными растворами.

Проводится промывание желудка (10 – 15 л холодной воды) и кишечника пациента [7]. В случае необходимости также очищается кровь пациента от продуктов распада токсических веществ с помощью гемодиализа или гемосорбции.

Разработана также антидотная терапия в отношении ФОС. Воздействие комплекса препаратов направлено, во-первых, на блокирование холинергических синапсов и ингибирование АЦХ (использование холинолитиков). Распространенным холинолитиком является атропин (рис. 10) [7]:

54



Puc. 10. Структурная формула атропина *Fig. 10.* Structural formula of atropine

Во-вторых, действие препаратов может быть нацелено на нормализацию ферментативных функций ацетилхолинэстеразы (так называемые реактиваторы ацетилхолинэстеразы). В качестве таких препаратов активно применяются производные оксимов (изонитрозосоединений), содержащие функциональные группы =N–OH, например, бромид тримедоксима (рис. 11). Эти соединения за счет высокой нуклеофильности атома азота в оксимной группировке способны дефосфорилировать ацетилхолинэстеразу, образуя ковалентную связь с атомом фосфора ФОС [7].



Puc. 11. Структурная формула бромида тримедоксима *Fig. 11.* Structural formula of trimedoxime bromide

Проведенные исследования также показывают, что детоксикация ФОС может происходить в условиях *in vivo* [12]. После всасывания в организме ФОС реакций биотрансформации. претерпевает множество Метаболическая детоксикация ФОС в основном осуществляется путем расщепления одной из связей фосфора, который обычно образует отрицательно заряженную молекулу. Этот отрицательный заряд фосфора не позволяет ФОС быть активным в качестве антихолинэстеразного агента. Метаболиты, образующиеся в реакциях детоксикации, являются гораздо менее сильными антихолинэстеразными агентами. Они также водорастворимы, что позволяет быстро вывести их с Ацильный радикал или уходящая группа обычно мочой. содержат гидроксильную, амино- или тиоловую группу, которые легко подвергаются реакциям конъюгации и быстрому выведению [12].

В молекуле ФОС могут расщепляться два типа связей: ангидридные (P=O, P=S или P–F) и алкилэфирные связи. В этих процессах очень важную роль играют гидролитические ферменты, а также механизмы переноса определенных функциональных групп из молекулы ФОС на эндогенные субстраты (например, глутатион), что приводит к детоксикации этих соединений. Кроме того, для некоторых ФОС может иметь большое значение биотрансформация функциональных групп, не связанных напрямую с фосфором, таких как карбоксиэфирные, карбоксиламидные и нитрогруппы, [12].

Детоксикация или деградация является наиболее важной реакцией метаболизма ФОС в организме. Одно из важнейших доказательств значимости реакций детоксикации ФОС в организме было дано Фоннумом и Стерри [13], которые сообщили, что только 5% ЛД₅₀ зомана у крыс или около 5 мкг/кг вступает в реакцию с АХЭ, вызывая острые токсические эффекты, а остальные 95% подвергаются различным реакциям биотрансформации. Однако биотрансформация ФОС может привести и к образованию крайне токсичных метаболитов. Даже если количество метаболитов, образующихся в этих реакциях, невелико, оно может быть очень значительным с токсикологической точки зрения.

ФОС В МЕДИЦИНСКОЙ ПРАКТИКЕ

Отдельно стоит отметить, что некоторые фосфорорганические соединения представляют потенциальный интерес и перспективу для применения в медицине.

К примеру, синтезируемый из изопропилового спирта (схема синтеза представлена на рис. 12) и чрезвычайно токсичный диизопропилфторфосфат (ДФФ) пробовали использовать при лечении глаукомы в качестве миотика, вызывающего сокращение сфинктера зрачка.



Рис. 12. Схема синтеза ДФФ *Fig.* 12. Scheme of DFP synthesis

Отметим, что в настоящее время применение данного соединения в медицинской практике в Российской Федерации запрещено.

Хлорофос (рис. 13) рассматривался в качестве лекарственного препарата при лечении шистосомоза – тропического заболевания, вызванного паразитами *Schistosoma haematobium* [9], а в настоящее время используется как препарат для борьбы с кожным оводом крупного рогатого скота.



Puc. 13. Структурная формула хлорофоса (двух оптических изомеров) *Fig. 13.* Structural formula of chlorophos (two optical isomers)

Фосфорорганические соединения, содержащие пиперазиновый цикл, показали активность против грибковых инфекций, вызванных *Colletotrichum falcatum*, *Fusarium oxysporum* и *Curvularia pallescence* [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на сегодняшний день патогенез отравления фосфорорганическими соединениями на организм человека изучен в достаточной степени.

56

Разработаны меры по защите организма человека от воздействия ФОС, а также найден эффективный комплекс мер по оказанию медицинской помощи гражданам, организм которых подвержен воздействию ФОС, детерминирующих острое патологическое состояние, в целях снижения ущерба здоровью и вероятности смерти пациента.

Также были сделаны попытки использования ФОС в медицинской практике, но из-за высокой токсичности этих веществ их применение в данной отрасли в большинстве случаев исключено.

Работа выполнена в рамках проекта «Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов» (122122600056-9).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of the project «Research on the problems of recycling waste of natural origin for the practical use of the products obtained» (122122600056-9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

- 1. Watson, J. D., & Crick, F. H. (1953). Molecular structure of nucleic acids: A structure for deoxyribose nucleic acid. *Nature*, 171(4356), 737–738. <u>https://doi.org/10.1038/171737a0</u>
- 2. Михайлович В.А. (1990). Руководство для врачей скорой помощи. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Медицина, С. 114–116. ISBN 5-225-01503-4.
- Michaelis, A., & Kaehne, R. (1898). Ueber das Verhalten Der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorigsäureester Oder O-phosphine. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 31(1), 1048–1055. <u>https://doi.org/10.1002/cber.189803101190</u>
- 4. Arbuzov, A. E. (1906). On the structure of phosphonic acid and its derivates: Isometization and transition of bonds from trivalent to pentavalent phosphorus. J. Russ. Phys. Chem. Soc, 38, 687.
- 5. Arbuzov, A. E. (1906). Formation of monoalkylphosphonic esters from alkyl halides and trialkyl phosphites, via the intermediate phosphonium salt. *Chem. Zentr. II.* 1639.
- 6. Забродский П.Ф. (2016). Иммунотоксикология фосфорорганических соединений. Саратов: Саратовский источник. 289 с. ISBN 978-5-91879-561-3
- 7. Лошадкин Н.А., Курляндский Б.А., Беженарь Г.В., Дарьина Л.В. (2006). Военная токсикология. М: Медицина, ISBN 5-225-04827-7.
- 8. Петренко Э.П., Фукс А.С. (2007). Военная токсикология, радиобиология и медицинская защита. Учебное пособие. Саратов: Фолиант.
- Ross, A.G., Bartley, P.B., Sleigh, A.C., Olds, G.R., Li, Y., Williams, G.M., McManus, D.P. (2002). Schistosomiasis. *The New England Journal of Medicine*. 346(16), 1212–1220. <u>https://doi.org/10.1056/NEJMra012396</u>
- Diaz-Resendiz, K. J. G.; Toledo-Ibarra, G. A.; Giron-Perez, M. I. (2015) Modulation of immune response by organophosphorus pesticides: fishes as a potential model in immunotoxicology *Journal of Immunology Research*, 1–11 <u>https://doi.org/10.1155/2015/213836</u>

ШИРЯЕВ и др.

- 11. Li, Q. (2007). New mechanism of organophosphorus pesticide induced immunotoxicity," *Journal of Nippon Medical School*, 74(2), 92–105. <u>https://doi.org/10.1272/jnms.74.92</u>
- Jokanovic' M. (2001). Biotransformation of organophosphorus compounds. *Toxicology*, 166 139–160. <u>https://doi.org/10.1016/S0300-483X(01)00463-2</u>.
- Fonnum, F., Sterri, S. H. (1981). Factors modifying the toxicity of organophosphorus compounds including soman and sarin. *Fundam. Appl. Toxicol.* 1, 143–147. <u>https://doi.org/10.1016/S0272-0590(81)80050-4</u>.
- Chandra, R., Pandey, O. P., Sengupta, S. K. (2005). Organophosphorus Derivatives Containing Piperazine Dithiosemicarbazones as Chemotherapeutants against Fungal Pathogens of Sugarcane. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53(6), 2181-2184. https://doi.org/10.1021/jf040134m

References:

- 1. Watson, J. D., & Crick, F. H. (1953). Molecular structure of nucleic acids: A structure for deoxyribose nucleic acid. *Nature*, 171(4356), 737–738. <u>https://doi.org/10.1038/171737a0</u>
- Mikhailovich V.A. (1990). A guide for emergency physicians. 2nd ed., revised. and additional. L: Meditsina. ISBN 5-225-01503-4.
- Michaelis, A., & Kaehne, R. (1898). Ueber das Verhalten Der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorigsäureester Oder O-phosphine. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 31(1), 1048–1055. <u>https://doi.org/10.1002/cber.189803101190</u>
- 4. Arbuzov, A.E. (1906). On the structure of phosphonic acid and its derivates: Isometization and transition of bonds from trivalent to pentavalent phosphorus. J. Russ. Phys. Chem. Soc, 38, 687.
- 5. Arbuzov, A.E. (1906). Formation of monoalkylphosphonic esters from alkyl halides and trialkyl phosphites, via the intermediate phosphonium salt. *Chem. Zentr. II.* 1639.
- 6. Zabrodsky P.F. (2016.) Immunotoxicology of organophosphorus compounds. Saratov: Publishing house "Saratov source". 289 p. ISBN 978-5-91879-561-3
- 7. Loshadkin N.A., Kurlyandskiy B.A., Bezhenar' G.V., & Darina L.V. (2006). Military toxicology. M: Meditsina, ISBN 5-225-04827-7.
- 8. Petrenko E.P., & Fuks A.S. (2007). Military toxicology, radiobiology and medical protection. Tutorial. Saratov: Foliant.
- Ross, A.G., Bartley, P.B., Sleigh, A.C., Olds, G.R., Li, Y., Williams, G.M., & McManus, D.P. (2002). Schistosomiasis. *The New England Journal of Medicine*. 346(16), 1212–1220. <u>https://doi.org/10.1056/NEJMra012396</u>
- Diaz-Resendiz, K.J.G.; Toledo-Ibarra, G.A.; & Giron-Perez, M.I. (2015) Modulation of immune response by organophosphorus pesticides: fishes as a potential model in immunotoxicology *Journal of Immunology Research*, 1–11 <u>https://doi.org/10.1155/2015/213836</u>
- 11. Li, Q. (2007). New mechanism of organophosphorus pesticide induced immunotoxicity," *Journal of Nippon Medical School*, 74(2), 92–105. <u>https://doi.org/10.1272/jnms.74.92</u>
- 12. Jokanovic' M. (2001). Biotransformation of organophosphorus compounds. *Toxicology*, 166 139–160. <u>https://doi.org/10.1016/S0300-483X(01)00463-2</u>.
- Fonnum, F., & Sterri, S.H. (1981). Factors modifying the toxicity of organophosphorus compounds including soman and sarin. *Fundam. Appl. Toxicol.* 1, 143–147. <u>https://doi.org/10.1016/S0272-0590(81)80050-4</u>.
- Chandra, R., Pandey, O. P., Sengupta, S. K. (2005). Organophosphorus Derivatives Containing Piperazine Dithiosemicarbazones as Chemotherapeutants against Fungal Pathogens of Sugarcane. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53(6), 2181–2184. <u>https://doi.org/10.1021/jf040134m</u>.

химическая безопасность / снемісаl safety science, 2023, 7, (1), 59 – 80

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 628.38:615.9

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24005

Регенерация активного ила и методы ее контроля

А. В. Игнатенко[⊠]

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

Поступила в редакцию: 20.03.2023 г., после доработки: 29.04.2023; принята в печать: 10.05.2023.

Аннотация – Проведен анализ проблемы регенерации активного ила при аэробной биологической очистке сточных вод, Отмечено, что процесс естественной и искусственной регенерации ила становится одной из ключевых стадий работы очистных сооружений в условиях возрастающего антропогенного воздействия на водную среду. На активный ил возлагаются задачи не только удаления из сточных вод биогенных элементов, но и изъятия, окисления и детоксикации балластных, ингибирующих и токсичных веществ. Этому способствует свойство ила накапливать в больших количествах не разлагаемые, трудно разлагаемые и токсичные органические и неорганические загрязнители. Это приводит к вспуханию, снижению метаболической и физиологической активности ила, ухудшает качество очистки сточных вод, создает проблемы по утилизации избыточного ила, загрязненного опасными веществами, а также требует обязательной его регенерации при возврате в очистные сооружения. Существующая система контроля регенерации активного ила, основанная на анализе его окислительной мощности по показателю БПК_п, не позволяет оперативно контролировать состояние ила в процессе очистки сточных вод и его регенерации. Цель работы – анализ процесса регенерации активного ила и выбор эффективных методов ее контроля. В работе предложена система методов контроля состояния ила, включающая анализ седиментационных, адсорбционных свойств; редуктазной активности, а также силы поверхностного натяжения, индекса токсичности надосадочной жидкости при регенерации ила. Проведенное исследование показало, что наиболее чувствительными показателями степени регенерации активного ила являются его адсорбционная емкость и редуктазная активность клеток. Длительность и трудоемкость анализа ила оптикоредуктазным методом на порядок ниже, чем у метода сорбции, что позволяет его использовать для оперативного контроля состояния ила в процессе очистки сточных вод и его регенерации. Обнаруженный эффект солюбилизации неокисляемых загрязнителей ила и их сброс в водную среду в мицеллярной форме расширяет представления о механизме регенерации активного ила. Показано, что процесс его восстановления включает 2 стадии: доокисление трудноразрушаемых веществ кислородом воздуха в условиях голодания ила, а также синтез и выделение биоПАВ, очищающих поверхность ила от неразрушаемых соединений. Двухстадийный характер изменения индекса токсичности надосадочной жидкости при регенерации ила позволяет определить долю связанных с активным илом окисляемых и неокисляемых загрязнителей.

Ключевые слова: биологическая очистка, сточные воды, активный ил, регенерация, механизмы, методы контроля, седиментация, адсорбция, редуктазная активность, индекс токсичности, биотестирование.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 628.38:615.9

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24005

Regeneration of activated sludge and methods of its control

Arkadiy V. Ignatenko[⊠]

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

Received: Mach 20, 2023, Revised: April 29, 2023; Accepted: May 10, 2023

Abstract – The analysis of the problem of regeneration of activated sludge during aerobic biological wastewater treatment is carried out, it is noted that the process of natural and artificial sludge regeneration becomes one of the key stages of wasterwater treatment plants in conditions of increasing anthropogenic impact on the aquatic environment. New tasks are assigned to the active sludge for removal not only biogenic elements but also pollutions of wastewater with ballast, inhibitory and toxic substances, their oxidation and detoxification. This is facilitated by the property of sludge to accumulate in large quantities non-degradable, difficult to decompose and toxic organic and inorganic pollutants. his leads to swelling, a decrease in the metabolic and physiological activity of sludge, worsens the quality of wastewater treatment, creates problems for the disposal of excess sludge contaminated with hazardous substances, and also requires mandatory regeneration of sludge when it is returned to treatment plants. The existing system for monitoring the regeneration of activated sludge is based on an characterizing the oxidative capacity of sludge according to the indicators of BOD_f, and does not allow for operational monitoring of its condition during wastewater treatment and sludge regeneration. The purpose of the work is to analyze the process of regeneration of activated sludge and the choice of effective methods of its control. It is proposed a system of methods for monitoring sludge condition, including analysis of sedimentation, adsorption properties; reductase activity, as well as surface tension strength, the index of toxicity of the filler fluid during sludge regeneration. The study showed that the most sensitive indicators of the degree of regeneration of activated sludge are its adsorption capacity and cell reductase activity. The duration and complexity of the analysis of sludge by the optical-reductase method is an order of magnitude lower than that of the sorption method, which allows it to be used for operational monitoring of the state of sludge during wastewater treatment and its regeneration. The discovered effect of solubilization of non-oxidizable sludge pollutants and their discharge into the aquatic environment in micellar form expands the understanding of the mechanism of regeneration of activated sludge. It is shown that it includes 2 stages: additional oxidation of hard-to-destroy substances with oxygen in the air under conditions of silt starvation, as well as synthesis and isolation of biosurfactants that clean the surface of sludge from non-destructible compounds. The two-stage nature of the change in the toxicity index of the filler fluid during sludge regeneration makes it possible to determine the proportion of oxidizable and non-oxidizable pollutants associated with activated sludge.

Keywords: biological treatment, wastewater, activated sludge, regeneration, mechanisms, methods of control, sedimentation, adsorption, reductase activity, toxicity index, biotesting.

введение

Биологическая очистка сточных вод с помощью микроорганизмов активного ила – одна из широко распространенных и многотонажных экологических биотехнологий, используемых человечеством уже более 100 лет [1–7].

Она предназначена в первую очередь для очистки коммунально-бытовых сточных вод от биогенных элементов и легко разрушаемых органических и неорганических веществ, но применяется также и для очистки смешанных хозяйственно-бытовых и производственных вод с соотношением: 66–60% бытовых и 33–40% промышленных сточных вод [5].

При биодеградации легко окисляемых загрязнителей бытовых сточных вод активный ил аэротенков наращивает свою биомассу с 2–3 г/л до 4–8 г/л, часть из которой повторно применяется для очистки сточных вод, а избыточная часть направляется на обезвоживание, утилизацию или используется для получения органоминеральных удобрений, биогаза и др. [1, 8].

Биодеструкция загрязнителей сточных вод микроорганизмами активного ила является сложным процессом, который проводится в аэробных условиях и включает ряд стадий, рассмотренных в [5, 9–12]. Среди них можно выделить стадию естественной регенерации ила путем «выедания» первичной популяции микроорганизмов (редуцентов) вторичными потребителями (консументами 1-го порядка) для омолаживания ила и поддержания его активности. Она может также сопровождаться изменением биологического состава активного ила и заменой его высокочувствительных клеток на устойчивые к загрязнителям формы микроорганизмов.

Смешивание хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод, содержащих большое разнообразие токсичных, ингибирующих, балластных веществ и ксенобиотиков приводит к подавлению жизнедеятельности основной массы его микроорганизмов, снижению их метаболической и физиологической активности. Это ведет к вспуханию ила, вызванному недостатком кислорода и увеличением содержания нитчатых, гелеобразующих форм бактерий с повышенной устойчивостью к токсичным и трудно разрушаемым веществам.

Все это требует наряду с естественной регенерацией циркулирующего активного ила, снизившего свою активность, проведение его искусственной Сущность искусственной регенерации кислородом воздуха. системы регенерации активного ила заключается в окислении адсорбированных на нем органических неорганических сложно разрушаемых И соединений И восстановлении его окислительных свойств и сорбционной способности.

В условиях увеличения антропогенной нагрузки на окружающую среду, усложнения состава сточных вод и присутствия в них токсичных веществ регенерация ила становится одной из ключевых стадий работы очистных сооружений. В процессе водоочистки от 25 до 75% ила, удаляемого из вторичных отстойников, направляется в регенератор, и после восстановления его свойств повторно используется при биологической очистке сточных вод [4, 5].

О необходимости регенерации активного ила судят по биохимическому потреблению О₂, которое определяют по БПК_п за 20 сут. [13], а также содержанию химически окисляемых веществ (ХПК) в сточных водах [14].

В соответствии со СНиП 2.04.03.-85 [15] регенерацию ила обычно проводят при БПК_п очищаемых сточных вод 150 мг O₂/дм³ и более, а также при наличии в них токсичных и трудноразлагаемых веществ, на что указывает значение

показателя БПК_п/ХПК 0,5 и ниже. Регенерация требует увеличения времени пребывания ила в системе до 8–18 ч и более в зависимости от соотношений величин БПК_п/ХПК, в то время как обычное время нахождения ила в аэротенке 2–6 ч [4].

Регенерация ила кислородом воздуха, как правило, проводится в первой секции 4-х коридорного аэротенка до подачи сточных вод, так и вне его. В последнем случае это позволяет устранить циркуляцию неразрушаемых токсичных веществ в аэротенке.

Процессы регенерации активного ила относительно слабо изучены по сравнению с другими стадиями очистки сточных вод. Считается, что основной процесс при восстановлении активности ила связан с доокислением веществ, сорбированных на его поверхности. Вместе с тем, по мере голодания и старения ила, клетки обладают способностью менять соотношение показателя площади поверхности / объем за счет объединения и распада групп клеток с образованием крупных (50-200 мкм) и мелких (10-20 мкм) ассоциатов [4, 5]. В ассоциированном состоянии клетки лучше защищены межклеточным веществом от токсичных соединений, легче седиментируются при отстаивании, а также лучше выживают за счет использования погибающих клеток. Однако при этом ухудшаются массообменные процессы ила с окружающей средой, уменьшается доступ кислорода и затрудняется отведение метаболитов, снижается скорость окисления загрязнений, падает относительная численность живых и активных клеток.

Оперативный контроль за эффективностью регенерации активного ила, как правило, не проводится ввиду высокой длительности и трудоемкости анализа общего содержания и состава загрязнителей сточных вод, а также отсутствия быстрых методов оценки состояния активного ила.

Цель работы – анализ процесса регенерации нормального активного ила и выбор эффективных методов ее контроля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ Материалы и методы

В работе использовали образцы активного ила, отобранные из илоприемника Минской очистной станции МОС-1, с влажностью 99%.

В качестве вещества для контроля остаточных сорбционных свойств активного ила служил хлорид железа 6-водный (ч.д.а) и приготовленные из него водные растворы в диапазоне концентраций железа $10^{-3} - 10^{-5}$ M, которое определяли с помощью сульфосалициловой кислоты (ч) [16].

При оценке максимальной сорбционной емкости ила по железу его обрабатывали этилендиамин N,N,N,N-тетрауксусной кислоты динатриевой солью (ЭДТА), х.ч. в концентрации 10⁻⁴ М.

Для определения редуктазной активности клеток использовали редокскраситель метиленовый синий (ч.д.а) в концентрации 0,001%.

В качестве тест-объекта для определения токсичности среды служила 3-х суточная культура клеток микроводоросли *E. gracilis* [12].

ИГНАТЕНКО

В работе использовали: спектрофотометр Specord M-40 (Analytik Jena AG, Германия), микровизор Levenhuk DTX 500 LCD (Германия), центрифугу Hettich модель EBA-2 (Hettich, Германия), СВЧ-печь Samsung CE935GR; аналитические весы Sartorius CPA225D (Sartorius AG, Германия), аквадистиллятор ДЭ-10М (ЭМО, РФ), дозаторы Thermo Scientific Finnpipette F1 фиксированного объема с наконечниками (Thermo Fisher Scientific, Финляндия), фильтрационное устройство SWINNEX-47 MILLIPORE и мембранные фильтры капроновые микропористые «ХИЙУ КАЛУР» (Эстония) с диаметром микропор 0,2 мкм; аквариумный скалярий AC-500 (Resun, Китай); перистальтический насос дозатор ЮНАП YZ 15 (Doza+, PФ) для отбора проб. Значения pH растворов измеряли на pH-метре pH 211 (Hanna Instruments, Германия). Влажность и сухую биомассу активного ила методом высушивания образцов до постоянной определяли массы И взвешивания [17].

Устройство для обработки и анализа активного ила при его регенерации. Для изучения регенерации ила в лабораторных условиях использовали устройство, схема которого представлена на рис. 1.



Рис. 1. Система регенерации активного ила в модельных условиях: 1– воздушный фильтр; 2 – компрессор; 3 – устройство для барботирования воздуха; 4 – перистальтический насос; 5 – отбор фракций: 6 – система методов контроля регенерированного ила.

Fig. 1. System of active sludge regeneration and its control in model conditions: 1 - air filter; 2 - air compressor; 3 - apparatus of sludge regeneration by air treatment; 4 - peristaltic pump; 5 - selection of samples; 6 - system of methods for active sludge control.

Оно включает: микробный воздушный фильтр; скалярий; склянку Дрекселя объемом 300 мл с вставленным пористым стеклянным фильтром; перистальтический насос, штатив с 10 мл центрифужными пробирками для отбора проб; центрифугу и микрофильтрационный блок для надосадочной жидкости, измерители седиментационных, адсорбционных свойств ила и его редуктазной активности оптико-редуктазным методом, а также измерители показателей водной среды: поверхностного натяжения, индекса токсичности, рН и др. Скорость подачи воздуха составила 1,2 л/мин.

Пробы ила объемом 10 мл периодически отбирали через каждый час в течение 6 ч регенерации и использовали для определения его седиментационных; адсорбционных свойств; редуктазной активности, а также для контроля силы поверхностного натяжения и индекса токсичности надосадочной жидкости.

Определение илового индекса. Иловый индекс при регенерации ила определяли его отстаиванием в течение 30 мин и рассчитывали по формуле [4]:

$$l = V/m, \tag{1}$$

где I – иловый индекс, см³/г, V – объем осадка, см³, т – масса сухого осадка, г.

Определение скорости седиментации частиц [18, 19]. За седиментацией частиц активного ила следили в кювете спектрофотометра методом фотоседиментации по изменению оптической плотности D_{ced} при $\lambda = 600$ нм. Для устранения влияния накапливаемого осадка на показания спектрофотометра нижнюю часть рабочей и контрольной спектрофотометрических кювет заклеивали 1 см полоской непрозрачной ленты.

Скорость осаждения частиц (U_{ceg}) определяли по изменению оптической плотности среды (D_{600}) от времени с помощью программы Microsoft Excel или по тангенсу угла наклона касательной в каждой точке седиментационной кривой:

$$U_{ce_{\pi}} = d(D/D_{o})/dt$$
(2)

Размер частиц активного ила находили по скорости их седиментации (U_{ced}) , которая в соответствии с уравнением Стокса при равномерном движении сферических частиц диаметром 10 - 100 мкм и более связана с их радиусом уравнением [20]:

$$r = \sqrt{\frac{U_{\text{ceg}} \cdot 9 \,\eta}{2(\rho - \rho_0)g}} \,. \tag{3}$$

Поскольку в формуле (3) величины ρ , ρ_0 , g, η , характеризующие плотность частиц дисперсной фазы и воды, силу гравитационного притяжения, вязкость воды, соответственно, являются постоянными, кроме U_{ceg} , то их радиус может быть определен из выражения

$$r = K \sqrt{U_{\rm ceg}} , \qquad (4)$$

где К – постоянная Стокса.

$$\mathbf{K} = \sqrt{\frac{9\,\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}\,.\tag{5}$$

Полидисперсность (П) ила определяли при 10 мин отстаивании как:

$$\Pi = r_{\max} / r_{\min} \tag{6}$$

Определение емкости связывания ионов Fe³⁺ илом при регенерации. Сорбционные измерения проводили в статических условиях при 20°C. Строили

ИГНАТЕНКО

изотермы адсорбции ионов железа активным илом в соответствии с уравнением мономолекулярной сорбции Ленгмюра [21].

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{C}}{1 + \mathbf{K} \cdot \mathbf{C}'} \tag{7}$$

где *а* и a_{∞} – величины текущей и максимальной удельной адсорбции Fe³⁺; активным илом, г/г; К – константа адсорбционного равновесия, л/моль; С – равновесная концентрация железа в растворе, моль/л.

Для определения сорбционных характеристик ила в бюксы, содержащие по 9 мл растворов с разной концентрацией Fe³⁺ помещали по 1 мл исходного ила и отобранного после каждого часа регенерации, выдерживали в течение 1 ч. После этого образцы центрифугировали при 8 000 об./мин, 5 мин и определяли концентрацию несвязанных ионов железа в надосадочной жидкости по их реакции с сульфосалициловой кислотой с образованием комплексного соединения с максимумом на длине волны 400 нм [16].

Рассчитывали текущую (a) удельную емкость связывания ионов Fe³⁺.

$$a = \frac{(C_0 - C_p)}{m} \cdot \mathbf{V},\tag{8}$$

где С, С_р – текущая и равновесная концентрации ионов Fe³⁺ в растворе, V – объем раствора, m – масса биосорбента.

Величину a_{∞} находили строя график зависимости (7) в координатах 1/a от 1/С. В качестве максимальной величины $a_{\text{мах}}$ использовали значение адсорбции ионов железа после обработки ила ЭДТА [22]. Относительную сорбционную емкость связывания железа (Θ_a) илом выражали в процентах, как

$$\Theta_{\rm a} = a / a_{\rm max} \cdot 100(\%). \tag{9}$$

Определение редуктазной активности микроорганизмов [23]. Для определения редуктазной активности клеток ила в 1 см спектрофотометрические кюветы добавляли 2,5 мл буферного раствора рН 7, содержащего 0,001% МС и вносили 0,5 мл исходной взвеси активного ила или отобранной после каждого часа регенерации. Содержимое кюветы перемешивали и оставляли на 10 мин для завершения быстрой стадии седиментации частиц и сорбции красителя. Далее кюветы закрывали крышками для обеспечения анаэробных условий и регистрировали изменение D₆₆₀ в течение 5–10 мин и определяли скорость обесцвечивания красителя

$$y = d(D/D_o)/dt.$$
 (10)

Относительную редуктазную активность ила ($\Theta_{\rm pa}$) определяли, как

$$\Theta_{\rm pa} = y / y_{\rm Max} \cdot 100(\%), \tag{11}$$

где *у*_{мах} – максимальная редуктазная активность клеток после регенерации ила.

Определение индекса подвижности и токсичности водных вытяжек [9, 12, 22–24]. Необработанный и регенерированный в течение 1–6 ч активный ил осаждали центрифугированием при 8 000 об/мин, 5 мин. После этого отбирали по 2 мл надосадочной жидкости, фильтровали через мембранный фильтр,

добавляли 1:1 тест-культуру клеток *Euglena gracilis* (C = $1 \cdot 10^3$ кл/мл), выдерживали 10 мин и регистрировали усредненную подвижность клеток по n = 10 измерениям, как описано ранее [24].

Индекс подвижности клеток (ИП, %) рассчитывали по формуле

$$M\Pi = (v_k - v_i) / v_k \cdot 100(\%), \tag{12}$$

где v_k , v_i — усредненные скорости движения клеток в контрольной и анализируемой пробах, соответственно.

Индекс токсичности среды (ИТ, %) определяли, как

$$MT = 100\% - M\Pi(\%). \tag{13}$$

Характеристика поверхностного натяжения водной среды [25, 26]. Поверхностное натяжение надосадочной жидкости после центрифугирования активного ила находили сталагмометрическим методом отрыва капель при 20±1°C. Силу поверхностного натяжения вычисляли по формуле:

$$\mathbf{\delta}_{\mathbf{x}} = \mathbf{\delta}_{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{n}_{\mathbf{B}} \cdot \boldsymbol{\rho}_{\mathbf{x}} / \boldsymbol{\rho}_{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{n}_{\mathbf{x}} \tag{14}$$

где б_ж – поверхностное натяжение надосадочной жидкости; б_в – поверхностное натяжение воды, равное 72,75 мН/м; $n_{\rm x}$ и $n_{\rm B}$ – среднее значение числа капель надосадочной жидкости и воды в фиксированном объеме 10 мл; $\rho_{\rm x}$, $\rho_{\rm B}$ – плотности надосадочной жидкости и воды, найденные весовым методом.

Полученные данные обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Способы контроля регенерации активного ила

Активный ил обладает широким перечнем физико-химических, биологических и технологических свойств (табл. 1).

О регенерации ила можно судить как по изменению его свойств, так и по изменению свойств среды, поскольку сточные воды и ил образуют единую равновесную систему [27].

К основным физико-химическим показателям активного ила можно отнести его седиментационные, флокуляционные, коагуляционные и адсорбционные свойства [2–6, 27].

Биологические свойства ила связаны с его микро-, макро- биологическим составом, гидробиологическими показателями [28–39]; физиологической активностью, определяемой по удельной скорости размножения клеток при различных показателях среды: pH, T и др.

Биохимическая активность микроорганизмов, включает интегральные показатели (окислительная мощность, редуктазная активность и др.), а также частные показатели – активность отдельных ферментов, образование определенных продуктов жизнедеятельности клеток и др.

Биофизические свойства и активность ила характеризуются его тепловыми, электрическими и оптическими свойствами, биоэнергетической активностью, связанной с мощностью тепловыделения, количеством выделенного тепла, подвижностью клеток и др.

ИГНАТЕНКО

Свойства ила можно также характеризовать по изменению физикохимических свойств среды, в которой он находится (pH, электропроводность, окислительно-восстановительный потенциал E_h, светорассеивание и др.) [2, 38], а также по ее токсичности [27, 32, 33, 39].

Физико-химические	Технологические	Биологические			
свойства ила	свойства ила	свойства ила			
Поверхностно-	Гидрохимические свойства:	Гидробиологические и			
седиментационные свойства:	– доза ила по массе и объему	физиологические свойства:			
– форма,	– плотность,	 видовой состав, количество индикаторных микроорганизмов соотношение микро-/макро- 			
– размеры,	– нагрузка на ил				
– площадь поверхности частиц,	– форма, размеры хлопьев,				
– полидисперсное	– масса сухого остатка,	организмов,			
соотношение,	– коэффициент зольности	– возраст, содержание клеток,			
– коэффициент зооглейности,	– влажность ила,	 – физиологическая активность 			
– поверхностная активность,	 иловый индекс 	клеток:			
– флокуляционные,	– возраст ила,	 окислительная мощность 			
 коагуляционные свойства 	– прирост ила,	ила,			
и др.	– вспухаемость ила и др.	– удельная скорость			
		размножения,			
		– отношение к рН, Ен, Т и др.			
 свойства: удельная сорбционная емкость; максимальная удельная емкость связывания; степень заполнения поверхности; константа сорбции; микро-, макропористость; влагоудерживающая способность и др. 	Биофизические свойства: – тепловые свойства: теплоем- кость, теплопроводность, мощ- ность тепловыделения, коли- чество выделенного тепла и др.; – электрические и диэлектри- ческие свойства: электропро- водность, диэлектрическая проницаемость и др.; – оптические свойства: цвет- ность, поглощательная способ-	Биохимические свойства: Интегральные аэробно- анаэробные свойства: – дыхательная активность; – окислительная мощность (БПК ₅ , БПК ₂₀); – редуктазная активность клеток. Частные свойства ила: – активность ферментов; – содержание продуктов			
·	ность, светорассеивание и др.	метаоолизма и др.			
Свойства надосадочной жидкости: – pH, EH, T, вязкость, сила поверхностного натяжения, прозрачность – индекс подвижности тест-культуры клеток, – индекс токсичности среды и др.					

Таблица 1. Система активный ил-среда и ее свойства
Table 1. System of active sludge-medium and its properties

Выбор отдельных способов контроля состояния ила и их эффективность зависят от чувствительности, скорости, трудоемкости, стоимости анализа и других метрологических и экономических показателей.

Процесс регенерации ила обычно контролируют по величине БПК [13], показателю, характеризующему окислительную мощность ила. Она определяется количеством органических загрязнений, снимаемых илом, находящимся в единице объема водной среды, в единицу времени. Окислительная мощность ила при биологической очистке сточных вод на городских очистных сооружениях может изменяться от 0,1 до 1,5 кг БПК/(м³ сут) [4].

Недостатками данного способа являются его трудоемкость и длительность, анализа, требующая 5–20 дней для определения БПК₅ или БПК_п. Результаты оценки БПК становятся известны по завершении обработки

сточных вод, что не позволяет оперативно управлять процессами их очистки и регенерации ила.

2. Изменение илового индекса и седиментационных свойств ила при его регенерации.

Одним из основных показателей седиментационных свойств ила является иловый индекс. Он характеризует объем, который занимает 1 г сухой массы активного ила после 30 мин. отстаивания в мерном цилиндре на 1000 см³. Значение *I* может меняться от 10 до 980 см³/г [36]. Оптимальное значение илового индекса 80–120 см³/г. При его значении менее 120 см³/г ил оседает хорошо, в интервале 120–150 см³/г – удовлетворительно, при значении более 150 см³/г – плохо [4].

На первом этапе работы проверили изменение илового индекса в процессе регенерации ила. Полученные результаты для относительных значений илового индекса приведены на рис. 2.



Рис. 2. Изменение относительного значения илового индекса (I/I_o) от времени регенерации ила: 0 - до регенерации, 1 - 6 после каждого часа регенерации.

Fig. 2. Change in the relative value of the sludge index (I/I_0) from the time of sludge regeneration: 0 – before regeneration, 1 - 6 after every hour of regeneration.

Как видно из рис. 2 при увеличении времени регенерации ила величина I/I_0 возрастает. За 6 ч регенерации иловый индекс увеличился в 1,3 раза. Поскольку при регенерации ила масса сухого осадка изменялась незначительно, то изменение I/I_0 вызвано увеличением объема илового осадка. Это может быть связано с изменением плотности, а также с изменением ассоциативных и седиментационных свойств ила [37].

Частицы с радиусом 50 мкм и более хорошо отделяются от водной среды 2 ч отстаиванием. Как известно, молодые, активно растущие клетки ила, находящиеся во взвешенном состоянии, быстро извлекают загрязняющие вещества, но имеют недостаточную способность к седиментации, тогда как у хорошо оседающего ила более низкая активность окисления загрязняющих веществ, чем у молодых клеток. По мере старения, а также в условиях голодания, присутствия токсичных веществ, клетки ила объединяются в хлопья, образование которых усиливается с увеличением возраста ила [4]. Рост илового индекса при его регенерации указывает на диссоциацию частиц ила, снижение его седиментационных свойств и увеличение контакта клеток с кислородом, что должно ускорить окислительные процессы.

На 2-ом этапе работы с помощью метода фотоседиментации был проведен анализ скорости седиментации ила при его регенерации. Знание кинетики седиментации частиц позволяет рассчитать их размеры и дисперсный состав ила по показателю полидисперсности. Полученные результаты приведены на рис. 3.



Рис. 3. Кинетика светорассеивания при седиментации ила в прямых (*a*) и логарифмических (б) координатах в процессе его регенерации: 1 - до регенерации; 2 - 2 ч; 3 - 4 ч; 4 - 6 ч обработки. **Fig.** 3. Kinetics of scattering at active sludge sedimentation under its regeneration in straight (*a*) and logarithmic (*b*) coordinates: 1 - before regeneration; <math>2 - 2 h; 3 - 4 h; 4 - 6 hours of treatment.

Как видно из рис. 3 *a*, с увеличением времени обработки ила начальная скорость седиментации частиц снижается, а конечная – возрастает, что приводит к уменьшению его полидисперсности при регенерации.

Молекулярно-кинетическая теория седиментации частиц с учетом влияния броуновского движения и сил трения в водной среде была предложена Эйнштейном-Стоксом, в которой установлена связь между скоростью оседания частиц и их размерами при ламинарном движении. Метод седиментации может быть использован для определения крупности частиц в диапазоне от 1 мкм до 1000 мкм, но наиболее часто применяется для частиц с размерами 10 мкм – 100 мкм.

Нижняя граница измерений определяется седиментационно-диффузионным равновесием и броуновским движением частиц. При размерах менее 0,1 мкм на движение частиц сильное влияние оказывает броуновское движение, в результате седиментационными свойствами частиц можно пренебречь. Броуновским движением пренебрегают при размерах частиц более 5 мкм [18–20].

На седиментацию частиц также оказывает влияние их концентрация. Шифрин С. М. установил, что эффективность осветления сточных вод зависит от гидравлической крупности, начальной концентрации, скорости осаждения частиц [37, 38] и описывается выражением:

$$lg (1 - 3) = lg(C_t/C_o) = a + b \cdot lg(h/t),$$
(15)

где $\Im = (C_0 - C_t)/C_t - \Im \varphi \varphi$ ективность осветления среды; C_0 – концентрация взвешенных веществ в исходной сточной воде; C_t – концентрация взвешенных веществ после отстаивания сточных вод в течение времени *t*; $U_{ceg} = h/t$; h - высота слоя сточной воды.

Поскольку о концентрации частиц можно судить по величине светорассеивания среды (D), то формулу (14) можно представить в виде:

$$\lg(D_t/D_o) = d - c \cdot \lg(t), \tag{16}$$

где D_t , D_o — величины регистрируемой оптической плотности светорассеивающей среды при $\lambda = 600$ нм для текущего и начального времени; соответственно; d, c — константы.

При концентрациях на уровне 0,5% и ниже седиментация частиц диаметром 10 мкм и более описывается уравнением Стокса. Более высокие концентрации приводят к необходимости учета взаимодействия частиц.

Как видно из рис. 3 б, наблюдаемая зависимость хорошо описывается линейной функцией (16) для t = 4-6 ч. Для отработанного ила и при малых временах его регенерации (t = 2 ч) наблюдается суперпозиция линейных функций, характеризующая присутствие крупных и мелких частиц в среде.

При малых концентрациях дисперсной фазы, вязкости водной среды – 0,001 H·c/м, плотности ила –1300 кг/м³, воды – 1000 кг/м³, g = 9,81 м/с², рассчитанное значение константы Стокса К по уравнению (4) составило:

$$K = 0,001236 (M^{1/2} \cdot c^{1/2}).$$
(17)

При константах скоростей фотоседиментации ила до регенерации: $U_{ceg}(o) = -0,261 \text{ мин}^{-1}$ и через 10 мин U_{ceg} (t) = $-0,003 \text{ мин}^{-1}$, показатель полидисперсности ила составил $\Pi_o = 9,32$. После 6 ч регенерации ила $\Pi_6 = 6,71$, т.е. величина полидисперсности ила уменьшилась в 1,4 раза.

Изменение полидисперсности и илового индекса указывают на протекающие процессы диссоциации ила при регенерации, на снижение его седиментационных свойств и улучшение контакта клеток с кислородом.

Полидисперсность ила связана сильной обратной корреляционной зависимостью с иловым индексом (R = 0,951), что может быть использовано для автоматизированного экспресс-анализа состояния ила, поскольку измерение его полидисперсности требует 10 мин, а илового индекса от 0,5 до 2 ч.

3. Характеристика изменения сорбционных свойств ила в процессе его регенерации

К основным сорбционным свойствам ила относятся текущая и максимальная удельная емкости связывания веществ *a*, $a_{\text{мах}}$, а также их соотношение – Θ , характеризующее остаточную емкость связывания и степень регенерации поверхности частиц активного ила в процессе его обработки. Для определения остаточных сорбционных свойств ила в качестве адсорбата выбраны ионы Fe³⁺, которые нетоксичны при используемых концентрациях [22], хорошо сорбируются микроорганизмами активного ила [24] и могут быть определены с помощью стандартного фотометрического метода [16].

ИГНАТЕНКО

На рис. 4 приведены результаты изменения кинетики адсорбции ионов железа в процессе регенерации ила. Как видно из рис. 4 *б*, степень адсорбции ионов железа илом за 6 ч регенерации возрастает в 4 раза по сравнению с ее начальным значением.



Рис. 4. Изотермы сорбции ионов Fe^{3+} илом (a) и степень восстановления ила от времени его регенерации (б): 1 - до регенерации; 2 - 2 ч; 3 - 4 ч; 4 - 6 ч обработки. **Fig.** 4. Isotherms of Fe^{3+} ions sorption by sludge (a) and changes of its regeneration index (b): 1 - before regeneration; <math>2 - 2 h; 3 - 4 h; 4 - 6 h of treatment.

Полученная величина тангенса угла наклона зависимости Θ_a от t регенерации ила приведена в табл. 2 и характеризует чувствительность изменения показателя сорбционной емкости ила при его восстановлении.

4. Анализ редуктазной активности ила в процессе его регенерации

Мерой интегральной биохимической активности бактериальных клеток ила является их суммарная дегидрогеназная активность [2, 23, 40].

Она может контролироваться визуально по времени изменения цвета или обесцвечивания редокс-красителя (редуктазная проба (РП)) или с помощью метода оптико-редуктазной пробы (ОРП) [23], позволяющего устранить недостатки РП и снизить длительность анализа до 10–15 мин (рис. 5).

На кинетику изменения величины $(D/D_0)^{660}$ сильно влияет седиментация клеток, однако при завершении ее основной стадии через 8–10 мин, а также короткого переходного периода 1–2 мин от аэробного к анаэробному режиму, наблюдаемые изменения (рис. 5 *a*) характеризуют редуктазную активность клеток, определяемую по тангенсу угла наклона зависимости (рис. 5, δ).

На рис. 6, *а* приведена кинетика восстановления метиленового синего активным илом и изменение степени его восстановленности от времени регенерации ила (рис. 6, δ).


Puc. 5. Кинетика изменения величины $(D/D_o)^{660}$ при восстановлении редокс-красителя метиленового синего активным илом в прямых (*a*) и полулогарифмических (*б*) координатах. *Fig.* 5. Kinetics of $(D/D_o)^{660}$ changes at the reduction of methylene blue by active sludge at straight (*a*) and half logarithmic (*b*) coordinates.



Рис. 6. Кинетика изменения относительной оптической плотности метиленового синего $(D/D_o)^{660}$ после 0– 6 часов регенерации ила(*a*) и изменение относительной редуктазной активности ила (Θ_{pa}) от времени его регенерации (δ).

Fig. 6. The kinetics of the change in the relative optical density of methylene blue $(D/D_0)^{660}$ after 0 – 6 hours of sludge regeneration (*a*) and the change in the relative reductase activity of sludge (Θ_{pa}) from the time of its regeneration (*b*).

При увеличении времени регенерации ила скорость обесцвечивания красителя возрастает и достигает насыщения (рис. 6, *б*). После 6 ч обработки ила относительная редуктазная активность ила увеличилась в 5–6 раз по сравнению с ее значением до регенерации.

Соотношение скоростей восстановления МС $\Theta_{pa} = y/y_{max}$ от времени обработки позволяет характеризовать степень регенерации ила, определить чувствительность данного метода контроля и сравнить ее с методом анализа сорбционной емкости ила. Полученные результаты приведены в табл. 2.

5. Характеристика изменения индекса токсичности и силы поверхностного натяжения водной среды при регенерации активного ила

Наряду с другими методами контроля о процессе восстановления ила можно судить по изменению индекса токсичности окружающей его водной среды.

На рис. 7 приведены результаты анализа ИТ надосадочной жидкости для тест-культуры клеток *E. gracilis* при регенерации двух образцов ила, отобранных в разные дни. Для обоих образцов ила наблюдается сходный характер изменения ИТ надосадочной жидкости от времени регенерации ила. На первой стадии регенерации ила в течение 2–3 ч (рис. 7, *I*) отмечается снижение ИТ среды до 0, затем на второй ее стадии (рис. 7, *II*) с ростом времени обработки ила кислородом воздуха, ИТ образцов увеличивается до их максимального значения.



Рис. 7. Изменение индекса токсичности надосадочной жидкости для тест-культуры *E. gracilis* при регенерации активного ила, отобранного в разные дни: 1 – образец № 1; 2 – образец № 2. *Fig.* 7. Changes in toxicity index medium for the test culture of *E. gracilis* at active sludge regeneration for two samples of sludge, selected at different days: 1 – sample № 1; 2 – sample № 2.

Изменения на *I* участке зависимостей можно объяснить детоксикацией ила за счет доокисления части ингибирующих и токсичных соединений и уменьшения равновесной концентрации таких веществ в водной среде. Как видно из рис. 7, образец ила № 1 содержит в 3 раза меньше доокисляемых веществ, чем образец № 2, что требует для него на 1 ч меньшего времени доокисления, чем для второго образца.

Увеличение ИТ среды на *II* участке регенерационной зависимости (рис. 7, *II*) может быть связано с удалением неокисляемых веществ с поверхности ила с помощью биоПАВ. Как было показано ранее для желчи [22, 28], при концентрациях биоПАВ выше значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), они могут десорбировать и солюбилизировать связанные вещества с загрязненной поверхности ила в мицеллярной форме.

Общая длительность регенерации образца ила № 1 составила 4 ч, а образца № 2 – 6 ч. Различие в свойствах образцов ила может быть связано с

количеством окисляемых и неокисляемых веществ на их поверхности, а также их природой, что приводит к изменению длительности первой и второй стадий регенерации ила.

По данным изменения ИТ при регенерации ила (рис. 7) образец № 1 содержит примерно в 2 раза больше неокисляемых веществ, чем окисляемых, тогда как для образца ила № 2 их доля, примерно, одинакова. В целом же, образец ила № 2 сильнее загрязнен трудноокисляемыми и неокисляемыми веществами, чем образец № 1.

В связи с наблюдаемой двухстадийностью регенерации ила, общий уровень токсичности среды (ИТ) для тест-культуры клеток *E. gracilis* складывается из ИТ окисляемых (ИТ_о) и неокисляемых (ИТ_{но}) веществ:

$$\mathbf{WT} = \mathbf{WT}_{o} + \mathbf{WT}_{Ho}.$$
 (18)

Тогда доля окисляемых токсичных веществ, связанных с активным илом (P_o), составляет

$$P_{o} = (MT_{o}/MT) \cdot 100\%, \tag{19}$$

неокисляемых – (Р_{но}):

$$P_{\rm H0} = (MT_{\rm H0}/MT) \cdot 100\%$$
 (20)

Рассчитанные значения долей окисляемых и неокисляемых загрязнителей для 2-х образцов ила, отобранных в разные дни, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристика свойств образцов ила до и после их 6 ч регенерации методами адсорбции, ОРП и индекса токсичности

Table 2. Characteristics of the properties of sludge samples before and after their 6 h regeneration by adsorption, ORP and toxicity index methods

Образцы ила	Состояние ила до и после регенерации по данным метода адсорбции и ОРП, %			Чувствительность, метола. %/ч		Длительность анализа,		Индекс токсичности и доля окисляемых (о) и неокисляемых (н/о) веществ, %			
	Адсорбция, Θ_a		OI 6	РП, Р _{ра}			МИН		ИТ	Доля	Доля
	до	после	до	после	Θ_a	Θ_{pa}	Θ_a	Θ_{pa}		(0)	(н/о)
№ 1	24	94	15	97	16	18	120	15	44,5	34,8	65,2
Nº 2	13	85	7	88	12	13	150	15	99,5	47,2	52,8

Как видно из таблицы 2, образец ила № 2 обладает большей загрязненностью трудно окисляемыми и неокисляемыми веществами, чем образец № 1. На это также указывают, более высокий уровень суммарной токсичности (ИТ) образца № 2 по сравнению с образцом № 1, а также более низкие значения остаточной сорбционной емкости, так и редуктазной активности ила.

Между показаниями сорбционного и редуктазного методов существует сильная прямая корреляционная связь, что позволяет, используя более быстрый

74

и менее трудоемкий метод ОРП, оперативно следить за степенью регенерации ила, примерно, с той же чувствительностью.

Определение силы поверхностного натяжения водной среды для образцов активного ила до и после регенерации показало, что она снижается и изменяется от 65–70 до 37–47 мН/м. Это указывает на выработку активным илом биоПАВ.

Обнаруженный эффект солюбилизации загрязнителей с поверхности активного ила в процессе его регенерации (рис. 7) дополняет окислительные представления о механизме его восстановления и указывает на 2-х этапный механизм регенерации ила, включающий на первой стадии – доокисление трудноразлагаемых веществ в присутствии избытка кислорода и на второй стадии – самоочистку поверхности ила от неокисляемых балластных и токсичных веществ с использованием синтезированных клетками биоПАВ и сбрасыванием загрязнителей в среду в мицеллярной форме.

На это также указывает отмеченные нами ранее рост показателя ИТ для веществ при переходе из молекулярной в мицеллярную форму [28], а также увеличение сорбционной емкости ила для тяжелых металлов по коридорам аэротенка [9, 22], рост ИТ водной среды в первой секции аэротенка по сравнению с другими его коридорами и первичным отстойником [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях возрастающего антропогенного давления на окружающую среду и увеличения загрязненности водной среды ксенобиотиками на активный ил возлагаются задачи не только по изъятию биогенных элементов, но и утилизации трудноокисляемых веществ и детоксикации опасных загрязнителей сточных вод.

Способность накапливать большие количества тяжелых металлов, трудно разлагаемых и токсичных органических, неорганических загрязнителей позволяет использовать активный ил для очистки и детоксикации сточных вод. Однако, это приводит к изменению его седиментационных свойств, снижению метаболической и физиологической активности ила и требует его периодической регенерации при возврате в очистные сооружения.

Регенерация ила становится одной из ключевых стадий биологической очистки сточных вод в условиях их сложного химического состава и содержания трудноокисляемых и токсичных веществ.

Адаптация клеток к изменяющемуся составу загрязнителей, естественная и искусственная регенерация ила, наращивание биомассы клеток и их омолаживание, а также изменение биологического состава ила являются наиболее медленными стадиями, лимитирующими весь процесс очистки сточных вод.

Существующая система контроля химического состава сточных вод и свойств активного ила основана на определении показателей ХПК и БПК. В силу длительности анализа БПК она не позволяет оперативно контролировать состояние ила.

В работе рассмотрены возможные способы контроля регенерации активного ила по изменению его отдельных физико-химических, технологических и других показателей.

Анализ седиментационных свойств при 6 часовой регенерации ила (иловый индекс, полидисперсное соотношение) показал, что они изменяются в 1,3–1,4 раза и носят второстепенный характер по сравнению с сорбционными свойствами и редуктазной активностью клеток, которые изменяются при регенерации в 4–6 раз.

Проведенное исследование показало, что мерой степени регенерации ила могут быть величины относительной сорбции: $\Theta_a = a / a_{\text{маx}} \cdot 100(\%)$, а также относительной редуктазной активности ила: $\Theta_{\text{pa}} = y / y_{\text{маx}} \cdot 100(\%)$, которые проявляют достаточно высокую чувствительность и наиболее сильно изменяются при его регенерации. Поскольку длительность и трудоемкость анализа свойств ила методом ОРП на порядок ниже, чем у метода сорбции и между показаниями методов существует сильная прямая корреляционная связь, метод ОРП может быть рекомендован для оперативного контроля состояния активного ила в процессе очистки сточных вод и его регенерации.

Обнаруженный эффект солюбилизации неокисляемых загрязнителей ила и их сброса в водную среду в мицеллярной форме расширяет представления о механизме регенерации активного ила. Он включает 2 стадии: 1) доокисление трудноразрушаемых веществ кислородом воздуха и 2) синтез и выделение биоПАВ, очищающих поверхность ила от неразрушаемых соединений.

Двухстадийный характер изменения индекса токсичности надосадочной жидкости в системе активный ил–среда для тест-культуры клеток *E. gracilis* указывает, что общий уровень токсичности системы складывается из суммарного индекса токсичности окисляемых и неокисляемых загрязнителей и позволяет оценить долю каждого из них при регенерации ила.

Знание механизмов регенерации ила, типа загрязнителей и степени регенерации активного ила позволит регулировать процессы восстановления активности его микроорганизмов и повышать качество очистки сточных вод.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS: The author declares no conflict of interests.

Список литературы:

- 1. Кузнецов А. Е. (2010). Прикладная экобиотехнология: в 2-х т. М.: БИНОМ: Лаборатория знаний.
- 2. Голубовская Э. К. (1978). Биологические основы очистки воды. М.: Высшая школа.
- 3. Гудков А. Г. (2002). Биологическая очистка городских сточных вод. Вологда: ВоГТУ.
- 4. Жмур Н. С. (2003). *Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками*. М.: АКВАРОС.

ИГНАТЕНКО

- 5. Воронов Ю. В., Яковлев С. В. (2006). *Водоотведение и очистка сточных вод*. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов
- 6. Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э.. (2009). *Очистка сточных вод*. М.: Мир. 480 с.
- 7. Environmental US EPA (2009). State of Maine Department of Environmental Protection. Notes on Activated Sludge Process Control.
- 8. Калиниченко К. В., Никовская Г. Н., Ульберг З. Р. (2017). *Биоминеральные удобрения на основе илов муниципальных сточных вод*. М.: LAP Lambert Academic Publishing.
- 9. Игнатенко, А. В. (2015). Биосорбционно-биокоагуляционная детоксикация сточных вод микроорганизмами активного ила. *Труды БГТУ*. № 4 (177). С. 262–266.
- 10. Иванкин А. Н., Неклюдов А. Д., Тарасов С. М., Жилин Ю. Н. (2016). Инженерная экология. Переработка органических отходов. Учебное пособие. М.: ГОУ ВО МГУЛ.
- Сидорова Л. П., Снигирева А. Н. (2017). Очистка сточных вод. Ч.2. Биохимическая очистка. Активный ил. Оборудование. Екатеринбург. <u>https://study.urfu.ru/</u> <u>Aid/Publication/13594/1/Sidorova Snigireva.pdf</u>. (дата обращения 22.02.2023)
- 12. Игнатенко А. В. (2022). Анализ биологической очистки сточных вод и детоксикации активного ила очистных сооружений. *Химическая безопасность*, *6*,(1), С. 21–46. <u>https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21002</u>.
- ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 (2004). Методика выполнения измерений биохимической потребности кислорода после п-дней инкубации (БПК_{ПШШ}) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах. М.: ФБУ ФЦАО. https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293832/4293832514.pdf. (дата обращения 22.02.2023)
- ПНД Ф 14.1;2;4.154-99. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод. М.: ФБУ ФЦАО.
- 15. СНиП 2.04.03-85 (2006). Канализация. Наружные сети и сооружения. М.: ФГУП ЦПП,
- 16. ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 (2011). Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. М.: ФБУ ФЦАО.
- 17. ГОСТ 26713-85 (2019). Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка. М.: Изд-во стандартов. .
- 18. Романовский С. И. (1988). Физическая седиментология. Л.: Недра
- 19. Шалепина, М. В. Игнатенко В.Н. Игнатенко А.В. (2020). Фотоседиментационный метод анализа дисперсных систем. *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология.* 2 (235). С. 82–86.
- 20. Фролов Ю.Г. (2004). Курс коллоидной химии. М.: Альянс.
- 21. Ельцов С. В., Водолазская Н. А. (2005). Физическая коллоидная химия. Ч. 2. Харьков: ХГУ.
- 22. Игнатенко А. В. (2021). Анализ токсичности и детоксикации сточных вод в процессе их биологической очистки. *Химическая безопасность*, *5*(1), С. 64–80. DOI: 10.25514/CHS. 2021.1.19000.
- 23. Игнатенко, А. В. (2018). Биотестирование токсичности водных сред методом редуктазной пробы. *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология.*, 2 (211). С. 155–160.
- 24. Игнатенко А. В. (2018). Пробоподготовка и биотестирование химической безопасности иловых осадков сточных вод. *Химическая безопасность*, *2*(2). С. 251–271. DOI:10.25514/ CHS.2018.2.14120.
- 25. Волков В. А. (2015). Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. СПб.: Изд-во «Лань».
- 26. Шершавина, А.А., Крисько, Л.Я. Эмелло, Г.Г., Шичкова, Т. А. Клындюк, А.И. (2005). *Поверхностные явления и дисперсные системы*: лабораторный практикум. Минск: БГТУ.
- 27. Игнатенко А. В. (2017). Биотестирование химической безопасности осадков сточных вод. *Труды БГТУ. Серия 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2* (199). С. 10–14.

РЕГЕНЕРАЦИЯ АКТИВНОГО ИЛА И МЕТОДЫ ЕЕ КОНТРОЛЯ

- 28. Игнатенко А. В. (2020). Экспресс- метод пробоподготовки иловых осадков сточных вод и биотестирования их токсичности. *Химическая безопасность*, *4*(1). С. 80–96.
- 29. Игнатенко А.В., Масехнович А.А. (2021). Биосорбционно–биокоагуляционные свойства активного ила и изменение токсичности сточных вод в процессе их биологической очистки. *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 1*(241). С. 63–68. <u>https://doi.org/10.52065/2520-2669-2021-241-1-63-68</u>
- 30. Флюрик Е.А., Маркевич. Р.М., Гребенчикова И.А., Рымовская М.В., Дзюба И.П. (2009). Активный ил: база данных (1,3 Гб). Рег. свидетельство № 1750900641 от 01.06.2009.
- 31. Bitton. G. (2005). *Wastewater microbiology*. Third edition. Canada. Wiley & Sons Publication. https://doi.org/10.1002/0471717967
- Wanner J. (1997). Microbial population dynamics in biological waste water treatment plants. In: *Microbial Community analysis*. Eds.: T.E. Cloete, N.O. Muyima. P. 35–39.
- 33. Жмур Н. С. (1997). Государственный и производственный контроль токсичности вод методами биотестирования в России. М: МДС.
- 34. Жмур Н.С. (1997). Управление процессом и контроль результата очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Луч.
- 35. ПНД Ф СБ 14.1.77-96. Методическое руководство по гидробиологическому и бактериологическому контролю процесса биологической очистки на сооружениях с аэротенками. М.: ФБУ ФЦАО.
- 36. Комплект методик по гидрохимическому контролю активного ила: определение массовой концентрации активного ила, илового индекса, зольности сырого осадка, активного ила, прозрачности надиловой воды. М: АКВАРОС. 2008. 33 с.
- 37. Демков А. И. Седиментационный анализ очистки воды. <u>https://l.120-bal.ru/literatura/</u> 7553/index.html. (дата обращения 22.02.2023)
- 38. Шифрин С. М. (1956). Современные способы механической очистки сточных вод. Л.-М.: Изд-во Госстройиздат.
- 39. Лопатин В. Н., Апонасенко А. Д., Щур Л. А. (2000). Биофизические основы оценки состояния водных экосистем (теория, аппаратура, методы, исследования). Новосибирск: Наука. Сиб. отделение.
- Lenhard G. (1965). Dehydrogenase activity as criterion on the determination of toxic effects on biological purification systems. *Hydrobioligie*. 25 (1). 1–8. <u>https://doi.org/10.1007/BF00189852</u>

References:

- 1. Kuznetsov, A. E. (2010). *Applied ecobiotechnology*: in 2 volumes M.: BINOM: Laboratory of Knowledge (in Russ).
- 2. Golubovskaya, E. K. Biological bases of water treatment. M.: High school publ. (in Russ).
- 3. Gudkov, A. G. (2002). *Biological treatment of urban wastewater*. Vologda: VoGTU. (in Russ.).
- 4. Zhmur, N. S. (2003). *Technological and biochemical processes of wastewater treatment in plants with aerotanks*. M.: AKVAROS (in Russ.).
- 5. Voronov, Yu. V., & Yakovlev S.V.(2006). *Wastertwater draw and treatment*. M.: Association of building higher educational schools publ. (in Russ).
- 6. Khentse, M. et all (2009). Wastertwater treatment. M.: Mir publ. (in Russ).
- 7. Environmental US EPA (2009). State of Maine Department of Environmental Protection. Notes on Activated Sludge Process Control.
- 8. Kalinichenko, K.V., Nikovskaya, & G.N., Ul'berg, Z.R. (2017). *Biomineral fertilizers based on municipal wastewater sludge*. M.: LAP Lambert Academic Publishing.
- Ignatenko, A.V. (2015). Biosorption-biocoagulation detoxification of waste water by active sludge. *Proceedings of BSTU. Ser. 2. Chemical technologies, biotechnologies, geoecology.*, 4(177), 262–266 (in Russ).
- 10. Ivankin, A.N., Neklyudov, A.D., Tarasov, S.M., & Zhilin, Yu.N. (2016). *Engineering ecology*. *Processing of organic waste*. M.: GOU VO MGUL (in Russ.).

ИГНАТЕНКО

- Sidorova, L.P., & Snigireva, A.N. (2017). Wastewater treatment. Part 2. Biochemical purification. Active sludge. Equipment. Ekaterinburg (in Russ.). <u>https://study.urfu.ru/</u> <u>Aid/Publication/13594/1/Sidorova_Snigireva.pdf</u>. (accessed 22.02.2023).
- Ignatenko, A.V. (2022). Analysis of waste waters toxicity and detoxication during their biological treatment. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety science*, 6 (1), 21 46 (in Russ.). <u>https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21002</u>.
- PND F 14.1:2:3:4.123-97 (2004). Methodology for measuring the biochemical oxygen demand after n-days of incubation (BODf)) in surface fresh, underground (ground), drinking, sewage and treated wastewater. M.: FBU FCAO (in Russ). <u>https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293832/4293832514.pdf</u>. (accessed 22.02.2023).
- PND F 14.1;2;4.154-99 (2006). Quantitative chemical analysis of waters. Method of measurement of permanganate oxidizability in samples of drinking, natural and wastewater. M.: FBU FCAO (in Russ).
- 15. SNiP 2.04.03-85 (2006). Sewage system. Outdoor networks and structures. M.: FSUE CPP (in Russ).
- PND F 14.1:2:4.50-96 (2011). Method of measuring the mass concentration of total iron in drinking, surface and wastewater by photometric method with sulfosalicylic acid. M.: FBU FCAO. (in Russ).
- 17. GOST 26713-85 (2019). Organic fertilizers. Method of determination of moisture and dry residue. M.: Publishing House of stan-dartov. M.: Stand. Publ. (in Russ).
- 18. Romanovskiy, S. I. (1988). Physical sedimentology. Leningrad, Nedra Publ., 240 p. (in Russ).
- 19. Shalepina, M.V. Ignatenko V.N. & Ignatenko A.V. (2020). Photosedimentation method of analysis of dispersed systems Proceedings of BSTU. Ser. 2, *Chemical technologies, biotechnologies, geoecology*. 2(235). 82–86 (in Russ.).
- 20. Frolov, Yu. G. (2004). Colloidal chemistry. M.: Al'yans Publ. (in Russ).
- 21. El'tsov, S. V., Vodolazskaya, N. A. (2005). *Physical colloid chemistry*. Ch. 2. Khar'kov: KhGU. (in Russ).
- 22. Ignatenko, A.V. (2021). Analysis of toxicity and detoxification of wastewater in the process of their biological treatment. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety science*, 5(1), 64 80. <u>https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19004</u>. (in Russ.).
- 23. Ignatenko, A.V. (2018). Biotesting the toxicity of aquatic media by the method of a reductase test. Proceedings of BSTU. Ser. 2, *Chemical technologies, biotechnologies, geoecology*, 2(211), 155–160. (in Russ.).
- 24. 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). <u>https://doi.org/10.25514/CHS.2018.2.14120</u>.
- 25. Volkov, V.A. (2015). Colloid and surface chemistry. Surface phenomena and dispersed systems. 2nd ed. SPb.: Lan' (in Russ).
- 26. Shershavina, A.A., Krisko, L.Ya. Emello, G.G., Shichkova, T.A. & Klyndyuk, A.I. (2005). *Surface phenomena and dispersed systems: laboratory ptactice:* Minsk: BSTU (in Russ.).
- 27. Ignatenko, A. V. (2017). Biotesting of chemical safety of sewage sludge. *Proceedings of BSTU. Ser. 2, Chemical technologies, biotechnologies, geoecology. 2,* (199). 10–14 (in Russ.).
- 28. Ignatenko, A.V. (2020). Express method for sample preparation and sewage sludge waste toxicity biotesting. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety science*, 4(1). 80–96. <u>https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17005</u> (in Russ)
- Ignatenko, A.V., & Masekhnovich, A.A. (2021). Biosorption-biocoagulation properties of activated sludge and changes in the toxicity of wastewater in the process of their biological purification. *Proceedings of BSTU. Ser. 2, Chemical technologies, biotechnologies, geoecology.* 1 (241). 63–68 (in Russ.). <u>https://doi.org/10.52065/2520-2669-2021-241-1-63-68</u>
- Flurik, E.A., Markevich, R.M., Grebenchikova, I.A., Rymovskaya, M.V., & Dzyuba, I.P. (2009). Active sludge database (1.3 Gb). Certificate No. 1750900641, dated 01.06.2009. Minsk (in Russ.).

РЕГЕНЕРАЦИЯ АКТИВНОГО ИЛА И МЕТОДЫ ЕЕ КОНТРОЛЯ

- 31. Bitton, G. (2005). *Wastewater microbiology*. Third edition. Canada. Wiley & Sons Publication. <u>https://doi.org/10.1002/0471717967</u>
- Wanner, J. (1997). Microbial population dynamics in biological waste water treatment plants. In: *Microbial Community analysis*. Eds.: T.E. Cloete, N.O. Muyima. P. 35–59.
- 33. Zhmur, N.S. (1997). *State and industrial control of water toxicity by biotesting methods in Russia*. M: MDS (in Russ).
- 34. Zhmur, N.S. (1997). *Process management and control of the result of wastewater treatment at facilities with aerotanks*. M.: Luch (in Russ.).
- 35. PND F SB 14.1.77-96. Methodical manual on hydrobiological and bacteriological control of the biological purification process at facilities with aerotanks. M. FBU FCAO.
- 36. A set of methods for hydrochemical control of activated sludge: determination of the mass concentration of activated sludge, sludge volume index, ash content of raw sludge, activated sludge, transparency of nadil water. M: AQUAROS. 2008. 33 p. (in Russ.).
- 37. Demkov A. I. Sedimentation analysis of water purification. <u>https://l.120-bal.ru/literatura/</u>7553/index.html (in Russ.). (accessed 22.02.2023).
- 38. Shifrin, S. M. (1956). *Modern methods of mechanical wastewater treatment*. L.-M.: Publishing House Gosstroizdat (in Russ.).
- 39. Lopatin, B.H., Aponasenko, A.D., & Shchur L.A. (2000). *Biophysical bases of assessment of the state of aquatic ecosystems (theory, equipment, methods, research)*. Novosibirsk: Nauka. Sibirea department (in Russ.).
- Lenhard, G. (1965). Dehydrogenase activity as criterion on the determination of toxic effects on biological purification systems. *Hydrobioligie*. 25(1), 1–8. <u>https://doi.org/10.1007/BF00189852</u>

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ / CHEMICAL SAFETY SCIENCE, 2023, 7, (1), 81 – 92

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 628.161

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24006

Комплексные подходы к очистке сложно загрязненных сточных вод

А. А. Токарева¹, А. В. Крылов¹, А. М. Бондарева¹, Т. А. Чеботарева¹, П. В. Жеглатый¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия, e-mail: NastasiyaTo@yandex.ru

Поступила в редакцию: 27.03.2023 г.; после доработки: 26.04.2023 г.; принята в печать: 11.05.2023 г.

Аннотация – В настоящей работе изучены особенности адсорбции катионного полиэлектролита полидиметилдиаллиламмоний хлорида (ПДМДААХ) на твердых и растворимых формах компонентов почвы в процессе очистки сточных вод на примере автомоек методами термохимии. Предложен механизм сорбции ПДМДААХ на различно заряженных поверхностях.

Ключевые слова: адсорбция на твердых поверхностях, сточные воды, ПАВ, полиэлектролиты, коагулянты, полидиметилдиаллиламмоний хлорид, гибридные материалы, коагуляция, флоккуляция, осаждение.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 628.161

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24006

Integrated approaches to the treatment of highly polluted wastewater

Anastasiya A. Tokareva¹, Alexander V. Krylov¹, Alevtina M. Bondareva¹, Tatiana A. Chebotareva¹, and Pavel V. Zheglaty¹

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education "MIREA – Russian Technological University", Moscow, Russia, e-mail: <u>NastasiyaTo@yandex.ru</u>

Received: March 27, 2023; Revised: April 26, 2023; Accepted: May 11, 2023

Abstract – In this paper, the features of adsorption of cationic polyelectrolyte polydimethyldiallylammonium chloride (PDMDAAC) on solid and soluble forms of soil components in the process of wastewater treatment are studied by the example of car washes by thermochemistry methods. The mechanism of sorption of PDMDAAC on differently charged surfaces is proposed.

Keywords: wastewater, surfactants, polyelectrolytes, coagulants, polydimethyldiallylammonium chloride, hybrid materials, coagulation, flocculation, deposition, adsorption on solid surfaces.

введение

Сточные воды автомоек относятся к сложно-загрязненным водным содержащим неорганические компоненты почвы, остаточное средам, количество компонентов моющих средств, восков и коагулянтов различной неорганической и органической природы. Моющие средства, в том числе и автомобильные, представляют собой сложные композиции из одного или нескольких поверхностно-активных веществ (ПАВ) и специальных добавок. Среди неорганических добавок широкое применение получили соли слабых минеральных кислот, такие как карбонаты и гидрокарбонаты натрия, и их двойные силикаты натрия, пирофосфаты натрия соли, И калия, триполифосфаты натрия и гексаметафосфаты натрия.

К одним из самых распространенных ПАВ относятся неионогенные ПАВ, благодаря способности к хорошему пенообразованию, эмульгирующей способности, биоразлагаемости и низкому раздражающему действию. В составе автомоек так средств некоторых моющих же содержатся анионные, нейтральные и катионные ПАВ, при совместном применении которых проявляется синергизм моющих свойств. Вместе с этим, большое количество ПАВ в сточных водах вызывает образование пены, что уменьшает насыщение водоемов кислородом [1].

Поэтому очистка сточных вод является необходимой мерой для защиты экосистемы. Кроме перечисленных выше загрязнений, сточные воды автомоек имеют высокий уровень мутности из-за пыли и грязи, что требует применения процесса коагуляции/флокуляции как этапа предварительной очистки [2].

Для очистки сточных вод широко применяются неорганические коагулянты (НК), такие как соли алюминия или железа [3]. Среди солей алюминия наибольшее распространение получили сульфат и полиоксихлорид алюминия (ПОА) [4]. Установлено, что НК более эффективны для снижения цветности воды, чем для повышения перманганатной окисляемости. Коагулянт ПОА обладает большей эффективностью по снижению цветности на 7 – 11% и по снижению перманганатной окисляемости на 2 – 16%, по сравнению с сульфатом алюминия, но при этом значительно повышает щёлочность воды [4]. С другой стороны, при использовании сульфата алюминия происходит его взаимодействие с солями жесткости, что приводит к образованию гипса, и способствует забиванию теплообменного оборудования.

Важным параметром в процессе осветления загрязненных вод является (pH) воды. кислотности Эффективность изменение удаления цвета растворенных и дисперсных отходов красителя значительно повышается в щелочной среде, при дополнительном введении солей MgCl₂/Ca(OH)₂. Следует отметить, что использование неорганических коагулянтов в технологии водоочистки в значительной степени нарушает углекислотное равновесие воды [5]. Индекс насыщения воды по карбонату кальция почти всегда становится отрицательным коррозионная), (вода требует постоянной что стабилизационной обработки.

В последнее время все большее значение приобретает применение комплексных гибридных материалов в процессах очистки сточных вод

82

методами коагуляции/флокуляции [6, 7], включая неоргано-неорганические, неоргано-органические, органо-органические гибридные материалы.

В качестве неоргано-неорганических гибридных материалов совместно применяются гидролизованные соли железа и алюминия [8], при контроле основности, а также гели алюминия и титана Al – Ti [9].

Переход к применению гелевых или полимерных неорганических коагулянтов (ПНК) [6, 7, 10, 11] приводит к повышению молекулярной массы и размера коагулянта, что повышает эффективность очистки, по сравнению с традиционными неорганическими коагулирующими солями [9]. Следует отметить, что ПНК более устойчивы к воздействию температуры и рН в технологии очистки сточных вод [7].

Важную роль в эффективности коагулянтов / флокулянтов играет размер противоанионов. По мнению авторов [12, 13], малый размер ионов Cl^- и SO_4^{-2} компенсируется добавлением силикатной группы в состав ПНК. В результате добавления силикатной группы формируется неорганический полимер - коллоидный комплекс (НПКК), с более крупной молекулярной структурой, что приводит к повышению агрегационной способности коагулянта.

Таким образом, были разработаны химически связанные гибридные НПКК, такие как железо-силикат или алюминий-силикат, состоящие из ПНК и силикатной группы [13]. Одновременно, для повышения характеристик неорганических-неорганических гибридных материалов, ряд исследователей пытались ввести другие химические группы в состав НПКК, такие как магний [2], натрий-бентонит [14].

При использовании коагулянтов на основе солей металлов есть ограничение, при котором количество образовавшегося химического и токсичного осадка напрямую зависит от количества использованных коагулянтов, что приводит к негативным экологическим проблемам [15, 16]. Для преодоления этого ограничения применяются неоргано-органические гибридные материалы на основе органических полимерных флокулянтов, таких как катионный полиакриламид (ПАМ), полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) или хитозан, обладающие относительно высокой молекулярной массой и высокой растворимостью в воде. Установлено [11], что применение в технологии очистки органических полиэлектролитных флокулянтов приводит к эффекту укрупнения полимерному размеров частиц коагулянта с одновременным снижением его концентрации.

Неоргано-органические гибриды являются наиболее разработанной среди гибридных материалов для целей комбинацией коагуляции И флокуляции. Добавление ПАМ в состав неоргано-органических гибридных материалов улучшает способность агрегации дисперсных частиц мостиковому механизму [12]. Такие полиэлектролиты более устойчивы к изменениям рН, чем обычные коагулянты, и достигают лучших характеристик флока с точки зрения размера, прочности, оседаемости и фильтруемости, что позволяет получить меньший объем осадка.

Катионный полиэлектролит ПДМДААХ входит в состав известного флокулянта и коагулянта ВПК-402 [17]. С помощью ПДМДААХ удаляется 98%

или более взвешенных твердых частиц, концентрация которых не превышает 300 мг/л [18, 19].

При использовании ПДМДААХ в сочетании с обычным коагулянтом образуются более крупные агрегаты из уже сформированных микрофлокусов [20], что наблюдалось в водах как с низкой и высокой цветностью, так и с высокой щелочностью и электропроводностью.

Учитывая, что дисперсные загрязняющие частицы, в основном, несут отрицательный заряд, действие полимерных органических катионных полиэлектролитов (КПЭ) описывается по хорошо известному коагуляционному механизму роста флокул, как дестабилизирующий агент при нейтрализации заряда (дзета потенциал $\xi \approx 0$) загрязняющих воду частиц [21]. Эффективность действия катионных полиэлектролитов определяется плотностью заряда, молекулярной массой (ММ) и концентрацией КПАВ.

Катионные полиэлектролиты с высокой плотностью поверхностного заряда эффективны в удалении органики, ответственной за цветность, что обеспечивает наилучшее удаление мутности И цвета. При низких концентрациях КПЭ поведение полиэлектролита описывается механизмом, известным как модель электростатического заряда, катионный полимер адсорбируется на отрицательно - заряженной поверхности флока, образуя участки положительной области (пятна), сохраняя при этом участки с противоположным зарядом на флоке [7]. Прямое электростатическое притяжение между пятнами на разных частицах приводит к образованию доменов с противоположным зарядом, что приводит к флокуляции без участия мостиковых цепей. Как показали авторы [22], существует баланс между двумя механизмами, нейтрализации заряда с помощью высокозаряженных полимеров, и межчастичного связывания, когда полимер имеет низкое содержание поликатионов.

Установлено [7], что катионный полиэлектролит ПДМДААХ эффективно взаимодействует с наночастицами кремнезема с образованием преимущественно стехиометрических интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК), которые осаждаются из водного раствора.



Puc.1. Схема флокуляции силикатных наночастиц с линейными катионными ИПЭК *Fig.1.* Scheme of flocculation of silicate nanoparticles with linear cationic IPEC

Согласно авторам работы [23], механизм взаимодействия силикатных растворов с линейными полиэлектролитами может рассматриваться как

ТОКАРЕВА и др.

кооперативная адсорбция отрицательно заряженных наночастиц SiO₂ на положительно заряженных полиэлектролитах, в соответствии с рисунком 1.

[10] установили сложный характер зависимости Авторы работы осаждения нано- и микрочастиц кремнезема от концентрации ПДМДААХ. небольшого Введение количества флокуляции. мкмоль/г(SiO₂) обеспечивает оптимума достижения При дальнейшем увеличении концентрации полиэлектролита, повышается мутность раствора до значения плато адсорбции, для которого наблюдается полная стерическая рестабилизация частиц кремнезема с перезарядкой поверхности. При этом значение дзета-потенциала водной дисперсии изменяет свой знак от ξ = -60 мВ до +50 мВ с точкой ξ = 0 мВ при [ПДМДААХ]/[SiO₂] = 40 - 50 мкмоль/гSiO₂. Присутствие индифферентных солей понижает плато адсорбции в 1,5 раза при введении NaCl с концентрацией от 0,05 до 0,3 M, что повышает возможность использования ПДМДААХ в загрязненных солями водах. При высокой концентрации полимера, сформированные флокулы кремнезема укрупняются, за счет стабилизации полимерной цепью ПДМДААХ, сохраняя положительный дзета-потенциал флокулированных при частин ЭТОМ кремнезема.

Процесс адсорбции ПДМДАХ на плоских кремнеземных подложках изначально ограничен диффузией и незначительно возрастает с ростом ионной силы, что связано с уменьшением гидродинамического радиуса полимера. Адсорбированное количество полиэлектролита еще больше увеличивается с ростом pH, что авторы [24] связывают с соответствующим увеличением поверхностного заряда кремнеземной подложки в щелочной среде.

С увеличением удельной поверхности растут величины адсорбции алифатических углеводородов, взаимодействующих с ионитами за счет дисперсионных сил. На макропористых и макросетчатых ионитах происходит быстрая и обратимая адсорбция в крупных порах, а затем медленное проникновение адсорбтива в гелевую форму зерен. Адсорбция алифатических углеводородов ионитами возрастает с увеличением молекулярной массы адсорбтива.

Исследование иммобилизации водорастворимых органических реагентов (OP) на поверхности силикагелей показало [24], что наиболее эффективно OP закрепляются на ксерогелях в присутствии катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ), которые выполняют роль связующего звена между поверхностью сорбента и водорастворимым органическим реагентом.

при иммобилизации Показано, что КПАВ водорастворимых OP выполняют двойственную функцию: с одной стороны, их сорбцию на ксерогеля гидрофобного поверхности за счет нехимических сил взаимодействия, что подтверждается формой кривой изотермы адсорбции; с их непосредственное взаимодействие КПАВ с OP. другой стороны, содержащими анионные сульфо-, карбоксильные или фенольные группы, образуя ионные ассоциаты с полиэлектролитом.

Таким образом, основным принципом закрепления водорастворимых ОР на поверхности силикатными микрочастицами является использование КПАВ

как скрепляющего слоя между КГ и органические соединениями или их солями.

Сложно загрязненные воды автомоек содержат различное количество частиц почвы, которая характеризуется различным составом и требует своих методов очистки, для этого необходимо изучение механизма и прочности адсорбции катионного полиэлектролита ПДМДААХ на твердых и растворимых формах компонентов почвы.

В настоящей работе для создания модели взаимодействия полимера с частицами почвы и определения теплот адсорбции нами использовались твердые адсорбенты с различным распределением пор, различными размерами частиц, и зарядовыми характеристиками на поверхности адсорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельных твердых адсорбентов использовались оксиды, гидроксиды и соли кремния, алюминия и титана, характеристики которых приведены в таблице 1. Основными факторами, влияющими на адсорбционные свойства, являются размер частиц, распределение пор и характеристики поверхностных групп, определяющие заряд поверхности. Для сравнения с перечисленными твердыми компонентами почвы мы использовали катионит Purolite ST-175, представляющий полистирольную макропористую, сильнокислотную ионообменную смолу в ионной форме – SO₃H⁺

Адсорбенты для определения теплот адсорбции:

1. Силикагели в различных модификациях:

- Аэросил А-200, содержащий до 99,8% SiO₂. Обладает значительной гидрофобностью.
- Мелкопористый силикагель SiO₂ марки МСКГ-60 с упрочняющей добавкой окиси алюминия с общей формулой хSiO₂·γAl₂O₃. nH₂O.

Поверхность аэросила и силикагеля содержит определенную долю изолированных или парных групп SiOH. Положительный заряд Н в группе SiOH это положительный заряд на поверхности адсорбента.

2. Оксиды ү-Al₂O₃ и гидроксиды алюминия Al(OH)₃

- Твердая гидроокись алюминия Al(OH)₃, марки KA-201 производства США. Размер гранул 0,6-6,0 мм
- Оксид алюминия γ-Al₂O₃, содержит 0,1-0,6 % Na₂O; 0,1-1,0 % SiO₂; 0,1-0,4 % Fe₂O₃. В адсорбции он проявляет высокую активность при взаимодействии с H₂O с выделением тепла. В водном растворе с pH = 5 7 заряд поверхности γ-Al₂O₃ определяется степенью диссоциации связи Al-OH, формируя на поверхности γ-Al₂O₃ как положительные, так и отрицательные заряженные центры адсорбции.

3. Оксид и соль титана.

 Твердый оксид титана TiO₂ в форме анатаза. На основе литературных данных [25] гидроксильные группы, расположенные на поверхности TiO₂ диссоциируют как по кислотному, так и по основному механизму, формируя на поверхности TiO₂ положительно и/или отрицательно заряженные центры адсорбции. В целом, образующиеся гидроксильные группы Ti – OH на поверхности оксида титана придают ей положительный заряд.

- Сульфат титанила TiOSO₄ в форме кристаллогидрата состава TiOSO₄•nH₂O, является солью сильной кислоты и слабого основания, поверхность которой заряжена положительно.
- 4. *Катионит Purolite ST-175*, представляющий полистирольную макропористую, сильнокислотную ионообменную смолу в ионной форме SO₃H⁺ на основе сополимера стирол-дивинилбензола. Преимущественный размер частиц 0,425 1,2 мм. При ионном обмене противоионы стехиометрически обмениваются на ионы электролита того же знака. В ходе обменного процесса возможны побочные реакции и адсорбция молекул электролита. Благодаря крупной пористости и высокой кислотности катионит применяется как сильный катализатор ионного обмена в многокомпонентных фильтрах водоподготовки.

Таблица 1. Физико-химические показатели твердых адсорбентов. *Table 1.* Physico-chemical parameters of solid adsorbents.

Основные показатели	Аэросил 200	Силикагель МСКГ-60	γ-Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃ , KA-201	TiO ₂	TiOSO ₄	ST-175
Удельная поверхность (БЕТ), м ² /г	200 ± 25	530	400	380 ± 30	110 ± 20	170 ± 20	30-200
Средний размер первичных частиц, мкм	0,012	40-63	3000 - 4000	600 - 6000	0,09	0,12	425- 1200
Насыпная плотность, г/см ³	50	0,4-0,9	50	0,6-0,9	4,05	0,6-0,9	0,75- 0.78
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,021	0,8	0,4–0,7	0,51	0,014	-	0,4-0,6
Средний радиус пор, нм	-	6,0	3-4	5,0	0,5	-	40-70
Заряд поверхности	+	+	+/	+	+	+/-	+

В качестве органических полиэлектролитов был выбран ПДМДААХ со средней молекулярной массой (Mw) равной от 50 до 70 кДа. Влияние неорганических солей оценивали введением твердых, предварительно высушенными до постоянного веса солями NaCl, и Na₂SO₄ марки х.ч. Для калибровки калориметра использовали соль KCl марки ч.д.а.

Тепловой эффект реакций растворения и сорбции соединений определяли по следующему уравнению, относительно теплоты растворения эталонной соли KCl марки ч.д.а.:

$$\Delta H_{i}^{0} = \Delta H_{KCl}^{0} \cdot [m_{i} \cdot M w_{KCl} / m_{KCl} \cdot M w_{i}] \cdot (\frac{\Delta T_{i}}{\Delta T_{KCl}}) \, [кДж/моль]$$

где m_i - масса навески i – вещества

 ΔT_i - скачек температуры для i – вещества

 Mw_i - молекулярная масса i – вещества

Ошибка определения теплового эффекта не превышала ±0,2-0,25 кДж/моль.

Полиэлектролит ПДМДААХ со средней молекулярной массой Mw = 50 - 70 кДа добавлялся в систему в виде 3 масс. % водного раствора постоянного объема. Конечная концентрация полиэлектролита в водном растворе составила 0,2 масс. %, что соответствует рабочим растворам, применяемым при очистке сточных вод. Вклад теплоты смешения раствора ПДМДААХ с исходной водной системой вода – сорбент принимали постоянной и не учитывали отдельно при исследовании процесса адсорбции. Все опыты проводили при комнатной температуре 23 - 25 °C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тепловой эффект сорбции ПДМДААХ определяли добавлением полиэлектролита к системе вода – твердый сорбент для исключения вклада теплоты сорбции воды на результат. Во всех опытах сохраняли постоянным общий объем воды в количестве 200 мл и количество твердого сорбента – 3 г. (за исключением Аэросила А-200 – 0,85 г).

В случае γ-Al₂O₃ и TiOSO₄ водный раствор представлял собой дисперсную систему – золь. В остальных случаях наблюдалось быстрое разделение системы на твердую и водную фазы. Было проведено две серии опытов по последовательности ввода компонентов:

Система 1: Сорбент + ПДМДААХ + NaCl (или Na_2SO_4);

Система 2: Сорбент + NaCl (или Na₂SO₄) + ПДМДААХ.

Влияние неорганических солей на характер сорбции оценивали введением неорганических солей NaCl или Na₂SO₄, в количестве твердый сорбент: соль = 1:1 г/г. Неорганическая соль предварительно высушивалась до постоянной массы и вводилась в систему в сухом виде.

Результаты исследования процесса адсорбции ПДМДААХ в системе 1 представлены в таблице 2.

Таблица 2. Термодинамические характеристики адсорбции ПДМДААХ на поверхности
твердого сорбента

Сорбент	Удельная поверхность (БЕТ), м ² /г	Размер частиц, мкм	$V_{nop}, cm^3/r$	R _{пор} , нм	ΔН°, кДж/моль
Аэросил А-200	200 ± 25	0,012	0,021	-	-2,99
TiO ₂	110 ± 20	0,09	0,014	0,5	-2,14
TiOSO ₄	170 ± 20	0,12			-12,21
ST-175	30 - 200	425 - 1200	0,4 - 0,6	40 - 70	-19,91
Al(OH) ₃ , KA-201	380 ± 30	600 - 6000	0,51	5,0	-23,97
γ-Al ₂ O ₃	400	3000 - 4000	0,4–0,7	3 - 4	-4,95
МСКГ-60	530	40 - 63	0,8	6,0	-22,38

Table 2. Thermodynamic characteristics of the adsorption of PDMDAAH on the surface of a solid sorbent

ТОКАРЕВА и др.

Как видно из таблицы 2 все твердые сорбенты разделились условно на несколько групп, в зависимости от размера частиц, а именно: І группа – от 12 до 120 нм (A-200, TiO₂, TiOSO₄); ІІ группа – от 0,04 до 0,063 мм (МСКГ-60); ІІІ группа – от 0,425 до 6 мм (Al(OH)₃, KA-201 γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃).

Для Аэросила A-200 и TiO₂ преимущественным процессом является обволакивание мелких частиц линейными цепями ПДМДААХ с образованием интерполиэлектролитных комплексов, которые осаждаются из водного раствора. Этот процесс характеризуется невысокими значениями энтальпии $\Delta H^{\circ} = -2 - 3$ кДж/моль.

С увеличением размера частиц и, соответственно, удельной поверхности частиц в случае γ -Al₂O₃, Al(OH)₃ и MCKГ-60 заметную роль играет процесс адсорбции ПДМДААХ. В условиях близкой к нейтральной среде положительное зарядовое состояние поверхности окиси алюминия или кремния определяется гидратированными группами Al – OH и Si – OH, т.е. с центрами одноименных зарядов к катионным центрам N⁺ полиэлектролита. Такой процесс, по нашему мнению, можно объяснить координацией полимера с поверхностью сорбента через анионы Cl⁻ OH⁻ ионных пар реакционных центров N⁺ ПДМДААХ, как показано на рисунке 2 (a).





Fig. 2. Mechanism of polymer adsorption. a) On the cationic surface; b) On the anionic surface.

Это предположение хорошо подтверждается адсорбцией ПДМДААХ на катионите Purolite ST-175, представляющий полистирольную макропористую, сильнокислотную ионообменную смолу в ионной форме – SO₃H⁺, определяющей положительный заряд поверхности сорбента. Малое влияние размера пор от 5 до 50 нм подтверждает преимущественную петлеобразную адсорбцию полиэлектролита на поверхности, а не в порах сорбента.

Вклад теплоты адсорбции полимера существенно выше для $Al(OH)_3$ и MCКГ-60 и достигает –22, –24 кДж/моль. Повышенную теплоту адсорбции для $Al(OH)_3$ можно объяснить образованием на поверхности сорбента алюминатов полимера – R_4N^+ - AlO_2 .

В случае γ-Al₂O₃ наблюдается заметно меньший тепловой эффект –4,9 кДж/моль, что подтверждает наличие на поверхности реакционных центров, как с положительным, так и с отрицательным зарядом. Переход к поверхностям

с преобладанием отрицательно заряженных центров адсорбции в случае кислой соли TiOSO₄ приводит к еще большей экзотермичности процесса до значения энтальпии ΔH° , равного -12,1 кДж/моль по сравнению с γ -Al₂O₃, что показывает на возможность адсорбции непосредственно на отрицательных центрах сорбента с катионными центрами ПДМДААХ, как показано на рисунке 2(б). Полученное значение энтальпии ΔH° почти в два меньше, чем для сорбентов с положительно заряженной поверхностью, что объясняется стерическими факторами доступности N⁺ в полимерной цепи полиэлектролита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы показано, что катионный полимерный полиэлектролит ПДМДААХ селективно и прочно сорбируется на силикатных, являющихся алюмосиликатных компонентах почвы, основными загрязняющими компонентами вод, что позволяет эффективно проводить комплексную очистку сточных вод, применяя комбинированный процесс коагуляции / флоккуляции / осаждения и адсорбции. Процесс адсорбции носит экзотермический характер, в соответствии со значением энтальпии ΔH° равным от -3 до -24 кДж/моль. Заметные отличия в теплотах адсорбции для различных поверхностей позволяют сделать вывод о преимущественной адсорбции ПДМДААХ петлеобразно на поверхности твердого сорбента. Полимерные молекулы в большей степени координируются через противоанион X⁻ полиэлектролита на положительно-заряженной поверхности адсорбента и, в меньшей степени, катионным центром на отрицательно-заряженных областях поверхности адсорбента.

Результаты работы были практически подтверждены разработкой технологии очистки сточных вод автомоек, применяя комбинированный процесс коагуляции / флоккуляции / осаждения (C/F/S) и адсорбции. Эффективность процесса оценивалась по изменению цвета, мутности, общего количества твердых веществ, летучих твердых веществ, общего количества растворенных твердых веществ, поверхностно-активных веществ и химической потребности в кислороде [26].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS: The authors declare no conflict of interests.

Список литературы / References:

- 1. Shahbazi, R., Kasra-kermanshahi, R., Gharavi, S., Moosav, Nejad Z., & Borzooee F. (2013). Screening of SDS-degrading bacteria from car wash wastewater and study of the alkylsulfatase enzyme activity. *Iranian Journal of Microbiology*, *5*(2), 153–158.
- 2. Monney, I., Buamah. R., Donkor, E. A., Etuaful, R., Nota, H. K., & Ijzer, H. (2019). Treating waste with waste: the potential of synthesized alum from bauxite waste for treating car wash

ТОКАРЕВА и др.

wastewater for reuse. *Environmental Science and Pollution Research*, *26*(13), 12755–12764. https://doi.org/10.1007/s11356-019-04730-0.

- Veit, M. T., Novais, G. V., Juchen, P. T., Palácio, S. M., Gonçalves, G.C., & Zanette, J. C. (2020). Automotive Wash Effluent Treatment Using Combined Process of Coagulation/Flocculation/Sedimentation–Adsorption. *Water Air Soil Pollut*, 231(10), 494(12). <u>https://doi.org/10.1007/s11270-020-04862-x</u>.
- Komarovsky, D.P., & Monyak, T.M. (2016). *Application of aluminum-containing coagulants for water treatment of the Western Dvina river*. Bulletin of the Brest State Technical University. P. 74–77 (In Russ.).
- 5. Pedashenko, D.D., Bozhko, L.N., Scriabin, A. Yu., & Popovyan, G.V. (2011). Influence of coagulation water treatment on the equilibrium of forms of carbonic acid. *Water supply and sanitary engineering*, 8, 31–34. (In Russ.).
- Leel, K.E., Teng, T.T., & Poh, B.T. (2012). Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*, 203, 370–386. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109</u>.
- Kudaibergenov, S.E., Tatykhanova, G.S., Arinov, B.Zh., Kozhakhmetov, S.K., & Aseyev, V.O. (2008). Hybrid inorganic-organic nano- and microcomposites based on silica sols and synthetic polyelectrolytes. *Polymer Letters*, 2(2), 101–110. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.14.
- Boluarte, I. A. R., Andersen, M., Pramanik, B. K., Chang, C.-Y., Bagshaw, S., Farago, L., et al. (2016). Reuse of car wash wastewater by chemical coagulation and membrane bioreactor treatment processes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 113, 44–48. <u>https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.01.017</u>.
- 9. Guo, K., Wang, Z., Pan, J., Liu, B., Wang, Y., Yue, Q., Gao, Y., & Gao B. (2022). Highly efficient Al-Ti gel as a coagulant for surface water treatment: Insights into the hydrolysate transformation and coagulation mechanism. *Water Research*, *221*(3), 118826. https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118826.
- Buchhammer, H.M., Petzold, G., & Lunkwitz, K. (1999). Salt Effect on Formation and Properties of Interpolyelectrolyte Complexes and Their Interactions with Silica Particles. *Langmuir*, 15, 4306–4310.
- Xin-Hui, Su C., Tow, Teng T., Morad, N., & Rafatullah, M. (2016). Optimisation of the Coagulation-Flocculation of Reactive Dye Wastewater Using Novel Inorganic-Organic Hybrid Polymer. *Iranica Journal of Energy and Environment*, 7(1), 31–38. <u>https://doi.org/10.5829/IDOSI.IJEE.2016.07.01.05</u>.
- Abujazar, M., Karaagac, S.U., & Bashir, M. (2022). Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, 345, 131133. <u>https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131133</u>.
- 13. Tzoupanos, N.D., Zouboulis, A.I., & Zhao, Y.C. (2008). The application of novel coagulant reagent (polyaluminium silicate chloride) for the post-treatment of landfill leachates. *Chemosphere*. 73. P. 729–736. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.051</u>.
- 14. Janek, M., & Lagaly, G. (2003). Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study. *Colloid Polym Sci*, 281, 293–301. <u>https://doi.org/10.1007/s00396-002-0759-z</u>.
- Kristianto, H., Rahman, H., Prasetyo, S., & Sugih, A.K. (2019). Removal of Congo red aqueous solution using Leucaena leucocephala seed's extract as natural coagulant. *Applied Water Science*, 9(4), 88. <u>https://doi.org/10.1007/s13201-019-0972-2</u>.
- Zhao, Y. X., Gao, B. Y., Shon, H. K., Cao, B. C., Kim, J. (2011). Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), 1536–1542. <u>https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.084</u>.
- 17. Shevchenko, V.S., & Zakharov, V.R. (2002). The experience of using flocculant VPK-402 in the practice of water treatment at water treatment plants. *Omsk Scientific Bulletin*. 18, 70–71. (in Russ.).

КОМПЛЕКСНЫЕ ПОДХОДЫ К ОЧИСТКЕ СЛОЖНО ЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

- 18. Brandt, M.J., Johnson, K. M., Elphinston, A.J., & Ratnayaka, D.D. (2017). Chapter 8 Storage, Clarification and Chemical Treatment. *Twort's Water Supply (Seventh Edition)*, 323–366
- Tian, B., Ge, X., Pan, G., Fan, B., & Zhaokun L. (2006). Adsorption and flocculation behaviors of polydiallyldimethylammonium (PDADMA) salts: influence of counterion. *International Journal of Mineral Processing*, 79, 209–216. <u>https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.11.012</u>.
- Jianfeng, Y., Dongsheng, W., Mingquan, Y., Changqing, Y., Min, Y., & Xiaopeng G. (2007). Optimized Coagulation of High Alkalinity, Low Temperature and Particle Water: pH Adjustment and Polyelectrolytes as Coagulant Aids. *Environmental Monitoring and Assessment*, 131, 377-386. <u>https://doi.org/10.1007/s10661-006-9483-3</u>.
- Mihai, M., Dragan, E. S., Schwarz, S., & Janke, A. (2007). Dependency of Particle Sizes and Colloidal Stability of Polyelectrolyte Complex Dispersions on Polyanion Structure and Preparation Mode Investigated by Dynamic Light Scattering and Atomic Force Microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 8668–8675. <u>https://doi.org/10.1021/jp071655q</u>.
- Beltrán-Heredia, J., & Sánchez-Martín, J. (2009). Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. *Desalination*, 249(1), 353–358. https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.039.
- 23. Kasaikin, V.A., Pavlova, N. V., Zezin, A.B., & Kabanov, V.A. (1985). Flocculation and stabilization of colloid silica by linear polyelectrolytes is the result of cooperative reactions between complementary particles. *Doklady Academii Nauk SSSR*, 281, 888–892.
- Popa, I., Cahill, B.P., Maroni, P., Papastavrou, G., & Borkovec, M. (2007). Thin adsorber films of a strong cationic polyelectrolyte on silica substrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309, 28–35. <u>https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.050</u>.
- 25. Tomita, K. A., Petrykin V., Kobayashi, M., Shiro, M. et al. (2006). A water-soluble titanium complex for the selective synthesis of nanocrystalline brookite, rutile, and anatase by a hydrothermal method. *Angewandte Chemie International Edition*, *45*, 2378–2381. https://doi.org/10.1002/anie.200503565.
- 26. Volkova, G.A., & Storozhuk, N.Yu. (2012). *Methods of wastewater treatment containing synthetic surfactants*. Bulletin of the Brest State Technical University. 2, 45–49. (in Russ.).

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 544.723+541+547.724.1+549.67

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24007

Извлечение фурфурола из водных растворов цеолитами

Г. О. Торосян¹[№], А. А. Акопян², Н. А. Авакян¹

¹Национальный политехнический университет Армении, кафедра обшей химии и химических технологий, Ереван, Армения, e-mail: gagiktorosyan@seua.am ²Национальный аграрный университет Армении, кафедра технологии переработки продуктов растительного происхождения, Ереван, Армения

Поступила в редакцию: 03.04.2023; после доработки: 18.04.2023 г.; принята в печать: 04.05.2023 г.

Аннотация – Изучена целесообразность использования природных цеолитов в качестве адсорбентов для удаления фурфурола из водных растворов. Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований по адсорбции фурфурола из водных растворов на исследуемых сорбентах. Осуществлено сравнение сорбционной эффективности цеолитов – природных клиноптилолитов (Ноемберянское месторождение в Армении и месторождение Семнан в Иране), морденита и модифицированного кислотой аналога из Ширакской области в Армении и синтетического цеолита ZSM-5. Проведена оценка процесса адсорбции полученными экспериментальными данными для осуществления технологической схемы очистки воды от фурфурола. Установлено, что адсорбция фурфурола из водных растворов на цеолитах протекает как в соответствии с теорией объемного заполнения микропор, так и на поверхности сорбентов в зависимости от размеров молекул сорбентов. Модифицированный кислотой природный морденит и цеолит ZSM-5 успешно прошли испытания в качестве адсорбентов для удаления фурфурола из водного раствора. Представлен простейший вариант технологической схемы очистки воды от фурфурола с блоком из двух аппаратов – смесителя, в котором суспензия сорбента перемешивается в очищаемой воде до достижения адсорбционного баланса, и отстойника, в котором отработанный сорбент отделяется от очищенной воды.

Ключевые слова: адсорбция, фурфурол, цеолит, водный раствор, технологическая схема

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 544.723+541+547.724.1+549.67

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24007

Furfural treatment from aqueous solutions by zeolites

Gagik H. Torosyan^{1 \bowtie}, Hayastan A. Hakopyan², and Nelli A. Avagyan¹

¹National polytechnic university of Armenia, department of General chemistry & Chemical technology, Yerevan, Armenia, e-mail: gagiktorosyan@seua.am
²Armenian national agrarian university, Department of plant origin pructe processing technologies, Yerevan, Armenia

Received: April 3, 2023; Revised: April 18, 2023; Accepted: May 5, 2023

Abstract – The feasibility of using natural zeolites as adsorbents for the removal of furfural from aqueous solutions has been studied. The results of theoretical and experimental studies on the adsorption of furfural from aqueous solutions on the studied sorbents are presented. Here was provided also a comparison between sorption efficiency of zeolites - natural clinoptilolites (Noemberyan deposit in Armenia and Semnan deposit in Iran), mordenite and the modified by acid analog from Shirak region in Armenia and synthetic ZSM-5 zeolite. The adsorption process was evaluated by the obtained experimental data for the implementation of the technological scheme for water purification from furfural. It has been established that furfural adsorption from aqueous solutions on zeolites flows past both pursuant to the theory of volumetric filling of micropores, and on a surface of sorbents depending on molecular sizes of sorbents. It has been established also that modified by acid natural mordenite and zeolite ZSM-5 were successfully tested as an adsorbents for furfural removal from aqueous solution. It has been presented the elementary version of device-technological design of water treatment from furfural with the block from two devices – the blender in which sorbent suspension in treated water mixes up before achievement adsorptive balance, and sediment bowl in which fulfilled adsorbent separates from the cleared water.

Keywords: adsorption, furfural, zeolite, water solution, technological design.

введение

Фурфурол и его производные применяются в синтезе ценных химических соединений и полимеров. Он также является широко используемым растворителем, в настоящее время пока единственным при переработке нефти:

- 1. Для извлечения диенов из смеси других углеводородов.
- 2. Для производства рафинированных смазочных масел и множества других материалов нефтепереработки.

Фурфурол – токсичное вещество – ЛД₅₀ 126 мг/кг (средняя доза вещества, вызывающая гибель половины состава испытуемой группы), ПДК в водоемах – 1 мг/л, в воздухе – 0,05 мг/м³ [1–4].

Пары фурфурола раздражают кожу, глаза и дыхательные пути. Это также может привести к потере сознания. Длительное воздействие фурфурола может вызвать сенсибилизацию кожи, потерю вкусовых ощущений, онемение языка и проблемы с дыханием. Фурфурол имеет запах, похожий на запах миндаля.

Таким образом, очистка вод от фурфурола с его дальнейшей утилизацией является актуальной задачей. Использование экономичных природных цеолитов для осуществления очистки сточных вод от фурфурола может иметь практическое использование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Равновесную концентрацию фурфурола в растворе определяли по УФ при $\lambda = 265 \text{ v}\mu$ [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены результаты исследования адсорбции фурфурола из его водного раствора различной концентрации и на различных цеолитах при 20°С.

Из рисунка 1 видно, что адсорбция фурфурола максимальна в случае ZSM-5, что, по-видимому, можно объяснить тем, что средний диаметр пор

 $(0,75 - 1,0 \ нм)$ [6, 7] больше ван-дер-ваальсова диаметра молекулы фурфурола $(0,65 - 0,70 \ нм)$ [8, 9], благодаря чему становится возможной адсорбция фурфурола не только на поверхности кристаллов цеолита (как в случае природных цеолитов), но и путем частичного внедрения молекул фурфурола в устье пор. Следует отметить, что клиноптилолит из Ирана активнее армянского аналога. При переходе морденита в Н-форму, по-видимому, происходит частичное деалюминирование цеолита, с разрушением части тетраэдров $(Al_4 O)^{-5}$ и, как следствие, расширением пор частиц, что и приводит к увеличению количества сорбированного фурфурола по сравнению с исходным морденитом.

Из рисунка 1 также видно, что с увеличением концентрации растворов количество абсорбированного фурфурола увеличивается.





Fig. 1. Adsorption of furfural from an aqueous solution at various concentrations and on various zeolites at 20°C.

Для технологических решений рассчитаны концентрации фурфурола, выраженные в относительных единицах C/C_s , которые приведены в таблице 2. Здесь $C_s = 800$ ммоль/л – концентрация насыщенного раствора фурфурола при 20°С.

Таблица 1. Адсорбция фурфурола из водного раствора на цеолитах при 293 К (С_s = 800 ммоль/л)

Table 1. Adsorption of furfural from an aqueous	solution on zeolites at 293 K (Cs = 800 mmol/l
---	---------------------------------	------------------

C	Адсорбция – а, ммол/г адсорбента						
$\frac{C}{C_S}$	Морденит	Н- Морденит	Клиноптилолит (Арм.)	Клиноптилолит (Иран)	ZSM-5		
0,0044	0,058	0,125	0,070	0,076	0,170		
0,0088	0,087	0,205	0,120	0,135	0,250		
0,0170	0,126	0,261	0,270	0,295	0,353		
0,0440	0,184	0,352	0,240	0,261	0,461		
0,0610	0,210	0,404	0,260	0,278	0,510		
0,0880	0,220	0,430	0,320	0,342	0,540		
0.1320	0.256	0.465	0.350	0.375	0.590		

Изотермы адсорбции в координатах $a = f(C/C_s)$ представлены на рис. 2.



Рис. 2. Изотермы сорбции фурфурола из водных растворов на цеолитах: 1 – природный морденит, 2 – природный клиноптилолит (Иран), 3 – природный клиноптилолит (Армения) и 4 – ZSM-5.

Fig. 2. Sorption isotherms of furfural from aqueous solutions on zeolites: 1 – natural mordenite, 2 – natural clinoptilolite (Iran), 3 – natural clinoptilolite (Armenia), and 4 – ZSM-5.

Интерпретация изотерм, сделанная в рамках теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), согласно [10, 11] применима и к адсорбции растворенных веществ. Показано, что наилучшей интерпретацией кинетики сорбции органических соединений является расчет по уравнению Дубинина-Радушкевича [10]. Поэтому, в настоящем случае приведены изотермы адсорбции фурфурола на исследуемых адсорбентах в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича (уравнение ДР) рис.3.

$$\ln a = \ln a_{S} - \left(\frac{RT}{E}\right)^{2} \left(\ln\left(\frac{C_{S}}{C}\right)\right)^{2} \tag{1}$$

Здесь: C_S и C – концентрации для насыщенного и равновесного растворов фурфурола соответственно; a и a_s - значения равновесной и максимальной адсорбции соответственно.

Значения энергии адсорбции характерной для фурфурола на исследованных сорбентах близки между собой и с доверительной вероятностью 0,86 можно принять E = 1,2 кДж/моль.

На поверхностных гидроксильных группах и атомах кислорода Нцеолитов протекают процессы образования химических связей за счет молекулярных взаимодействий с карбоксильной группой в фурфуроле.



Рис. 3. Изотермы адсорбции фурфурола на цеолитах в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича.

Fig. 3. Isotherms of furfural's adsorption on zeolites in the coordinates of the Dubinin-Radushkevich equation.

Кинетические исследования адсорбции

Кинетические исследования адсорбции проводили в цилиндрическом реакторе диаметром 72 *мм*, снабженным пропеллерной мешалкой диаметром 18 *мм*. Привод мешалки – нерегулируемый, $n = 600 \text{ мин}^{-1}$ (10 $ce\kappa^{-1}$). Пригодность мешалки для создания суспензии с равномерным распределением адсорбента в объёме жидкости проверялась по условию $Re_{M} \ge Re_{M}^{*}$, где Re_{M}^{*} - граничное значение критерия Рейнольдса для мешалки, обеспечивающее создание равномерной суспензии, Re_{M} – значение того же критерия для используемой мешалки. Значение Re_{M}^{*} равно [12]:

$$Re_{M}^{*} = CAr\left(\frac{d_{\scriptscriptstyle \Im KB}}{d}\right)^{0.5} \left(\frac{D}{d}\right)k$$

Здесь: Ar – критерий Архимеда для твердой фазы,

$$Ar = \frac{\mathrm{d}_{_{\mathrm{3KB}}}^{3}(\rho_{_{\mathrm{TB.}}} - \rho_{_{\mathrm{ЖИД.}}}) \cdot \rho_{_{\mathrm{ЖИД.}}} \cdot g}{\mu^{2}}$$

Си k – константы ; для пропеллерной мешалки C = 6,6, k = 1 ; $d_{_{3KB}}$ – эквивалентный диаметр частицы (принято $d_{_{3KB}}$ = 0, 375 *мм*); $d = 18 \ MM$ – диаметр мешалки. D– диаметр реактора.

 $\rho_{\text{тв.}} = 2160 \ \kappa c/m^3 -$ плотность цеолита.

 $\rho_{\text{жид.}}$ и μ – соответственно, плотность и вязкость жидкой фазы (приняты равными константам воды при 25°С: $\rho_{\text{жид.}} = 997 \ \kappa c/m^3$, $\mu = 0,894 \cdot 10^{-3} \ \Pi a \cdot ce\kappa$), $g = 9.81 \ m/ce\kappa^2$.

Приведены параметры уравнений ДР, полученные путем обработки методом наименьших квадратов изотерм, приведенных на рисунке 3. Коэффициенты корреляции, рассчитанные для полученных регрессионных уравнений, достаточно близки к единице, что свидетельствует о применимости ТОЗМ к процессу адсорбции фурфурола на исследованных цеолитах.

После подстановки числовых значений получаем $Re_{M}^{*} = 2856$. Используемый смеситель обеспечивает значение критерия Рейнольдса: Для уменьшения погрешности эксперимента, возникающей при отборе проб из-за возможного нарушения заданного соотношения твердое : жидкое, равновесная концентрация фурфурола и объем реакционной смеси, по сравнению с опытами при исследовании адсорбционного остатка до 500 *мл* были увеличены. При таком начальном объеме смеси отбор 8 – 10 проб по 1 *мл* практически не влияет на течение процесса.

Кинетическая кривая адсорбции фурфурола при $C_0 = 18$ ммоль/л на рисунке 4. в координатах $\gamma = f(\tau)$, где γ – относительное приближение адсорбции к равновесию;

$$\gamma = \frac{a_{\tau}}{a}.$$

Здесь a_{τ} – текущее значение адсорбции на момент времени τ ,

а– значение равновесной адсорбции при начальной концентрации фурфурола в растворе 18 ммоль/л.

Скорость приближения к равновесию в условиях эксперимента практически не зависит от вида абсорбента; во всех случаях равновесие достигалось на 180-190 мин. Зависимость $\gamma = f(\tau)$ практически линейна на протяжении ~ 80% всего времени установления равновесия (до контакта 120 - 150 мин).

Таблица 2. Параметры уравнения Дубинина-Радушкевича при адсорбции фурфурола на цеолитах

№ Цеолита	Уравнение регрессии	R^2	a _s , ммоль/г	Е, кДж/моль
1	$\ln a = -0.9242 - 0.0638 \left(ln \left(\frac{C_s}{C} \right) \right)^2$	0,9981	0,389	9,81
2	$\ln a = -0,3638 - 0,0494 \left(ln \left(\frac{C_s}{C} \right) \right)^2$	0,9997	0,695	11,1
3	$\ln a = -0,6031 - 0,0668 \left(ln \left(\frac{C_s}{C} \right) \right)^2$	0,9988	0,547	9,58
4	$\ln a = -0,1362 - 0,0460 \left(ln \left(\frac{C_s}{C} \right) \right)^2$	0,9992	0,872	11,5

Table 2. Parameters of the Dubinin-Radushkevich equation for furfural's adsorption on zeolites

Такое поведение процесса характерно для случаев, когда скорость адсорбции контролируется внешне диффузионным массопереносом [11], что возможно как при достаточно быстром, по сравнению с внутренним массопереносом, так и

при его отсутствии. Если для природного клиноптилолита и морденита внутренняя диффузия (и, следовательно, внутренний массоперенос) не может иметь места из-за малого диаметра пор, то ZSM-5 (и, возможно, некоторая часть пор Н-морденита), имеют диаметр, несколько больше, чем ван-дерваальсов диаметр молекулы фурфурола (0,75 – 1,0 нм, при диаметре молекулы фурфурола 0,65-0,70 нм). Отсутствие заметного вклада внутренних пор (до адсорбции ~90% от равновесия) в кинетику адсорбции фурфурола, в этом случае, по-видимому, объясняется увеличением эффективного диаметра молекулы адсорбата из-за гидратации, ограничивающей адсорбцию только площадью устья пор и настолько затрудняет диффузию молекул гидрата в поровое пространство, что доля диффузии в массопереносе становится очень небольшой. По-видимому, именно поэтому адсорбция фурфурола и имеет меньшую величину, чем позволяет пористая структура цеолита. В пользу этого предположения говорит тот факт, что адсорбция фурфурола ИЗ тетрахлорметана (без гидратированного растворителя) цеолита ZSM-5 имеет величину 0,31 г/г или 3,3 ммол/г, что почти в 4 раза превышает величину его максимальной адсорбции из воды ($a_s = 0.872$ ммоль/г).





Из частного уравнения $a = (C_0 - C) \cdot V/g$ следует, что расход адсорбента на объем очищенной воды (T) может быть равен:

$$T = \frac{(C_0 - C_K)}{a_K} \tag{3}$$

Здесь C_0 и C_K - начальная и конечная концентрация фурфурола соответственно, a_K – величина адсорбции, равновесная с C_K . Как правило, C_K имеет относительно небольшое значение; даже при использовании очищенной воды только в системе замкнутого водооборота C_K обычно не превышает ~ 0,1 ммоль/л.

Если учесть, что столь низким концентрациям отвечают низкие величины равновесной адсорбции, то легко увидеть, что расход адсорбента при таком оформлении процесса недопустимо велик. Из уравнения (3) с учетом (1) к виду:

$$m = \frac{(C_0 - C_K)}{a_K} = \frac{(C_0 - C_K)}{exp\left(\ln as - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 ln\left(\frac{C_S}{C_K}\right)^2\right)}$$
(4)

А подставляя соответствующие значения в (4) получаем, что при снижении концентрации фурфурола для замкнутой системы водооборота (0,1 ммоль/л), удельный расход сорбента (m) составит 1,745 кг/л. для Н-морденита, а для цеолита - ZSM-5 – 1,04 кг/л.

В качестве технологического решения предлагаются перекрестноступенчатая или противоточная схемы процесса очистки сточных вод [12]. При равном числе основных устройств в рассматриваемых схемах предпочтение отдается противоточной схеме. Так как в обеих рассматриваемых схемах при равном числе основных устройств и, следовательно, одинаковых капитальных вложениях, когда экономическая целесообразность определяется эксплуатационными затратами, предпочтение отдается противоточной схеме [12] (рис. 5).



Рис. 5. Противоточная схема адсорбционной очистки воды К, К+1, К+2, К+3 – агрегаты «смеситель-отстойник»; R – узел регенерации адсорбента.

Fig 5. The counter-flow scheme for adsorptive water purifications K, K+1, K+2, K+3 – units "amalgamator-sediment bowl"; R – regeneration knot of adsorbent.

Согласно этой схеме адсорбент вносится в смеситель-отстойник последней, по ходу воды, ступени (К), где, контактируя с частично очищенной водой (концентрация фурфурола C_{K+1}), поглощает фурфурол до достижения удельной адсорбции (a_K), равновесие с заданной конечной концентрацией (C_K) его в воде. После отстаивания вода, очищенная до C_K , покидает установку, а адсорбент, используя лишь небольшую часть адсорбционных мощностей, переводится на ступень K+1, где адсорбирует фурфурол до достижения

адсорбционного равновесия с C_{k+1} . Отстоянная вода, с концентрацией фурфурола C_{k+1} , поступает на ступень К, а адсорбент – на ступень К+2. В результате повторения описанных операций адсорбент выводится с последней, по ходу сорбента (и первой – по ходу воды), ступени, достигнув величины удельной адсорбции, несколько меньшей, чем равновесная с исходной концентрацией фурфурола в воде C_0 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы равновесие и кинетика процесса адсорбции фурфурола из водных растворов на цеолитах.

Установлено, что:

- Н-морденит и цеолит ZSM-5 проявляют наибольшую эффективность в качестве адсорбента для удаления фурфурола из водного раствора.
- наилучшей интерпретацией кинетики сорбции фурфурола является расчет по уравнению Дубинина-Радушкевича.

Предложена противоточная схема адсорбционной водоочистки с использованием агрегатов «смеситель-отстойник».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS: The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

- Козлов В.А., Голенков А.В., Сапожников С.П. (2019). Фурфурол яд, маркер токсичности или антидот?, *Наркология 3*, 84-94. <u>http://dx.doi.org/10.25557/1682-8313.2019.03.84-94</u>. (дата обращения 16.02.2023).
- 2. Reed N.R., & Kwok E.S.C. (2014). *Furfural. In: Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, pp. 685–688. <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00147-0</u>.
- 3. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда, (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. (с Изменениями N 1, 2). Москва. 1977.
- 4. 2-Furaldehyde (Furfural) CAS No: 98-01-1 EINECS No: 202-627-7 Summary Risk Assessment Report. Final report. The Netherlands, 2008. 179 p.
- 5. Torosyan G.H., Aidan Ghazi, Hovhannisyan D.N. (2010). Lignocellulosis: Convenient Sorbents for Wastewater Treatment from Phenol and Furfural, *Journal Food and Environment Safety of the Suceava University (Food Engineering)*, 9(4), 131–138.
- 6. Торозова А.С. Дисс. ... канд. хим. наук. Тверь: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016.
- 7. Breck D. W. (1974). *Zeolite molecular sieves, Structure, chemistry and use*, A Wiley- Inter science publication, John Wiley & Sons,) New York-London-Sydney-Toronto, P.781,
- 8. Гази А., Диссертация Исследование обработки фурфурол содержащих сточных вод активированными углями и цеолитом, канд. техн. наук. Ереван, (на английском), 2012. С.61.
- Hoydonckx H. E., Van Rhijn W. M., Van Rhijn W., De Vos D. E., Jacobs P. A. (2007) Furfural and Derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2.1.2, Chemical properties, <u>https://doi.org/10.1002/14356007.a12_119.pub2</u>

- József Tóth (2000). Calculation of the BET-Compatible Surface Area from Any Type I Isotherms Measured above the Critical Temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* 225 (2), 378–383. <u>https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6723</u>.
- Hsu-Wen Hung &Tsair-Fuh Lin (2012). Prediction of the Adsorption Capacity for Volatile Organic Compounds onto Activated Carbons by the Dubinin–Radushkevich–Langmuir Model. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57 (4), 497–506, <u>https://doi.org/10.3155/1047-3289.57.4.497</u>.
- 12. Торосян Г.О., Исаков А.А., Симонян А.А., Давтян В.А., Оганесян Д.Н., Торосян Н.С. (2018) Технологические аспекты очистки сточных вод, *Boda-Magazine*, *3*(127).

References:

- 1. Kozlov V.A., Golenkov A.V., Sapozhnikov S.P. (2019) Furfural a poison, a marker of toxicity or an antidote? *Наркология Narcology*, №3, 84-94. <u>http://dx.doi.org/10.25557/1682-8313.2019.03.84-94</u>. (in Russ.). (accessed 16.02.2023).
- 2. Reed N.R., & Kwok E.S.C. (2014). *Furfural. In: Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, pp. 685–688. <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00147-0</u>.
- **3.** GOST 12.1.007-76 System of labor safety standards, (SSBT). Harmful substances. Classification and general safety requirements 1977, (with Amendments No. 1, 2).
- 4. CAS-No.: 98-01-1 EINECSNo: Risk assessment 2-furaldehyde (Furfural) CAS-No.: 98-01-1 EINECSNo.: 202-627-7 Final report. The Netherlands, 2008. 179 p.
- 5. Torosyan G.H., Aidan Ghazi, Hovhannisyan D.N. (2010). Lignocellulosis: Convenient Sorbents for Wastewater Treatment from Phenol and Furfural, *Journal Food and Environment Safty of the Suceava University (Food Engineering)*, 9 (4), 131-138.
- 6. Torozova A. S. (2016), Catalytic synthesis of biologically active substances from cis-verbenol epoxide using micro- and mesoporous materials, (Ph.D.disseretation in Russ.), Tver, p.27.
- 7. Breck D. W. (1974). Zeolite molecular sieves, Structure, chemistry and use, A Wiley- Inter science publication, John Wiley & Sons,) New York-London- Sydney-Toronto, pp.781,...
- 8. Gazi A. (2012). Investigation furfural containing water treatment with activated carbon& *zeolites*, (Ph.D.disseretation), Yerevan, P. 61.
- Hoydonckx H. E., Van Rhijn W. M., Van Rhijn W., De Vos D. E., Jacobs P. A. (2007), Furfural and Derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2.1.2, chemical properties, <u>https://doi.org/10.1002/14356007.a12_119.pub2</u>
- József Tóth (2000). Calculation of the BET-Compatible Surface Area from Any Type I Isotherms Measured above the Critical Temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* 225(2), 378–383. <u>https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6723</u>.
- Hsu-Wen Hung & Tsair-Fuh Lin (2007). Prediction of the Adsorption Capacity for Volatile Organic Compounds onto Activated Carbons by the Dubinin–Radushkevich–Langmuir Model, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(4), 497–506, <u>https://doi.org/10.3155/1047-3289.57.4.497</u>.
- 12. Torosyan G.H., Isakov A.A., Simonyan A.A., Davtyan V.A., Oganesyan D.N., Torosyan N.S. (2018), Technological aspects of wastewater treatment, *Water-Magazine*, *3*(127).

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 661.183.1

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24008

Экологически безопасный сорбент для ликвидации последствий разлива нефти

Н. Н. Гибадуллина¹[№], А. Г. Бадамшин², Э. М. Сунагатова¹, А. С. Губа³

¹Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия, e-mail: hetcom@anrb.ru ²OOO «РН-БашНИПИнефть», Уфа, Россия ³OOO «СамараНИПИнефть», Самара, Россия

Поступила в редакцию: 22.03.2023; после доработки: 02.05.2023 г.; принята в печать: 12.05.2023 г.

Аннотация – Термообработкой смеси шунгита и мха сфагнового при температуре от 20 до 165°С получен сорбент, обладающий практически 100% плавучестью в природной и искусственной воде и сорбирующий как нефть, так и ионы тяжелых металлов. Определены сорбционные характеристики сорбента по отношению к нефти, ионам мышьяка(III) и ртути(II). Полученный сорбент перспективен для ликвидации аварийных разливов нефти на водной поверхности.

Ключевые слова: адсорбция, нефть, ионы тяжелых металлов, сорбент.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 661.183.1

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24008

Environmentally Friendly Sorbent for Oil Spill Response

Natalia N. Gibadullina¹, Alexander G. Badamshin², Elina M. Sunagatova¹, and Alexei S. Guba³

¹Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia, e-mail: hetcom@anrb.ru ²RN-BashNIPIneft LLC, Ufa, Russia ³SamaraNIPIneft LLC, Samara, Russia

Received: March 22, 2023; Revised: May 2, 2023; Accepted: May 12, 2023

Abstract – By heat treatment of a mixture of shungite and sphagnum moss at a temperature of 20 to 165°C, a sorbent was obtained that has almost 100% buoyancy in natural and artificial water and absorbs both oil and heavy metal ions. The sorption characteristics of the sorbent with respect to oil, arsenic(III) and mercury(II) ions were determined. The obtained sorbent is promising for liquidation of emergency oil spills on the water surface.

Keywords: adsorption, oil, heavy metal ions, sorbent.

введение

Разливы нефти при разработке И эксплуатации нефтегазовых месторождений относятся к одним из опасных по своим последствиям чрезвычайным ситуациям [1-3]. Особое негативное последствие, как для человека, так и для окружающей среды представляет попадание нефти и нефтепродуктов в водные и почвенные объекты в результате аварийных разливов, приводящих изменениям В экосистеме И необратимым к последствиям для почв, флоры и фауны в областях разлива [2–5]. Необходимо повышенную опасность отметить, что для почвенно-грунтовых вод представляют нефтепромысловые амбары, пруды отстойники, шламовые амбары, сооруженные для хранения отходов бурения, являющихся источником токсичных веществ и относящихся к III или IV классу опасности в зависимости от степени негативного воздействия на окружающую среду в соответствии с Приказом Федеральной службы по надзору в сфере природопользования от 22 мая 2017 г. N 242 «Об утверждении Федерального классификационного Экологическую каталога отходов» [6-8]. опасность представляют минерализованные попутные пластовые воды (до 70 г/л) и аварийные выбросы буровых шламовых растворов при нефтегазовом бурении скважин, которые приводят к засолению территории кустовых площадок концентрированными нефтесодержащими пластовыми водами, содержащими тяжелые металлы – свинец (Pb), ртуть (Hg), кадмий (Cd), цинк (Zn) и никель (Ni) [4, 5]. Загрязнение вод растворимыми солями данных металлов в результате грунтовых техногенеза провоцируют многие заболевания [9]. Загрязнение территории нефтепромыслов и вод Каспийского моря находится в тесной связи с химическим составом нефти и пластовых вод, минералогическим составом почвообразующих пород [4]. В работе [5] показано, что содержание Cd, Pb, Zn и Ni на площадках буровых скважин находится в прямой зависимости от концентрации в почве разлитой нефти.

четыре основных Выделяют метода устранения нефтеразливов: механический сбор, сжигание на месте разлива, применение сорбентов, диспергаторов консорциума углеводородокисляющих химических И микроорганизмов [10–16]. Одним из наиболее перспективных методов очистки природных и сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов является сорбция на различных природных и синтетических сорбентах [11–14]. Положительными достоинствами адсорбционной очистки загрязненных вод сорбентами являются достаточно высокая степень очистки, экономичность и возможность многократного использования сорбента. При толщине нефтяной пленки менее 1-2 мм для качественного удаления нефтяных загрязнений, как применение нефтесорбирующих правило, целесообразно материалов И диспергаторов [13–16].

Одним из актуальных и перспективных направлений, развиваемых в последние годы, является создание углерод-кремнеземных сорбентов, отличающихся от углеродных материалов и силикагелей структурнофункциональными свойствами, повышенной адсорбционной селективностью по отношению к определенным органическим и неорганическим соединениям и

возможностью регулирования химической природы поверхности данных композитных материалов [17-23]. Углерод-кремнеземные композиты сочетают в себе как свойства гидрофобных углеродных соединений с высокой удельной поверхностью, так и силикагелей, признанных эффективными сорбционными материалами [17, 23]. Неполярная углеродная компонента эффективно адсорбирует из водной фазы органические соединения (нефтепродукты, углеводороды, поверхностно-активные вещества), а кремнеземная часть извлекает из водной фазы ионы металлов по механизму ионного обмена. Данный класс сорбентов актуален для применения при таком антропогенном воздействии на окружающую среду как загрязнение нефтью. При разливах нефти наряду с нефтяными углеводородами в природу поступают тяжелые металлы и природные радионуклиды, которые, попадая в воду и почву, включаются в биосферный круговорот, и представляют экологическую опасность, в том числе как источники внешнего и особенно внутреннего облучения [24]. Известен углеродсодержащий силикат для дезактивации водных, паводковых, ливневых, техногенных растворов путем сорбционного извлечения из них радионуклидов [25].

Природное возобновляемое органоминеральное сырье – рисовая шелуха [26], торф [27], целлюлоза [28], лигнин [29] и сапропель [30] наиболее перспективно для создания широкого спектра доступных «зеленых» углерод-кремнеземных сорбентов для очистки водных сред, обладающих разнообразной адсорбционной активностью [26–32].

Целью настоящей работы является получение нового сорбента на основе мха сфагнового [33] и шунгита [34–36] и изучение закономерностей сорбции ионов тяжелых металлов и нефти из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали государственный стандартный образец (ГСО) Мышьяк(III) 7264-96 (концентрация $0,1 \, \Gamma/дm^3$) и ГСО Ртуть 7263-96 (концентрация $1 \, \Gamma/дm^3$) производства ООО «Уральский завод химической продукции», мох сфагновый [33] и высушенный при 150°С в вакууме минерал шунгит, содержащий углерод (30,0% масс.), SiO₂ (57,0% масс.), TiO₂ (0,2% масс.), Al₂O₃ (4,0% масс.), FeO (0,6% масс.), Fe₂O₃ (1,49% масс.), MgO (1,2% масс.), MnO (0,15% масс.), K₂O (1,5% масс.), S (1,2% масс.) [34–36].

Удельную поверхность образца сорбента S_{уд} определяли методом БЭТ, основанным на измерении равновесной адсорбции азота при 77 К [37]. Расчет S_{БЭТ} проводили в интервале равновесных относительных давлений паров азота $P/P_0 = 0.05 - 0.33$ по изотерме адсорбции с использованием объемной вакуумной автоматизированной установки Sorptomatic-1900. статической Fisons Элементный состав сорбента определяли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре ARL OptimX. Съемка проводилась при напряжении на трубке 25 кВ с силой тока 2 мА в вакууме. Последовательно снимались три скана на кристаллах LiF 200, PET, AX 06 при помощи сцинтилляционного и проточнопропорционального детектора. ИК спектр сорбента регистрировали на спектрометрена Фурье-спектрометре Advance Bruker Vertex 70V в области 4000–400 см⁻¹ (таблетка с KBr). Размеры частиц сорбента регистрировали на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц Analysette 22 NanoTecplus.

Углерод-кремнеземный сорбент. Тщательно перемешали 5 г шунгита и 5 г предварительно высушенного мха сфагнового (~1 мм). Термическую обработку полученной смеси проводили в кварцевом реакторе в токе аргона при температуре от 20 до 165°С со скоростью подъема температуры 5 град·мин⁻¹. Полученный порошок темно-коричневого цвета измельчали в шаровой мельнице, промывали дистиллированной водой (3×15 мл) и сушили в вакууме при 100°С. Получили 8,6 г сорбента. Для работы использовали сорбент фракционного состава 0,04–0,06 мм, имеющий следующие характеристики: удельная поверхность $S_{yg} = 6,8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; объем пор V_{nop} по бензолу 0,028 см³ $\cdot \text{г}^{-1}$ — 200°С; насыпная плотность 0,86 г $\cdot \text{см}^{-3}$; влажность 4%. Сорбционная емкость сорбента по нефти, которую определяли по ГОСТ 33627-2015 «Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов», составила 4,3 г/г.

Адсорбция нефти из водных нефтесодержащих растворов. К 50 мл природной воды, содержащей 0,16 г товарной нефти плотностью $d^{25} = 0,817$ г/мл Ярудейского месторождения, добавляли 2 г сорбента и перемешивали при 20°С в течение 2 ч. Отделяли сорбент и анализировали водный раствор на содержание нефти гравиметрически (ПНД Ф 14.1:2.116-97). Адсорбция составила 49 мг/г.

Определение плавучести сорбента проводили на природной пресной воде и искусственной морской воде следующего состава: NaCl – 26,518; MgCl₂ – 2,447; MgSO₄ – 3,305; CaCl₂ – 1,141; KCl – 0,725; NaHCO₃ – 0,202; NaBr – 0,083 г/л [38].

Влияние сорбента на биодеструкцию нефти Ярудейского месторождения. К 40 г почвы добавляли 5 г легкой, малосмолистой, парафинистой нефти Ярудейского месторождения (содержание парафинов 11%, смол 1,5%, асфальтенов менее 0,1%, температура застывания 7°С) и 2 г сорбента и тщательно перемешивали. На протяжении всего опыта температуру почвы поддерживали 20°С. Почву перемешивали с периодичностью 1 раз в 7 суток в течении 45 дней. О биоразложении углеводородов нефти судили по остаточному содержанию нефтепродуктов в почве и динамике численности микроорганизмов [17]. Степень биодеструкции нефти в опыте с применением сорбента составила 11% (4,4 г), контрольный опыт без сорбента – 1,5% (0,6 г).

Адсорбция тяжелых металлов. Растворы тяжелых металлов с концентрацией от 5 до 500 мг/дм³ готовили из ГСО ионов мышьяка(III) и ртути(II) разбавлением дистиллированной водой непосредственно перед экспериментом. Сорбцию проводили в статистических условиях.

К 100 мл раствора мышьяка(III) или ртути(II) добавили 0,2 г сорбента и интенсивно перемешивали на магнитной мешалке в течение 2 ч. После достижения сорбционного равновесия через 3 ч растворы фильтровали через фильтр «синяя лента». Равновесную концентрацию ионов ртути в растворе определяли на фотоколориметре КФК-2 при 490 нм (1 = 1 см) [39]. Равновесную

концентрацию ионов мышьяка в растворе на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ®-02» [40]. Математическая обработка полученных результатов (вычисление средних значений, расчёт случайных погрешностей с доверительной вероятностью 0,95) проведена с использованием программы ЕХСЕL.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термообработку смеси шунгита и мха сфагнового проводили от 20 до 165°С со скоростью подъема температуры 5 град·мин⁻¹. В этих условиях происходит как испарение, так и дегидратация воды в гидроксилсодержащих соединениях сфагнового мха, что приводит к улучшению гидрофобных свойств сорбционной поверхности образующегося сорбента. Благодаря этому увеличивается сорбционная способность сорбента по отношению к нефти и его плавучесть на водной поверхности – важные свойства сорбента для сбора нефти на воде.

Полученный сорбент имеет следующие характеристики: $S_{yg} = 6.8 \text{ m}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; объем пор (V_{nop}) по бензолу 0,028 см³ $\cdot \text{г}^{-1} - 200^{\circ}$ С; насыпная плотность 0,86 г см⁻³; влажность 4%. Сорбционная емкость сорбента по нефти – 4,3 г/г. Микроанализ с помощью EDX показал, что сорбент содержит С (51%), SiO₂ (27%) и Al₂O₃ (3%). В ИК спектре полученного образца наблюдаются полосы поглощения в области ~1620 и 2800-3010 см⁻¹ характерные для валентных колебаний связей C=C и C-H. Кроме того, при 1085 см⁻¹ проявляется интенсивная полоса поглощения, характерная для асимметричных валентных колебаний группы Si–O–Si. По классификации ГОСТ 12.1.007.76 сорбент относится к классу малоопасных веществ.

Данный вид сорбентов перспективен для применения при таком антропогенном воздействии на окружающую среду как аварийный разлив нефти на водной поверхности. Исследование плавучести сорбента и его насыщенного нефтью образца на моделях минеральной природной воды и искусственной морской воды показало их высокую плавучесть (~ 98%) в течение 14 суток (рис. 1). Сорбент эффективно сорбирует нефть (4,3 г/г) и может находиться на поверхности морской воды во взвешенном состоянии, не давая нефти осесть на морское дно, тем самым способствуя биоразложению действием природного консорциума нефтеокисляющих нефти под микроорганизмов [3]. Динамическое равновесие наступает после 5-10 мин контакта сорбента с нефтью.

Исследование влияния сорбента биодеструкцию на легкой, нефти Ярудейского месторождения малосмолистой, парафинистой В нефтезагрязненной почве при 20°С в течении 45 дней показало, что сорбент биоразложению нефтяных углеводородов. способствует Степень биодеструкции нефти в опыте с применением сорбента составила 11%, без сорбента – 1,5%.

Среди микроэлементов-экотоксикантов большую опасность представляют соединения тяжелых металлов – кадмия, свинца, мышьяка и

107
ртути, которые оказывают токсическое действие на нефтеокисляющие микроорганизмы, ингибируя, таким образом, процесс деструкции нефти [41].



Рис. 1. Плавучесть сорбента в искусственной морской воде в количестве от 0,32 до 2,94 г через 14 суток.

Fig. 1. Buoyancy of the sorbent in artificial sea water in an amount of 0.32 to 2.94 g after 14 days.

Одно из решений этой проблемы – применение сорбентов. В работах [7, 18–20] нами было показано, что в среде, содержащей нефть, свинец, мышьяк и ртуть в концентрациях, превышающих предельно допустимую, применение углерод-кремнезёмного сорбента ингибирует негативное воздействие тяжелых металлов на консорциум нефтеокисляющих микроорганизмов и биодеструкция нефти успешно протекает.

В связи с этим нами изучены сорбционные свойства сорбента по отношению к мышьяку(III) и ртути(II), которые оценивали по результатам их извлечения в статических условиях при температуре 20°C из модельных растворов на основе дистиллированной воды. Исследование сорбционных характеристик сорбента показало, что он обладает достаточно высокими емкостными характеристиками. По результатам опытов по сорбции ионов ртути и мышьяка, были построены изотермы адсорбции Лэнгмюра в координатах $A = f(C_{\text{DABH.}})$ И $1/A = f(1/C_{\text{pabh.}}),$ где С_{равн.} – равновесная концентрация ионов металлов в мг/мл, А – адсорбция в мг/г (рис. 2-3). Согласно классификации Чарльза Гильса они относятся к классу L (изотермы Ленгмюра): величина адсорбции (А) возрастает с увеличением равновесной концентрации (С_{равн.}) и постепенно приближается к максимальной сорбционной ёмкости [42]. Определенная графическим способом максимальная сорбционная емкость сорбента составила для Hg – 141 и As – 89 мг/г. Для оценки достоверности рассчитали коэффициенты аппроксимации R, значения которых для мышьяка и ртути равны 0,9933 и 0,9984 соответственно (рис. 2 - 3b).



Puc 2. Изотерма адсорбции (а) и линейная корреляция изотермы Ленгмюра (b) для Hg^{2+} *Fig.2.* Adsorption isotherm (a) and linear correlation of Langmuir isotherm (b) for Hg^{2+} .



Puc 3. Изотерма адсорбции (а) и линейная корреляция изотермы Ленгмюра (b) для As^{3+} *Fig.3.* Adsorption isotherm (a) and linear correlation of Langmuir isotherm (b) for As^{3+} .

После сбора нефти, насыщенный нефтью сорбент может быть размещен на специальных полигонах с промышленными отходами для последующего биоразложения или применен в качестве сырья в производстве асфальтобетонных смесей для дорожных покрытий [43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сорбент, полученный на основе шунгита и мха сфагнового, сорбирует нефть, обладает плавучестью в морской воде и достаточно высокими ёмкостными характеристиками по отношению к ртути и мышьяку.

Работа выполнена в рамках Государственного задания УфИХ УФИЦ РАН по теме «Синтез биологически активных веществ на основе природных соединений. Создание экологически чистых материалов и технологий» № 122031400260-7.

109

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the UFIC UFRC RAS on the topic "Synthesis of biologically active substances based on natural compounds. Creation of environmentally friendly materials and technologies" No. 122031400260-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS: The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

- 1. РБК. Разливы нефти: почему они случаются так часто и можно ли их предотвратить. <u>https://trends.rbc.ru/trends/green/5fb2784e9a79477fa024d069</u> (дата обращения 20.03.2023).
- 2. Дитц Л.Ю., Дудина Т.Н., Цускман Е.И., Катункина Е.В. (2020). Геоэкологические проблемы территорий нефтедобычи. *Успехи современного естествознания*, 3, 72–77. <u>https://doi.org/10.17513/use.37348</u>
- Murphy D., Gemmell B., Vaccari L., Li Ch., Bacosa H., Evans M., Gemmell C., Harvey T., Jalali M., Niepa T.H.R. (2016). An in-depth survey of the oil spill literature since 1968: Long term trends and changes since Deepwater Horizon. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1-2), 371– 379. <u>https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.028</u>
- 4. Досбергенов С.Н. (2014). Содержание тяжелых металлов в грунтовых водах месторождений «Караарна» и «Восточная Кокарна». Гидрометеорология и экология, 2, 130–139.
- 5. Лавриненко И.А., Лавриненко О.В. (1998). Аккумуляция растениями тяжелых металлов в условиях нефтезагрязнения. *Сибирский экологический журнал*, 3-4, 299–309.
- 6. Васильев А.В., Тупицына О.В. (2014). Экологическое воздействие буровых шламов и подходы к их переработке. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 16(5), 308–313.
- Губа А.С., Бахтизин Р.Н., Аблеев Р.И., Фахреева А.В., Мусин Ф.Ф., Докичев В.А. (2021). Разработка техногенного грунта на основе бурового шлама, образованного в процессе строительства скважин Винно-Банновского нефтяного месторождения Самарской области. SOCAR Proceedings, 2, 095–104. <u>https://doi.org/10.5510/OGP20210100486</u>
- 8. Семёнычев В.Г., Крючков В.Н., Мазлова Е.А. (2015). Оценка воздействия буровых отходов на морскую экосистему как среду обитания гидробионтов. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 8, 18–21.
- 9. Горелов А. (2009). Экология. М.: МГУ.
- 10. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. (2022). Ликвидация аварийных разливов нефти. сорбционная очистка поверхности акваторий от нефтяных загрязнений: учеб. пособие. Москва, МГУ.
- 11. Давыдова О.А., Лукьянов А.А., Ваганова Е.С., Шушкова И.В., Кочеткова К.В., Фаизов Р.Р., Гусева И.Т. (2014). Физико-химические аспекты загрязнения и очистки поверхностных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов природными сорбентами. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 16(4), 523–525.
- 12. Гридин О.М., Аренс В.Ж., Гридин А.О. (2000). Семь раз отмерить. Рекламные иллюзии и реальные перспективы применения нефтяных сорбентов. *Нефтегазовая вертикаль*, 9, 28–32.

ГИБАДУЛЛИНА и др.

- 13. Bakhiia T., Romanchuk A.Y., Maslakov K.I., Averin A.A., Kalmykov S.N. (2022). Use of reduced graphene oxide to modify melamine and polyurethane for the removal of organic and oil wastes. *Energies*, *15*(19), 7371. <u>https://doi.org/10.3390/en15197371</u>
- 14. Сироткина Е.Е. (2005). Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов. *Химия в интересах устойчивого развития*, 13, 359–377.
- 15. Wang A., Li Y., Yang X., Bao M., Cheng H. (2017). The enhanced stability and biodegradation of dispersed crude oil droplets by Xanthan Gum as an additive of chemical dispersant. *Marine Pollution Bulletin*, 118(1-2), 275–280. <u>https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.001</u>
- 16. Pedigo S. (2011). Oil spill eater II: передовая технология ликвидации последствий разлива нефти. *Нефтегазовые технологии*, 10, 4–11.
- 17. Латыпова Д.Р., Бадамшин А.Г., Кулешов С.П., Тимашев Э.О., Кульницкий Б.А., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э., Докичев В.А. (2015). Новый высокоэффективный углеродкремнеземный сорбент. *Журнал прикладной химии*, 88, 1282–1287.
- 18. Пат. 2564839 РФ, 2015.
- 19. Пат. 2612286 РФ, 2017.
- 20. Пат. 2615526 РФ, 2017.
- 21. Wiśniewska M., Wawrzkiewicz M., Onyszko M., Medykowska M., Nosal-Wiercińska A., Bogatyrov V. (2021). Carbon-silica composite as adsorbent for removal of hazardous C.I. basic yellow 2 and C.I. basic blue 3 dyes. *Materials (Basel)*, 14(12), 3245. <u>https://doi.org/10.3390/ma14123245</u>
- 22. Ngernyen Y., Siriketh T., Manyuen K., Thawngen P., Rodtoem W., Wannuea K., Knijnenburg J.T.N., Budsaereechai S. (2022). Easy and low-cost method for synthesis of carbon–silica composite from vinasse and study of ibuprofen removal. *Journal of Carbon Research*, 8, 51. <u>https://doi.org/10.3390/c8040051</u>
- 23. Wu T., Ke Q., Lu M., Pan P., Zhou Y., Gu Z. Cui G.; Lu H. (2022). Recent advances in carbonsilica composites: preparation, properties, and applications. *Catalysts*, 12(5), 573. <u>https://doi.org/10.3390/catal12050573</u>
- 24. Шрамченко А.Д., Чепенко Б.А. (2000). Информационно-аналитический обзор зарубежных публикаций по тематике обращения с радиоактивными отходами (веществами и материалами), содержащими природные радионуклиды, в нефтяной и газовой промышленности. М.
- 25. Пат. 2389094 РФ, 2010.
- 26. Арефьева О.Д., Ковехова А.В., Земнухова Л.А., Моргун Н.П. (2022). Применение углеродсодержащего сорбента из плодовых оболочек риса для удаления фенола из водных растворов. *Химическая безопасность*, *6*(2), 132–147. <u>https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23008</u>
- 27. Дремичева Е.С. (2022). Изучение механизмов сорбции ионов тяжелых металлов при их индивидуальном и совместном присутствии в модельных растворах. *Химическая безопасность*, *6*(1), 47–62. <u>https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21003</u>
- 28. Wu X., Gao P., Zhang X., Jin G., Xu Y., Wu Yu. (2014). Synthesis of clay/carbon adsorbent through hydrothermal carbonization of cellulose on palygorskite. *Applied Clay Science*, 95, 60– 66. <u>https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.010</u>
- Baklanova O.N., Plaksin G.V., Drozdov V.A. Duplyakin V.K., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. (2003). Preparation of microporous sorbents from cedar nutshells and hydrolytic lignin. *Carbon*, 41(9), 1793–1800. <u>https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00149-0</u>
- Коваленко Т.А., Адеева Л.Н. (2010). Углеродминеральный сорбент из сапропеля для комплексной очистки сточных вод. Химия в интересах устойчивого развития, 18(2), 189– 195.
- 31. Бодоев Н.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т Г., Бальбурова Т.А. (2004). Активированные угли из химически модифицированных сапропелитов. *Журнал прикладной химии*, 77(5), 754–759.

- 32. Angelova D., Uzunov I., Uzunova S., Gigova A., Minchev L. (2011). Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 306–311. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.114</u>
- 33. Томсон А.Э., Наумова Г.В. (2009). *Торф и продукты его переработки*. Нац. акад. наук Беларуси, Институт природопользования. Минск: Беларус. навука.
- 34. Голуб С.Л., Ульянов А.В., Буряк А.К., Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Дубинчук В.Т. (2006). Состав и сорбционные свойства шунгитового материала. Сорбционные и хроматографические процессы, 6(5), 748–763.
- 35. Скоробогатов Г.А., Бахтиаров А.В., Ашмарова Ю.А. (2012). Ионообменные свойства шунгитов, контактирующих с водой. Экологическая химия, 21(2), 125–129.
- 36. Скоробогатов Г.А., Гончаров Г.Н., Ашмарова Ю.А. (2012). Ионообменные и адсорбционные свойства карельских шунгитов, контактирующих с водой. Экологическая химия, 21(1), 10–16.
- 37. Грег С., Синг К. (1984). Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. Пер. с англ. под ред. Чмутова К.В. М.: Мир.
- 38. Скорчеллетти В.В., Гурович Е.И. (1952). *Коррозия металлов*. Ленинград; М.: Госхимиздат.
- 39. ПНД Ф 14.1:2:3.172-2000. «Методика выполнения измерений концентрации ртути выполнения измерений массовой концентрации ртути общей в сточных, природных поверхностных и подземных водах фотометрическим методом с дитизоном».
- 40. Методика М 01-26-2006. Методика измерений массовой концентрации мышьяка в пробах питьевой воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02".
- 41. Худокормов А.А., Карасёва Э.В., Самков А.А., Волченко Н.Н., Карасёв С.Г., Батина Е.В. (2012). Влияние источника углерода на устойчивость к тяжёлым металлам штаммов нефтеокисляющих актинобактерий, используемых в процессах биоремедиации. Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета, 83(9), 119–128.
- 42. Парфит Г., Рочестер К. (1986). Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М.: Мир.
- 43. Гафаров И.Г., Мишулин Г.М., Литвинова С.М., Шайхиев И.Г. (2011). Утилизация сорбентов на основе рисовой лузги, насыщенных нефтепродуктами. Известия вузов. Пищевая технология. 1, 106–107.

References:

- 1. RBC. Oil spills: why they happen so often and can they be prevented. https://trends.rbc.ru/trends/green/5fb2784e9a79477fa024d069 (accessed 20.03.2023).
- Dietz, L.Yu., Dudina, T.N., Tsuskman, E.I. & Katunkina, E.V. (2020). Geoecological problems of oil production territories. Uspekhi Sovremennogo Estestvoznaniya = The Successes of Modern Natural Scien., 3, 72–77 (in Russ.). <u>https://doi.org/10.17513/use.37348</u>
- Murphy, D., Gemmell, B., Vaccari, L., Li, Ch., Bacosa, H., Evans, M., Gemmell, C., Harvey, T., Jalali, M. & Niepa, T.H.R. (2016). An in-depth survey of the oil spill literature since 1968: Long term trends and changes since deepwater horizon. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1–2), 371–379. <u>https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.028</u>
- 4. Dosbergenov, S.N. (2014). The content of heavy metals in the groundwater of the «Karaarna» and «East Kokarna» deposits. *Gidrometeorologiya i e`kologiya = Hydrometeorology and ecology*, 2, 130–139 (in Russ.).
- 5. Lavrinenko, I.A. & Lavrinenko, O.V. (1998). Accumulation by plants of heavy metals in the conditions of oil pollution. *Sibirskij e`kologicheskij zhurnal = Siberian ecological journal*, 3-4, 299–309 (in Russ.).
- 6. Vasilyev, A.V. & Tupitsina, O.V. (2014). Ecologicasl impact of drilling sludges and approaches to it treatment. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo czentra Rossijskoj akademii nauk* =

ГИБАДУЛЛИНА и др.

Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 16(5), 308–313 (in Russ.).

- Guba, A.S., Bakhtizin, R.N., Ableev, R.I., Fakhreeva, A.V., Musin, F.F. & Dokichev, V.A. (2021). Development of technogenic soil based on drill cuttings formed during the construction of wells at the Vinno-Bannovskoye oil field in the Samara region. SOCAR Proceedings, 2, 095– 104. <u>https://doi.org/10.5510/OGP20210100486</u>
- Semenychev V.G., Kryuchkov V.N., Mazlova E.A. (2015). Assessment of the impact of drilling waste on the marine ecosystem as a habitat for hydrobionts. *Zashhita okruzhayushhej sredy`v neftegazovom komplekse = Environmental protection in the oil and gas industry*, 8, 18– 21 (in Russ.).
- 9. Gorelov, A. (2009). Ecology. M.: MSU (in Russ.).
- 10. Kulakova, I.I. & Lisichkin, G.V. (2022). Elimination of emergency oil spills. sorption cleaning of the surface of water areas from oil pollution. Moscow, MSU (in Russ.).
- 11. Davydova, O.A., Lukyanov, A.A., Vaganova, E.S., Shushkova, I.V., Kochetkova, K.V., Faizov, R.R. & Guseva, I.T. (2014). Physical and chemical aspects of pollution and purification of surface waters from heavy metals and oil products by natural sorbents. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo czentra Rossijskoj akademii nauk = Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 16(4), 523–525 (in Russ.).
- Gridin, O.M., Arens, V.Zh. & Gridin, A.O. (2000). Measure seven times. Advertising illusions and real prospects for the use of oil sorbents. *Neftegazovaya vertikal*` = *Oil and gas vertical*, 9, 28–32 (in Russ.).
- 13. Bakhiia, T., Romanchuk, A.Y., Maslakov, K.I., Averin, A.A. & Kalmykov, S.N. (2022). Use of reduced graphene oxide to modify melamine and polyurethane for the removal of organic and oil wastes. *Energies*, 15(19), 7371. <u>https://doi.org/10.3390/en15197371</u>
- 14. Sirotkina, E.E. (2005). Materials for adsorption purification of water from oil and oil products. *Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development*, 13, 359–377 (in Russ.).
- 15. Wang, A., Li, Y., Yang, X., Bao, M. & Cheng, H. (2017). The enhanced stability and biodegradation of dispersed crude oil droplets by Xanthan Gum as an additive of chemical dispersant. *Marine Pollution Bulletin*, 118(1-2), 275–280. <u>https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.001</u>
- 16. Pedigo, S. (2011). Oil spill eater II: advanced oil spill response technology. *Neftegazovy*'e *tekhnologii = Oil and gas technologies*, 10, 4–11 (in Russ.).
- Latypova, D.R., Badamshin, A.G., Kuleshov, S.P., Timashev, E.O., Kulnitsky, B.A., Tomilov, Yu.V., Nifantiev, N.E. & Dokichev, V.A. (2015). New high-efficiency carbon-silica sorbent. *Russ. J. Appl. Chem.*, 88, 1428–1433. <u>https://doi.org/10.1134/S1070427215090074</u>
- 18. Pat. 2564839 Russian Federation, 2015.
- 19. Pat. 2612286 Russian Federation, 2017.
- 20. Pat. 2615526 Russian Federation, 2017.
- 21. Wiśniewska, M., Wawrzkiewicz, M., Onyszko, M., Medykowska, M., Nosal-Wiercińska, A. & Bogatyrov, V. (2021). Carbon-silica composite as adsorbent for removal of hazardous C.I. basic yellow 2 and C.I. basic blue 3 dyes. *Materials (Basel)*, 14(12), 3245. <u>https://doi.org/10.3390/ma14123245</u>
- 22. Ngernyen, Y., Siriketh, T., Manyuen, K., Thawngen, P., Rodtoem, W., Wannuea, K., Knijnenburg, J.T.N. & Budsaereechai, S. (2022). Easy and low-cost method for synthesis of carbon–silica composite from vinasse and study of ibuprofen removal. *C*, 8, 51. <u>https://doi.org/10.3390/c8040051</u>
- 23. Wu, T., Ke, Q., Lu, M., Pan, P., Zhou, Y., Gu, Z., Cui, G. & Lu, H. (2022). Recent advances in carbon-silica composites: preparation, properties, and applications. *Catalysts*, 12(5), 573. <u>https://doi.org/10.3390/catal12050573</u>

- 24. Shramchenko A.D. & Chepenko B.A. (2000.) Information and analytical review of foreign publications on the subject of radioactive waste management (substances and materials) containing natural radionuclides in the oil and gas industry. M. (in Russ.).
- 25. Pat. 2389094 Russian Federation, 2010.
- 26. Arefieva, O.D., Kovekhova, A.V., Zemnukhova, L.A. & Morgun, N.P. (2022). The use of a carbon-containing sorbent from the fruit shells of rice for the removal of phenol from aqueous solutions. *Khimicheskaya bezopasnost*` = *Chemical Safety Science*, 6(2), 132–147 (in Russ.). <u>https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23008</u>
- 27. Dremicheva, E.S. (2022). Study of the mechanisms of sorption of heavy metal ions in their individual and joint presence in model solutions. *Khimicheskaya bezopasnost` = Chemical Safety Science*, 6(1), 47–62 (in Russ.). <u>https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21003</u>
- 28. Wu, X., Gao, P., Zhang, X., Jin, G., Xu, Y. & Wu, Yu. (2014). Synthesis of clay/carbon adsorbent through hydrothermal carbonization of cellulose on palygorskite. *Appl. Clay Sci.*, 95, 60–66. <u>https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.010</u>
- Baklanova, O.N., Plaksin, G.V., Drozdov, V.A. Duplyakin, V.K., Chesnokov, N.V. & Kuznetsov, B.N. (2003). Preparation of microporous sorbents from cedar nutshells and hydrolytic lignin. *Carbon.*, 41(9), 1793–1800. <u>https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00149-0</u>
- 30. Kovalenko, T.A. & Adeeva, L.N. (2010). Carbon-mineral sorbent from sapropel for complex wastewater treatment. *Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development*, 18(2), 189–195 (in Russ.).
- 31. Bodoev, N.V., Kucherenko, V.A., Shendrik, T.G. & Balburova, T.A. (2004). Activated carbons prepared from chemically modified sapropelites. *Russ. J. Appl. Chem.* 77(5), 750–755. <u>https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000038805.09069.7c</u>
- 32. Angelova, D., Uzunov, I., Uzunova, S., Gigova, A. & Minchev, L. (2011). Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. *Chem. Eng. J.*, 172(1), 306–311. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.114</u>
- 33. Thomson, A.E. & Naumova, G.V. (2009). *Peat and products of its processing*. National acad. Sciences of Belarus, Institute of Nature Management. Minsk: Belarus. science (in Russ.).
- 34. Golub, S.L., Ul'yanov, A.V., Buryak, A.K., Lugovskaya, I.G., Anufrieva S.I. & Dubinchuk, V.T. (2006). Composition and sorption properties of shungite material. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy = Sorption and chromatographic processes*, 6(5), 748–763 (in Russ.).
- 35. Skorobogatov, G.A., Bakhtiarov, A.V. & Ashmarova, Yu.A. (2012). Ion-exchange properties of shungites in contact with water. *Ekologicheskaya khimiya* = *Environmental Chemistry*, 21(2), 125–129 (in Russ.).
- 36. Skorobogatov, G.A., Goncharov, G.N. & Ashmarova, Yu.A. (2012). Ion-exchange and adsorption properties of Karelian shungites in contact with water. *Ekologicheskaya khimiya* = *Environmental Chemistry*, *21*(1), 10–16 (in Russ.).
- 37. Gregg, S.J. & Sing, K.S.W. (1967). *Adsorption, surface area and porosity*. London; New York: Acad. press.
- 38. Scorcelletti, V.V. & Gurovich, E.I. (1952). *Corrosion of metals*. Leningrad; M.: Goskhimizdat (in Russ.).
- 39. PND F 14.1:2:3.172-2000. "Methodology for measuring the concentration of mercury for measuring the mass concentration of total mercury in waste, natural surface and underground waters by the photometric method with dithizone" (in Russ.).
- 40. Method M 01-26-2006. Method for measuring the mass concentration of arsenic in drinking water samples by the fluorimetric method on the Fluorat-02 liquid analyzer (in Russ.).
- 41. Khudokormov, A.A., Karaseva, E.V., Samkov, A.A., Volchenko, N.N., Karasev, S.G. & Batina, E.V. (2012). Effects of carbon source to resistance of heavy metals of oil-destuctive strains actinobacteria used for bioremediation. *Polythematic Online Scientific Journal of Kuban State Agrarian University*. 83(9), 454–463.

ГИБАДУЛЛИНА и др.

- 42. Parfit, G. & Rochester, K. (1986). Adsorption from solutions on the surface of solids. M.: Mir (in Russ.).
- 43. Gafarov I.G., Mishulin G.M., Litvinova S.M., Shaikhiev I.G. (2011). Utilization of sorbents based on rice husks saturated with oil products. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya* = *Izvestiya vuzov. Food technology.* 1, 106–107(in Russ.).

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ / CHEMICAL SAFETY SCIENCE, 2023, 7, (1), 116 – 127

УДК 544.723.2

Утилизация и биодеградация отходов

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24009

Влияние степени дисперсности частиц диатомита на его сорбционные свойства по отношению к ионам меди(II) и серебра(I)

Р. Р. Ильясова¹[№], Ф. Д. Мусакалимова¹, И. А. Массалимов¹, А. Г. Мустафин¹

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

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.; после доработки: 22.05.2023 г.; принята в печать: 29.05.2023 г.

Аннотация – Изучена зависимость эффективности сорбции Cu(II), Ag(I) от степени дисперсности частиц диатомита. Размер частиц изученного сорбента варьировали в интервале от микронного (500 – 900 мкм с максимумом 600 мкм) до субмикронного (1 – 15 мкм с максимумом 6 мкм). Диспергирование диатомита механическим измельчением на коллоидной мельнице привело к значительному уменьшению размера частиц исходного материала. Установлено, что сорбция Cu(II) и Ag(I) на поверхности измельчения теплот сорбции свидетельствуют о физической сорбции и обратимом характере изученного сорбционного процесса. Уменьшение размера частиц диатомита привело к значительному увеличению сорбционной эффективности диспергированного диатомита по отношению к вышеуказанным ионам (степень извлечения увеличилась в 1,5 – 1,6 раз по сравнению с исходным диатомитом). Подбор оптимальных условий сорбции позволил достичь высокой эффективности со степенью извлечения ионов Cu(II) 75,4% и Ag(I) 87,3% при их концентрации 10^{-3} моль/л, при значениях pH, близких к нейтральным и температуре 20°С.

Ключевые слова: сорбция, диспергированный диатомит, степень дисперсности, размер частиц, изотермы сорбции.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 544.723.2

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24009

Influence of the degree of dispersion of diatomite particles on its sorption properties in relation to copper (II) and silver (I) ions

Rimma R. Ilyasova^{1 \bowtie}, Fanilya D. Musakalimova¹, Ismail A. Massalimov¹, and Akhat G. Mustafin¹

¹Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia, e-mail: <u>Ilyasova_r@mail.ru</u>

Abstract – The influence of the degree of dispersion of diatomite particles on its sorption characteristics with respect to Cu(II) and Ag(I) ions has been studied. The particle size of the studied sorbent varied in the range from micron to submicron (from 500–900 μ m to 5–7 μ m), using

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ ДИАТОМИТА НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

mechanical grinding in an impact centrifugal mill, which led to a decrease in the particles of the initial diatomite by almost 100 times. It has been established that the sorption of the studied Cu(II) and Ag(I) ions on the surface of the crushed material is described by the Giles classification by the Langmuir model L2. Small values of heats of sorption testify to the physical and reversible character of sorption. Reducing the particle size of diatomite contributed to a significant increase in the sorption efficiency of dispersed diatomite in relation to these ions (the degree of extraction increased by 1.5-1.6 times compared to the original diatomite). Optimization of sorption conditions made it possible to achieve high efficiency with a degree of extraction of Cu(II) ions of 75.4% and Ag(I) of 87.3% at an ion concentration of 10^{-3} mol/L under conditions close to neutral and temperatures close to room temperature.

Keywords: sorption, dispersed diatomite, degree of dispersion, particle size, sorption isotherms.

введение

В настоящее время становится все более актуальным переработка вторичных жидких отходов с целью получения ценных металлов – ионов меди, серебра, редкоземельных металлов и др. для их дальнейшего использования в промышленности. Это связано, в частности, с высоким спросом на Cu(II) и Ag(I) для нужд машиностроения, химической, электротехнической и др. [1, 2]. Следует отметить, что с каждым годом качество медьсодержащих и серебросодержащих полиметаллические руд ухудшается: руды характеризуются низким содержанием Cu(II) и Ag(I), поэтому важной задачей становится разработка альтернативных методов получения соединений меди и серебра из промышленных сточных вод предприятий по добыче и переработке полезных ископаемых, электротехнической промышленности и т.д. [3–5].

Следует отметить, что ежегодное мировое производство меди(II) составляет около 30 миллионов тонн. Половина меди(II) добывается из полиметаллических руд, которая содержит небольшое количество меди(II) – до 1%. Богатые медью месторождения, в основном, выработаны, поэтому часто приходится извлекать медь из очень «бедных» медью руд. Добыча серебра в мире за последний год составила более 20 тысяч тонн [6–8]. Мировая добыча драгоценного металла ежегодно возрастает на 1,5-2 тысячи тонн. При сохранении данной тенденции имеющихся запасов серебра хватит примерно на 20 лет [6, 7, 9].

Известно, что процесс производства меди и серебра из полиметаллических руд нередко приводит к негативным последствиям для окружающей среды в местах добычи полиметаллических руд [10]. В России более половины металлосодержащих руд добывается в открытых карьерах. При этом на поверхность поднимаются токсичные вещества, часто от природного растительного покрова не остаётся и следа, в расположенных поблизости природных водоемах гибнут животные, рыбы и т. д. [10, 11].

Поэтому направленность ученых и технологов на максимально полное извлечение полезного металлического сырья связана, в том числе и с созданием малоотходных технологий, для решения экологических проблем.

С целью извлечения ионов металлов и очистки промышленных жидких отходов от ионов меди(II) и серебра(I) часто используют физико-химические

методы, одним из которых является сорбционный метод с применением таких сорбентов, как активные угли, оксиды металлов, полимерные сорбенты и использующиеся сорбенты недостаточной другие. Однако В степени процессы неэкономичны, эффективны, сорбционные так как требуют соблюдения нерентабельных условий процесса концентрирования ионов металлов [12–14].

Следует отметить, что развитие нанотехнологий привело к возрастанию интереса исследователей к высокодисперсным материалам на основе частиц природного происхождения, в частности, диатомита, обладающих, как известно, повышенной физико-химической активностью, включая сорбционную [13–15].

Диатомит – горная порода, состоящая на 70 – 90% из гидратированного оксида кремния SiO₂ · nH₂O, обладающая высокой пористостью, сорбционными свойствами, безопасная для окружающей среды, по стоимости недорогой материал. Мировой запас диатомита составляет около 1 миллиарда тонн. Более половины всех запасов горной породы приходится на Россию, США, Китай. В работе исследован диатомит Чуварлейского месторождения Пензенской области.

В данной работе авторами изучена зависимость эффективности сорбции Cu(II), Ag(I) от степени дисперсности частиц диатомита с целью разработки эффективного сорбента с субмикронным размером частиц, полученного механическим диспергированием природного диатомита на коллоидной мельнице Alpine Z-160 при температуре сорбции 20°C.

Сорбционные свойства субмикронного диатомита по отношению к Cu(II), Ag(I) исследованы в зависимости от pH раствора (2 – 10), продолжительности процесса (0 – 60 минут), температуры раствора (12 – 40°С), соотношения массы сорбента к объему водных растворов солей Cu(II), Ag(I).

Проведен сравнительный анализ эффективности сорбции субмикронного диатомита по отношению к ионам Cu(II), Ag(I) с исходным материалом и другими сорбентами, приведенными в литературе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы субмикронного диатомита, полученного механическим измельчением на коллоидной мельнице Alpine Z-160, использованы в качестве сорбента по отношению к ионам Cu(II) и Ag(I).

Изучение удельной площади поверхности диатомита рассчитано по методике [16]. Дисперсность частиц диатомита определена с помощью лазерного анализатора размера частиц SALD (Shimadzu). Сорбция Cu(II) и Ag(I) частицами субмикронного диатомита проведена по известной методике [17].

Эффективность сорбции (R (%) и определяли по формулам:

$$\mathbf{R} = \left[\mathbf{C} - \mathbf{C}_{\mathrm{p}} \,/ \mathbf{C}\right] \cdot 100\%$$

$$\mathbf{A} = (\mathbf{C} - \mathbf{C}_{\mathbf{p}}) \cdot \mathbf{V}/\mathbf{m},$$

где R – степень извлечения (%), А – величина сорбции (мг/г),

С и С_р – концентрации Сu(II), Ag(I) до и после сорбции, (моль/л);

V – объем раствора соли (л); m – масса сорбента (г)

Анализ растворов на остаточное содержание Cu(II), Ag(I) проведен по измерению величины атомного поглощения по известной методике [18] на атомно-абсорбционном спектрофотометре AA–7000 (Shimadzu) при характерных длинах волн, приведенных в таблице 1.

Таблица 1. Характерные длины волн при анализе растворов на содержание ионов Cu(II), Ag(I) при электротермическом способе атомизации образцов

Table 1. Conditions for the analysis of the content of Cu(II), Ag(I) in the electrothermal method of atomization

Элемент	Длина волны, нм
Cu(II)	324,8
Ag(I)	328,1

Для приготовления стандартных растворов Cu(II) и Ag(I) использовали ГСО 7255-96 Cu(II); ГСО 7782-2000 Ag(I).

Каждый эксперимент проводили трижды при одинаковых условиях. Стандартное отклонение измерений составило ± 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измельченный диатомит получен механическим диспергированием исходного вещества с помощью коллоидной мельницы Alpine Z-160. При этом механическое диспергирование частиц привело к значительному уменьшению размера частиц исходного диатомита в интервале от 500 – 900 с максимумом в 600 мкм до 1 – 15 мкм с максимумом в 6 мкм (табл. 2, рис. 1).

Таблица 2. Дисперсность частиц исходного и измельченного диатомита *Table 2*. Particle size distribution of the original and crushed on UCM diatomite

Сорбент	Размер частиц, мкм	$\mathbf{S}_{\mathbf{y}\mathbf{z}},\mathbf{m}^2/\Gamma$
Исходный диатомит	500 – 900 с максимумом в 600 мкм	350 - 400
Измельченный диатомит	1 – 15 мкм с максимумом в 6 мкм	500 - 520



Рис. 1. Гранулометрический состав измельченного диатомита, мкм.

Fig. 1. Particle size distribution of crushed diatomite, µm.

Изучение удельной площади поверхности измельченного диатомита показало, что данный показатель увеличился в интервале от $350 - 400 \text{ m}^2/\text{г}$ до $500 - 520 \text{ m}^2/\text{г}$.

Исследование влияния условий сорбции на степень извлечения ионов Ag(I) и Cu(II)

а) рН водных растворов солей Ag(I) и Cu(II)

Сорбционные характеристики субмикронного диатомита по отношению к Cu(II), Ag(I) изучены в зависимости от pH водных растворов солей в интервале 2 - 10, продолжительности процесса от 0 до 60 минут, температуры сорбции от 12 до 40° C, а также соотношения массы сорбента к объему водных растворов солей Cu(II), Ag(I).

Одним из наиболее важных факторов, оказывающих влияние на равновесие сорбционных процессов, является содержание протонов в водном растворе, то есть pH водного раствора соли (рис. 2).



Рис. 2. Влияние pH водных растворов солей на степень извлечения 1 – Ag(I) и 2 – Cu(II) частицами диспергированного диатомита при 20 °C.

Fig. 2. Influence of pH of an aqueous solution on the degree of extraction of 1 - Ag(I) and 2 - Cu(II) particles of dispersed diatomite at 20°C.

Изучение влияния кислотности на сорбцию изученных ионов частицами измельченного диатомита в интервале pH 2 – 10 показало, что максимум сорбции обоих ионов наблюдается при pH = 6,0.

Наблюдаемый эффект можно объяснить следующим образом:

- 1. В области низких pH происходит конкурентная сорбция за сорбционные центры на поверхности диатомита между ионами H(I) и Cu(II), Ag(I).
- 2. С ростом рН количество сорбционных центров увеличивается, сорбционная емкость сорбента растет.
- 3. При pH ≥ 7 происходит объемное осаждение гидроксида и гидроксокомплексов Cu(II) и оксида Ag(I) на поверхности сорбента, затрудняющих сорбцию ионов.

б) температура сорбции ионов Ag(I) и Cu(II)

Влияние температурного режима на сорбционное концентрирование ионов Cu(II), Ag(I) приведено на рисунке 3. Видно, что оптимальной температурой сорбции является 20°С. Известно, что если с увеличением температуры сорбция ионов частицами сорбента уменьшается, то это свидетельствует о физическом и обратимом характере сорбции, обусловленном слабоспецифическими взаимодействиями, что важно для прогнозирования

возможности десорбции Cu(II) и Ag(I) с поверхности сорбента и восстановления сорбционной активности диатомита [19].



Рис. 3. Влияние температуры сорбции на степень извлечения 1 – Ag(I) и 2 – Cu(II) частицами диспергированного диатомита.

Fig. 3. Effect of sorption temperature on the degree of extraction of 1 - Ag(I) and 2 - Cu(II) particles of dispersed diatomite.

Об отсутствии хемосорбции также свидетельствуют значения тепловых эффектов сорбции: –9,78 кДж/моль для иона Ag(I) и –7,33 кДж/моль для иона Cu(II). Согласно литературным данным, физическая сорбция вызвана Ван-дер-Ваальсовыми силами взаимодействия между молекулами сорбата и сорбента. Эти силы невелики и поэтому теплота физической сорбции обычно составляет от –5 до –30 кДж/моль в среднем.

в) кинетика сорбции ионов Ag(I) и Cu(II)

Время установления сорбционного равновесия (или продолжительность сорбционного процесса) является важным показателем эффективности сорбции. Экспериментально установлено, что равновесие в обоих исследованных гетерогенных системах (водные растворы ионов Cu(II), Ag(I) – измельченный диатомит) устанавливается в течение 10 минут (рис. 4).



Рис.4. Кинетические кривые сорбци
и1 - Ag(I)и2 - Cu(II)частицами диспергированного диатомита пр
и $20\ ^{\circ}\mathrm{C}$

Fig. 4. Kinetic sorption curves 1 - Ag(I) and 2 - Cu(II) by Dispersed Diatomite Particles at 20°C.

г) соотношение массы сорбента и объемов водных растворов солей металлов

На рисунке 5 показано влияние соотношения массы сорбента к объему водных растворов солей на степень извлечения Ag(I) и Cu(II) частицами

субмикронного диатомита. Экспериментально установлено, что оптимальным соотношением массы сорбента и объема водных растворов солей Ag(I) и Cu(II) является 1 : 25.



Puc.5. Влияние соотношения массы сорбента и объемов водных растворов солей металлов на степень извлечения 1 - Ag(I) и 2 - Cu(II) частицами диспергированного диатомита при 20 °C. *Fig. 5.* Dependence of the degree of extraction of 1 - Ag(I) и 2 - Cu(II) by particles of dispersed diatomaceous earth on the ratio of the mass of the sorbent and the volume of aqueous solutions of heavy metal salts at 20 °C.

Механизм сорбции

Для установления механизма сорбции были рассчитаны величины сорбции А и построены изотермы сорбции – зависимость величины сорбции от равновесной концентрации Cu(I) и Ag(I). Как показали исследования, полученные изотермы сорбции (рис. 6) соответствуют по классификации изотерм Гилльса изотермам сорбции Лэнгмюра L2. Для модели Лэнгмюра характерно насыщение сорбционного слоя при определенной концентрации сорбируемого иона, выше которой сорбция достигает предела, при этом молекулы растворенного вещества стремятся расположиться на поверхности в виде цепей или кластеров, а сорбция исследуемого вещества быстро увеличивается по мере достижения предела растворимости, выходя на насыщение сорбционного слоя на поверхности сорбента.



Рис. 6. Изотермы сорбции 1 - Ag(I) и 2 - Cu(II) из водных растворов частицами диспергированного диатомита при $20 \degree C$

Fig. 6. Isotherms of sorption of $1 - Ag(I) \bowtie 2 - Cu(II)$ from aqueous solutions by dispersed diatomaceous earth particles at 20 °C

По результатам исследований, приведённым на рисунке, видно, что изотерма сорбции Ag(I) расположена выше, соответственно сродство частиц субмикронного диатомита к ионам Ag(I) выше.

Для определения констант по модели Лэнгмюра использована линейная форма уравнения данной модели:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K \cdot C_{p}},$$

где A – количество сорбированного иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, мг/г; C_p – равновесная концентрация ионов в растворе, мг/мл; K – константа сорбции; A_{∞} – максимальная емкость сорбента, мг/г.

В таблице 3 приведены рассчитанные константы сорбции Лэнгмюра и максимальная емкость сорбента A_{∞} .

Таблица 3. Константы сорбции К и максимальная емкость сорбента А∞ ионов Cu(II), Ag(I) частицами измельченного диатомита

Table 3. Sorption constants K and maximum sorbent capacity $A\infty$ of Cu(II), Ag(I) crushed diatomite particles

Ион	A_∞	К
Ag(I)	22,5	13,7
Cu(II)	20,2	10,1

Следует отметить, что теоретические представления, развитые Лэнгмюром, идеализируют картину сорбции. На самом деле поверхность сорбента неоднородна, между сорбированными частицами также происходит взаимодействие, т.е. сорбционные центры на поверхности диатомита не являются независимыми друг от друга.

В таблице 4 приведена степень извлечения Cu(II) и Ag(I) частицами исходного и субмикронного диатомита. Для сравнения приведены данные из литературных источников.

Таблица 4. Степень извлечения Ag(I) и Cu(II) частицами исходного и субмикронного диатомита с учетом оптимальных условий сорбции, а также литературные данные.

Table 4. The degree of extraction of Ag(I) and Cu(II) by particles of the initial and submicron diatomite, taking into account the optimal sorption conditions, as well as literature data.

Ион	R, %					
ИОН	Исходный диатомит	Измельченный диатомит	Литературные данные			
Ag(I)	$52,7 \pm 6,4$	$87,3 \pm 7,6$	36–92 [20]			
Cu(II)	$50,1 \pm 3,2$	$75,4 \pm 2,5$	99 (pH 1) [21], 65 [22]			

Примечание: при использовании диатомита оптимальные условия сорбции: температура 20°C; pH 6,0; время контакта фаз 10 минут, соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли 1г : 25 мл. С_{ионов} 10^{-3} моль/л.

Приведенные в таблице 4 результаты свидетельствуют, что Cu(II), Ag(I) эффективно сорбируются частицами субмикронного диатомита, особенно ионы серебра. Степень извлечения составила 87,3% для Ag(I) и 75,4% для Cu(II) при концентрации ионов 10⁻³моль/л. Сравнительный анализ степени извлечения

Cu(II), Ag(I) частицами исходного и субмикронного диатомита R(%) показал, что сорбция Cu(II), Ag(I) частицами субмикронного диатомита по сравнению с исходным материалом возрастает в 1,5 – 1,6 раз. Наблюдаемый эффект можно объяснить более высокой удельной площадью поверхности субмикронного диатомита.

Необходимо учесть, что сорбционное извлечение ионов Cu(II), Ag(I), приведенное в литературных источниках, обычно проведено в гораздо более жестких условиях сорбции, т. е. требует более высоких энергетических затрат на поддержание температуры сорбции длительное время, слишком низких или высоких значений рН сорбции и более длительной продолжительности сорбции. В работе [21] используется сорбент на основе биомедицинских отходов. При этом сорбционное извлечения ионов серебра более трудоемко, требует наличия оператора высокой квалификации, проблематично с точки зрения экологической безопасности; на проведение сорбции требуются дополнительные материальные ресурсы. Кроме того, одной из проблем при биосорбентов является безопасная для окружающей среды применении возможность утилизации биомедотходов, образующихся результате В извлечения ионов металлов биосорбентами.

Исходя из вышеуказанного, сорбция Cu(II), Ag(I) частицами субмикронного диатомита проще по аппаратурному оформлению, экологически безопаснее, условия сорбции 20°C и pH 6.0, продолжительность сорбции 10 минут свидетельствуют в пользу применения в качестве сорбента по отношению к указанным ионам измельченного диатомита.

Установленные оптимальные условия сорбции Cu(II), Ag(I)на субмикронного диатомита позволяют сделать поверхности вывод 0 возможности проведения сорбционного процесса без высоких ресурсных затрат на поддержание сорбции.

Для эффективной десорбции и восстановления сорбционной активности диатомита предложена обработка отработанного диатомита 0,2 М соляной кислотой при температуре 100°С или 10% раствором серной кислоты при температуре 500°С, время контакта фаз 2 – 3 часа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований по сорбции ионов Cu(II), Ag(I) частицами измельченного диатомита можно сделать следующие выводы:

- 1. Установлено, что сорбция указанных ионов описывается моделью мономолекулярной сорбции Лэнгмюра.
- 2. Оптимизация условий сорбции ионов Cu(II), Ag(I) позволила достичь высокой сорбционной активности ионов металлов частицами измельченного субмикронного диатомита: степень извлечения для ионов Cu(II) составила 75,4 %, ионов Ag(I) 87,3 %.
- 3. Измельченный до субмикронного размера диатомит может быть рекомендован для практического применения в качестве высокоэффективного сорбента для извлечения ионов Cu(II) и Ag(I).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS: The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

- 1. Говорушко С.А. (2022). Добыча драгоценных металлов в России: современное состояние и перспективы. *Труды ученых Гомельского ГУ*, (1), 124–126.
- 2. Кузнецов С.К., Бурцев И.Н., Тимонина Н.Н., Кузнецов Д.С. (2022). *Минерально-сырьевые ресурсы: добыча, прирост запасов, востребованность*. В кн. Актуальные проблемы, направления и механизмы развития производительных сил Севера. Сыктывкар: Максима. С. 210–214. EDN: <u>KZCKJJ</u>
- 3. Зайцев В.М., Жигальская Л.О. (2022). Постиндустриальные сдвиги в добывающей промышленности мира. *Журнал Белорусского государственного университета. География. Геология*, (1), 71–86.
- 4. Зайцев В.М., Жигальская Л.О. (2022). Добыча руд цветных металлов: глобальные экономико-географические тенденции в XXI веке. В кн. Социально-экономическая география в XXI веке: новые реалии и практические возможности. Минск: БГУ, С. 56–60.
- 5. Богуславских М.А., Кокарев С.А. (2016). О перспективах мирового рынка серебра. *Минеральные ресурсы России, 5,* 77–80.
- 6. Фозилов А.С. (2023). Участие Алмалыкского горного металлургического комбината в использовании подземных вод бассейна реки Ахангаран. Экономика и социум, 4, 977–981, <u>https://doi.org/10.5281/zenodo.7916478</u>.
- 7. *Минерально-сырьевая база цветной металлургии*. Под ред. Колмачихиной О.Б. (2022). Екатеринбург: Изд-во Уральского университета.
- 8. Металлоснабжение и сбыт. https://www.metalinfo.ru/ru/news/145837.
- 9. О добыче золота и серебра за 2022 год. https://zoloto-md.ru/info/analytics/o-dobyiche-zolota-i-serebra-za-2022-god.
- 10. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. (2002). *Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века*. Москва: РУДН.
- 11. Косинова И.И., Бударина В.А., Павловский А.И. (2022). Разработка систем эффективных направлений развития горнопромышленных районов для обеспечения их экологической безопасности и комфортности среды обитания. В кн. Закономерности трансформации экологических функций геосфер крупных горнопромышленных регионов. Гомель: Изд-во Гомельского ГУ. С. 9–17.
- 12. Шатрова А.С., Богданов А.В. (2022). Использование почвогрунтов из осадков шламлигнина в качестве сорбента тяжелых металлов при рекультивации загрязненных земель. Известия ТулГУ. Науки о Земле, 4, 52–64.
- 13. Боресков Д.Е., Ефремова С.Ю., Комарова Н.А. (2023). Изучение адсорбции ионов кадмия из растворов на природном и модифицированном диатомитах. Изв. Сарат. Ун-та. Серия: Химия. Биология. Экология, 23(1), 71–76.
- 14. Валиев Н.Г, Лебзин М.С., Завьялов С.С., Малышев А.Н. (2022). Исследование адсорбции ионов Сг композиционными сорбентами на основе на основе природных материалов и осадков водоподготовки. *Известия ТулГУ. Науки о Земле, 4,* 204–211.
- 15. Нор П.Е., Дегтярева М. (2022). Перспективные методы очистки сточных вод от нефтепродуктов на теплоцентралях. *Актуальные вопросы энергетики*, 89 95. <u>https://doi:10.25206/2686-6935-2022-4-1-89-95</u>.
- 16. Бжицких Т.Г., Санду С.Ф., Пулькина Н.Э. (2008). Определение физических и фильтрационно-емкостных свойств горных пород. Томск: Изд-во Томского ГУ.
- 17. Попков В.А., Бабков А.В. (2023). Практикум по общей химии. Москва: Юрайт.

18. ПНДФ 16,1:2:2,2:2,3,78-2013, Методика измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков, сточных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии (2013), Москва.

https://standartgost,ru/search?searchid=2083849&text=%D0%9F%D0%9D%D0%94%20%D0 %A4%2016,1:2:2,2:2,%203,78-2013&web=0.

- 19. Ролдугин В.И. (2011). Физико-химия поверхности. Долгопрудный: Интеллект.
- Стрижко Л.С., Захарова В.И., Безрукова Ж.Н. (2006). Извлечение серебра из разбавленных растворов биосорбентами. Известия ВУЗов, Цветная металлургия, 2, 32– 40.
- 21. Калугина Н.Л., Варламова И.А., Кумаксин Г.А., Гиревая Х.Я., Бодьян Л.А., Калугин Ю.А. (2015). Технология извлечения металлов из оборотных технологических растворов. *Современные проблемы науки и образования*, *1(1)*, https://science-education.ru/ru/article/view?id=18287.
- 22. Хлуднева А.С., Карпов С.И., Ресснер Ф., Селменев В.Ф. (2021). Структура и сорбционные свойства мезопористых кремнеземов, синтезированных при варьировании температуры и кремниевой основы. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 21(5), 669–680. <u>https://doi.org/10.17308/sorpchrom,2021,21/3773.</u>

References:

- 1. Govorushko S.A. (2022). Extraction of precious metals in Russia: current state and prospects. *Works of scientists of the Gomel State University*. Gomel: GGU im. F. Skaryna, 1, 124–126.
- 2. Kuznetsov S.K., Burtsev I.N., Timonina N.N., & Kuznetsov D.S. (2022). *Mineral resources:* production, increase in reserves, demand. In: Actual problems, directions and mechanisms for the development of the productive forces of the North. Syktyvkar: Maxima. pp. 210–214.
- 3. Zaitsev V.M., & Zhigalskaya L.O. (2022). Post-industrial shifts in the mining industry of the world. *Journal of the Belarusian State University. Geography. Geology*, 1, 71–86.
- 4. Zaitsev V.M., & Zhigalskaya L.O. (2022). *Mining of non-ferrous metal ores: global economic and geographical trends in the 21st century. In: Socio-economic geography in the XXI century: new realities and practical opportunities.* Minsk: BSU, pp. 56–60.
- 5. Boguslavskikh M.A., & Kokarev S.A. (2016). On the prospects of the world silver market. *Mineral Resources of Russia*, *5*, 77–80.
- 6. Fozilov A.S. (2023). Participation of the Almalyk mining and metallurgical plant in the use of groundwater in the Akhangaran river basin. *Economy and society*, 4, 977–981, https://doi.org/10.5281/zenodo.7916478.
- 7. Mineral resource base of non-ferrous metallurgy. Ed. Kolmachikhina O.B. (2022). Yekaterinburg: Publishing House of the Ural University.
- 8. Metal Supply and Sales. <u>https://www.metalinfo.ru/ru/news/145837</u>.
- 9. On the extraction of gold and silver for 2022. <u>https://zoloto-md.ru/info/analytics/o-dobyiche-zolota-i-serebra-za-2022-god</u>.
- 10. Davydova, S.L., & Tagasov V.I. (2002). *Heavy metals as supertoxicants of the XXI century*. Moscow: RUDN.
- Kosinova I.I., Budarina V.A., Pavlovsky A.I. (2022). Development of systems of effective directions for the development of mining areas to ensure their environmental safety and comfort of the environment. In: Patterns of transformation of ecological functions of geospheres in large mining regions. Gomel: GSU. pp. 9–17.
- 12. Shatrova A.S., & Bogdanov A.V. (2022). Use of soils from sediments of sludge-lignin as a sorbent of heavy metals in the reclamation of polluted lands. *News of TulGU. Earth Sciences*, 4, 52–64.

- Boreskov D.E., Efremova S.Yu., Komarova N.A. (2023). Study of adsorption of cadmium ions from solutions on natural and modified diatomites. *Izv. Sarat. University. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 23(1), 71–76.
- 14. Valiev N.G., Lebzin M.S., Zavyalov S.S., & Malyshev A.N. (2022). Investigation of the adsorption of Cr ions by composite sorbents based on natural materials and water treatment sludge. *News of TulGU. Earth Sciences*, 4, 204–211.
- 15. Nor P.E., Degtyareva M. (2022). Perspective methods of wastewater treatment from oil products at heating plants. *Current issues of energy*, 89–95. <u>https://doi:10.25206/2686-6935-2022-4-1-89-95</u>.
- 16. Bzhitskikh, T.G., Sandu, S.F., & Pulkina, N.E. (2008). *Determination of physical and reservoir properties of rocks*. Tomsk: publishing house of the Tomsk State University.
- 17. Popkov V.A., & Babkov A.V. (2023). Workshop on General Chemistry. Moscow: Yurayt.
- PNDF 16,1:2:2,2:2,3,78-2013, Method for measuring the mass fraction of mobile forms of metals: copper, zinc, lead, cadmium, manganese, nickel, cobalt, chromium in samples of soils, soils, bottom sediments, sediments, wastewater by atomic absorption spectrometry (2013), Moscow.

https://standartgost,ru/search?searchid=2083849&text=%D0%9F%D0%9D%D0%94%20%D0%A4%2016,1:2:2,2:2,%203,78-2013&web=0.

- 19. Roldugin V.I. (2011). Physical Chemistry of the Surface. Dolgoprudny: Intellect.
- 20. Strizhko, L.S., Zakharova, V.I., & Bezrukova, Zh.N. (2006). Extraction of silver from dilute solutions by biosorbents. *Proceedings of universities*. *Non-ferrous metallurgy*, 2, 32–40,
- Kalugina, N.L., Varlamova, I.A, Kumaksin, G.A., Girevaya, Kh.Ya., Bodyan, L.A., & Kalugin, Yu.A. (2015). Technology of extraction of metals from circulating technological solutions. *Modern problems of science and education*, 1(1). <u>https://science-</u> education,ru/ru/article/view?id=18287.
- 22. Khludneva, A.S., Karpov, S.I., Ressner, F., & Selmenev, V.F. (2021). Structure and sorption properties of mesoporous silicas synthesized by varying the temperature and silicon base, *Sorption and chromatographic processes*, 21(5), 669–680. https://doi.org/10.17308/sorpchrom,2021,21/3773.

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ / CHEMICAL SAFETY SCIENCE, 2023, 7, (1), 128 – 147

Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 543; 543.38; 543.054; 537.622

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24010

Применение магнитных молекулярно импринтированных полимеров для онлайн динамического концентрирования 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее последующего определения в почве

А. С. Губин^{1 \bowtie}, П. Т. Суханов¹, А. А. Кушнир¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж, Россия, e-mail: goubinne@mail.ru

Поступила в редакцию: 28.03.2023 г.; после доработки: 02.05.2023 г.; принята в печать: 12.05.2023 г.

Аннотация – Предложен способ динамического онлайн концентрирования пестицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-D) с применением молекулярно импринтированных магнитных сорбентов. молифицированных N-винилкапролактамом или N-винилпирролидоном. Для концентрирования применялся концентрирующий элемент объемом 5 см³ с иммобилизованным на стенках сорбентом и мешалкой из полимерного материала. Наибольшая эффективность извлечения и концентрирования 2,4-D достигается при применении молекулярно импринтированных полимеров на основе N-винилпирролидона: степень извлечения – 95%, коэффициент распределения – 7850, импринтинг-фактор – 6,3, коэффициент концентрирования – 1025. Способ применен для определения 2,4-D в почве (типичный чернозем и выщелоченный чернозем). Предварительно 2,4-D извлекают из почв водным раствором NaOH (pH 12), который затем подкисляют раствором HCl (pH 2). Полученный раствор (100 мл) пропускают через концентрирующий элемент, затем 2,4-D переводят в метиловые эфиры анализирут метолом газовой хроматографии-масс-спектрометрии. Предел обнаружения 2,4-D в черноземах составляет 0,1 мкг/кг. Изучено распределение содержания 2,4-D по профилю почв в течение 56 дней после внесения в нее препарата. Через день после внесения препарата максимальные концентрации 2,4-D в поверхностном слое составляют 105 – 109 мкг/кг. Наиболее активно деградация пестицида установлена на 14 день. К концу срока наблюдений в почве концентрации 2,4-D составляют 3 – 7 мкг/кг. Глубина проникновения 2,4-D на уровне детектируемых концентраций составила 80 см. Наибольшее влияние на продвижение фронта 2,4-D оказывает выпадение осадков.

Ключевые слова: динамическое он-лайн концентрирование, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, молекулярно импринтированные полимеры, магнитные наночастицы, N-винилпирролидон, определение, почва, чернозем.

Indication and identification of hazardous substances

UDC 543; 543.38; 543.054; 537.622

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24010

Application of magnetic molecular imprinted polymers for on-line dynamic concentration of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its subsequent determination in soil

Alexander S. Gubin^{1 \boxtimes}, Pavel T. Sukhanov¹, and Aleksey A. Kushnir¹

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia, e-mail: goubinne@mail.ru

Received: March 28, 2023; Revised: May 2, 2023; Accepted: May 12, 2023

Abstract – A method of dynamic on-line concentration of the pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using molecular imprinted magnetic sorbents modified with N-vinylcaprolactame or N-vinylpyrrolidone is proposed. For this purpose, a cartridge (volume of 5 cm3) with a sorbent immobilized on the walls and a stirrer made of polymer material was used. The best results were obtained using molecular imprinted polymers based on N-vinylpyrrolidone: the degree of extraction is 95%, the distribution coefficient is 7850, the imprinting factor is 6.3, the concentration coefficient is 1025. The method was used to determine 2,4-D in soils (typical chernozem and leached chernozem) after alkaline extraction (aqueous NaOH solution, pH 12). The alkaline solution was acidified with hydrochloric acid (pH 2) and 100 ml of this solution was passed through a concentrating element. The determination of 2,4-D was carried out by gas chromatography-mass spectrometry in the form of methyl esters. The detection limit of 2.4-D in soil is 0.1 µg/kg. The distribution of 2,4-D concentrations over the soil profile was studied for 56 days after the introduction of the drug into the soil. A day after the application of the pesticide, the maximum concentrations of 2,4-D in the surface layer were $105 - 109 \,\mu\text{g/kg}$. It was found that the rate of degradation of the pesticide accelerates on the 14th day after application. By the end of the observation period, the concentrations of 2,4-D in the soil were 3-7 µg/kg. The penetration depth of the detected concentrations was 80 cm. Precipitation has the greatest impact on the progress of 2,4-D along the soil profile.

Keywords: on-line dynamic concentration, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, molecularly imprinted polymers, magnetic nanoparticles, N-vinylpirrolidon, N-vinylamide, determination, soil, chernozem.

введение

2,4-дихлорфеноксиуксусная (2,4-D)кислота хлорированный ароматический гербицид ауксинового типа, применяемый для уничтожения однолетних и многолетних широколиственных сорняков, растительности в садах, полях, а также инвазивных водных растений [1]. Как гербицид применяется с 1940-х годов, в настоящее время занимает третье место среди всех препаратов и уступает только ингибиторам глифосата и ацетолактатсинтазы [2]. 2,4-D вносится непосредственно в водную среду, почву, распыляется на посевы, поэтому он может постепенно накапливаться в окружающей среде. 2,4-D может в водную среду через точечные (неисправное оборудование, попадать удаление отходов) и диффузные (в результате резервуары, дрейфа, выщелачивания и поверхностных стоков) источники [3, 4]. Воздействие даже микроконцентраций этого вещества может вызвать эндокринные нарушения, рак, повреждение почек, печени, дегенеративные изменения в центральной нервной системе [5].

Для концентрирования и извлечения 2,4-D применяются недорогие природные [6] и углеродные материалы (нанотрубки, легированные бором и азотом [7], сажа [8]), упорядоченный мезопористый кремнезем [9], а также полимерные сорбенты [10-15]. Перспективный способ извлечения 2,4-D – технология молекулярного импринтинга, где селективное распознавание (извлечение) молекул достигается использованием в качестве каркаса функциональных мономеров (ФМ) и молекул-темплатов (шаблонов) в структуре молекулярно импринтированных полимеров (МИП) [10, 12, 14, 15]. Получены основе цеолитного имидазолатного каркаса (ZIF-8). МИП на стабилизированного эмульсией Пикеринга, ФМ – 4-винилпиридином [10], галлуазитовых нанотрубок с внедренными магнитными наночастицами (НЧ), полученные поверхностным импринтингом [12].

Выделение 2,4-D из почв и воды проводят жидкость-жидкостной [16, 17] и твердофазной экстракцией [18, 19], жидкость-жидкостной микроэкстракцией [20, 21]. Недостатками этих методов обусловлены применением больших объемов растворителей как для экстракции, так и десорбции, низкой селективностью извлечения. Поэтому при анализе сложных матриц, содержащих следовые концентрации поллютантов, применяют магнитную твердофазную экстракцию, основанную на использовании суперпарамагнетизма магнитных НЧ, среди которых наиболее часто применяют НЧ магнетита [22]. Новые разработки направлены на возможность концентрирования аналитов в сложных матрицах с применением магнитных МИП в динамических условиях в режиме онлайн. Такой способ применен для концентрирования флавоноидов из лука [23], хлорбензолов из воды, почв, пищевых продуктов (фруктовые соки, овощи, рис) [24], полибромированных дифениловых эфиров из водных сред [25].

Цель работы – разработать способ динамического онлайн концентрирования 2,4-D с применением МИП с магнитными свойствами, модифицированными N-виниламидом или N-винилпирролидоном, из образцов почв на примере черноземов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ Реактивы и материалы

Стандартные растворы 2,4-D готовили из препарата, содержащего 99% (Merck). чистого вещества Для синтеза ΜИΠ применяли мас. N-винилпирролидон (**HBII**), N-винилкапролактам (HBK) (Acros, США), которые содержали не менее 98% основного вещества. Для получения метакрилоксипропилтриметоксисилан полимеров применяли (MITMC), этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА) инициатор И полимеризации 2,2'-азобисизобутиронитрил (AIBN) производства ООО «Кемикал Лайн», Вектон, ПФ «Техносиланы» (Россия) соответственно. Растворители – толуол, петролейный эфир, ацетонитрил (ACN), метанол, *н*-пропиловый спирт и дибутиламин содержали не менее 99% основного вещества (Вектон, Россия). Для образования суспензии при синтезе использовали додецилсульфонат натрия квалификации ч. (Реахим, Россия). Стендовая установка для динамического концентрирования включала шестипозиционный переключатель с ручным управлением Z6M1PK manifold для жидкостной хроматографии (низкого давления) с адаптером FSMUAS1.5L (Valco/Vici, Канада). Для подачи раствора использовался перистальтический насос LOIP LS – 301 (Россия). Исследование синтезированных наночастиц сорбента выполняли аналогично работе [26].

Синтез наночастиц Fe₃O₄ и сорбента

Синтез НЧ Fe₃O₄ проводили по методике, изложенной в работе [27]).

Сорбент синтезировали аналогично методике [26], оптимизируя соотношения реагентов и продолжительность отдельных операций, в два этапа: 1. – Модификация поверхности Fe₃O₄ с применением МПТМС,

2. – Модификация поверхности частиц Fe₃O₄@МПТМС НВП или НВК.

Модификация поверхности Fe₃O₄ с применением МПТМС

К 70 мл дисперсии частиц Fe₃O₄ в толуоле добавляли 7,3 мл МПТМС и 1 мл дибутиламина. Перемешивали полученную смесь 1 ч (3000 об/мин, 70°С) и еще 8 ч со скоростью 300 об/мин при такой же температуре. НЧ Fe₃O₄, модифицированные МПТМС (Fe₃O₄@МПТМС), выделяли из толуола петролейным эфиром, сушили в условиях вакуума.

Модификация поверхности частиц Fe₃O₄@МПТМС НВП или НВК методом суспензионной полимеризации

Растворяли 3,2 г НВП (или 2,9 г НВК) в 50 мл *н*-пропилового спирта и перемешивали 3 ч. Добавляли 10 мл толуола, сшивающий агент (ЭГДМА) и озвучивали 15 мин в ультразвуковой ванне, затем 3 г Fe₃O₄@МПТМС в толуоле, 1,2 г 2,4-D и 300 мл 0,02 М додецилсульфоната натрия. Смесь перемешивали 10 мин, переносили в колбу, добавляли AIBN, перемешивали 12 ч при 500 об/мин и 65°С. После синтеза промывали полученные частицы, модифицированные поли-N-винилпирролидоном с отпечатками 2,4-D (Fe₃O₄@МПТМС@ПВП) или поли-N-винилкапролактамом с отпечатками 2,4-D (Fe₃O₄@МПТМС@ПВК), метанолом, а затем – деионизированной водой.

Параллельно получали магнитные неимпринтированные сорбенты (НИП) НИП@ПВП и НИП@ПВК, которые синтезировали также, но без добавления 2,4-D в ходе синтеза.

Сорбция в статических условиях

Для установления сорбционных характеристик и построения изотерм сорбции эксперимент выполняли в статических условиях. Предварительно обосновывали массу сорбента, pH, продолжительность сорбции и десорбции, обеспечивающими наиболее эффективное концентрирование.

Для выбора pH сорбцию проводили из растворов с pH 2, 4, 6, 8 и 10, в присутствии соответственно HCl или NaOH.

Для обоснования массы сорбента к раствору 2,4-D добавляли 0,01 – 0,05 г сорбента. По незначительному изменению степени извлечения при увеличении массы сорбента выбирали его оптимальное количество.

Продолжительность десорбции соответствовала отсутствию изменения степеней десорбции (R_D , %) с увеличением времени перемешивания сорбента после добавления десорбента (ACN).

Расчеты степеней извлечения (R, %), коэффициентов распределения (D) и импринтиг-факторов (IF) проводили по известным уравнениям [28, 29].

Построение изотерм сорбции

Для построения изотерм сорбции готовили растворы 2,4-D с концентрациями 1 – 800 мг/л, добавляли 0,02 г сорбента, устанавливали pH до 2 и перемешивали 10 мин.

Сорбция в динамических условиях

На рис. 1 представлена стендовая установка для сорбции, включающая емкость с анализируемым раствором (АР), перистальтический насос (ПН), который подает раствор в концентрирующий патрон (КП) объемом 5 см³. По бокам от патрона расположены неодимовые магниты с магнитной индукцией 1,57 Тл, способные приближаться и отодвигаться от стенки патрона. Внутри чего находится мешалка из полимерного материала. Перед КП установлен шестипозиционный переключатель (ШК), с помощью которого регулируют направления подач анализируемого раствора в КП, суспензии магнитного сорбента (МС) и десорбента, а также растворов для промывки КП (раствор NaOH, деионизированная вода) после воздуха проведения цикла И сорбции-десорбции. На входе и на выходе установлены краны К1 и К2.

При сорбции в статических условиях в КП подается суспензия МС, содержащая 0,5 г сорбента, магниты приближаются к стенкам. МС иммобилизуется на стенках КП. При этом пропускается 100 мл анализируемого раствора. Краны К1 и К2 остаются постоянно открытыми во время сорбции, скорость пропускания раствора составляет 1 мл/мин. После пропускания анализируемого раствора кран К2 закрывается и в КП подается 3 мл ACN. Магниты не отводятся, сорбент остается иммобилизованным на стенках КП. Перемешивание осуществляется мешалкой. После десорбции ACN сливается из КП и полученный концентрат упаривается до 0,5 мл.



Рис. 1. Установка для динамического онлайн концентрирования 2,4-D с применением магнитного сорбента (сокращения, представленные на рисунке, приведены в тексте).

Fig. 1. Scheme of dynamic on-line concentration of 2,4-D using a magnetic sorbent (the description of abbreviations in the figure is given in the text).

По результатам сорбции в динамических условиях устанавливали объем до проскока ($V_{10\%}$) [30] и коэффициенты концентрирования *EF*, которые рассчитывали, как отношение концентраций 2,4-D в концентрате (после упаривания) и исходном анализируемом растворе.

Приготовление модельного образца почвы и пробоподготовка

Отбирали 1 кг дерновой лесной почвы в Воронежском биосферном заповеднике, измельчали ее на шаровой мельнице и высушивали. К 50 г почвы добавляли 100 мл раствора щелочи с pH 12 и перемешивали 30 мин. Жидкую фазу отделяли фильтрованием и 30 мин отстаивали и еще раз фильтровали через тефлоновый фильтр (размер пор 45 мкм), подкисляли концентрированной HCl до pH 2 и проводили процедуры концентрирования в статических или динамических условиях.

Для анализа отбирали почвы в двух точках в Семилукском районе Воронежской области через 1, 3, 7, 14, 28 и 56 дней после внесения 2,4-D (места отбора проб представлено на карте, рис. 2 а). Почвенные профили идентифицировали в соответствии с Единым государственным реестром почвенных ресурсов России [31]. Для каждого профиля устанавливали рН водной вытяжки. Отбор проводили в поверхностном слое (глубина 0 см) и на глубинах 20, 40, 60, 90,120 и 135 см. Соответствующие точкам отбора горизонты типичного чернозема, чернозема выщелоченного и рН водных вытяжек приведены на рисунке 2 б, в.



Рис. 2. а – Точки отбора проб (спутниковый снимок сервиса «Яндекс-карты»): выщелоченный чернозем (51°68′93′′N, 39°92′46′′E); типичный чернозем (51°66′02′′N, 38°95′17′′E).

б – профили типичного чернозема, в – профили выщелоченного чернозема с указанием горизонтов, pH водных вытяжек и точек отбора (обозначены цифрами) на различной глубине. *Fig. 2.* a – Sampling points (satellite image of Yandex-maps): leached chernozem (51°68′93′′N, 39°92′46′′E); typical chernozem (51°66′02′′N, 38°95′17′′E).

 δ – profiles of typical chernozem, B – and leached chernozem with indication of horizons, pH of water extracts and sampling points (indicated by numbers) at different depths.

Определение 2,4-Д методом ГХ-МС

Определения 2,4-D в виде метилового эфира проводили методом ГХ-МС по методике [32].

ГУБИН и др.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ Физико-химические свойства сорбента

Установлено, что размер частиц синтезированных сорбентов и магнитного ядра составляют 150–250 и 8–22 нм соответственно. Намагниченность насыщения составляет 35–38 э.м.е/г (рис. 3), удельная площадь поверхности – 109–119 м²/г (табл. 1).

Таблица 1. Сорбция 2,4-D импринтированными и неимпринтированными сорбентами (*n* = 3, *P* = 0,95, *m* = 0,02 г, *V* = 10 мл, *t* = 10 мин)

Table 1. Sorption of 2,4-D with imprinted and non-imprinted sorbent
(n = 3, P = 0.95, m = 0.02 g, V = 10 ml, t = 10 min)

	Удельная площадь	Степень	Коэффициенты	
Сорбент	поверхности	извлечения	распределения	IF
	$(S, M^2/\Gamma)$	(R, %)	(<i>D</i> , мл/г)	
Fe ₃ O ₄ @МПТМС@ПВП	119	94±1	7850±810	6,3
Fe ₃ O ₄ @МПТМС@ПВК	117	95±1	9500±1000	4,4
НИП@ПВП	109	72±2	1250±110	-
НИП@ПВК	114	81±2	2150±150	-





Рис. 3. Кривые намагниченности (а): Fe₃O₄@МПТМС@ПВП (1), Fe₃O₄ (2) и микрофотография сорбента (б) Fe₃O₄@МПТМС@ПВП.

Fig. 3. Magnetization curves (a): Fe₃O₄@MIITMC@IIBII (1), Fe₃O₄ (2) and micrograph of Fe₃O₄@MIITMC@IIBII (6).

Сорбция 2,4-D в статических условиях

Изучение сорбции в статических условиях, включающее выбор условий концентрирования, необходимо для установления сорбционных характеристик сорбента, в том числе, степеней извлечения, коэффициентов распределения и импринтинг-фактора, синтезированных МИП и НИП. Оптимальными условиями извлечения 2,4-D (рис. 4) для всех сорбентов являются: продолжительность сорбции – 10 мин, масса сорбента – 0,02 г, pH 2 и продолжительность десорбции – 5 мин. При этом достигаются степени извлечения 2,4-D 72% и 81% при сорбции с применением НИП@ПВП и НИП@ПВК соответственно. Применение

Fe₃O₄@МПТМС@ПВП и Fe₃O₄@МПТМС@ПВК обеспечивает эффективность извлечения при однократной сорбции 94 и 95% соответственно.



Рис. 4. Обоснование условий сорбционного концентрирования 2,4-D в статических условиях: продолжительность сорбции (а), доза сорбента (б), pH (в), продолжительность десорбции (г) – Fe₃O₄@МПТМС@ПВП, ■ – Fe₃O₄@МПТМС@ПВК, ■ – НИП@ПВП, ■ – НИП@ПВК) *Fig. 4.* Determination of optimal conditions for sorption concentration of 2,4-D under static conditions: sorption duration (a), sorbent dose (b), pH (c), desorption duration (d) – Fe₃O₄@МПТМС@ПВП, ■ – Fe₃O₄@МПТМС@ПВК, ■ – НИП@ПВП, ■ – НИП@ПВК).

В целом, при применении НИП и МИП на основе НВК степени извлечения и коэффициенты распределения выше, чем при сорбции с применением НВП. Однако, селективность МИП на основе ПВП выше. При применении Fe₃O₄@МПТМС@ПВП достигаются высокие коэффициенты селективности, значения IF составляют 6,3, время, в то как при применении Fe_3O_4 (2) МПТМС (2) ПВК *IF* = 4,4. При незначительной разнице в степенях Fe₃O₄@MIITMC@IIBI извлечения. применение лля предварительного концентрирования предпочтительнее. Хроматограммы концентратов 2,4-D, полученные с применением Fe₃O₄@МПТМС@ПВП, содержат минимальное количество пиков примесей. Большее количество пиков установлено при применении Fe₃O₄@МПТМС@ПВК и высокое количество побочных пиков – ГУБИН и др.





Рис. 5. Хроматограммы концентратов из почв, загрязненных 2,4-D (время удерживания – 4,94 мин) после сорбционного концентрирования с применением $Fe_3O_4@M\Pi TMC@\Pi B\Pi$ (а), $Fe_3O_4@M\Pi TMC@\Pi BK$ (б), $HU\Pi@\Pi B\Pi$ (в).

Fig. 5. Chromatograms of concentrates from soils contaminated with 2,4-D (retention time – 4,94 min) after sorption preconcentration using Fe₃O₄@MIITMC@IIBII (a), Fe₃O₄@MIITMC@IIBK (б), HUII@IIBII (в).

Изотермы сорбции

Изотермы сорбции на всех сорбентах наиболее адекватно описываются уравнениями мономолекулярной сорбции Ленгмюра (табл. 2). Максимальная (Q^{\max}) установлена сорбционная емкость при использовании Fe₃O₄@МПТМС@ПВП – 253 мг/г. Q^{max} снижается до 220 мг/г при сорбции Fe₃O₄(*a*)HBΠ Fe₃O₄@MITMC@IBK. Применение И НИП@ПВК сопровождается значительным снижением Q^{max} , которые составляют 117 и 129 мг/г соответственно.

Таблица 2. Параметры изотерм сорбции 2,4-D импринтированными и неимпринтированными сорбентами

Сорбент	Параметры, рассчитанные по уравнениям					
	Ленгмюра			Фрейнлиха		
	<i>Q</i> ^{max} (мг/г)	K _L	r ²	n	K _F	r^2
Fe ₃ O ₄ @МПТМС@ПВП	252,8	0,0716	0,997	0,5206	15,447	0,887
Fe ₃ O ₄ @МПТМС@ПВК	220,1	0,0398	0,998	0,5303	8,218	0,885
НИП@ПВП	128,5	0,0238	0,998	0,6424	3,320	0,895
НИП@ПВК	117,0	0,0184	0,998	0,6533	3,012	0,910

Table 2. Parameters of the sorption isotherms of 2,4-D imprinted and non-imprinted sorbents

Сорбция 2,4-D в динамических условиях

При сорбции 2,4-D в динамических условиях объемы до проскока 776 – 889 мл и коэффициенты концентрирования EF = 907 - 1035 также соответствуют большей эффективности применением МИП (табл. 3). При пропускании анализируемого раствора со скоростью 1,5 – 2,0 мл/мин значения EF в 1,5 – 4 раза, чем при скорости 1,0 мл/мин. При сорбции 2,4-D НИП значения EF не превышают 410.

Таблица 3. Объемы до проскока ($V_{10\%}$, мл) и коэффициенты концентрирования (*EF*) при динамической сорбции 2,4-D в зависимости от скоростей пропускания растворов **Table 3.** The breakthrough volumes ($V_{10\%}$, ml) and the concentration coefficient (*EF*) at dynamic

sorption of 2,4-D, depending on the passing rates of solutions

Характеристики	Скорости пропускания растворов (мл/мин)					
	1,0 1,5		2,0	3,0		
	Fe ₃ O ₄ @N	ИПТМС@ПВП				
$V_{10\%}$	889	718	557	238		
EF	1035	900	706	302		
Fe ₃ O ₄ @MIITMC@IIBK						
V _{10%}	776	553	312	149		
EF	907	707	439	207		
Fe ₃ O ₄ @HBП						
$V_{10\%}$	302	177	109	71		
EF	409	221	147	96		
НИП@ПВК						
V _{10%}	318	189	117	76		
EF	407	234	156	102		

Определение 2,4-Д в модельных образцах почвы

В качестве модельной почвы для установления аналитических характеристик способа определения 2,4-D применяли дерново-лесную почву из фоновой местности. Правильность результатов, а также пределы определения и обнаружения, диапазоны линейности градуировочного графика устанавливали методом «введено-найдено».

Наилучшие метрологические характеристики установлены при определении 2,4-D после концентрирования применением С Fe₃O₄@МПТМС@ПВП (табл. 4), характеризующегося по отношению к аналиту большей селективностью. Предел обнаружения составил 0,1 мкг/кг почвы (в 1000 раз ниже ПДК в почве). Несмотря на более высокую степень извлечения, обнаружения предварительным предел концентрированием с Fe₃O₄@МПТМС@ПВК ниже, чем при использовании Fe₃O₄@МПТМС@ПВП из-за существенных матричных эффектов. При концентрировании НИП пределы обнаружения в 1,5 – 3 раза снижаются по сравнению с МИП.

Таблица 4. Результаты определения 2,4-D в модельных образцах почвы методом «введено-найдено»

Введено,	Найдено,	S 0/2	Предел обнаружения,	Интервал линейности			
мкг/кг	мкг/кг	$S_{\rm r}, 70$	мкг/кг	градуировочного графика, мкг/кг			
			Fe ₃ O ₄ @MПТМС@ПВІ	I			
0,5	0,38±0,10	10,7					
1,0	0,85±0,15	7,2	0.10	0.2 120			
5,0	4,9±0,5	4,0	0,10	0,3 - 120			
10,0	9,9±0,7	2,9					
			Fe ₃ O ₄ @MIITMC@IIBH	ς			
0,5	0,37±0,11	11,2					
1,0	0,82±0,16	8,1	0.15	0,12 - 100			
5,0	5,0±0,6	3,8	0,15				
10,0	9,9±0,6	2,8					
			Fe ₃ O ₄ @HBП				
0,5	*	*					
1,0	*	-	0.20	1.0 50			
5,0	5,1±0,7	4,7	0,50	1,0-50			
10,0	$10,2\pm0,8$	3,3					
			НИП@ПВК				
0,5	*	-					
1,0	0,85±0,25	12,0	0.25	0.8 50			
5,0	5,2±0,7	4,5	0,23	0.8 - 30			
10,0	9,9±0,8	3,1					

Table 4. Results of determination of 2,4-D in model soil samp	oles by	y the «a	added-found»	> test
---	---------	----------	--------------	--------

*) – ниже предела обнаружения;

**) – выходит за пределы интервала линейности градуировочного графика.

В качестве реальных объектов для исследования применены 2 образца почв, отобранных на полях Семилукского района Воронежской области сразу после обработки 2,4-D. Несмотря на то, что оба типа почв относятся к черноземам, они имеют разный состав генетических горизонтов. Типичные черноземы характеризуются выраженной щелочной реакцией среды. Щелочность увеличивается с глубиной. Выщелоченные черноземы имеют слабокислую реакцию среды, при этом pH водных вытяжек незначительно изменяется с увеличением глубины от 6,3 до 6,8.

Распределение 2,4-Д в различных типах почв

Распределение 2,4-D, установленное для различных типов почв, отличается. В первый день после внесения пестицида в типичный чернозем возможно его количественное определение в поверхностном слое на глубине 20 см (рис. 6 а). Концентрации 2,4-D составляют 107 мкг/кг в поверхностном слое и 92 мкг/кг на глубине 20 см. На глубине 40 см 2,4-D не детектируется. Между 2 и 3 днями после внесения пестицида прошел дождь. Глубина проникновения возросла: концентрации 2,4-D составляют 65, 58 и 49 мкг/кг на глубинах 0, 20 и 40 см соответственно (рис. 6 б). Между 5 и 6 сутками после внесения еще раз выпали осадки. На 7 день фронт загрязнения почвы пестицидом продвинулся до 60 см, при этом концентрация 2,4-D на глубине 40 см и составила 62 мкг/кг (рис. 6 в). На 14 день началось постепенное снижение концентрации 2,4-D по всему профилю почвы. Максимальная концентрация на глубинах 40 – 60 см и составляла 40 – 41 мкг/кг (рис. 6 г).

Концентрации 2,4-D, позволяющие провести количественное определение, установлены на глубине 80 см. На глубине 90 см обнаружены следовые концентрации пестицида. На 28 день концентрации 2,4-D по всему профилю почвы резко снизились. В поверхностном слое 2,4-D не детектировался, на глубинах 20 и 60 см концентрации 2,4-D составляли 5 и 7 мкг/кг соответственно (рис. 6 д). На глубине 80 см установлены только следовые количества вещества. На 56 день остаточные концентрации пестицида составили 2 и 5 мкг/кг на глубине 40 и 60 см (рис. 6 е). В пробах, отобранных с поверхности, и на остальных точках отбора 2,4-D не детектируется.

В выщелоченных черноземах распределение 2,4-D отличается от типичных черноземов. На следующий день после внесения пестицида зона загрязнения почвы пестицидом практически не сдвинулась вглубь. Концентрация 2,4-D в поверхностном слое составила 105 мкг/г (рис. 7 а). На глубине 20 см пестицид не детектировался. После выпадения осадков на третий день после внесения препарата в почву, значительные концентрации 2,4-D установлены на глубинах от 0 до 40 см (рис. 7 б).

Максимальная концентрация в поверхностном слое – 102 мкг/кг, минимальная – 41 мкг/кг на глубине 40 см. На седьмой день после внесения пестицида, он проникает на глубину до 90 см. Содержание 2,4-D в почве составляет 47, 45, 37, 28 и 2 мкг/кг на глубинах 0, 20, 40, 60 и 90 см (рис. 7 в). На 14 день концентрация 2,4-D в поверхностном слое снижается до 5 мкг/кг. Максимальное содержание 2,4-D (12 мкг/кг) установлено на глубине 40 см (рис. 7 г). На глубине 90 см концентрация увеличивается до 7 мкг/кг. Через 28 и 56 дней закономерности распределения пестицида по почвенному профилю практически одинаковы (рис. 7 д, е). В поверхностном слое 2,4-D не

ГУБИН и др.

детектируется, а на глубинах 20 – 90 см концентрации 2,4-D составляют 3 – 7 мкг/кг.

При одинаковой дозе вносимого пестицида из расчета 0,12 мг/кг почвы, его распределение по профилю почвы отличается. В целом, скорость проникновения пестицида по профилю почвы для выщелоченного чернозема несколько ниже, чем для типичного чернозема. Скорость деградации пестицида выше при внесении 2,4-D в типичные черноземы. Такая закономерность установлена на 14 день и далее после внесения пестицида.



Рис. 6. Распределение 2,4-D по профилю типичного чернозема через 1 день после внесения пестицида (а), 3 дня (б), 7 (в), 14 (г), 28 (д) и 56 дней (е).

Fig. 6. Distribution of 2,4-D according to the profile of typical chernozem: 1 day after application of the pesticide (a); 3 days (b); 7 days (c); 14 days (d); 28 days (e) and 56 days (e).



Рис. 7. Распределение 2,4-D по профилю выщелочннного чернозема через 1 день после внесения пестицида (а), 3 дня (б), 7 (в), 14 (г), 28 (д) и 56 дней (е)

Fig. 7. Distribution of 2,4-D according to the profile of leached chernozem: 1 day after application of the pesticide (a); 3 (b); 7 (c); 14 (d); 28 (e) and 56 days (e)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Способ динамического онлайн концентрирования с применением МИП в сочетании с методом ГХ-МС может быть применен для мониторинга содержания пестицида 2,4-D в почвах различных типов. Максимальной эффективностью характеризуются МИП на основе N-винилпирролидона. При их использовании для предварительного концентрирования степень извлечения составляет 95%, коэффициент распределения – 7850, значение импринтинг-фактора – 6,3, коэффициент концентрирования – 1025. Предел обнаружения составил 0,1 мкг/кг почвы.

ГУБИН и др.

При изучении распределения пестицида по профилю почвы детектируемые концентрации установлены на глубине 80 см. Активная деградация пестицида, сопровождающаяся значительным уменьшением концентраций, установлена на 14 день после внесения пестицида в почву. На 56 день наблюдений остаточные концентрации 2,4-D составляют 3 – 7 мкг/кг.

В будущем, данный тип магнитных полимерных сорбентов может быть использован для сорбционной ремедиации (очистки) почв, подвергшихся воздействию органических микрозагрязнителей, по аналогии с исследованиями [33–35].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS: The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

- Dargahi, A., Shokoohi, R., Asgari, G., Ansari, A., Nematollahi, D., & Samarghandi, M.R. (2021). Moving-bed biofilm reactor combined with three-dimensional electrochemical pretreatment (MBBR–3DE) for 2,4-D herbicide treatment: application for real wastewater, improvement of biodegradability. *RSC Advances*, 11(16), 9608–9620. <u>https://doi.org/10.1039/d0ra10821a</u>
- Da Silva, A.P., Morais, E.R., Oliveira, E.C., & Ghisi, N. de C. (2022). Does exposure to environmental 2,4-dichlorophenoxyacetic acid concentrations increase mortality rate in animals? A meta-analytic review. *Environmental Pollution*, 303, 119179. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119179
- 3. Ha, D.D. (2018). Anaerobic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Thauera sp. *DKT*. *Biodegradation*, 29(5), 499–510. <u>https://doi.org/10.1007/s10532-018-9848-7</u>
- Islam, F., Wang, J., Farooq, M.A., Khan, M.S.S., Xu, L., Zhu, J., Zhao, M., Muños, S., Li, Q.X., & Zhou, W. (2018). Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. *Environment International*, 111, 332–351. <u>https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.020</u>.
- Chu, W., Gao, N., Li, C., & Cui, J. (2009). Photochemical degradation of typical halogenated herbicide 2,4-D in drinking water with UV/H₂O₂/micro-aeration. *Sci. China Ser.B- Chem.*, 52(12), 2351–2357. <u>https://doi.org/10.1007/s11426-009-0132-x</u>
- Deokar, S.K., & Mandavgane, S.A. (2015). Rice husk ash for fast removal of 2,4-dichlorophen-oxyacetic acid from aqueous solution. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 33(5), 429–440. https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.5.429.
- Luo, H., Zhou, X., Chen, Q., & Zhou, J. (2021). Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the boron-nitrogen co-doped carbon nanotubes: Insights into peroxymonosulfate adsorption and activation. *Separ. Purif. Technol.*, 259, 118196. <u>https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118196</u>
- Kuśmierek, K., Szala, M., & Świątkowski, A. (2016). Adsorption of 2,4-dichlorophenol and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions on carbonaceous materials obtained by combustion synthesis. J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 63, 371–378. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.036
- Momčilović, M.Z., Ranđelović, M.S., Zarubica, A.R., Onjia, A.E., Kokunešoski, M., & Matović, B.Z. (2013). SBA-15 templated mesoporous carbons for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal. *Chem. Eng. J.*, 220, 276–283. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.024</u>.
- 10. Yang, X., Chen, J., Liu, H., Li, X., & Zhong S. (2019). Molecularly imprinted polymers based on zeolite imidazolate framework-8 for selective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 570, 244–250. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.038

- 11. Wu, G., Ma, J., Li, S., Wang, S., Jiang, B., Luo, S., Li, J., Wang, X., Guan, Y., & Chen, L. (2020). Cationic metal-organic frameworks as an efficient adsorbent for the removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions. *Environmental Research*, 186, 109542. <u>https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109542</u>
- Zhong, S., Zhou, C., Zhang, X., Zhou, H., Li, H., Zhu, X., & Wang, Y. (2014). A novel molecularly imprinted material based on magnetic halloysite nanotubes for rapid enrichment of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water. *J. Hazard. Mater.*, 276, 58–65. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.013
- Liu, Y., He, Y., Jin, Y., Huang, Y., Liu, G., & Zhao, R. (2014). Preparation of monodispersed macroporous core–shell molecularly imprinted particles and their application in the determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *J. Chromatog. A*, 1323, 11–17. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.11.002
- Han, D., Jia W., & Liang, H. (2010). Selective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water by molecularly-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent. J. Environ. Sci., 22(2), 237–241. <u>https://doi.org/10.1016/s1001-0742(09)60099-1</u>
- Sheng, L., Jin, Y., He, Y., Huang, Y., Yan, L., & Zhao, R. (2017). Well-defined magnetic surface imprinted nanoparticles for selective enrichment of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in real samples. *Talanta*, 174, 725–732. <u>https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.002</u>
- Buerge, I.J., Pavlova, P., Hanke, I., Bächli, A., & Poiger, T. (2020). Degradation and sorption of the herbicides 2,4-D and quizalofop-P-ethyl and their metabolites in soils from railway tracks. *Environ. Sci. Eur.*, 32(1), 150. <u>https://doi.org/10.1186/s12302-020-00422-6</u>
- Hiller, E., Krascsenits, Z., & Čerňanský, S. (2008). Sorption of acetochlor, atrazine, 2,4-D, chlorotoluron, MCPA, and trifluralin in six soils from Slovakia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 80(5), 412–416. <u>https://doi.org/10.1007/s00128-008-9430-9</u>
- Spuler, M.J., Briceño, G., Duprat, F., Jorquera, M., Céspedes, C., & Palma, G. (2019). Sorption kinetics of 2,4-D and diuron herbicides in a urea-fertilized andisol. *J. Soil. Sci. Plant Nutr.*, 19(2), 313–320. <u>https://doi.org/10.1007/s42729-019-00031-0</u>
- Laganà, A., Bacaloni, A., De Leva, I., Faberi, A., Fago, G., & Marino, A. (2002). Determination of maize and grain herbicides and their transformation products in soil by use of soil column extraction then liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Chromatographia*, 56(5–6), 337–343. <u>https://doi.org/10.1007/bf02491942</u>
- 20. Yeh, M.-K., Lin, S.-L., Leong, M.-I., Huang, S.-D., & Fuh, M.-R. (2011). Determination of phenoxyacetic acids and chlorophenols in aqueous samples by dynamic liquid-liquid microextraction with ion-pair liquid chromatography. *Anal. Sci.*, 27(1), 49–54. <u>https://doi.org/10.2116/analsci.27.49</u>
- Farhadi, K., Matin, A.A., & Hashemi, P. (2008). LC Determination of Trace Amounts of Phenoxyacetic Acid Herbicides in Water after Dispersive Liquid–Liquid Microextraction. *Chromatographia*, 69(1–2), 45–49. <u>https://doi.org/10.1365/s10337-008-0815-z</u>
- Ahmed, S.F., Mofijur, M., Parisa, T.A., Islam, N., Kusumo, F., Inayat, A., Le, V.G., Badruddin, I.A., Khan, T.M.Y., & Ong, H.C. (2022). Progress and challenges of contaminate removal from wastewater using microalgae biomass. *Chemosphere*, 286, 131656.https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131656
- 23. Ri, H.-C., Jon, C.-S., Lu, L., Piao, X., & Li, D. (2023). A dynamic electromagnetic field assisted boronic acid-modified magnetic adsorbent on-line extraction of cis-diol-containing flavonoids from onion sample. J. Food Compost. Anal., 105279.<u>https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105279</u>
- 24. Amini, S., Ebrahimzadeh, H., Seidi, S., & Jalilian, N. (2021). Application of electrospun polyacrylonitrile/Zn-MOF-74@GO nanocomposite as the sorbent for online micro solid-phase extraction of chlorobenzenes in water, soil, and food samples prior to liquid chromatography analysis. *Food Chem.*, 363, 130330. <u>https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130330</u>
ГУБИН и др.

- Liew, C.S.M., Lee, & H.K. (2022). Online water sampling-quickMix-assisted miniscale liquid-liquid extraction coupled with full evaporation dynamic headspace concentration of polybrominated diphenyl ethers. J. Chromatogr. A, 1673, 463123.<u>https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463123</u>
- 26. Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А., Проскурякова Е.Д. (2018). Применение магнитного сорбента на основе наночастиц Fe₃O₄ и сверхсшитого полистирола для концентрирования фенолов из водных растворов. *Журн. прикл. химии, 91*(10), 1431–1440. https://doi.org/10.1134/S1070427218100099
- 27. Губин А.С., Суханов П.Т., Санникова Н.Ю, Проскурякова Е.Д., Фролова Ю.С. (2019). Применение молекулярно импринтированного полимера для концентрирования 4-нитрофенола из водных сред. *Журн. аналит. химии, 74*(7S), 16–23. <u>https://doi.org/10.1134/S1061934819070116</u>
- 28. Чурилина Е.В., Суханов П.Т., Ермак С.С., Коренман Я.И., Шаталов Г.В. Новые полимеры на основе N-виниламидов для концентрирования нитрофенолов из водных сред. *Журн. аналит. химии, 67*(9), 855–859. <u>https://doi.org/10.1134/S1061934812050048</u>
- 29. Суханов П.Т., Кушнир А.А. (2019). Сорбция нитрофенолов из водных сред полимерными сорбентами на основе N-винилпирролидона. Вестник Московского университета. Серия 2: Химия, 60(2), 117–123. <u>https://doi.org/10.3103/S0027131419020081</u>
- Кушнир А.А., Суханов П.Т., Чурилина Е.В., Шаталов Г.В. (2014). Динамическая сорбция нитрофенолов из водных растворов полимерами на основе N-винилпирролидона. *Журн. прикл. химии*, 87(5), 589–594. <u>https://doi.org/10.1134/S1070427214050073</u>
- 31. Единый государственный реестр почвенных ресурсов России. <u>https://egrpr.esoil.ru/content/1sem.html</u> (дата обращения 30.01.2023 г.).
- 32. ПНД Ф 14.1:2:3:4.212-2005. Методика определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в питьевых, природных и сточных водах методом газовой хроматографии. <u>http://www.omegametall.ru/Index2/1/4293776/4293776021.htm</u> (дата обращения 30.02.2023 г.).
- Mudhoo, A., & Sillanpää, M. (2021). Magnetic nanoadsorbents for micropollutant removal in real water treatment: a review. *Environ. Chem. Lett.*, 19, 4393–4413. <u>https://doi.org/10.1007/s10311-021-01289-6</u>.
- Macášek, F., Navratil, J.D., Dulanská, S. (2002). Magnetic sorbent for soil remediation—a waste for waste treatment. *Separation Science and Technology*, 37(16), 3673–3691. <u>https://doi.org/10.1081/ss-120014826</u>.
- 35. Gouma, V., Tziasiou, C., Pournara, A.D., & Giokas, D.L. (2022). A novel approach to sorbent-based remediation of soil impacted by organic micropollutants and heavy metals using granular biochar amendment and magnetic separation. *J. Environ. Chem. Eng*, *10*(2), 107316. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107316.

References:

- Dargahi, A., Shokoohi, R., Asgari, G., & Ansari, A., Nematollahi D., & Samarghandi M.R. (2021). Moving-bed biofilm reactor combined with three-dimensional electrochemical pretreatment (MBBR–3DE) for 2,4-D herbicide treatment: application for real wastewater, improvement of biodegradability. *RSC Advances*, 11(16), 9608–9620. <u>https://doi.org/10.1039/d0ra10821a</u>
- Da Silva, A.P., Morais, E.R., Oliveira, E.C., & Ghisi N. de C. (2022). Does exposure to environmental 2,4-dichlorophenoxyacetic acid concentrations increase mortality rate in animals? A meta-analytic review. *Environmental Pollution*, 303, 119179. <u>https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119179</u>
- 3. Ha, D.D. (2018). Anaerobic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Thauera sp. *DKT*. *Biodegradation*, *29*(5), 499–510. <u>https://doi.org/10.1007/s10532-018-9848-7</u>

- Islam, F., Wang, J., Farooq, M.A., Khan, M.S.S., Xu, L., Zhu, J., Zhao M., Muños, S., Li, Q.X., & Zhou, W. (2018). Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. *Environment International*, 111, 332–351. https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.020.
- Chu, W., Gao, N., Li, C., & Cui J. (2009). Photochemical degradation of typical halogenated herbicide 2,4-D in drinking water with UV/H₂O₂/micro-aeration. *Sci. China Ser.B- Chem.*, 52(12), 2351–2357. <u>https://doi.org/10.1007/s11426-009-0132-x</u>
- Deokar, S.K., & Mandavgane, S.A. (2015). Rice husk ash for fast removal of 2,4-dichlorophen-oxyacetic acid from aqueous solution. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 33(5), 429–440. https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.5.429.
- Luo, H., Zhou, X., Chen, Q., & Zhou, J. (2021). Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the boron-nitrogen co-doped carbon nanotubes: Insights into peroxymonosulfate adsorption and activation. *Separ. Purif. Technol.*, 259, 118196. <u>https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118196</u>
- Kuśmierek, K., Szala, M., & Świątkowski, A. (2016). Adsorption of 2,4-dichlorophenol and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions on carbonaceous materials obtained by combustion synthesis. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 63, 371–378. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.036
- Momčilović, M.Z., Ranđelović, M.S., Zarubic, a A.R., Onjia, A.E., Kokunešoski, M., & Matović B.Z. (2013). SBA-15 templated mesoporous carbons for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal. *Chem. Eng. J.*, 220, 276–283. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.024</u>
- Yang, X., Chen, J., Liu, H., Li, X., & Zhong, S. (2019). Molecularly imprinted polymers based on zeolite imidazolate framework-8 for selective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 570, 244–250. <u>https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.038</u>
- 11. Wu, G., Ma, J., Li, S., Wang, S., Jiang, B., Luo, S., Li, J., Wang, X., Guan, Y., & Chen, L. (2020). Cationic metal-organic frameworks as an efficient adsorbent for the removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions. *Environmental Research*, 186, 109542. <u>https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109542</u>
- Zhong, S., Zhou, C., Zhang, X., Zhou, H., Li, H., Zhu, X., & Wang, Y. (2014). A novel molecularly imprinted material based on magnetic halloysite nanotubes for rapid enrichment of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water. *J. Hazard. Mater.*, 276, 58–65. <u>https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.013</u>
- 13. Liu, Y., He, Y., Jin, Y., Huang, Y., Liu, G., & Zhao, R. (2014). Preparation of monodispersed macroporous core–shell molecularly imprinted particles and their application in the determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. J. Chromatog. A, 1323, 11–17. <u>https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.11.002</u>
- Han, D., Jia, W., & Liang, H. (2010). Selective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water by molecularly-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent. J. Environ. Sci., 22(2), 237–241. <u>https://doi.org/10.1016/s1001-0742(09)60099-1</u>
- Sheng, L., Jin, Y., He, Y., Huang, Y., Yan, L., & Zhao, R. (2017). Well-defined magnetic surface imprinted nanoparticles for selective enrichment of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in real samples. *Talanta*, 174, 725–732. <u>https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.002</u>
- 16. Buerge, I.J., Pavlova, P., Hanke, I., Bächli, A., & Poiger, T. (2020). Degradation and sorption of the herbicides 2,4-D and quizalofop-P-ethyl and their metabolites in soils from railway tracks. *Environ. Sci. Eur.*, 32(1), 150. <u>https://doi.org/10.1186/s12302-020-00422-6</u>
- Hiller, E., Krascsenits, Z., & Čerňanský ,S. (2008). Sorption of acetochlor, atrazine, 2,4-D, chlorotoluron, MCPA, and trifluralin in six soils from Slovakia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 80(5), 412–416. <u>https://doi.org/10.1007/s00128-008-9430-9</u>
- Spuler, M.J., Briceño, G., Duprat, F., Jorquera, M., Céspedes, C., & Palma, G. (2019). Sorption kinetics of 2,4-D and diuron herbicides in a urea-fertilized andisol. *J. Soil. Sci. Plant Nutr.*, 19(2), 313–320. <u>https://doi.org/10.1007/s42729-019-00031-0</u>

ГУБИН и др.

- Laganà, A., Bacaloni, A., De, Leva, I., Faberi, A., Fago G., & Marino, A. (2002). Determination of maize and grain herbicides and their transformation products in soil by use of soil column extraction then liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Chromatographia*, 56(5–6), 337–343. <u>https://doi.org/10.1007/bf02491942</u>
- 20. Yeh, M.-K., Lin, S.-L., Leong, M.-I., Huang, S.-D., & Fuh, M.-R. (2011). Determination of phenoxyacetic acids and chlorophenols in aqueous samples by dynamic liquid-liquid microextraction with ion-pair liquid chromatography. *Anal. Sci.*, 27(1), 49–54. <u>https://doi.org/10.2116/analsci.27.49</u>
- Farhadi, K., Matin, A.A., & Hashemi, P. (2008). LC Determination of Trace Amounts of Phenoxyacetic Acid Herbicides in Water after Dispersive Liquid–Liquid Microextraction. *Chromatographia*, 69(1–2), 45–49. <u>https://doi.org/10.1365/s10337-008-0815-z</u>
- Ahmed, S.F., Mofijur, M., Parisa ,T.A., Islam, N., Kusumo, F., Inayat, A., Le, V.G., Badruddin, I.A., Khan, T.M.Y., & Ong, H.C. (2022). Progress and challenges of contaminate removal from wastewater using microalgae biomass. *Chemosphere*, 286, 131656. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131656
- Ri, H.-C., Jon, C.-S., Lu, L., Piao, X., & Li, D. (2023). A dynamic electromagnetic field assisted boronic acid-modified magnetic adsorbent on-line extraction of cis-diol-containing flavonoids from onion sample. J. Food Compost. Anal., 105279. <u>https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105279</u>
- 24. Amini, S., Ebrahimzadeh, H., Seidi, S., & Jalilian N. (2021). Application of electrospun polyacrylonitrile/Zn-MOF-74@GO nanocomposite as the sorbent for online micro solid-phase extraction of chlorobenzenes in water, soil, and food samples prior to liquid chromatography analysis. *Food Chem.*, *363*, 130330. <u>https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130330</u>
- 25. Liew, C.S.M., & Lee, H.K. (2022). Online water sampling-quickMix-assisted miniscale liquid-liquid extraction coupled with full evaporation dynamic headspace concentration of polybrominated diphenyl ethers. J. Chromatogr. A, 1673, 463123. <u>https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463123</u>
- 26. Gubin, A.S., Sukhanov, P.T., Kushnir, A.A., & Proskuryakova E.D. (2018). Recovery and preconcentration of phenols from aqueous solutions with a magnetic sorbent based on Fe₃O₄ nanoparticles and hyper-cross-linked polystyrene. *Russ. J. Appl. Chem.*, *91*(10), 1626–1634. <u>https://doi.org/10.1134/S1070427218100099</u>
- Gubin, A.S., Sukhanov, P.T., Sannikova, N.Y., Proskuryakova, E.D., & Frolova Y.S. (2019). Use of molecularly imprinted polymer for the preconcentration of 4-nitrophenol from aqueous media. *J. Analyt. Chem.*, 74(Suppl 1),11–17. <u>https://doi.org/10.1134/S1061934819070116</u>
- Churilina, E.V., Sukhanov, P.T., Ermak, S.S., Korenman, Ya.I., & Shatalov, G.V. (2012) New N-vinylamide-based polymers for the preconcetration of nitrophenols from aqueous media. J. Analyt. Chem., 67(9), 767-771. <u>https://doi.org/10.1134/S1061934812050048</u>
- Sukhanov, P.T., & Kushnir, A.A. (2019). Adsorption of nitrophenols from aqueous media by N-Vinylpyrrolidone-based polymeric adsorbents. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 74, 88–92. <u>https://doi.org/10.3103/S0027131419020081</u>
- Kushnir, A.A., Sukhanov, P.T., Churilina, E.V., & Shatalov, G.V. (2014). Dynamic sorption of nitrophenols from aqueous solutions by polymers based on N-vynilpyrrolidone. *Russ. J. Appl. Chem.*, 87(5), 579–584. <u>https://doi.org/10.1134/S1070427214050073</u>
- 31. Unified state register of soil resources of Russia. <u>https://egrpr.esoil.ru/content/1sem.html</u> (accessed 30.01.2023 г.) (in Russ).
- 32. PND F 14.1:2:3:4.212-2005. Method of determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in drinking, natural and wastewater by gas chromatography. <u>http://www.omegametall.ru/Index2/1/4293776/4293776021.htm</u> (accessed 30.02.2023 г.) (in Russ).
- Mudhoo, A., & Sillanpää, M. (2021). Magnetic nanoadsorbents for micropollutant removal in real water treatment: a review. *Environ. Chem. Lett.*, 19, 4393–4413. <u>https://doi.org/10.1007/s10311-021-01289-6</u>.

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

- 34. Macášek, F., Navratil, J.D., & Dulanská, S. (2002). Magnetic sorbent for soil remediation—a waste for waste treatment. *Separation Science and Technology*, *37*(16), 3673–3691. <u>https://doi.org/10.1081/ss-120014826</u>.
- 35. Gouma, V., Tziasiou, C., Pournara, A.D., & Giokas, D.L. (2022). A novel approach to sorbent-based remediation of soil impacted by organic micropollutants and heavy metals using granular biochar amendment and magnetic separation. *J. Environ. Chem. Eng*, *10*(2), 107316. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107316.

Предупреждение аварий

УДК 622.276.43

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24011

Экспериментальное исследование эффективности процесса гравитационной сепарации пластовой многофазной смеси углеводородных потоков куста скважин нефтедобычи

А. Н. Немков¹, В. В. Челноков¹, Е. В. Петухова¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: petevg40@gmail.com

Поступила в редакцию: 21.03.2023 г.; после доработки: 15.05.2023 г.; принята в печать: 25.05.2023 г.

Аннотация – В статье приведены основные результаты выполненных работ по исследованиям гравитационного отделения нефти от попутно добываемой пластовой воды. Определены скорости расслоения водонефтяной эмульсии, приготовленной в лабораторных условиях, а также показаны результаты влияния деэмульгаторов на остаточное нефтесодержащие в воде. Выданы рекомендации по объекту проведения опытно-промысловых испытаний энергоресурсоэффективной установки предварительного сброса воды куста скважин нефтедобычи.

Ключевые слова: нефтедобыча, водонефтяные эмульсии, деэмульгаторы.

Chemical accident/incident prevention

UDC 622.276.43

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24011

Experimental study of the efficiency of the gravity separation process of a reservoir multiphase mixture of hydrocarbon flows in an oil well pad

Alexey N. Nemkov¹, Vitaly V. Chelnokov¹, and Evgeniya V. Petukhova^{$1 \boxtimes 1$}

¹Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, e-mail: petevg40@gmail.com

Received: March 21, 2023; Revised: May 15, 2023; Accepted May 25, 2023

Abstract – The article presents the main results of the work performed on the study of the gravity separation of oil from produced formation water. The stratification rates of a water-oil emulsion prepared under laboratory conditions are determined, and the results of a study of demulsifiers of residual oil content in water are shown. Recommendations were issued for conducting pilot field tests of an energy-resource-efficient installation to solve the problem of water discharge from a cluster of oil production wells.

Keywords: oil production, water-oil emulsions, demulsifiers

введение

На сегодняшний день неотъемлемой частью технологии добычи нефти является использование методов поддержания пластового давления (ППД) путем закачки воды в пласт. Эта часть технологии добычи нефти считается важным этапом для увеличения притока нефти к забою скважины и осуществляется с помощью различных видов заводнения [1].

На поздних стадиях разработки нефтяных месторождений с применением технологии ППД растет обводненность продукции скважин, во многих случаях достигая 90% и более. При этом существенно возрастают эксплуатационные затраты на добычу нефти, поскольку значительная часть электроэнергии тратится на подъем и последующую обратную закачку пластовой воды [2].

Одним из перспективных решений является применение технологии кустового сброса воды. Цель технологии – отделение части свободной, попутно добываемой пластовой воды, подготовка и последующая закачка отделенной воды в нагнетательные скважины системы подтоварной поддержания пластового давления (ППД) непосредственно на площадках кустов скважин. В сепарация осуществляется технологиях использованием данных с гидроциклонного и гравитационного эффектов [3]. При этом необходимо обязательное осуществление достоверного поскважинного контроля и учёта добычи в соответствии с требованиями ГОСТ 8.615 [4].

На этапе выполнения концептуальных проектов развития поверхностной месторождений нефтегазовых инфраструктуры инженеру доступен ограниченный объем исходных данных. Например, решение об увеличении мощности работающего оборудования подготовки жидкости принимается на прогнозируемых добычи сравнения объемов основе с номинальной производительностью оборудования. Кроме очевидного преимущества (простоты), сразу по нескольким причинам такой подход может приводить к необоснованным капитальным вложениям [5].

Из патентных публикаций известно, что для нахождения оптимальных параметров таких установок была разработана методика определения тонкости очистки гравитационного сепаратора методами математического моделирования. Согласно разработанной методике при подаче 50 м³/сут в устройствах с отношением площадей кольцевого зазора к площади поперечного сечения внутренней трубы, равным 25, восходящий поток захватывает частицы диаметром 100 мкм и менее [6].

Целью данной работы являлось экспериментальное обоснование времени осуществления гравитационного отделения нефти от попутно добываемой пластовой воды на реальных образцах сырой нефти и пластовой воды одного из куста скважин нефтяной компании России.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторные исследований проб флюидов потенциальных объектов для реализации технологии

Для определения возможности разделения водонефтяной эмульсии после её образования, были определены физические свойства пластовых флюидов

(смеси углеводородных и не углеводородных компонентов, находящихся в пластовых условиях в газовой или жидкой фазе) скважины № 1 и № 2 Шагиртско-Гожанского месторождения, а также устойчивость к расслоению водонефтяных эмульсий указанных скважин.

Для выполнения первого этапа, было проведено выделение отдельных фаз (нефть и вода) пластовых флюидов и определение их плотности и вязкости при 20 °C и при 50 °C.

Для исследований физических свойств пластовых флюидов первоначально необходимо было разделить нефтесодержащую жидкость (НСЖ) на две фазы – нефть и вода. Для этой цели использовалась делительная воронка. В воронку тонкой струей по стенке наливалась НСЖ и оставлялась в покое на 1 час, для расслоения водной и нефтяной фазы. Через нижнюю часть делительной воронки в первую очередь забиралась вода, затем нефть.

Отделенные воду и нефть наливали в мерный цилиндр в объеме 100 мл. Цилиндры с нефтью и водой ставили в водяную баню, предварительно нагретую до 20 °C. Оставляли на 40 минут. По истечении положенного времени замеряли плотность при помощи набора ареометров типа АОН-1. Аналогичным образом замеряли плотность при 50 °C. Полученные данные измерения плотности представлены в таблице 1.

Помолототу	Скважина 1		Скважина 2		
Показатель	Вода	Нефть	Вода	Нефть	
Плотность при 20°С, г/см ³	1,184	0,993	1,130	0,924	
Плотность при 50°С, г/см ³	1,175	0,975	1,116	0,908	

Таблица 1. – Данные по плотности нефти и воды при 20 °С и 50 °С *Table 1*. Oil and water density data at 20°С and 50°С

Из таблицы 1 видно, что с повышением температуры до 50 °C значение плотности воды и нефти снижается незначительно.

Для измерения вязкости предварительно разогретую до 50 °С нефть с обеих скважин наливали в кюветы и ставили в вибровискозиметр SV-10. Данные по изменению вязкости от температуры представлены в таблице 2.

Таблица 2. Данные по вязкости нефти при 20 °С и 50 °С *Table 2.* Oil viscosity data at 20°С and 50°С

Показатель	Скважина 1	Скважина 2
Вязкость при 20 °С, мПа с	679,49	165,85
Вязкость при 50 °С, мПа [.] с	74,82	27,63

Из таблицы 2 видно, что с повышением температуры значение вязкости для нефти из скважины 1 снижается в 9 раз, а для нефти из скважины 2 – в 6 раз.

Лабораторное определение скорости расслоения водонефтяной эмульсии

Для измерения скорости расслоения приготовили водонефтяную эмульсию в соотношении воды к нефти 9:1, что соответствует обводненности в 90%. Реальная обводненность скважины № 1 составляет 94%, а скважины № 2 – 95%.

В лабораторный стакан наливали 180 мл воды и 20 мл нефти. В стакан с верхнеприводной опускали лопасти мешалки производили НСЖ И перемешивание жидкости со скоростью 1500 об/мин. в течение 20 минут для образования водонефтяной эмульсии. Одновременно с остановкой лопастей мешалки запускали секундомер, эмульсию наливали в цилиндр на 100 мл и засекали скорость расслоения. Время от остановки мешалки до полного расслоения фаз составляло не более 10 секунд для обеих скважин. Важно отметить, что нефть скважины № 1 обладает высокой способностью к налипанию, что в свою очередь может привести к осложнению в процессе внутрискважинной сепарации. Визуально результаты эксперимента представлены на рисунке 1 (а, б).





Puc. 1. Разделение фаз водонефтяной эмульсии скважины a - № 1, 6 - № 2. *Fig. 1.* Separation of phases of the water-oil emulsion of the well: a - No. 1, b - No.

В течение 10 секунд формировались глобулы нефти в воде, т.е. происходило разделение фаз (определялось визуально). Всплытие нефтяных глобул к поверхности происходило 10 минут (определялось по рискам в мерной колбе). Таким образом, время расслоения эмульсии для обеих скважин составляет не более 10 секунд, что в свою очередь способствует хорошему разделению фаз при проведении опытно-промысловых испытаний (ОПИ) на месторождении. Эмульсия со скважины № 1 имеет высокую способность к налипанию, что может привести к осложнениям в процессе ОПИ, в виде засорения скважинного фильтра.

Моделирование процесса предварительного сброса воды

Для проведения лабораторных работ со скважины № 2 были отобраны пробы водонефтяной эмульсии для трех серии опытов:

- в делительные воронки № 1, 2 подача деэмульгатора не производилась -«холостой опыт»;
- в делительные воронки с эмульсией № 3, 4 был добавлен реагент деэмульгатор Сондем-4403 в концентрации 20 г/м³;
- в делительные воронки с эмульсией № 5, 6 был добавлен реагент деэмульгатор Сондем-4403 в концентрации 50 г/м³.

Для набора статистических данных все процессы моделирования предварительного сброса воды смоделированы 3 раза.

Через десять и через двадцать минут во всех опытах замеряли объём выделившейся воды (пробы отбирались в градуированные делительные воронки). В течение получаса пробы транспортировали в лабораторию. Динамику отделения воды фиксировали на протяжении пяти часов, каждые тридцать минут, при температуре процесса 18°C, которая поддерживалась термостатом.

В отделившейся воде определяли содержание нефтепродуктов и концентрацию твердых взвешенных частиц (ТВЧ), путем фильтрования определенного объема воды через бумажный фильтр и последующего высушивания осадка на фильтре в сушильном шкафу до постоянной массы. В нефтяной фазе – содержание воды и промежуточных слоев методом центрифугирования.

Термометром замерена температура эмульсии на устье скважины, которая составила +18°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования процесса предварительного сброса воды в скважине № 2 представлены на рисунках 2–7.



Puc. 2. Динамика отделения воды, первая серия опытов. *Fig. 2.* Dynamics of water separation, the first series of experiments



Рис. 3. Остаточное содержание воды в нефти, содержание нефтепродуктов и массовая концентрация ТВЧ в воде после окончания процесса предварительного сброса воды, первая серия опытов.

Fig. 3. Residual water content in oil, content of oil products and mass concentration of solid suspended particles in water after the end of the process of preliminary water discharge, the first series of experiments.



Puc. 4. Динамика отделения воды, вторая серия опытов. *Fig. 4.* Dynamics of water separation, the second series of experiments.



Puc. 5. Остаточное содержание воды в нефти, содержание нефтепродуктов и массовая концентрация ТВЧ в воде после окончания процесса предварительного сброса воды, вторая серия опытов.

Fig. 5. Residual water content in oil, content of oil products and mass concentration of solid suspended particles in water after the end of the process of preliminary water discharge, the second series of experiments.



Puc. 6. Динамика отделения воды, третья серия опытов. *Fig. 6.* Dynamics of water separation, third series of experiments



Рис. 7. Остаточное содержание воды в нефти, содержание нефтепродуктов и массовая концентрация ТВЧ в воде после окончания процесса предварительного сброса воды, третья серия опытов.

Fig. 7. Residual water content in oil products, oil content and mass concentration of solid suspended particles in water after the end of the water discharge process, the third series of experiments.

Как показывают данные, предварительный сброс воды во всех опытах с подачей реагента Сондем-4403 прошел удовлетворительно, остаточная обводненность нефти после окончания процесса находится в интервале 1,5 – 7,0%.

Содержание нефтепродуктов при дозировании деэмульгатора снижается незначительно, и находится в диапазоне от 50 до 66 мг/л.

Дополнительно, при помощи микроскопа МИКМЕД-6, был выполнен дисперсный анализ эмульсии (рис. 8 – 10).



Puc. 8. Микрофотография эмульсии после предварительного сброса воды «холостой опыт». *Fig. 8*. Micrograph of the emulsion after the first discharge of water "blank experiment".

На микрофотографии (рис. 8) отмечено значительное количество мелких глобул воды размером от 2,0 до 4,2 мкм.



Рис. 9. – Микрофотография эмульсии после предварительного сброса воды с подачей деэмульгатора Сондем-4403, 20 г/м³.

Fig. 9. Micrograph of the emulsion after preliminary discharge of water with the supply of demulsifier Sondem-4403, 20 g/m^3 .



Рис. 10. Микрофотография эмульсии после предварительного сброса воды с подачей деэмульгатора Сондем-4403, 50 г/м³.

Fig. 10. Micrograph of the emulsion after preliminary discharge of water with the supply of the demulsifier Sondem-4403, 50 g/M^3 .

На микрофотографиях 9 и 10 видно, что остаточная обводненность нефти значительно снижается, однако большой разницы между концентрацией 20 г/м³ и 50 г/м³ не наблюдается.

выводы

Результаты всех этапов работы показывают, что отделение нефти от воды происходит в первую минуту лабораторных экспериментов. Однако для полного отделения и всплытия глобул нефти, необходимо время от 20 до 30 минут, что надо учитывать при расчете глубины ствола скважины для гравитационного разделения фаз при проведении опытно-промысловых работ.

При добавлении деэмульгатора, содержание нефтепродуктов снижается незначительно, и находится в диапазоне от 50 до 66 мг/л. Однако при ограничениях по диаметру эксплуатационной колонны, глубине скважине или увеличении объема пластовой многофазной смеси углеводородных потоков, деэмульгатор поможет увеличить скорость отделения нефти от воды.

Таким образом, на реальных образцах сырой нефти и пластовой воды экспериментально обоснована возможность осуществления гравитационного отделения нефти от попутно добываемой пластовой воды.

Коллектив авторов выражает благодарность академику РАН В.П. Мешалкину за научную консультацию при разработке и написании данной статьи.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

- 1. Чурикова Л.А., Баянгали Амирлан Бауржанулы. (2019). Эффективность разработки нефтегазоконденсатного месторождения с применением системы поддержания пластового давления. *Молодой ученый*, 47(285), 138–142.
- 2. Валовский К.В., Басос Г.Ю., Валовский В.М., Рахманов А.Р., Ахмадиев Р.Н. (2012). Новые технологии по повышению рентабельности высокообводненных скважин, оборудованных УЭЦН. *Георесурсы*, *3*(45), 70–74.
- 3. Митрошин А.В., Габнасыров Р.М., Немков А.Н. (2021). Технология внутрискважинной сепарации высокообводненных скважин Шагиртско-Гожанского месторождения ООО «ЛУКОЙЛ-ПЕРМЬ». *Нефтегазовое дело*, (3), 87–92. <u>https://doi.org/10.17122/ngdelo-2021-3-87-92</u>
- 4. ГОСТ Р 8.615-2005. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения количества извлекаемой из недр нефти и нефтяного газа. Общие метрологические и технические требования.
- 5. Абрамов А.В. Бикбулатов Р.В. Винокуров А.Н. Колесник И.Ю. (2013). Прогнозирование качества подготовки жидкости методом гравитационной сепарации. *Нефтяное хозяйство*, (8), 114–117.
- 6. Патент 108799 U1, РФ, 2011.

References:

- 1. Churikova, L.A., & Bayangali, Amirlan Baurzhanuly. (2019). Efficiency of Oil and Gas Condensate Field Development Using a Reservoir Pressure Maintenance System. *Molodoi uchenyi* = *The Young Scientist*, 47(285), 138–142. (in Russ.).
- Valovskii, K.V., Basos, G.Yu., Valovskii, V.M., & Rakhmanov, A.R., & Akhmadiev, R.N. (2012). New Technologies for Rise in Profitability of the Highly Flooded Wells Equipped with ESP. *Georesursy = Georesources*, 3(45), 70–74. (in Russ.).
- Mitroshin, A.V., Gabnasyrov, R.M., & Nemkov, A.N. (2021). Technology of downhole separation of highly watered wells of the Shagirtsko-Gozhansky field of LUKOIL-PERM LLC. *Oil and Gas Business*, (3), 87–92. (in Russ.). <u>https://doi.org/10.17122/ngdelo-2021-3-87-92</u>
- 4. GOST (State Standart) R 8.615-2005. State System for Ensuring the Uniformity of Measurements. The Measuring of Quantity of Taken from Bowels Oil and Oil Gas. General Metrological and Technical Requirements. (in Russ.).
- 5. Abramov, A.V. Bikbulatov, R.V. Vinokurov, A.N. & Kolesnik, I.Yu. (2013). Forecasting the quality of liquid preparation by gravity separation method. *Oil industry*, (8), 114–117. (in Russ.).
- 6. Patent 108799 U1, Russian Federation, 2011.

химическая безопасность / снемісаl safety science, 2023, 7, (1), 158 – 172

Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 544.421.081.7:544.421.032.76

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24012

Атмосферные радикальные реакции при горении толуола в воздухе

И. И. Морозов¹[№], Е. С. Васильев¹, Д. Х. Дансюрюн², А. Г. Сыромятников^{1,3}, О. С. Морозова¹, Н. Н. Кузнецова³, С. В. Савилов^{3,4}, С. Ю. Купреенко³, К. О. Синюков¹, О. А. Ольхов¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: <u>igormrzv@gmail.com</u> ²Тувинский государственный университет, Кызыл, Россия ³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия ⁴Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.; после доработки 28.04.2023 г.; принята в печать 18.05.2023 г.

Аннотация – Горение толуола в воздухе сопровождается образованием различного вида токсикантов. Рассмотрены элементарные реакции свободных радикалов, сопровождающих процесс горения. Реакции оксидов азота с бензильными радикалами играют одну из главных ролей в трансформации толуола в воздухе. Метод конкурирующих реакций был применен как основной кинетический инструмент для определения констант скорости реакций реакции оксидов азота с бензильные и гидроксиэтильные радикалы получали в реакциях атомов хлора с толуолом и этанолом. Реакция оксидов азота с гидроксиэтильными радикалами была использована как конкурирующая реакция. Концентрации реагентов и продуктов реакций определялись методами масс-спектрометрии. Получена температурная зависимость отношения констант скорости этих реакций.

Ключевые слова: бензил, гидроксиэтил, радикалы, оксид азота, константа скорости реакции, масс-спектрометрия, многофотонная ионизация.

Monitoring soil, air, water status

UDC 544.421.081.7:544.421.032.76

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24012

Atmospheric radical reactions in the combustion of toluene in air

Igor I. Morozov¹[™], Evgeniy S. Vasiliev¹, Dadar-ool Kh. Dansyuryun², Alexey G. Syromyatnikov^{1,3}, Olga S. Morozova¹, Natalia N. Kuznetsova³, Sergey V. Savilov^{3,4}, Stepan Yu. Kupreenko³, Kirill O. Sinyukov¹, Oleg A. Olkhov¹

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: <u>igormrzv@gmail.com</u> ²Tuva State University, Kyzyl, Russia

АТМОСФЕРНЫЕ РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ГОРЕНИИ ТОЛУОЛА В ВОЗДУХЕ

³Moscow State University, Moscow, Russia ⁴A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS

Received: April 3, 2023; Revised: April 28, 2023; Accepted: May 18, 2023

Abstract – The combustion of toluene in the air is accompanied by the formation of various types of toxicants. The elementary reactions of free radicals accompanying the combustion process are considered. The reactions of nitrogen oxides with benzyl radicals play one of the main roles in the transformation of toluene in air. The method of competing reactions was used as the main kinetic tool for determining the rate constants of the reactions of nitrogen oxides with benzyl radicals. Benzyl and hydroxyethyl radicals were obtained in reactions of chlorine atoms with toluene and ethanol. The reaction of nitrogen oxides with hydroxyethyl radicals was used as a competing reaction. The concentrations of reactants and reaction products were determined by mass spectrometry. The temperature dependence of the ratio of the rate constants of these reactions is obtained.

Keywords: benzyl, hydroxyethyl, radicals, nitric oxide, reaction rate constant, mass spectrometry, multiphoton ionization.

введение

Толуол входит в состав бензинов и применяется как растворитель в химическом синтезе. Недавний и прогнозируемый рост цен на сырую нефть вызвал значительный интерес к топливу, полученному из угля и горючих сланцев. В зависимости от степени очистки характеристики этих синтетических топлив будут значительно отличаться от характеристик топлив, полученных из нефти. По сравнению с сырой нефтью синтетическая нефть, как правило, имеет более низкое содержание водорода из-за более высокого содержания ароматических соединений, более высокого уровня неорганических примесей и высокого содержания азота в топливе. Этот ароматический характер приводит к повышенному образованию сажи и повышенному излучению пламени. Наличие соединений азота приводит при сгорании к образованию различного рода токсикантов, включая оксиды азота [1–3].

В процессе горения некоторые полициклические ароматические углеводороды оказывают негативное влияние на окружающую среду, могут вызвать серьезные проблемы со здоровьем, многие из них канцерогенны [1–3]. Сам толуол чрезвычайно токсичен – предельно допустимая концентрация паров толуола в воздухе рабочей зоны составляет 50 мг/м³ по ГОСТ 12.1.005. Выбросы бензина, содержащего толуол при испарении и сжигании вызывают серьезную озабоченность не только из-за его собственной токсичности, но и изза образования других токсичных соединений путем окисления в тропосфере.

Мотивация. Загрязнение атмосферы выбросами продуктов сгорания органического топлива влияет на качество воздуха и определяет комфортные условия проживания особенно в городах с интенсивным движением транспорта. Для построения моделей трансформации продуктов горения в атмосфере необходимо определить многие элементарные химические реакции. Сажа как продукт горения является одним из очень опасных токсикантов, но

159

процессы ее образования мало изучены. В настоящее время имеется недостаточно данных по кинетике и термодинамике при горении. Это послужило мотивом для исследования, направленного на лучшее понимание элементарных процессов являющихся ключевыми при сгорании ароматических топлив и образования сажи. Для детального изучения было выбрано типичное ароматическое соединение, толуол, как наиболее распространенное ароматическое углеводородное соединение.

Основная цель этого исследования состоит в том, чтобы получить недостающие сведения об элементарных процессах необходимых для построения моделей трансформации толуола в атмосфере, образования сажи при его горении. Особое внимание должно быть обращено на реакции оксидов азота со свободными радикалами, образующимися при горении.

Известно, что гидроксильный радикал, атомы галогенов, оксиды азота, нечетный кислород являются одними из главных окислителей и участников сложной кинетической системы влияющей на трансформацию органики в атмосфере. Толуол, попадая в атмосферу, вступает в реакции с гидроксилом и атомами галогенов.

Многие элементарные процессы, протекающие при горении толуола, подробно изучались с использованием ударных труб, проточных и статичных реакторов и с привлечением теоретических расчетов.

При построении химического блока климатических моделей атмосферы основными параметрами являются константы скорости и продукты реакций. Поэтому рассмотрим с этой точки зрения наиболее важные элементарные процессы для химии горения и состава атмосферы.

1. Реакция: Толуол + ОН — Продукты

В работе [4] изучена температурная зависимость реакций радикалов ОН с некоторыми ароматическими соединениями в моделируемых тропосферных условиях. Для реакции толуола с гидроксильными радикалами получили константу скорости реакции $k = 6,11 \times 10^{-12}$ см³ молекула⁻¹ · c⁻¹ при T = 300 К.

В обзоре [5] для реакции *Толуол* + $OH \rightarrow Бензил$ + H_2O рекомендована константа скорости $k = 1,14 \times 10^{-12}$ см³ молекула⁻¹·с⁻¹ при T = 400 К.

2. Реакция: Толуол +•Cl → Бензил + HCl

УФ-спектры и кинетика образования радикалов при газофазных реакциях Cl, F и OH с толуолом были определены в работе [6]. *Толуол* + *Cl* \rightarrow *Benzyl* + *HCl*, *T* = 298 K, *k* = 5,65 × 10⁻¹¹ см³ молекула⁻¹·c⁻¹,

Толуол + *F* \rightarrow *Benzyl* + *HF*, *T* = 298 K, *k* = 9 × 10⁻¹¹ см³ молекула⁻¹ · c⁻¹.

3. Реакция: Толуол + $HO_2 \rightarrow 4$ -метилфенил + H_2O_2

Для реакции 3 в обзоре [7] рекомендовано использовать в температурной области 600 – 1000 К значение константы скорости реакции $k = 9.0 \times 10^{-12} \exp(-121 \text{ кДж моль}^{-1}/RT) \text{ см}^3$ молекула⁻¹·c⁻¹.

4. Реакция: Толуол + $O_2 \rightarrow Бензил + HO_2$

В работе [8] провели исследование реакции толуола с молекулярным кислородом в ударно-нагретых газах при *T* ~700 – 1500 К.

5. Реакция: Толуол + $CH_3 \rightarrow CH_4 + Продукты$

Реакция метильных радикалов с толуолом исследовалась [9] при T =333 К, и высоком давлении методом конкурентных реакций. Конкурентной реакцией выступала реакция $C_6D_5CH_3 + CH_3 \rightarrow \Pi pogyktus + CH_3D$, было определено отношение констант скорости реакций Толуол + ·CH₃ → 5,5диметил-циклогекса-1,3-диен-6-ил. [10] В теоретически определялась термохимия и кинетика межмолекулярного присоединения радикалов к толуолу и алкильным ароматическим соединениям в температурном интервале 200 -1000 К. Поверхность потенциальной энергии реакции была изучена с использованием квантовой химии, а константы скорости были рассчитаны с использованием теории переходного состояния. Для реакции Толуол +·CH₃ → 5,5-диметил-циклогекса-1,3-диен-6-ил получена величина константы скорости k $= 1.7 \times 10^{-23}$ см³ молекула⁻¹·с⁻¹ при T = 298 К.

6. Реакция: Толуол + NO₃ → Бензил + HNO₃

Эта очень важная в атмосферной химии реакция была изучена в температурном диапазоне 200 ÷ 2000 К [11]. Величина константы скорости реакции $k = 1.85 \times 10^{-17}$ см³ молекула⁻¹·с⁻¹ при T = 300 К.

В обзоре [12] для реакции *Толуол* + $NO_3 \rightarrow Продукты рекомендовано использовать значение константы скорости <math>6,79 \times 10^{-17}$ см³ молекула⁻¹·c⁻¹ при T = 298 K.

7. Реакция: Толуол + Н → Аддукт

В коллективной работе [13] пришли к заключению, что для этой реакции при T = 298 К и давлении 933 Па, следует считать величину константы скорости $k = 1,66 \times 10^{-13}$ см³ молекула⁻¹·c⁻¹.

8. Реакция: Толуол + $H \rightarrow Продукты$ Реакция: Бензил + $HO_2 \rightarrow OH + C_6H_5CH_2O$

В работе [14] был проведен детальный хроматографический анализ продуктов, полученных при добавлении небольших количеств толуола или этилбензола к смесям N₂, содержащим H₂ и O₂, при 773 К при общем давлении 500 Торр в температурном диапазоне 500 – 1500 К. Для объяснения результатов была построена подробная кинетическая модель, содержащая 50 реакций включая наблюдаемые скорости образования продуктов. Исследование было выполнено для реакции толуола с атомарным водородом при T = 500 К и была определена константа скорости $k = 1,54 \times 10^{-13}$ см³ молекула⁻¹·c⁻¹. Для вторичной реакции бензила с радикалом HO₂ была получена константа скорости $k = 8,3 \times 10^{-12}$ см³ молекула⁻¹·c⁻¹.

9. Реакция: Бензил +•OH → Бензиловый спирт

В [15] провели исследование окисления бензильных радикалов методом УФ-поглощения в ударной трубе при T = 1200 - 1500 К. В результате обработки результатов получено значение $k = 3,32 \times 10^{-11}$ см³ молекула⁻¹·c⁻¹.

МОРОЗОВ и др.

10. Реакция: Бензил + Н → Толуол

Реакции бензильных радикалов с атомами водорода, атомами кислорода и молекулярным кислородом изучалась [16] с помощью масс-спектрометрии EI/REMPI. *Бензил* + $H \rightarrow Tолуол$, $k = 5,48 \times 10^{-10}$ см³ молекула⁻¹·c⁻¹.

11. Реакция: Бензил + О → Продукты

В реакции бензила с атомарным кислородом использовался метод конкурирующих реакций [16]. Конкурентной реакцией была реакция $CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$. Значение для $k = 5,48 \times 10^{-10}$ см³ молекула⁻¹·c⁻¹. получено при T = 298 К и давлении: 99 – 300 Па.

12. Реакция: H₂ + Бензил → Толуол + H

Был проведен пиролиз толуола в статических условиях при T = 920 - 970 К, давлении $4,00 \times 10^4$ Па в результате подгонки данных к сложному механизму получено выражение для константы скорости реакции H₂ + Бензил \rightarrow Толуол + H·[17], $k = 4,68 \times 10^{-12} \exp(-60,7 \text{ кДж моль}^{-1}/RT) \text{ см}^3$ молекула⁻¹·с⁻¹

13. Реакция: Бензил + Бензил → 1,2-Дифенилэтан

Бензильные радикалы были получены из реакции Cl + толуол, причем Cl получали лазерным импульсным фотолизом Cl₂ при 308 нм [18]. За концентрацией бензил-радикалов следили по нестационарному УФ-поглощению при $\lambda = 253$ нм. Реакцию рекомбинации изучали в диапазоне давлений 0,03 – 900 бар и температур 250 – 400 К с использованием буферных газов гелия, аргона, ксенона, N₂ и CO₂. Экспериментальные данные были объединены с литературными значениями. При T = 300 К константа скорости реакции – $k = 4,10 \times 10^{-11}$ см³ молекула⁻¹·c⁻¹.

14. Реакция: Толуол + О. Э Продукты

В обзоре [19] рекомендовано использовать в расчетах значение константы скорости реакции $k = 7,63 \times 10^{-14}$ см³ молекула⁻¹·с⁻¹ при T = 298 К.

Знание элементарных процессов, сопровождающих горение толуола в воздухе, необходимо для создания моделей трансформации толуола и его аналогов в атмосфере. Многие процессы, включая вышеперечисленные хорошо исследованы, однако сведения об участии оксидов азота в горения толуола крайне ограничены. Поэтому изучение вторичных реакций – радикалов бензила с оксидами азота позволит восполнить недостающую информацию в моделях горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Многие элементарные химические реакции горения толуола достаточно подробно изучались, но ряд ключевых промежуточных продуктов, а также структурные элементы образования токсикантов неизвестны. Несколько важных вопросов экологии, которые имеют отношение к качеству воздуха и до конца не изучены. Процессы (1)–(3), приводящие к образованию токсикантов, до настоящего времени недостаточно изучены.

$$C_6H_5CH_2 + NO \rightarrow C_6H_5CH_2NO$$
(1)

$$CH_3CHOH + NO \rightarrow CH_3CHO + HNO$$
 (2)

$$CH_3CHOH + NO \rightarrow CH_3CH(NO)OH$$
 (3)

Авторы [20], используя методы лазерного импульсного фотолиза и фото ионизацию масс-спектрометрии, изучили реакцию гидроксиэтильного радикала с оксидом азота (3) и получили значение константы скорости реакции $k = (2,4 \pm 0,6) \times 10^{-11}$ см³ молекула⁻¹·с⁻¹. В работе [21] теоретически изучены реакции гидроксиэтильных радикалов с оксидом азота в интервале температур 200 – 1100 К и давлений от $1,0\cdot10^{-5}$ до 10 бар. Показано, что каналы и продукты реакции зависят от давления и температуры.

Впервые кинетику реакции $C_6H_5CH_2 + NO + M \rightarrow C_6H_5CH_2NO + M$ с избытком NO в реакторе исследовали методом флэш-фотолиза [22], где в качестве буферного газа M использовали молекулярный азот. В результате константа скорости реакции оказалась равной:

$$k = 9,28 \times 10^{-12} \text{ см}^3$$
 молекула⁻¹·с⁻¹, $T = 415 \text{ K}$

В нашей работе бензильный и гидроксиэтильный радикалы были получены в реакциях атомарного хлора с толуолом и этанолом:

$$Cl + C_6H_5CH_3 \Longrightarrow C_6H_5CH_2 + HCl$$
$$Cl + C_2H_5OH \Longrightarrow CH_3CHOH + HCl$$

Атомы хлора получали в высокочастотном разряде пропусканием 5%-ной смеси хлора в гелии перед зоной реакции. Для кинетических исследований использовали два масс-спектрометра. В качестве анализатора реагентов использовали один масс-спектрометр с секторным магнитом и ионизацией электронным ударом реагентов и продуктов реакции. Другой времяпролетный масс-спектрометр с ионизацией REMPI использовался для обнаружения свободных радикалов.

Метод многофотонной ионизации (REMPI) широко используется при изучении кинетики химических реакций [23, 24]. Процесс ионизации свободных радикалов протекает в несколько стадий. Первый фотон поглощается радикалом, переводя его в возбужденное состояние. Далее возбужденный радикал поглощает очередной квант света, что приводит к его фотоионизации. Образовавшиеся ионы регистрируется времяпролетным массспектрометром.

Ранее в [25, 26] дано описание методики эксперимента с использованием проточного реактора, времяпролетного масс-спектрометра (работающего в режимах многофотонной ионизации и ионизации электронным ударом) и системы ввода реагентов и продуктов реакции в виде молекулярного пучка. Данным методом были обнаружены радикалы CH₃, C₃H₅, CH₂OH, CH₃CHOH и их дейтерированных аналогов в установлении кинетических закономерностей элементарных реакций в газовой фазе.

Концентрации реагентов и продуктов реакции, в том числе свободных радикалов, измеряли масс-спектрометрическими методами с использованием ионизации электронным ударом и REMPI.

Экспериментальная установка.

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки: времяпролетный масс-спектрометр с многофотонной ионизацией: 1 – инжектор, 2 – высокочастотный разряд, 3 – форвакуумная откачка, 4 – сопло для отбора реагентов и продуктов реакции, 5 – линза фокусирующая лазерный луч на молекулярный пучок, 6 – система времяпролетного масс-спектрометра, 7 – датчик давления, 8 – лазер на красителе, 9 – эксимерный лазер.

Fig. 1. Scheme of the experimental setup: time-of-flight mass spectrometer with multiphoton ionization: 1 - injector, 2 - high-frequency discharge, 3 - forevacuum pumping, 4 - nozzle for the selection of reagents and reaction products, <math>5 - lens focusing the laser beam onto the molecular beam, 6 - time-of-flight mass spectrometer system, 7 - pressure sensor, 8 - dye laser, 9 - excimer laser.

Свободные радикалы детектировались методом REMPI с использованием перестраиваемого лазера на красителях Lambda Physik с накачкой эксимерным лазером Lambda Physik. Lambda Physik LPX 205 Excimer Laser дает 400 мДж (308 нм при работе на смеси XeCl). Длительности импульса – 25 нс, частота повторения импульсов – 5 Гц.

Ионы регистрировали с помощью многоканальных пластин. Луч света от лазера фокусировался линзой 5 под прямым углом на молекулярный пучок в ионном источнике. В качестве лазера на красителях был использован Lambda Physik FL 2002. Работа выполнялась с разными красителями, что позволяло производить измерения в области 420 – 600 нм с энергией в импульсе 1 – 50 мДж и длительностью импульса 8 – 23 нс.

Толуол и этанол в определенных концентрациях в смесях с избытком газа-носителя гелия поступали в зону реакции через инжектор (рис. 2). Молекулярный хлор в смеси с гелием вводили в разрядную трубку, а оксид азота подавали в зону реакции по отдельной линии. Атомы хлора получали, пропуская 5% смесь хлора в гелии через высокочастотный разряд выше по отношению к реакционной зоне. Диссоциация хлора достигала 20–60%. Давление в реакторе поддерживалось ~ 1–2 мбар, температура устанавливалась и поддерживалась циркуляцией термостатирующей жидкости в рубашке

термостатом Julado F 30 с точностью 1 К. Температура измерялась термопарой, помещенной в жидкость.



Рис. 2. Схема реактора.

Fig. 2. Scheme of the reactor.

В опытах использовали: гелий высокой чистоты марки "Б" (99.99%), толуол (97,5%; Sigma-Aldrich), этанол (98,7%, Sigma-Aldrich), NO (98,7%, Linde) (95%; Sigma-Aldrich); Cl2 (98%; 5% в He).

В перестраиваемом лазере на красителях использовались следующие красители: Coumarin 153 (Dye 153) – область спектра 517 – 574 нм, мах 535 нм; Coumarin 307 (Dye 307) – область спектра 480 – 540 нм, мах 500 нм; Coumarin 47 (Dye 47) – область спектра 442 – 479 нм, мах 460 нм; Coumarin 120 (Dye 120) – область спектра 429 – 460 нм, мах 441 nm.

МЕТОДИКА КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Концентрации реагентов в реакциях (1)–(3), определенные с помощью REMPI, составили $[C_6H_5CH_2]_0 = [CH_3CHOH]_0 = 2,4 \times 10^{14}$ молекула см⁻³. Концентрация [NO]_0 изменялась в пределах (6–54) × 10¹³ молекула см⁻³. Нижний индекс «0» обозначает концентрации веществ до реакции с атомарным хлором. Скорость потока составляла 40 – 50 м/с. Расстояние между инжектором и местом отбора проб составляло около 3 см. Давление в реакторе во время экспериментов поддерживали на уровне 1 мбар. Температуру устанавливали и поддерживали циркуляцией термостатной жидкости в рубашке с точностью ± 1К. Термопара для измерения температуры помещалась в термостатирующую жидкость. Ионный ток собирался за N = 200 лазерных импульсов. На рисунке 5 приведен пример регистрации ионного тока гидроксиэтил радикала в диапазоне длин волн λ от 420 нм до 580 нм на линии m/z = 45.

Кинетические эксперименты

Отношения k_1/k_2 констант скоростей реакций (1) и (2) измеряли для семи различных температур. На рисунке 3 показан результат определения k_1/k_2 при T=299 К.

В таблице 1 приведены данные отношения констант скоростей в интервале температур 253 К <*T* < 353 К. Обработка данных таблицы 1 в аррениусовских координатах представлена на рисунке 4.

МОРОЗОВ и др.



Рис.3. Соотношение констант скоростей реакций оксида азота с бензилом и гидроксиэтилом при температуре T = 299 К.

Fig.3. The ratio of the rate constants of the reactions of nitric oxide with benzyl and hydroxyethyl at a temperature of T = 299 K.

- *Таблица 1.* Температурная зависимость отношения констант скоростей реакций бензила и гидроксиэтила с оксидом азота NO в интервале температур 250 К < *T* < 360 К.
- *Table 1.* Temperature dependence of the ratio of the rate constants for the reactions of benzyl and hydroxyethyl with nitric oxide NO in the temperature range 250 K < T < 360 K.



Рис. 4. Температурная зависимость соотношения констант скоростей реакции оксида азота с бензильным и гидроксиэтильным радикалами.

Fig. 4. Temperature dependence of the ratio of the rate constants for the reaction of nitric oxide with benzyl and hydroxyethyl radicals.

Температурная зависимость отношения k_1/k_2 констант скоростей реакций оксида азота с бензильным и гидроксиэтильным радикалами имеет вид:

$$k_1/k_2 = 0.043 \times \exp(-6.9 \text{ кДж моль}^{-1}/RT)$$

В работе [27] рассматривалась реакция:

$$CH_3CHOH + NO + He \rightarrow CH_3CH(NO)OH + He$$
,

для которой были измерены константы скорости при различных значениях давления гелия:

$$k_7 = (12,5 \pm 0,4) \times 10^{-12} \text{ см}^3$$
 молекула⁻¹ с⁻¹, при *P*(He)=0,55 Торр,
 $k_7 = (16,6 \pm 0,6) \times 10^{-12} \text{ см}^3$ молекула⁻¹ с⁻¹, при *P*(He)=1,00 Торр,
 $k_7 = (18,1 \pm 0,6) \times 10^{-12} \text{ см}^3$ молекула⁻¹ с⁻¹, при *P*(He)=2,00 Торр.

Эти величины констант скорости реакции оказались близки к результатам, полученным при высоком давлении (2,0 – 4,0 Торр) [20]. Поэтому величина k_2 из [20] была использована нами для определения величины k_1 . Методом конкурирующих реакций получено следующее значение константы скорости реакции NO с C₆H₅CH₂ при температуре T = 299 K:

 k_1 (299 K) = 1,67 × 10⁻¹¹ см³ молекула⁻¹ с⁻¹.

На рисунке 5 приведен пример регистрации ионного тока гидроксиэтил радикала в диапазоне длин волн λ от 420 нм до 580 нм на линии m/z = 45.



Рис. 5. Ионный ток гидроксиэтил радикала, зарегистрированный при m/z = 45 в диапазоне длин волн λ от 420 нм до 580 нм. Вверху – интенсивность ионного тока, внизу – мощность лазерного излучения *E*. Синие кривые соответствуют красителю Dye 120, желтые – Dye 47, зеленые – Dye 307, красные – Dye 153.

Fig. 5. Ion current of hydroxyethyl radical registered at m/z = 45 in the wavelength range λ from 420 nm to 580 nm. Above, ion current intensity; below, laser radiation power E. Blue curves correspond to Dye 120, yellow curves to Dye 47, green curves to Dye 307, and red curves to Dye 153.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы рассчитали термохимические параметры реакций бензильного и гидроксиэтильного радикалов с NO, чтобы улучшить кинетические механизмы, описывающие горение толуола, важного компонента топлива. На рисунках 6 и 7 приведены схемы процессов, протекающих в реакциях этанола и толуола с атомарным хлором и вторичных реакций бензильных и гидроксиэтильных радикалов с оксидами азота. В таблицах 2 и 3 приведены энергетические

МОРОЗОВ и др.

характеристики каналов реакций атомов хлора с этанолом и толуолом и вторичных реакций гидроксиэтильных и бензильных радикалов с оксидами азота.

Таблица 2. Энергетические характеристики каналов реакций атомов хлора с этанолом и гидроксиэтильных радикалов с оксидом азота.



Реакция	$\Delta \overline{H}^0_{ m r,298}$, кДж моль $^{-1}$
$C_2H_5OH+Cl \rightarrow C(\cdot)H_2CH_2OH+HCl$	-5,1
$C(\cdot)H_2CH_2OH + NO \rightarrow ONCH_2CH_2OH$	-160
$C_2H_5OH + Cl \rightarrow CH_3C(\cdot)HOH + HCl$	-34,7
$CH_3C(\cdot)HOH + NO \rightarrow CH_3CHO + HNO$	-93,5
$CH_3C(\cdot)HOH + NO \rightarrow CH_3C(OH) = NOH$	-230



Рис. 6. Схема каналов реакций атомов хлора с этанолом и реакции гидроксиэтильных радикалов с оксидом азота.

Fig. 6. Scheme of channels for reactions of chlorine atoms with ethanol and reactions of hydroxyethyl radicals with nitric oxide.

Таблица 3. Энергетические характеристики каналов реакций атомов хлора с толуолом и бензильных радикалов с оксидом азота.

Table 3. Energy characteristics of channels for the reactions of chlorine atoms with toluene and benzyl radicals with nitric oxide.

Реакция	$\Delta H^0_{ m r,298}$, кДж моль $^{-1}$
$Cl^{-} + C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2 + HCl$	-52,4
H_2	-202
H_2 + NO \rightarrow $H_2C=N-O$	220
+ NO $+$ HCNO	-50
	-282
$Cl^{\cdot} + C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_4CH_3 + HCl$	



Рис. 7. Схема каналов реакций атомов хлора с толуолом и реакции бензильных радикалов с оксидом азота.

Fig. 7. Scheme of channels for the reactions of chlorine atoms with toluene and the reactions of benzyl radicals with nitric oxide.

На основании схем, представленных на рис 6 и 7 и энергетических характеристик каналов реакции, можно сделать следующие выводы:

- 1. Образование бензильного радикала энергетически выгодно при отрыве атома водорода от CH₃ группы толуола.
- 2. Отрыв водорода от бензольного кольца маловероятен.
- 3. Реакция бензильного радикала с оксидом азота наиболее энергетически выгодна для канала с тепловым эффектом $\Delta H^0_{r,298} = 282$ кДж моль⁻¹. С меньшей вероятностью будет протекать реакция по каналу с тепловым эффектом $\Delta H^0_{r,298} = 202$ кДж моль⁻¹. Еще менее вероятно протекание реакции по каналу с тепловым эффектом $\Delta H^0_{r,298} = 50$ кДж моль⁻¹. Второй канал в таблице 2 с образованием радикала H₂CNO[•] эндотермический.
- 4. Образование гидроксиэтильного радикала энергетически выгодно при отрыве атома водорода от CH₂ группы этанола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальная методика, состоящая из проточного реактора, времяпролетного масс-спектрометра, работающего в режиме многофотонной ионизации и масс-спектрометра с ионизацией электронным ударом, была применена для изучения реакций бензильного и гидроксиэтильного радикалов с оксидом азота в интервале температур 250 – 360 К и давлении 0,75 – 1 Торр. Метод конкурирующих реакций был применен для определения отношения констант скорости реакций. Реакции атомарного хлора с толуолом и этанолом были источниками бензильного и гидроксиэтильного радикалов.

Отношение констант скорости было определено в широком температурном интервале. Идентифицированы спектры многофотонной диссоциации гидроксиэтильных радикалов в диапазоне длин волн лазерного излучения от 425 до 590 нм.

МОРОЗОВ и др.

Для разных типов красителей перестраиваемого лазера получены спектры многофотонной диссоциации гидроксиэтил радикалов в диапазоне длин волн лазерного излучения от 425 нм до 590 нм.

Исследование было частично выполнено в университете Гёттингена. Авторы выражают благодарность профессору К. Хоерманну за доброжелательную атмосферу, полезные советы и дискуссии, а также доктору И. Сииба за помощь в совместной работе.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №122040500060–4).

ACKNOWLEDGEMENT

The research was partly carried out at the University of Göttingen. The authors are grateful to Professor K. Hoyermann for the friendly atmosphere, useful advice and discussions, as well as to Dr. J. Seeba for assistance in the joint work.

The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (subject No. 122040500060–4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS: The authors declare no conflict of interests.

Список литературы / References:

- Niranjan, R., & Thakur, A.K. (2017). The Toxicological Mechanisms of Environmental soot (black carbon) and carbon black: Focus on oxidative stress and inflammatory pathways. *Front Immunol.*, 8, 763. <u>https://doi.org/10.3389/fimmu.2017.00763</u>
- Dagaut, P., Pengloan, G., & Ristori, A. (2002). Oxidation, ignition and combustion of toluene: Experimental and detailed chemical kinetic modeling. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4(10), 1846– 1854. <u>https://doi.org/10.1039/B110282F</u>
- 3. Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., et al. (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *The New England Journal of Medicine*, *329*(24), 1753–1759. https://doi.org/10.1056/NEJM199312093292401
- Semadeni, M., Stocker, D.W., & Kerr, J.A. (1995). The temperature dependence of the OH radical reactions with some aromatic compounds under simulated tropospheric conditions. *Int. J. Chem.Kinet.*, 27(3), 287–304. <u>https://doi.org/10.1002/kin.550270307</u>
- 5. Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., et al. (1992) Evaluated kinetic data for combustion modelling. J. Phys. Chem. Ref. Data, 21(3), 411–734. <u>https://doi.org/10.1063/1.555908</u>
- Markect, F., & Pagsberg, P. (1993). UV spectra and kinetics of radicals produced in the gas phase reactions of Cl, F and OH with toluene. *Chem. Phys. Lett.*, 209(5-6), 445–454. <u>https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)80115-6</u>

- Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R. A., et al. (1994). Evaluated kinetic data for combusion modelling. Supplement I. J. Phys. Chem. Ref. Data, 23(6), 847–1033. https://doi.org/10.1063/1.555953
- Oehlschlaeger, M.A., Davidson, D.F., & Hanson, R.K. (2006). Investigation of the reaction of toluene with molecular oxygen in shock-heated gases. *Combust. Flame*, 147(3), 195–208. <u>https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.08.006</u>
- 9. Cher, M. (1964) The reaction of methyl radicals with toluene. J. Phys. Chem., 68(6), 1316–1321. <u>https://doi.org/10.1021/j100788a009</u>
- Lai, L., & Green, W.H. (2019). Thermochemistry and kinetics of intermolecular addition of radicals to toluene and alkylaromatics. J. Phys. Chem. A, 123(14), 3176–3184. <u>https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b00817</u>
- 11. Ma, Y.M., Su, K.H., Zhang, J., et al. (2015). Hydrogen abstraction mechanisms and reaction rates of toluene+NO3. J. Mol. Model., 21, 207. https://doi.org/10.1007/s00894-015-2749-3
- 12. Atkinson, R. (1991) Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO₃ radical with organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20(3), 459–507. https://doi.org/10.1063/1.555887
- Kerr, J.A., & Parsonage, M.J. (1972). Evaluated kinetic data on gas phase addition reactions. Reactions of atoms and radicals with alkenes, alkynes and aromatic compounds, Publ. London: Butterworths.
- 14. Ellis, C., Scott, M.S., & Walker, R.W. (2003). Addition of toluene and ethylbenzene to mixture of H₂ and O₂ at 772 K: Part 2: Formation of products and determination of kinetic data for H plus additive and for other elementary reactions involved. *Combust. Flame*, 132(3), 291–304. <u>https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00439-X</u>
- Hippler, H., Reihs, C., Troe, J. (1991). Shock tube UV absorption study of the oxidation of benzyl radicals. In: Symp. Int. Combust. Proc. 23 (pp. 37–43). <u>https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80239-0</u>.
- 16. Bartels, M., Edelbuttel-Einhaus, J., & Hoyermann, K. (1989). The reactions of benzyl radicals with hydrogen atoms, oxygen atoms, and molecular oxygen using EI/REMPI mass spectrometry, In: Symp. Int. Combust. Proc. 22, 1041. <u>https://doi.org/10.1016/S0082-0784(89)80114-6.</u>
- 17. Brooks, C.T., Cummins, C.P.R., & Peacock, S.J. (1971). Pyrolysis of toluene using a static system. *Trans. Faraday Soc.*, 67, 3265–3274. <u>https://doi.org/10.1039/TF9716703265</u>.
- Luther, K., Oum, K., Sekiguchi, K., & Troe, J. (2004). Recombination of benzyl radicals: dependence on the bath gas, temperature, and pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6(16), 4133–4141. <u>https://doi.org/10.1039/B407074G</u>
- Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, et al. (1994). Evaluated kinetic data for combusion modelling. Supplement I. J. Phys. Chem. Ref. Data, 23(6), 847–1033. <u>https://doi.org/10.1063/1.555953</u>
- 20. Miyoshi, A., Matsui, H., & Washida, N. (1989). Reactions of hydroxyethyl radicals with oxygen and nitric oxide. *Chem. Phys. Lett.*, 160(3), 291–294. <u>https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87598-0</u>.
- Wang, X., Song, J., & Meng, Z. (2019). Kinetic study and rate coefficient calculations of the reaction of 1-hydroxyethyl radical with nitric oxide. J. Phys. Chem. A, 123, 7544–7549. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b03500.
- Boyd, A.A., Noziere, B., Lesclaux, R. (1995) Kinetics and thermochemistry of the reversible combination reactions of the allyl and benzyl radicals with NO. J. Phys. Chem., 99(27), 10815– 10823. <u>https://doi.org/10.1021/j100027a022</u>
- 23. Heinemann-Fielder, P., & Hoyermann, K. (1988) The application of multi-photon ionization mass spectrometry to the study of the reactions O + C₂H₄, F + C₃H₆, F + c-C₃H₆, F + CH₃OH, H + CH₂OH and O + CH₃O. *Ber. Bunsenges Phys Chem.*, 92(12), 1472–1477. <u>https://doi.org/10.1002/bbpc.198800354</u>
- 24. Morozov, I.I., & Hoyermann, K. (1997). Multiphoton ionization of BrO radicals generated by the reaction O + Br₂ =>BrO +Br. *Doklady physical chemistry*, *355*(1-3), 212–215.

МОРОЗОВ и др.

- 25. Hold, M., Hoyermann, K., Morozov, I., & Zeuch, T. (2009). CH₂Cl and CHCl₂ radical chemistry: The formation by the reactions CH₃Cl + F and CH₂Cl₂ + F and the destruction by the reactions CH₂Cl + O and CHCl₂ + O. *Zeitschrift Phys. Chem.*, 223, 409–426. https://doi.org/10.1524/zpch.2009.6044
- 26. Edelbüttel-Einhaus, J., Hoyermann, K., Rohde, G., & Seeba, J. (1992). The detection of the hydroxyethyl radical by rempi/mass-spectrometry and the application to the study of the reactions CH₃CHOH+O and CH₃CHOH+H. *Symposium (International) on Combustion, 24*(1), 661–668. <u>https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80081-0</u>
- 27. Daële, V., Ray, A., Vassalli, I., et al. (1995). Kinetic study of reactions of C2H5O2 with NO at 298 K and 0.55–2 torr. *Int. J. Chem. Kinet.*, 27(11), 1121–1133. https://doi.org/10.1002/kin.550271109

Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 541.15:541.183:620.3

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24013

Радиационно-химические превращения углевородов сырой нефти из месторождения Гюнашли в Республике Азербайджан на поверхности наноглины

М. К. Исмаилова¹, *И. И. Мустафаев*¹

¹Институт радиационных проблем Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики, Баку, Республика Азербайджан, e-mail: <u>ismayilovamehpara@gmail.com</u>

Поступила в редакцию: 06.03.2023 г.; после доработки: 14.04.2023 г.; принята в печать: 28.04.2023 г.

Аннотация – Изучены особенности динамики преобразования функциональных групп в сырой нефти и показана роль наноглины (бентонита) в радиационно-каталитическом процессе. Выявлена роль поверхностно-промежуточных продуктов в динамике изменений процесса радиолиза. Исследовано влияние роли активных центров глинистых минералов в адсорбционном взаимодействии. Структурно-групповой состав преобразованной нефти под воздействием у-квантов в присутствии натриевой бентонитовой глины изучали методом ИКспектроскопии. Взаимодействия наночастиц глины с углеводородами может вызывать образование кооперативные эффекты, тем самым вызывая, либо предотвращая ароматических углеводородов. На основе исследования физико-химических процессов на поверхности наноглины можно разработать новые подходы для метаморфизма природной нефти. Сведения о свойствах и составе нефти при радиолизе в присутствии наноглины могут использоваться для установления ее генезиса, так как характерная особенность катализа связана с цикличностью процессов.

Ключевые слова: радиационно-химические превращения, нанобентонит, углеводороды, радиолиз, нефть.

Nanoscale objects and nanomaterials

UDC 541.15:541.183:620.3

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.24013

Radiation-chemical transformations of crude oil hydrocarbons from the Gunashli field in the Republic of Azerbaijan on the surface of nanoclay

Mehpara K. Ismayilova^{$1\bowtie$}, and Islam I. Mustafayev¹

¹Institute of Radiation Problems of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Baku, Republic of Azerbaijan, e-mail: <u>ismayilovamehpara@gmail.com</u>

Received: March 6, 2023; Revised: April 14, 2023; Accepted: April 28, 2023

Abstract – The features of the dynamics of the transformation of functional groups in crude oil are studied and the role of surface – intermadiate products in the dynamics of changes in the catalytical

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОРОДОВ СЫРОЙ НЕФТИ

radiolysis process has been revealed. The influence of the role of active centers of clay minerals in the adsorption interaction has been studied. The structural-group composition of the transformed oil under the influence of gamma-quanta in the presence of sodium bentonite clay was studied by IR – spectroscopy. Interactions of clay nanoparticles with hydrocarbons can cause cooperative effects, thereby causing or preventing the formation of aromatic hydrocarbons. On the base of study physicochemical processes on the surface of nanoclay, new approaches can be developed for the metamorphism of natural oil. The informations about the properties and composition of crude oil during radiolysis in the presence of nanoclay can be used to establish its genesis, since a characteristic feature of catalysis is associated with the cyclic nature of the processes.

Key words: radiation-chemical transformations, nanoclay, hydrocarbon, radiolysis, petroleum.

введение

Некоторые особенности взаимодействия и активации углеводородов Гюнашлинской сырой нефти из платформы № 8 (ГСН-8) на поверхности бентонита рассмотрены в работах [1–2]. Однако к настоящему времени протекание радиационных процессов в гетерогенной системе нанобентонит – углеводороды сырой нефти изучено недостаточно. Также в литературе фактически отсутствуют данные о процессах химического превращения углеводородов ГСН-8 на поверхности наноструктурированного натриевого бентонита, стимулированного гамма-излучением.

Основным механизмом процесса адсорбции является ионный обмен. При адсорбции молекул на кислотных центрах образуются молекулярные ионы в результате контакта молекул с поверхностью при комнатной температуре.

С целью повышения эффективности трансформации адсорбированной энергии пучка в твердой фазе и улучшения реакций превращения углеводородов в составе сырой нефти в нашей работе проведено исследование влияния нанокатализатора на основе бентонитовой наноглины на радиолиз сырой нефти до и после ее облучения.

Представлены результаты ИК-спектроскопического исследования радиационно-химического превращения углеводородов ГСН-8 на поверхности наноглины при комнатной температуре в области поглощенной дозы 57 – 259 кГр, с целью выявления роли поверхностных промежуточно-активных частиц и их продуктов в динамике изменений процесса радиолиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырая бентонитовая глина ИЗ Алпоидского месторождения В Азербайджане с размером частиц в диапазоне 55 нм ≤ d ≤175 нм [1], использовалась в наших экспериментах в качестве наноструктурированного катализатора. Алпоидный нанобентонит относится К высокощелочным минералам 85% содержит более монтмориллонита И (Na,0,5Ca)_{0.7}(Al,Mg,Fe)₄(Si,Al)₈O₂₀(OH)₄·XH₂O, где преобладают катионы Na и Mg. Содержание обменных катионов составляет 92-98 мэкв/100 г. [1].

Сырую нефть брали из скважины без обработки. В качестве образцов сырой нефти использовалась ГСН-8, (Республика Азербайджан), состоящая, в основном, из алифатических углеводородов. ИК-спектры такой нефти

ИСМАИЛОВА и др.

показывают отсутствие в ней воды. Образцы сырой нефти по 0,01 – 0,025 г без бентонита и в его присутствии, помещенные в ампулы и запаянные в вакууме, облучали при комнатной температуре на гамма-источнике ⁶⁰Со типа MPX g-30 при мощности дозы P=10,5 рад/с в вакууме в диапазоне 57 – 259 кГр. Структурно-групповой состав преобразованной нефти под воздействием γ -квантов в присутствии натриевой бентонитовой глины изучали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на спектрометре VARIAN 640–IR в диапазоне волновых чисел (4000 – 400 см⁻¹). Отнесение полос полученных спектров проводилось, как описано в работе [3]. Проведен сравнительный анализ полученных спектров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменения, происходящие в нанобентоните под действием ионизирующего излучения, могут интерпретироваться как образование структуры с радиационными дефектами. Дополнительная энергия излучения, которая в основном генерируется за счет объема бентонита, приводит к более эффективному радиолизу нефти. Результаты углеводородных превращений обсуждаются с точки зрения поведения возбужденных электронов в твердых телах.

Радиолиз ГСН-8, на поверхности нанобентонита в области поглощенной дозы $0.72 \le D\gamma \le 6.12$ кГр проведен в предыдущей работе [1]. Исследования показали, что при облучении сырой нефти при малых дозах в присутствии бентонита образуются ароматические углеводороды.

В этой работе методом ИК-спектроскопии было исследовано влияние гамма-излучения в диапазоне $57 \le D\gamma \le 259$ кГр. на состав сырой нефти в присутствии бентонита и без него.

Радиолиз ГСН-8 в отсутствии бентонита

На рисунках 1 (а-г) и 2 (а-г) приведены ИК-спектры поглощения образцов ГСН-8 в отсутствии бентонита, которые значительно отличаются друг от друга до и после облучения в диапазоне доз от 57 до 259 кГр. ИК-спектр исходного продукта, как показано авторами в работе [1], демонстрирует, что ГСН-8, в основном, состоит из алифатических углеводородов. О присутствии небольшого количества ароматических соединений говорит слабая полоса при 1605 см⁻¹, которая принадлежит С=С валентным колебаниям ароматического кольца.

После облучения образцов дозой 57 кГр отчетливо проявляется новая полоса (3096 см⁻¹), характеризующая связи С–Н в бензольном кольце (рис. 1б). В этом случае под воздействием гамма-излучения происходят два процесса: рекомбинация и внутримолекулярная трансформация. Образуется смесь алканов и аренов, происходит резкое увеличение количества ароматических углеводородов. С увеличением дозы до 129,6 кГр снова наблюдается слабая полоса С=С (1605 см⁻¹) бензольного кольца (рис. 1в) и исчезают полосы при 3096 см⁻¹ и 1647 см⁻¹. После облучения сырой нефти дозой 259,2 кГр исчезают полосы поглощения аренов (рис. 1г).



Рис. 1. ИК-Фурье спектры ГСН-8 без нанобентонита: (а) – ГСН-8 исходный до облучения; после облучения: (б) – дозой 57 кГр ; (в) – дозой 129,6 кГр; (г) –дозой 259,2 кГр.

Fig. 1. IR Fourier spectra of GCO-8 without nanobentonite: (a) original GCO-8 before irradiation; after irradiation: (σ) with a dose of 57 kGy; (B) with a dose of 129.6 kGy; (r) with a dose of 259.2 kGy.

Важным фактором, влияющим на активность и стабильность катализатора, является доза облучения, поскольку она существенно влияет на взаимодействия катализатора с углеводородами сырой нефти. В случае дозы гамма-облучения 259,2 кГр в присутствии бентонитовой глины не наблюдалось заметного образования конденсированных ароматических углеводородов.

Радиолиз ГСН-8 в присутствии бентонита

В присутствии бентонита наблюдается несколько другая картина. Из рис. 26, видно, что облучение сырой нефти дозой 57 кГр в присутствии бентонита не приводит к образованию ароматических углеводородов, в отличие от радиолиза сырой нефти без бентонита с той же дозой облучения (рис. 1б), когда наблюдается значительное увеличение количества аренов. Спектры ароматических углеводородов с конденсированными ядрами весьма сходны со спектром бензола, но смещены в сторону бо́льших длин волн.

Из рис. 2в видно, что интенсивность образования ароматических углеводородов с конденсированными ядрами возрастает в присутствии нанобентонита после облучения ГСН-8 дозой 129,6 кГр, но с увеличением дозы до 259,2 кГр полосы, характерные для аренов исчезают (рис. 2 г). Сравнение ИК спектров показывает, что в преобразовании функциональных групп в сырой нефти под воздействием гамма-квантов особую роль играет бентонит.



Рис. 2. ИК-Фурье спектры поглощения смеси ГСН-8 с наноглиной: (а) –исходный до облучения, (б) – после облучения дозой 57 кГр; (в) –после облучения дозой 129,6 кГр ; (г) – после облучения дозой 259.2 кГр.

Fig. 2. IR Fourier absorption spectra of the GCO-8 mixture in the presence of nanoclay: (a) initial before irradiation, (6) after irradiation with a dose of 57 kGy; (B) - after irradiation with a dose of 129.6 kGy; (Γ) after irradiation with a dose of 259.2 kGy.

Другим фактором, который следует важным отметить, является относительно низкая каталитическая активность катализатора при облучении образцов 259,2 кГр. Было обнаружено, что радиационно-каталитические превращения углеводородов сырой нефти в арены практически не происходят после облучения дозой 259,2 кГр. Можно предположить, что при дозе 259,2 облучения кГр отсутствие конденсированных ароматических углеводородов связано с исчезновением активных центров в результате перемещения функциональных процесса групп, что сопровождается блокированием активных каталитических центров углеводородами.

Большой интерес представляет изучение влияния роли активных центров адсорбционном взаимодействии. глинистых минералов В Ha ЭТУ тему многочисленные исследования [4–13]. Установление проведены такой зависимости особенно важно, так как в настоящее время еще не выработано определенной теории. Предложенный ранее механизм образования целевых (ароматических углеводородов) протекает по ионно-цепному продуктов через промежуточное образование карбкатионов [1]. В ходе механизму

процесса γ-облучения адсорбция углеводородов обусловлена «разрыхляемостью» поверхностных слоёв в порах сорбента при взаимодействии катионов с активными участками поверхности сорбента.

Алюмосиликаты – это твердые кислоты, и процесс протекает с образованием ионов карбония в качестве промежуточных частиц. В результате конституционной воды возникает кислотный Льюиса. удаления центр Ненасыщенные углеводороды адсорбируются на центрах активных катализатора с большей скоростью, чем насыщенные углеводороды. Получены органо-неорганические гибридные наноструктуры, содержащие органические соединения, интеркалированные В межслоевое пространство слоистых силикатов, как в свободном, так и в связанном состоянии, а также адсорбированные внешней поверхности на наночастиц. Это может свидетельствовать характере 0 разном связывания углеводородов С поверхностью катализатора, что может быть обусловлено различным зарядом поверхности алюмосиликатов [1]. Кроме того, при воздействии у-квантов на наноструктурированную глину, контактирующий объем между наночастицами может эмитировать большое количество вторичных электронных излучений, а процесс радиолиза ГСН-8 проходит в наноразмерных объемах. Эти нанообъемы можно представить наноплазменно-каталитическими реакторами.

Таким образом, при радиационно-каталитических процессах радиолиза ГСН-8, благодаря эффективному преобразованию переноса энергии, наличия сильных акцепторных поверхностных центров и наноразмерных пространств между частицами с участием вторичных электронных излучений от нанокатализаторов, могут достигаться высокие выхода полициклических ароматических углеводородов.

Возможные механизмы процесса радиолиза ГСН-8

В работе [1] изучен механизм образования аренов в присутствии наноглины под воздействием гамма облучения в области поглощенной дозы $0.72 \le D\gamma \le 6.12 k\Gamma p$ [1].

Радиационно-химические превращения углеводородов ГСН-8 при гаммаоблучении дозой 129,6 кГр приводят к образованию преимущественно аренов, а при облучении дозой 259,2 кГр – к деструкции углеродной цепи.

Радиационно-химические реакции с участием ароматических соединений на поверхности катализатора можно представить как связывание молекулы за счет л-связи, затем, вероятно, молекула поворачивается, что связано, повидимому, с пространственной конфигурацией и образует σ-связь с отдельным атомом бентонита. Когда молекула переходит от π -связывания к σ -связыванию, (диспропорционированием, могут появляться или исчезать трансалкилированием, гидрированием, дегидрированием и крекингом) атомы водорода либо разрушаться связи углерод-углерод. Взаимодействия наночастиц глины с углеводородами может вызывать кооперативные эффекты, тем самым вызывая (или ускоряя), либо предотвращая (замедляя) образование ароматических углеводородов или стимулируя агрегацию наночастиц на макромолекулах.

В результате радиационно-каталитической реакции образуются различные фрагменты молекул, такие как $CH^+, CH_2^+, CH_4^+, CH_5^+, C_2H_3^+, C_2H_4^+, C_2H_5^+, CH_3^+, C_3H_3^+, C_3H_2^+, C_3H_4^+, C_4H_5^+, C_4H_7^+, C_3H_5^+, C_5H_5^+$ [14-16].

Возможные реакции образования конденсированных ароматических углеводородов (нафталин, антрацен, фенантрен и др.) происходят в результате последующих радиационно-каталитических реакций:

$C_{6}H_{5}^{+}$	+	$C_{6}H_{5}^{+}$	\rightarrow	$C_{10}H_{8}$	+	C_2H_2	(1)
C_6H_6	+	$C_{6}H_{5}^{+}$	\rightarrow	$C_{10}H_{8}$	+	$C_{2}H_{3}^{+}$	(2)
$C_{10}H_7$	+	$C_4H_3^+$	\rightarrow	$C_{14}H_{10}$			(3)
C_6H_5	+	$C_4H_5^+$	\rightarrow	$C_{10}H_{8}$	+	H_2	(4)
$C_{10}H_7$	+	$C_{5}H_{5}^{+}$	\rightarrow	$C_{14}H_{10}$	+	$\mathrm{CH_2}^+$	(5)

При действии ионизирующего излучения на ГСН-8 в присутствии наноструктурных (55 нм \leq d \leq 175 нм) элементов бентонитовой глины первичные и промежуточные частицы являются высокореактивными. Они могут взаимодействовать между собой, распадаться, реагировать с исходным веществом или с находящимися в нем примесями. Возможны следующие сценарии:

- 1. Промежуточные продукты в основном взаимодействуют между собой, образуются исходные вещества и продукты реакции.
- 2. Промежуточные продукты способны инициировать цепную реакцию превращения исходных веществ. В этих условиях выходы конечных продуктов существенно превышают количество первичных продуктов.

По сравнению с бензолом, специфической особенностью ароматических нафталина и антрацена является легкость протекания реакций, ядер сопровождающихся окончательным временным нарушением или ароматичности одного из бензольных ядер (гидрирование, взаимодействие со щелочным металлам глины, реакции присоединения, а также электрофильного и нуклеофильного замещения). Ароматичность представляет собой особую стабилизацию делокализованной циклической п-системы. Делокализация пэлектронов дает выигрыш энергии. Реакции, приводящие к нарушению системы π-связей, приводят к потере этого выигрыша. Этим и объясняется устойчивость бензола к действию у-квантов. Полициклические арены являются более активными. Заместители, присутствующие в бензольном кольце могут выступать как активаторами, так и дезактиваторами [28].

выводы

Сведения о свойствах и составе нефти при радиолизе в присутствии наноглины могут использоваться для установления ее генезиса, так как особенность катализа связана с цикличностью характерная процессов. Процессы нефтегазообразования характеризуются определенной времени [17, 18]. В периодичностью BO плазме происходит реакция образования углеводородов, их крекинг или дегидрирование, а затем сшивание остатков молекул и образование молекул тяжелых углеводородов. Эти данные
свидетельствуют о наличии прямой генетической связи в структуре высокомолекулярных ароматических углеводородов и смол нефти.

Изучение радиационно-химического процессов превращения углеводородов ГСН-8 в гетерогенных системах наноглины (55 нм $\leq d \leq 175$ нм) Алпоидского месторождения представляет особый интерес в радиационногетерогенном катализе и имеет принципиальное значение при решении проблем, связанных с происхождением нефти [19-27]. На основе исследования физико-химических процессов на поверхности наноглины можно разработать новые подходы для метаморфизма природной нефти. Предполагается, что межслоевое пространство глинистых минералов могло быть своеобразным конденсированных нанореактором появления ароматических ДЛЯ углеводородов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы

- 1. Ismayilova M.K. (2019). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma-radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids*, 175(5-6), 472. <u>https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622</u>.
- 2. Исмаилова М.К. (2019). *Радиолиз углеводородов сырой нефти. В сб. статей Advances in Science and Technology*. М.: Актуальность. РФ. С. 23–24.
- Mayers R.A. (2007). Encyclopedia of analytical chemistry, Chichester.: John Wiley&Sons. P. 23.
- 4. Sheldon R.A., Van Bekkum H., Herman H.W.(2001). Fine chemicals through heterogeneous catalysis, Germany: Wiley-VCH. P. 636. <u>https://doi.org/10.1002/9783527612963</u>.
- Gaine M., Dyer G., Holder V. (1999). *The Use of Clays as Sorbents and Catalysts*, Natural Micropor. Mater. in Environmental technology, NATO Science Series, Series E: Applied Sciences. Dordrecht: Kluwer Academic. P. 46. <u>https://doi.org/10.1007/978-94-011-4499-5_4</u>.
- 6. Закарина Н.А., Аутанов А.М. (2006). Новые цеолитсодержащие наноразмерные Pdкатализаторы гидроизомеризации н-алканов. *Известия НАН РК*. Серия химическая, 1, 41–44.
- Kantevari S., Vuppalapati S., Nagarapu L. (2007).Montmorillonite K10 catalyzed efficient synthesis of amidoalkyl naphthols under solvent free conditions. *Catalysis communications*, 8, 1857. <u>https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.02.022</u>.
- 8. Mitsudome T., Nose K., Mizugaki T. et al.(2008). Reusable montmorillonite entrapped organocatalyst for asymmetric Diels-Alder reaction, *Tetrahedron Letters*, *49*(38), 5464–5466. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.07.011
- 9. Закарина Н.А., Волкова Л.В., Акурпекова А.К. и др. (2005). Изомеризация н-гексана на Pd-содержащем алюминиевом монтмориллоните, *Известия НАН РК. Серия химическая*, 5, 3–7.
- Reddy, C. R., Vijayakumar, B., Iyengar, P.et al. (2004). Synthesis of phenylacetates using aluminium-exchanged montmorillonite clay catalyst. *Molecular Catalysis A: Chemical*, 223(1), 117–122. <u>https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.11.039</u>.

ИСМАИЛОВА и др.

- 11. Закарина Н.А., Волкова Л.В., Акурпекова А.К., Комашко Л.В.(2008). Изомеризация нгексана на Pt ,Pd и Ni-катализаторах, нанесенных на столбчатый монтмориллонит, *Нефтехимия*, 48(3), 187–193.
- Ding, Z.,Kloprogge J.T.,Frost R.L. et al.(2001). Porous clays and pillared clays-based catalyst.part 2: a review of the catalytic and molecular sieve applications . *Journal of Porous Materials*, 8(4), 273–293. <u>https://doi.org/10.1023/A:1013113030912</u>.
- Manikandan D., Divakar D., Rupa A.V. (2007). Synthesis of platinum nanoparticles in montmorillonite and their catalytic behaviour. *Applied Clay Science*, 37(1-2), 193–200. <u>https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.12.012</u>.
- 14. Kharisov B.I., Kharissova O.V., Ubaldo O. M. (2013). Radiation synthesis of materials and compounds. London, New York.: CRC press Taylor Francis Group. P. 363.
- 15. Karl H.L. (2001). Nuclear and radiochemistry: Fundamentals and applications. 2nd ed.; New York (USA): VCH Publishers, Inc., P. 183. <u>https://qa.ff.up.pt/rq2020/Bibliografia/Books/Nuclear_and_radiochemistry.pdf</u> (дата обращения 15.02.2023)
- 16. Guliyeva N.K., Chichek F., Melikova S.Z. et al. (2022). The influence of ionizing radiation and temperature on structural group composition of oil deposits. Journal of Radiation Researches, 9(1), 64–70.
- 17. Ботнева Т.А. (1987). Генетические основы классификации нефтей. М; Недра.
- 18. Максимов С.П., Ботнева Т.А., Панкина Р.Г. (1974). Прогнозирование перспектив нефтегазоносности с позиций цикличности процессов нефтеобразования. *Труды ВНИГНИ*, *154*, 22–34.
- 19. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K., Nurmammadova F.N. (2022). Evidence of radiocatalitic action of bentonite clay in petroleum formation: the role of dehydration reaction in hydrocarbons generation. *Scientific Collection «InterConf»*, 99, 771–776. https://doi.org/10.51582/interconf.19-20.02.2022.087.
- 20. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K. (2022). Influence of chemical composition of petroleum on radio-catalitic reaction mechanism. *Proceedings of IV International Scientific Forum "Nuclear science and technologies"*. Almaty. P. 186.
- Ismayilova M.K. (2021). Effects of gamma-irradiation on nanostructured Na-bentonite silicate layers at room temperature. Problems of atomic science and technology, 5(135), 51–56. <u>https://doi.org/10.46813/2021-135-051</u>.
- 22. Ismayilova M.K., Mustafayev I.I., R.J. Gasimov et al. (2021). The study of nucleus reactions in Guneshli petroleum by EPR method. *Proceedings of LXXI International Conference "Nucleus –2021"*. Saint Petersburg. P.175.
- 23. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K., Mammedov S.G.et al.(2021). Catalysts of radio-chemical reactions, connection with the concepts of the origin of petroleum on earth. *Proceedings of LXXI International Conference "Nucleus-2021"*. Saint Petersburg. P. 167.
- 24. Mustafayev I.I., Ismayilova M.K. (2018). Review: the role of radiation, Fe(III) oxides and montmorillonite in organic metamorphism. *Journal of Radiation Researches*, 5(1), 40–46.
- 25. Ismayilova M.K. (2019). The changes of hydrocarbon generation under the influence of gamma radiation with bentonite. *Journal of Radiation Researches*, *6*(1), 60–64.
- Mustafayev I.I., Ismayilova M.K. (2019). The influence of gamma-radiation on crude oil transformation in presence of bentonite clay. *Proceedings of International Scientific-practical Conference.* "*Radiation and chemical safety problems*".Baku: Neshriyat-Paliqrafiya Merkezi. P. 89–90.
- 27. Исмаилова М.К.(2019). Роль ионизирующих излучений и бентонита в формировании сырой нефти. В сборнике статей XX International Scientific-Practical conference «EurasiaScience». М.: Актуальность. РФ. С.18–19. https://xn--80aa3afkgvdfe5he.xn--plai/ES-20_originalmaket_N.pdf. (дата обращения 15.02.2023)
- 28. Тимощенко Л.В., Сарычева Т.А. (2012). Органическая химия. Часть 1, Томск: Томский политехнический университет.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОРОДОВ СЫРОЙ НЕФТИ

References:

- 1. Ismayilova, M.K. (2019). Influence of energy transfer in the adsorbed state of the clay at the petroleum radiolysis under gamma-radiation at room temperature. *Radiation effects and defects in solids*, 175(5–6), 472. <u>https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1678622</u>.
- 2. Ismayilova, M.K. (2019). *Radiolysis of hydrocarbons of crude oil. In: Advances in Science and Technology*. M.: Actualnost.RF. (pp. 23–24) (in Russ.).
- Mayers R.A. (2007). *Encyclopedia of analytical chemistry*. Chichester.: John Wiley&Sons. P. 23.
- Sheldon, R.A., Van Bekkum, H., & Herman, H.W. (2001). Fine chemicals through heterogeneous catalysis, Germany: Wiley-VCH. P. 636. <u>https://doi.org/10.1002/9783527612963</u>.
- Gaine, M., Dyer, G., & Holder, V. (1999). The Use of Clays as Sorbents and Catalysts, Natural Micropor. Mater. in Environmental technology, NATO Science Series, Series E: Applied Sciences. Dordrecht: Kluwer Academic. P. 46. <u>https://doi.org/10.1007/978-94-011-4499-5_4</u>.
- 6. Zakarina, N.A., & Autanov, A.M. (2006). New zeolite-containing nanosized Pd-catalysts for the hydroisomerization of n-alkanes. Izvestiya NAN RK. Chemical series, 1, 41–44 (in Russ.).
- Kantevari, S., Vuppalapati, S., & Nagarapu, L. (2007). Montmorillonite K10 catalyzed efficient synthesis of amidoalkyl naphthols under solvent free conditions. *Catalysis communications*, 8, 1857. <u>https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.02.022</u>.
- 8. Mitsudome, T., Nose, K., Mizugaki, T. et al. (2008). Reusable montmorillonite entrapped organocatalyst for asymmetric Diels-Alder reaction . *Tetrahedron Letters*, 49(38), 5464–5466. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.07.011
- 9. Zakarina, N.A., Volkova, L.V., Akurpekova, A.K. et al. (2005). Isomerization of n-hexane on Pd-containing aluminum montmorillonite. *Izvestiya NAN RK. Chemical series*, 5, 3–7(in Russ.).
- Reddy, C. R., Vijayakumar, B., Iyengar, P. et al. (2004) Synthesis of phenylacetates using aluminium-exchanged montmorillonite clay catalyst. Molecular Catalysis A: Chemical, 223(1), 117–122. <u>https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.11.039</u>.
- Zakarina, N.A., Volkova, L.V., Akurpekova, A.K., & Komashko, L.V. (2008). Isomerization nhexane on Pt, Pd and Ni-catalysts deposited on columnar montmorillonite. *Petrochemistry*, 48(3),187–193. (in Russ.).
- Ding, Z., Kloprogge J.T., Frost R.L. et al. (2001). Porous clays and pillared clays-based catalyst. part 2: a review of the catalytic and molecular sieve applications . *Journal of Porous Materials*, 8(4), 273–293. <u>https://doi.org/10.1023/A:1013113030912</u>.
- Manikandan, D., Divakar, D., & Rupa, A.V. (2007). Synthesis of platinum nanoparticles in montmorillonite and their catalytic behavior. *Applied Clay Science*, 37(1–2), 193–200. <u>https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.12.012</u> (accessed 15.02.2023)
- 14. Kharisov, B.I., Kharissova, O.V., & Ubaldo, O.M. (2013). *Radiation synthesis of materials and compounds*. London, New York.: CRC press Taylor Francis Group. P. 363.
- 15. Lieser, Karl Heinrich (2001). Nuclear and radiochemistry: Fundamentals and applications. 2nd ed.; New York (USA): VCH Publishers, Inc., P. 183. <u>https://qa.ff.up.pt/rq2020/Bibliografia/Books/Nuclear_and_radiochemistry.pdf.</u> (accessed 15.02.2023).
- Guliyeva N.K., Chichek F., Melikova S.Z. et al. (2022). The influence of ionizing radiation and temperature on structural –group composition of oil deposits. Journal of Radiation Researches, 9(1), 64–70. (in Russ.).
- 17. Botneva, T.A. (1987). Genetic Basis for the Classification of Oils. M; Nedra. (in Russ.).
- Maksimov, S.P., Botneva, T.A., & Pankina, R.G. (1974). Forecasting the prospects of oil and gas potential from the standpoint of the cyclicity of oil formation processes. Proceedings of VNIGNI, 154, 22–34. (in Russ.).
- 19. Mustafayev, I.I., Ismayilova, M.K., & Nurmammadova, F.N. (2022). Evidence of radiocatalitic action of bentonite clay in petroleum formation: the role of dehydration reaction in

ИСМАИЛОВА и др.

hydrocarbons generation. *Scientific Collection «InterConf»*, 99, 771–776. https://doi.org/10.51582/interconf.19-20.02.2022.087

- 20. Mustafayev, I.I., & Ismayilova, M.K. (2022). Influence of chemical composition of petroleum on radio-catalitic reaction mechanism. *Proceedings of IV International Scientific Forum "Nuclear science and technologies"*. Almaty. P. 186.
- Ismayilova, M.K. (2021). Effects of gamma-irradiation on nanostructured Na-bentonite silicate layers at room temperature. Problems of atomic science and technology. 5(135), 51–56. <u>https://doi.org/10.46813/2021-135-051</u>.
- Ismayilova, M.K., Mustafayev, I.I., Gasimov, R.J. et al. (2021). The study of nucleus reactions in Guneshli petroleum by EPR method. *Proceedings of LXXI International Conference "Nucleus –2021"*. Saint Petersburg. P. 175.
- 23. Mustafayev, I.I., Ismayilova, M.K., Mammedov, S.G. et al. (2021). Catalysts of radio-chemical reactions, connection with the concepts of the origin of petroleum on earth. *Proceedings of LXXI International Conference "Nucleus- 2021"*. Saint Petersburg. P. 167.
- 24. Mustafayev, I.I., & Ismayilova, M.K. (2018). Review: the role of radiation, Fe(III) oxides and montmorillonite in organic metamorphism. *Journal of Radiation Researches*, 5(1), 40–46.
- 25. Ismayilova, M.K. (2019). The changes of hydrocarbon generation under the influence of gamma radiation with bentonite. *Journal of Radiation Researches*, *6*(1), 60–64.
- Mustafayev, I.I., & Ismayilova, M.K. (2019). The influence of gamma-radiation on crude oil transformation in presence of bentonite clay. *Proceedings of International Scientific-practical Conference "Radiation and chemical safety problems"*. Baku: Neshriyat-Paliqrafiya Merkezi. P. 89–90.
- Ismayilova, M.K. (2019). Role of ionizing radiation and bentonit in formation of crude oil. In: Collected Papers XX International Scientific-Practical conference «EurasiaScience». M.: Actualnots.RF. PP. 18–19. (in Russ.). https://xn--80aa3afkgvdfe5he.xn--p1ai/ES-20_originalmaket_N.pdf. (accessed 15.02.2023).
- 28. Timoshchenko L.V., & Sarycheva, T.A. (2012). *Organic chemistry*. Part 1, Tomsk: Tomsk Polytechnic University. (in Russ.).

Оценка и моделирование риска химической опасности

УДК 615.9:632.95(476)

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24014

Токсиколого-гигиенические исследования с оценкой риска при применении в условиях агропромышленного комплекса гербицида, содержащего дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам

С. Ю. Петрова¹[№], Т. Н. Гомолко¹

¹Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», Минск, Беларусь, e-mail: petrova524a@mail.ru

Поступила в редакцию: 03.04.2023; после доработки: 20.04.2023 г.; принята в печать: 04.05.2023 г.

Аннотация – Гербицид, содержащий в своем составе в качестве действующих веществ дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам, согласно полученным результатам отнесен к 4 классу опасности по острой токсичности при внутрижелудочном пути поступления и нанесении на кожу, по ингаляционной токсичности отнесен к 3-му классу опасности. Установлено, что препарат не обладает раздражающим действием на кожные покровы крыс (4 класс), оказывает слабое раздражающее действие на слизистые оболочки глаз кроликов (3В класс), не оказывает сенсибилизирующего действия (4 класс), по кумулятивному действию отнесен к 4 классу. На основании комплексной оценки с учетом лимитирующего показателя (ингаляционная токсичность) гербицид, содержащий в своем составе в качестве действующих веществ дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам, классифицирован как умеренно опасное вещество (3 класс опасности) в соответствии с гигиенической классификацией согласно разделу 15 «Требования к пестицидам и агрохимикатам» Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к продукции (товарам), санитарно-эпидемиологическому (контролю). условий подлежащей надзору Для производства препарата согласно ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ изученный гербицид отнесен ко 2му классу опасности (высокоопасные вещества). Содержание действующих веществ препарата в воздухе рабочей зоны и на кожных покровах с учетом величины риска ингаляционного и дермального воздействия (для оператора-заправщика – 0,2778; для тракториста – 0,3027, при допустимом < 1), позволили сделать вывод о том, что при данной технологии и регламентах, а также при соблюдении мер безопасности условия применения препарата соответствуют гигиеническим требованиям.

Ключевые слова: гербицид, дифлюфеникан, метрибузин, флорасулам, оценка риска.

Chemical hazard assessment and risk modeling

UDC 615.9:632.95(476)

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24014

Toxicological and hygienic studies with risk assessment when using a herbicide, containing diflufenican, metribuzin and florasulam in the conditions of the agro-industrial complex

Svetlana Yu. Petrova^{$1\boxtimes$}, and Tatyana N. Gomolko¹

¹Republican Unitary Enterprise «Scientific practical centre of hygiene», Minsk, Belarus, e-mail: petrova524a@mail.ru

Received: April 3, 2023; Revised: April 20, 2023; Accepted: May 04, 2023

Abstract – The herbicide containing diflufenican, metribuzin and florasulam as active ingredients, according to the results obtained, is classified as hazard class 4 in terms of acute toxicity when administered intragastrically and applied to the skin, and inhalation toxicity is classified as hazard class 3. It has been established that the drug does not irritate the skin of rats (class 4), has a slight irritant effect on the mucous membranes of the eyes of rabbits (class 3B), does not have a sensitizing effect (class 4), and is classified as class 4 in terms of cumulative action. Based on a comprehensive assessment, taking into account the limiting indicator (inhalation toxicity), the herbicide containing diflufenican, metribuzin and florasulam as active ingredients is classified as a moderately hazardous substance (hazard class 3) in accordance with the hygienic classification. For the production conditions of the drug in accordance with GOST 12.1.007-76 SSBT, the studied herbicide is assigned to the 2nd hazard class (highly hazardous substances). The content of the active ingredients of the drug in the air of the working area and on the skin, taking into account the risk of inhalation and dermal exposure (for a tanker operator – 0,2778; for a tractor driver – 0,3027 with an allowable < 1), allowed us to conclude that when given technology and regulations, as well as subject to safety measures, the conditions for using the drug comply with hygienic requirements.

Keywords: herbicide, diflufenican, metribuzin, florasulam, risk assessment.

введение

Химизация сельского хозяйства и других отраслей промышленного комплекса имеет своей задачей обеспечение роста производства, сохранение и улучшение качества продукции земледелия и животноводства, повышение сельскохозяйственного эффективности производства за счет широкого применения, как минеральных удобрений, так и пестицидов, которые являются основными средствами защиты растений, животных и различных материалов от разнообразными организмами. Существенным повреждений недостатком является приобретение резистентности (устойчивости) пестицидов y организмов применяемым препаратам, которая нежелательных к преодолевается использованием средств защиты растений, содержащих несколько действующих веществ с различным механизмом действия [1].

В настоящее время в государственный реестр средств защиты растений и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь, включено более 850 препаративных форм и более 450 действующих веществ средств защиты растений [2]. В Беларуси более 20 предприятий осуществляют разработку и производство пестицидов, в частности разработан новый гербицид, в состав которого включены такие действующие вещества, как дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам.

Вместе с тем, на территории Республики Беларусь возможны ввоз, хранение, транспортировка, реализация и применение пестицидов и агрохимикатов, прошедших токсиколого-гигиеническую экспертизу, одним из элементов которой является идентификация и классификация опасных свойств препаратов, изучение условий их применения с оценкой риска для работающих при использовании различных технологий, также разработка рекомендаций по безопасному применению средств защиты растений [3, 4].

Таким образом с целью минимизации отрицательного влияния гербицида, содержащего дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам, на здоровье человека и окружающую среду необходимо провести научные исследования по оценке токсикометрических параметров вновь разработанного препарата.

Цель исследования: идентифицировать и классифицировать опасные для здоровья свойства гербицида, содержащего дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам, дать оценку риска здоровью при применении данного препарата в условиях агропромышленного комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся гербицид, содержащий в своем составе в качестве действующих веществ дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам, представляющий собой суспензионный концентрат и предназначенный для применения против однолетних двудольных и злаковых сорняков.

Дифлюфеникан представляет собой белый порошок со слабым специфическим запахом, эмпирической формулой $C_{19}H_{11}F_5N_2O_2$, молекулярной массой 394,3 г/моль, давлением паров при 20°С 3,19·10⁻⁸ мм. рт. ст., растворимостью в воде менее 0,05 мг/л, температурой плавления 159,5°С, плотностью при 20°С 1,54 г/см³ [5]. Структурная формула дифлюфеникана (2',4'-дифтор-2-(α , α , α -трифтор-м-толилокси)никотинанилид) приведена на рисунке 1.



Puc. 1. Структурная формула дифлюфеникана *Fig. 1.* Structural formula of diflufenican

Метрибузин (4-амино-6-трет-бутил-3-метилтио-1,2,4-триазин-5(4Н)-он) представляет собой белый порошок со слабым специфичным запахом, молекулярной массой 214,3 г/моль, эмпирической формулой $C_8H_{14}N_4OS$, растворимостью в воде 1050 мг/л, давлением паров при 20 °C 4,35 x 10⁻⁷ мм. рт. ст., температурой плавления 126 °C [6]. Структурная формула метрибузина приведена на рисунке 2.



Puc. 2. Структурная формула метрибузина *Fig. 2.* Structural formula of metribuzin

Флорасулам (2',6',8-трифтор-5-метокси[1,2,4]триазоло[1,5-*c*]пиримидин-2-сульфонанилид) представляет собой белый порошок со слабым характерным запахом, эмпирической формулой $C_{12}H_8F_3N_5O_3S$, молекулярной массой 359,3 г/моль, давлением паров при 20 °C 7,50 х 10⁻⁸ мм. рт. ст., растворимостью в воде 84 мг/л при рН 5, температурой плавления 193,5 – 230,5 °C, плотностью при 20 °C 1,53 г/см³ [7]. Структурная формула флорасулама приведена на рисунке 3.



Рис. 3. Структурная формула флорасулама

Fig. 3. Structural formula of florasulam

Экспериментальные исследования по изучению острого токсического действия при поступлении в желудок и нанесении на кожу, раздражающих, сенсибилизирующих и кумулятивных свойств проведены в соответствии с ГОСТ 32644-2014 [8], инструкцией [9], справочниками [10, 11], содержащими методы изучения опасных для здоровья свойств химических веществ. Экспериментальные исследования с использованием лабораторных животных осуществлялись по правилам биоэтики [12]. Количество животных, используемых в эксперименте: 10 – опытная группа, 10 – контрольная группа.

При оценке различий между группами использовали параметрический tкритерий Стьюдента. Для этого полученное значение t сравнивали с табличным при 5%-ном уровне значимости ($t_{0,05}$), при этом различия между опытной и контрольной группой считали достоверными при р < 0,05 (5% уровне значимости) при степени свободы равной 18, которая вычислена по формуле для малых выборок (менее 30) или непараметрический U-критерий Манна-Уитни. Количественные параметры представлены в виде среднего значения (M) и 95% доверительного интервала (±ДИ 95%), либо в виде медианы (Me) и интерквартильного размаха [25%; 75%].

С целью установления класса опасности для производственного процесса полученные результаты сравнивали с критериями, приведенными в ГОСТ 12.1.007-76 «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» [14]. Для определения класса опасности в соответствии с гигиенической классификацией экспериментальные результаты сравнивали с критериями, приведенными в разделе 15 «Требования к пестицидам и агрохимикатам» Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) [15].

Оценку воздействия на работающих при штанговом опрыскивании полевых культур в условиях агропромышленного комплекса проводили по методу определения риска здоровью работающих при применении пестицидов [16].

ПЕТРОВА и др.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение острой токсичности гербицида, содержащего дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам

Параметры острой пероральной токсичности определяли в серии экспериментов на белых беспородных крысах (самцы) при интрагастральном введении препарата в дозах 3980,0, 5010,0, 6340,0 и 7940,0 мг/кг. Препарат интрагастрально с помощью иглы-зонда вводили белым крысам массой 220±10г методом накопления.

В условиях однократного внутрижелудочного введения в дозе 7940,0 мг/кг отмечена гибель 3 из 3 животных, в дозах 6340,0 и 5010,0 мг/кг отмечена гибель 2 из 3 животных, в дозе 3980,0 мг/кг гибели животных не отмечено. Смертность экспериментальных животных после внутрижелудочного введения препарата приведена в таблице 1. Среднесмертельная доза (DL₅₀) препарата для белых крыс-самцов составила 4645,38 ± 424,43 мг/кг, что позволило отнести гербицид к малоопасным веществам (4 класс опасности) при однократном внутрижелудочном введении по разделу 15 «Требования к пестицидам и агрохимикатам» Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований продукции (товарам), подлежащей к санитарноэпидемиологическому надзору (контролю) и умеренно опасным веществам (3 опасности) по ГОСТ 12.1.007-76 «ССБТ. класс Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».

Таблица 1. Смертность экспериментальных животных после внутрижелудочного введения гербицида.

	Доза,	Сроки гибели после введения									
Грудно	мг/кг	1 день (день введения)				Дни			Итоговая		
1 pyilla	массы	30	1	211	211	A 11	C	2	1	5 14	смертность
	тела	минут	14	24	34	49	2	5	4	5-14	
1	7940,0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	3/3*
2	6340,0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	2/3
3	5010,0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2/3
4	3980,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/3

Table 1. Mortality of experimental animals after intragastric administration of the herbicide.

*Смертность/общее количество животных в группе

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

При нанесении на кожу гибель животных и выраженные симптомы интоксикации отсутствовали. DL₅₀ при нанесении на кожу белых крыс составила более 2500 мг/кг, на основании чего препарат отнесен к малоопасным веществам (4 класс опасности) при однократном нанесении на кожу [14, 15].

Острая ингаляционная токсичность (CL₅₀) для крысы-самцов составила более 2640 мг/м³, что соответствует 3-му классу опасности (умеренно опасные вещества) по гигиенической классификации и 2-му классу опасности (высокоопасные вещества) для производственного процесса.

Исследование раздражающих свойств при однократном воздействии на неповрежденные кожные покровы и слизистые оболочки глаз, изучение сенсибилизирующего действия

1. Определение кожно-раздражающего действия.

На месте аппликации препарата (правый бок) при осмотре через 1, 24, 48 и 72 часа и последующий период после удаления повязки и контрольные участки на коже (левый бок) всех животных были без изменений. На протяжении экспериментального периода эритемы и отека не отмечено. Средний балл кожно-раздражающей реакции через 24, 48 и 72 ч и в течение последующего срока наблюдения после удаления повязки составил 0,00 баллов.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что гербицид, содержащий в своем составе в качестве действующих веществ дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам не оказывает раздражающего действия на кожные покровы крыс (4 класс) [15].

2. Изучение раздражающего действия препарата на слизистые оболочки глаз.

При однократной инстилляции препарата в нижний конъюнктивальный свод глаз кроликов отмечено повышенное увлажнение глаза, слабая гиперемия конъюнктивы. Указанные явления сохранялись на протяжении 1 суток. Следовательно, препарат относится к веществам, обладающим слабым раздражающим действием на слизистые оболочки глаз – 3В класс по разделу 15 «Требования к пестицидам и агрохимикатам» Единых санитарноэпидемиологических и гигиенических требований к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) [15].

3. Сенсибилизирующее действие на белых мышах.

разрешающей При постановке внутрикожной пробы изучаемого препарата в основание хвоста белых мышей не отмечено формирования отечнопролиферативной реакции. Проявление реакции по абсолютному (мм) и относительному (в баллах) показателям в опытной группе не имело достоверных отличий контрольной группы животных. В таблице 2 результаты исследований представлены в виде среднего значения (M) и 95% доверительного интервала (±ДИ 95%).

Таблица 2. Показатели аллергизации белых мышей, сенсибилизированных внутрикожно гербицидом, содержащим дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам, М± ДИ 95%.

Table 2. Indicators of allergization of white mice sensitized intradermally with the herbicide, containing diflufenican, metribuzin and florasulam, M± CI 95%.

Процерод некородони	Группы сравнения				
препарат, показатели		Контроль	Опыт		
Абсолютный показатель	MM	0,008±0,003	0,014±0,002, p=0,11		
Относительный показатель	балл	0	0		

ПЕТРОВА и др.

Сенсибилизирующего действия у гербицида, содержащего дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам, по результатам проведенного эксперимента не выявлено – 4 класс опасности [15].

Изучение кумулятивных свойств гербицида, содержащего дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам при внутрижелудочном введении

В ходе эксперимента не отмечено гибели лабораторных животных и изменений со стороны массы тела опытной группы по сравнению с контрольными животными (таблица 3).

Таблица 3. Масса тела белых крыс при внутрижелудочном введении гербицида, содержащего дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам, Ме (25%, 75%).

Table 3. Body weight of white rats after intragastric administration of the herbicide, containing diflufenican, metribuzin and florasulam, Me (25%, 75%).

	Показатели		
т рушы животных	Масса тела, г		
Контроль	220,0 (220,0; 225,0)		
Препарат	225,0 (220,0; 230,0) p=0,063		

При дозомонотонном введение гербицида, содержащего дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам, относительные коэффициенты массы (ОКМ) почек, сердца, печени, селезенки и надпочечников не отличались от величин контрольной группы лабораторных животных (таблица 4).

Таблица 4. Относительные коэффициенты масс внутренних органов белых крыс при внутрижелудочном введении гербицида, содержащего дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам, Ме (25%; 75% квартили).

Table 4. Relative mass coefficients of the internal organs of white rats after intragastric administration of the herbicide, containing diflufenican, metribuzin and florasulam, Me (25%; 75% quartile)

Изучаемые показатели,	Группы животных			
кг⁻³/кг	Контроль	Препарат		
ОКМ печени	31,32 (29,90; 33,36)	33,69 (32,31; 34,09) p=0,096		
ОКМ почек	6,55 (6,40;6,91)	6,91 (6,43;7,16) p=0,482		
ОКМ сердца	3,42 (3,12; 3,59)	3,69 (3,47; 3,83) p=0,160		
ОКМ селезенки	4,95 (4,36; 5,21)	5,33 (4,52; 5,91) p=0,482		
ОКМ надпочечников	0,15 (0,14; 0,15)	0,15 (0,14; 0,15) p=0,482		

По результатам эксперимента установлено, что внутрижелудочное введение препарата не вызывало изменений со стороны биохимических показателей крови экспериментальных животных по отношению к контрольной группе (таблица 5). *Таблица 5.* Биохимические показатели крови белых крыс при внутрижелудочном поступлении гербицида, содержащего дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам, Ме (25 %; 75 % квартили).

Table 5. Biochemical parameters of the blood of white rats with intragastric intake of the herbicide, containing diflufenican, metribuzin and florasulam, Me (25%; 75% of the quartile).

Биохимический состав	Вариант			
сыворотки	Контроль	Препарат		
Активность АлаТ, моль/л	75,30 (66,90; 80,90)	82,80 (79,20; 98,80) p=0,084		
Активность АсаТ,моль/л	213,4 (192,3; 242,5)	219,30 (195,70; 231,20) p=0,949		
Мочевина, моль/л	7,87 (6,57; 9,21)	8,07 (7,10; 8,65) p=0,848		
Креатинин, моль/л	51,19 (47,45; 51,98)	47,38 (44,62; 49,97) p=0,063		
Общий белок, г/л	78,30 (66,20; 91,90)	93,10 (81,00; 99,90) p= 0,224		
Глюкоза, моль/л	4,39 (3,87; 5,14)	5,17 (4,53; 6,09) p=0,063		

Активность аланинаминотрансферазы (АлаТ) и аспартатаминотрасферазы (AcaT), содержание глюкозы, общего белка, мочевины, креатинина, в сыворотке крови опытной группы не отличались от значений контрольной группы.

В периферической крови опытных животных количество тромбоцитов, лейкоцитов, уровня гемоглобина и эритроцитов имели сходные показатели с контрольной группой (таблица 6).

Таблица 6. Морфологический состав периферической крови белых крыс при внутрижелудочном введении гербицида, содержащего дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам, Ме (25 %; 75 % квартили).

Table 6. Morphological composition of the peripheral blood of white rats after intragastric administration of the herbicide, containing diflufenican, metribuzin and florasulam, Me (25%; 75% quartile)

Морфологический	Вариант			
состав крови	Контроль	Препарат		
Лейкоциты, 10 ⁹ /л	13,70 (13,20; 16,80)	19,80 (14,90; 25,60) p=0,055		
Эритроциты, 10 ¹² /л	7,88 (7,50; 8,11)	7,88 (6,98; 8,32) p=0,701		
Гемоглобин, г/л	158,00 (150,00; 161,00)	149,00 (146,00;154,00) p=0,142		
Тромбоциты, 10 ⁹ /л	558,0 (487,0; 605,0)	509,0 (467,0; 538,0) p=0,339		

Показатели функционального состояния выделительной системы подопытных животных, такие как суточный диурез, удельный вес мочи, содержание мочевины, общего белка и креатинина, по окончанию эксперимента не отличались от контрольной группы (таблица 7).

Таблица 7. Показатели функционального состояния почек белых крыс при внутрижелудочном введении гербицида, содержащего дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам, Ме (25 %; 75 % квартили).

Table 7. Indicators of the functional state of the kidneys of white rats after intragastric administration of the herbicide, containing diflufenican, metribuzin and florasulam, Me (25%; 75% of the quartile).

Demarkar	Суточный	all an all	Общий	Мочевина,	Креатинин,
вариант	диурез, мл	рн, ед.рн	белок, г/л	моль/л	мкМоль/л
Контроль	5,80	7,00	1,70	264,0	5600,0
	(4,50;7,40)	(6,50; 7,00)	(1,40; 1,80)	(205,0; 324,0)	(5300,0; 5754,0)
	8,30	7,00	1,70	230,00	5450,0
Препарат	(6,20;10,40)	(6,50;7,00)	(1,40;1,90)	(216,0; 250,0)	(4950,0;5550,0)
	p=0,096	p=1,00	p=0,701	p=0,406	p=0,307

Внутрижелудочное введение изучаемого препарата в течение двух месяцев (5 раз в неделю) в дозе, кратной 1/10 _{лд50}, не приводило к гибели животных. Коэффициент кумуляции > 5,1. Следовательно, у препарата отмечена слабо выраженная кумулятивность (4 класс) [15].

Оценка воздействия на работающих при применении гербицида, содержащего дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам

Оценка воздействия на работающих при применении гербицида, содержащего дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам, при штанговом опрыскивании полевых культур в условиях агропромышленного комплекса (АПК) проведена в Минском районе, деревне Прилуки, при норме расхода препарата 0,8 л/га при опрыскивании посевов озимой пшеницы.

При указанных условиях выполнения производственных операций в зоне дыхания оператора-тракториста обнаружен дифлюфеникан, в концентрации, не превышающей допустимых значений, метрибузина и флорасулама не обнаружено. В зоне дыхания оператора-заправщика дифлюфеникана, метрибузина и флорасулама не обнаружено (ОБУВ в воздухе рабочей зоны (мг/м³) флорасулама – 1,0, дифлюфеникана – 0,6; ПДК в воздухе рабочей зоны (мг/м³) метрибузина – 1,0).

В воздухе атмосферы у кромки поля спустя 1 ч после обработки дифлюфеникана, метрибузина и флорасулама не обнаружено (ОБУВ в атмосферном воздухе (мг/м³) дифлюфеникана – 0,001, флорасулама – 0,04, метрибузина – 0,003).

В сносах на почву с наветренной и подветренной стороны при обработке дифлюфеникана, метрибузина и флорасулама не обнаружено (ОДК в почве (мг/кг) дифлюфеникана – 0,05, флорасулама – 0,1, ПДК метрибузина – 0,2).

У работающих не возникало ухудшения самочувствия, раздражения кожи или слизистых оболочек глаз.

Средняя дермальная экспозиция флорасулама для оператора-заправщика составила 0,000003 мг/см², для тракториста - 0,000005 мг/см², метрибузина для оператора-заправщика составила 0,000003 мг/см², для тракториста - 0,000005

мг/см², дифлюфеникана для оператора-заправщика составила 0,000003 мг/см², для тракториста - 0,000005 мг/см².

Коэффициент безопасности при поступлении действующих веществ препарата через органы дыхания (КБинг.), рассчитанный по соотношению Іср., мг/м³ к ПДК в.р.з., коэффициент безопасности при кожном поступлении (КБд.) действующих веществ препарата, рассчитанный по соотношению Дф, мг/см² к ОДУ (риск дермального воздействия для оператора и тракториста), величина риска, связанного с ингаляционным и кожным поступлением (КБсумм. = КБинг + КБд) действующих веществ препарата для оператора и тракториста приведены в таблице 8.

Таблица 8. Коэффициент безопасности при поступлении действующих веществ гербицида через органы дыхания (КБинг.), коэффициент безопасности при кожном поступлении (КБд.), величина риска, связанного с ингаляционным и кожным поступлением (КБсумм. = КБинг + КБд) действующих веществ гербицида.

Table 8. Safety coefficient for the intake of herbicide active ingredients through the respiratory organs (SCing.), Safety factor for dermal intake (SCd.), Risk value associated with inhalation and dermal intake (SCtotal = SCing + SCd) of herbicide active ingredients.

КБинг.	для оператора-заправщика	для тракториста	
флорасулама	0,0050	0,0050	
метрибузина	0,2500	0,2500	
дифлюфеникана	0,0008	0,0117	
КБд.	Для оператора-заправщика	Для тракториста	
флорасулама	0,0070	0,0120	
метрибузина	0,0070	0,0120	
дифлюфеникана	0,0080	0,0120	
КБсумм.	Для оператора-заправщика	Для тракториста	
флорасулама	0,0120	0,0170	
метрибузина	0,2570	0,2620	
дифлюфеникана	0,0088	0,0237	

Следовательно, комплексный риск, связанный с ингаляционным и кожным поступлением дифлюфеникана, метрибузина, флорасулама – действующих веществ изучаемого гербицида для оператора-заправщика составил 0,2778; для тракториста – 0,3027, при допустимом < 1.

Таким образом, при соблюдении установленных агротехнических и гигиенических регламентов использования результаты исследований позволили оценить гербицид как препарат с допустимым риском для работающих в условиях агропромышленного комплекса. В реальных условиях проведения обработок гербицидом при максимальной норме расхода препарата 0,8 л/га с использованием имеющейся сельскохозяйственной техники и рекомендованных регламентов применения не наблюдалось превышения

гигиенических нормативов в воздухе рабочей зоны, не происходило ухудшение условий труда, загрязнения окружающей среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гербицид, содержащий в своем составе в качестве действующих веществ дифлюфеникан, метрибузин и флорасулам, согласно полученным результатам отнесен к 4 классу опасности по острой токсичности при внутрижелудочном пути поступления и нанесении на кожу, по ингаляционной токсичности отнесен к 3-му классу опасности. Установлено, что препарат не обладает раздражающим действием на кожные покровы крыс (4 класс), оказывает слабое раздражающее действие на слизистые оболочки глаз кроликов (3В класс), не оказывает сенсибилизирующего действия (4 класс), по кумулятивному действию отнесен к 4 классу.

На основании комплексной оценки с учетом лимитирующего показателя (ингаляционная токсичность) гербицид, содержащий в своем составе в качестве действующих дифлюфеникан, метрибузин веществ флорасулам, И классифицирован как умеренно опасное вещество (3 класс опасности) в классификацией соответствии гигиенической с согласно разделу 15 агрохимикатам» «Требования санитарнок пестицидам Единых И эпидемиологических и гигиенических требований к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) [15].

Для условий производства согласно ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» [14] изученный препарат отнесен ко 2-му классу опасности (высокоопасные вещества).

Содержание действующих веществ препарата в воздухе рабочей зоны и на кожных покровах с учетом риска ингаляционного и дермального воздействия (для оператора-заправщика - 0,2778; для тракториста – 0,3027 при допустимом < 1), позволили сделать вывод о том, что при данной технологии и регламентах, а также при соблюдении мер безопасности условия применения препарата соответствуют гигиеническим требованиям.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS: The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

 Юрин В.М., Дитченко Т.И., Яковец О.Г., Крытынская Е.Н., Быховец А.И., Тимофеева В.А. (2011). Оценка избирательности действия пестицидов на растения (электрофизиологический метод). Методические указания для студентов биологического факультета. Минск: БГУ. <u>https://core.ac.uk/download/pdf/290222865.pdf</u> (дата обращения 24.03.2023).

- 2. Государственный реестр средств защиты растений и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь. <u>https://ggiskzr.by/reestr</u>/ (дата обращения 24.03.2023).
- 3. Требования к применению, условиям перевозки и хранения пестицидов (средства защиты растений), агрохимикатов и минеральных удобрений [Электронный ресурс] : санитар. нормы и правила : утв. постановлением М-ва здравоохранения Респ. Беларусь 27.09.2012 № 149. <u>http://www.pravo.by/upload/docs/op/W21226455p_1352235600.pdf</u>. (дата обращения 30.03.2023).
- 4. Инструкция 2.2.3.10–24–81–2006. Требования к проведению государственной санитарногигиенической экспертизы средств защиты растений (утв. Министерством здравоохранения Республики Беларусь 24.12.2006). Минск: Министерство здравоохранения, 2006. 17 с.
- 5. Дифлюфеникан. База данных PUBCHEM. Электронный ресурс. <u>https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/91735</u>, (дата обращения 30.03.2023).
- 6. Метрибузин. Каталог пестицидов PPDB. <u>https://rupest.ru/ppdb/metribuzin.html</u>, (дата обращения 30.03.2023).
- 7. Флорасулам. Каталог пестицидов PPDB. <u>https://rupest.ru/ppdb/florasulam.html</u>. (дата обращения 30.03.2023).
- 8. ГОСТ 32644-2014 Межгосударственный стандарт. Методы испытания по воздействию химической продукции на организм человека. <u>https://docs.cntd.ru/document/1200115815</u> (дата обращения 29.03.2023).
- Инструкция 1.1.11-12-35-2004. Требования к постановке экспериментальных исследований для первичной токсикологической оценки и гигиенической регламентации веществ (утв. Министерством здравоохранения Республики Беларусь 14.12.2004). Минск: Министерство здравоохранения, 2004. 43 с.
- 10. Кост Е. А. (1975). Справочник по клиническим лабораторным исследованиям. М.: Медицина.
- 11. Камышников В. С. *Справочник по клинико-биохимической лабораторной диагностике*. <u>https://balka-book.com/files/2017/09_05/12_38/u_files_store_3_413182.pdf</u>. (дата обращения 30.03.2023).
- 12. ТКП 125-2008. Надлежащая лабораторная практика. (утв. Постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь 28.03.2008 № 56). Минск, 2008. 35 с.
- 13. Рокицкий П.Ф. (1964). Биологическая статистика. Минск: Высшая школа, 328 с.
- 14. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
- 15. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенических требования к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) (утв. Решением Комиссии тамож. союза от 28 мая 2010 г. № 29). <u>http://www.eurasiancommission.org/ru/act/texnreg/depsanmer/sanmeri/Pages/P2_299.aspx</u>. (дата обращения 30.03.2023).
- 16. Инструкция по применению № 008-0915 «Метод определения риска здоровью работающих при применении пестицидов»: утв. Министерством здравоохранения Республики Беларусь. 07.04.2016. Минск, 2016.

References:

- Yurin V.M., Ditchenko T.I., Yakovets O.G., Krytynskaya E.N., Bykhovets A.I., Timofeeva V.A. (2011). Assessment of the selectivity of the action of pesticides on plants (electrophysiological method). Methodological instructions for students of the Biology Faculty. Minsk: BSU. <u>https://core.ac.uk/download/pdf/290222865.pdf</u> (accessed 03.24.2023). (in Russ.).
- 2. State register of plant protection products and fertilizers permitted for use on the territory of the Republic of Belarus. <u>https://ggiskzr.by/reestr/</u> (accessed 24.03.2023). (in Russ.).

ПЕТРОВА и др.

- Requirements for the use, conditions of transportation and storage of pesticides (plant protection products), agrochemicals and mineral fertilizers. Sanitary norms and rules: approved. Decree of the Ministry of Health Rep. Belarus 27.09.2012 No. 149. <u>http://www.pravo.by/upload/docs/op/W21226455p_1352235600.pdf</u>. (accessed 03.30.2023). (in Russ.).
- 4. Instruction 2.2.3.10–24–81–2006. Requirements for the state sanitary and hygienic examination of plant protection products (approved by the Ministry of Health of the Republic of Belarus on December 24, 2006). Minsk: Ministry of Health, 2006. (in Russ).
- 5. Diflufenican. Database PUBCHEM. <u>https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/91735</u>. (accessed 03.30.2023. (in Russ.).
- Metribuzin. Pesticide catalog PPDB. <u>https://rupest.ru/ppdb/metribuzin.html</u>. (accessed 03.30.2023). (in Russ.).
- Florasulam. Pesticide catalog PPDB. <u>https://rupest.ru/ppdb/florasulam.html</u>. (accessed 03.30.2023). (in Russ.).
- 8. GOST 32644-2014. Interstate standard. Test methods for the effects of chemical products on the human body. <u>https://docs.cntd.ru/document/1200115815</u> (accessed 29.03.2023). (in Russ.).
- Instruction 1.1.11-12-35-2004. Requirements for the organization of experimental studies for the primary toxicological assessment and hygienic regulation of substances (approved by the Ministry of Health of the Republic of Belarus on 14.12.2004). Minsk: Ministry of Health, 2004. 43 p. (in Russ).
- 10. Coast, E. A. (1975). Handbook of Clinical Laboratory Research. M.: Medicine. (in Russ.).
- 11. Kamyshnikov, V. S. *Handbook of clinical and biochemical laboratory diagnostics*. <u>https://balka-book.com/files/2017/09_05/12_38/u_files_store_3_413182.pdf</u>. (accessed 30.03.2023). (in Russ.).
- TCP (Technical Code of Practice) 125-2008. Good laboratory practice. (approved by the Decree of the Ministry of Health of the Republic of Belarus on March 28, 2008 No. 56). Minsk, 2008. 35 p. (in Russ.).
- 13. Rokitsky P.F. (1964). Biological statistics. Minsk: Higher School, 328 p (in Russ).
- 14. GOST (State Standart) 12.1.007-76 SSBT. Harmful substances. Classification and general safety requirements (in Russ).
- 15. Uniform sanitary and epidemiological and hygienic requirements for products (goods) subject to sanitary and epidemiological supervision (control) (approved by the Decision of the Customs Union Commission dated May 28, 2010 No. 29). (in Russ.). http://www.eurasiancommission.org/ru/act/texnreg/depsanmer/sanmeri/Pages/P2_299.aspx. (accessed 30.03.2023).
- Instructions for use No. 008-0915 "Method for determining the risk to the health of workers when using pesticides": approved. Ministry of Health Rep. Belarus. – 04/07/2016. Minsk, 2016. (in Russ.).

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ / CHEMICAL SAFETY SCIENCE, 2023, 7, (1), 197 – 204

Оценка и моделирование риска химической опасности

УДК 622.692.4:531.73

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24015

Определение объема максимального разлива нефти или нефтепродуктов при свободном истечении из трубопровода со сложным произвольным профилем

В. В. Богач¹, С. Ф. Ибрагимова¹⊠

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, e-mail: ibr.sumbel@yandex.ru

Поступила в редакцию: 24.03.2023 г.; после доработки: 22.05.2023 г.; принята в печать: 29.05.2023 г.

Аннотация – Представлен алгоритм проведения расчета максимального разлива нефти или нефтепродуктов при свободном истечении из трубопровода со сложным произвольным профилем. Показано, что применение алгоритма позволяет наиболее точно определить объем разлива и установить его возможные координаты, а также необходимое количество сил и средств для локализации и ликвидации разлива.

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, разлив нефти, локализация разлива нефти, ликвидация разлива нефти, магистральный трубопровод.

Chemical hazard assessment and risk modeling

UDC 622.692.4:531.73

DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24015

Determination of large volumes of oil or oil products spills with free calculation from the pipeline with the selection of a general profile

Vitaly V. Bogach¹, and Syumbel F. Ibragimova^{$1\bowtie$}

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kazan National Research Technological University", Kazan, Russia, e-mail: ibr.sumbel@yandex.ru

Received: March 23, 2023; Revised: May 22, 2023; Accepted: May 29, 2023

Abstract – An algorithm for calculating the maximum spill of oil or petroleum products with free flow from a pipeline with a complex arbitrary profile is presented. It is shown that the application of the algorithm makes it possible to most accurately determine the volume of the spill and establish its possible coordinates, as well as the necessary amount of forces and means for localization and liquidation of the spill.

Keywords: oil, petroleum products, oil spill, oil spill localization, oil spill elimination, trunk pipeline.

введение

Магистральный трубопроводный транспорт является одним из наиболее эффективных средств доставки нефти и нефтепродуктов потребителю. Однако существенными эксплуатация связана с рисками причинения его экологического вреда вследствие возможных аварийных ситуаций с истечением нефти и нефтепродуктов [1]. Как показано в [2], одним из обязательных условий эксплуатации объектов магистрального трубопроводного транспорта является необходимость оценки возможных разливов нефти и нефтепродуктов и планирования действий по их предотвращению и ликвидации. Состав сил и средств [3], а также методы и способы [4] локализации и ликвидации таких чрезвычайных ситуаций определяются на основе моделирования возможных разливов, в том числе с применением географических информационных систем [5, 6]

Согласно требованиям [2], разрабатываемые планы основываются на оценке максимально возможного разлива. В случае, когда источником разлива является емкостное оборудование, максимальный объем выхода нефти вместимостью резервуаров. При рассмотрении определяется таких трубопроводной необходимо учитывать системы параметры расхода (производительности), объема трубопровода и его профиль, а также определить место реализации наиболее опасного сценария [2].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Не самая сложная, на первый взгляд, задача требует применения алгоритмического численного решения, так как она связана с анализом больших массивов данных, множеством точек «сопротивлений», а также необходимостью учета диаметра трубопровода.

В качестве исходных данных для такой задачи примем координаты точек сварных швов трубопровода относительно уровня моря в данной точке трассы, а также координаты отсекающих устройств, при помощи которых некоторый участок трубопровода можно герметично отключить от соседних. В задачу данного исследования входит определение координаты точки трубопровода из известного набора, в которой при разгерметизации на данном участке будет наблюдаться максимальный выход в окружающую среду нефти или нефтепродукта.

Для построения алгоритмической модели рассмотрим некоторый участок трубопровода постоянного диаметра, герметично отсекаемого от соседних участков, профиль которого представлен в форме N координат точек сварных швов (рис. 1). Секции между точками сварных швов принимаются линейными, рассматривается сечение сварного шва правильной круглой формы, соответственно, расстояние от нижнего до верхнего сечения соответствует внутреннему диаметру трубопровода.



Рис. 1. Произвольный профиль трубопровода постоянного диаметра, где X и X' координаты нижней и верхней точек сечения трубопровода в месте сварного шва соответственно.

Fig. 1. An arbitrary profile of a pipeline of constant diameter, where X and X' are the coordinates of the lower and upper points of the pipeline section at the weld joint, respectively

Разгерметизация трубопровода может произойти в любой его точке, соответственно необходимо рассматривать сток жидкости как справа, так и слева относительно точки разгерметизации при условии, что в точках 1 и N участок трубопровода перекрыт блоками герметичных задвижек.

Примем, что разгерметизация происходит в некоторой точке сечения i. Далее проанализируем возможность истечения жидкости из правого участка трубопровода, учитывая, что аналогичным образом необходимо рассматривать и истечение нефтепродукта из левого участка относительно точки разгерметизации. Истечение из секции трубопровода между точками от i+1 до i будет происходить:

1) в полном объеме данной секции в том случае, если координата относительно уровня моря $X_{i+1} \ge X_i$;

2) частично, если $X_{i+1} < X_i$.

Таким образом, X_i рассматривается как некоторая точка «сопротивления» стоку жидкости из сечения i+1 внутренним диаметром D в секции трубопровода длиной L между точками X_{i+1} - X_i.

При выполнении условия $X_{i+1} \ge X_i$; для анализа дальнейшей возможности истечения жидкости из сечения i+2 точкой «сопротивления» следует считать X_{i+1} , иначе – точкой «сопротивления» остается наиболее высокая из предыдущих точек (в данном случае X_i). Таким образом, производится анализ возможности стока нефти или нефтепродуктов из каждого последующего сечения трубопровода относительно точки «сопротивления» отдельно по каждому направлению: справа (от i до N) и слева (от i до 1) от места разгерметизации. Далее точку «сопротивления» обозначим, как $X_{мах}$

При определении количественного объема стока V из секции трубопровода длиной L и диаметром D в математической модели применяется геометрический анализ объема каждой секции трубопровода:

1) если для сечения начала и конца секции выполняются, соответственно условия

$$X_i \ge X_{\text{мах}}$$
 и $X_{i+1} \ge X_{\text{мах}}$, (рис. 2), (1)

тогда объем жидкости, поступающий из этой секции, будет определяться объемом цилиндра V:

$$V = L\pi D^2/4; \tag{2}$$



Puc. 2. Секция профиля трубопровода, соответствующая условию (1). *Fig. 2.* Section of the pipeline profile corresponding to condition (1).

2) при условии
$$X_i = X_{max}$$
 и $X_{i+1} = X_{max}$, (рис. 3) (3)

объем жидкости, поступающий из этой секции будет определяться, как половина объема цилиндра:



Puc. 3. Секция профиля трубопровода, соответствующая условию (3). *Fig. 3.* Section of the pipeline profile corresponding to condition (3).

3) при условии $X_{i^{*}} \leq X_{\text{мах}}$ и $X_{i+1^{*}} \leq X_{\text{мах}}$, (рис. 4) (5) объем жидкости, поступающий из этого участка, будет равен 0.



Puc. 4. Секция профиля трубопровода, соответствующая условию (5). *Fig. 4.* Section of the pipeline profile corresponding to condition (5).

4) при одновременном выполнении условий: $X_{i} > X_{max}; X_{i} < X_{max}$ и $X_{i+1} > X_{max}; X_{i+1} < X_{max}$, (рис.5) (6) объем жидкости, поступающий из этой секции в общем случае необходимо определять путем интегирования по длине секции, при этом полагаем, что с достаточной для таких расчетов точностью возможно использовать формулу, учитвающую среднюю величину площади сечения (7):

$$V = L (S1+S2)/2$$
 (7)

Площади сечений S1 и S2 для примера на рисунке 5 могут быть определены, как площади сегментов круга, ограниченного хордой с координатой X_{мах}:

$$S1 = \pi R^2 (360 - \alpha_1) / 360 + R^2 \sin(\alpha_1) / 2$$
(8)

$$S2 = \pi R^2 \alpha_2 / 360 - R^2 \sin(\alpha_2) / 2$$
(9)



Puc. 5. Секция профиля трубопровода, соответствующая условию (6). *Fig. 5.* Section of the pipeline profile corresponding to condition (6).

5) при одновременном выполнении условий:

$$X_{i} > X_{\text{max}}; X_{i} \le X_{\text{max}}$$
 и $X_{i+1} < X_{\text{max}}; X_{i+1} < X_{\text{max}}, ($ рис. 6) (10)

объем жидкости, поступающий из этой секции с учетом принятого выше допущения о замене интегрирования по длине секции средней площадью сечения, можно определить, как

$$V = L1 S1/2$$
 (11)



Рис. 6. Секция профиля трубопровода, соответствующая условию (10), где: L1 – длина трубопровода от точки X_i, до точки пересечения проекции трубопровода с осью X_{мах}.

Fig. 6. Section of the pipeline profile corresponding to condition (10), where L1 is the length of the pipeline from the point X_i ' to the point of intersection of the pipeline projection with the X_{max} axis.

В связи с принятой линейностью секции трубопровода между сварными швами (между соседними точками X_i и X_{i+1}), длина L1, отсекаемая координатой X_{мах}, может быть определена, как:

$$L1 = L (X_{i'} - X_{max}) / (X_{i'} - X_{i+1'})$$
(12)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общий объем свободного истечения нефти или нефтепродукта из рассматриваемого участка трубопровода (после его отсечения) при разгерметизации по сечению точки і будет суммой всех найденных объемов для секций справа от і до N и слева от і до 1. Аналогичным образом производится расчет в каждой точке разгерметизации от 1 до N, после чего определяется координата точки, в которой объем разлива будем максимальным.

Рассмотренный выше алгоритм позволяет наиболее точно рассчитать объем максимально возможного свободного разлива из трубопровода, чем вариант, когда максимальный объем разлива принимается равным полному объему трубопровода, и соответственно наиболее объективно установить координаты такого возможного максимального разлива, определить необходимые силы и средства для его локализации и ликвидации, а также необходимый объем финансовых ресурсов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS: The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

- 1. Челомбитко С.И., Пивень В.В. (2020). Методы оценки загрязнения территорий разливами нефти или нефтепродуктов. Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. (2), 140–146. <u>https://doi.org/10.31660/0445-0108-2020-2-140-146</u>
- Тучкова О.А., Хайруллина Л.И., Хайруллин И.Р., Гасилов В.С. (2022). Нормативноправовые основы в области предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов: анализ изменений и пути взаимодействия. *Химическая безопасность*, 6(2), 265–278. <u>https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23018</u>
- Пермяков В.Н., Парфенов В.Г., Александров С.В. (2011). Готовность к ликвидации аварийных разливов нефти – гарантия обеспечения экологической безопасности системы трубопроводного транспорта нефти. Сборник: Нефть и газ Западной Сибири: материалы Международной научно-технической конференции, посвященной 55-летию Тюменского государственного нефтегазового университета. Т.1, Тюмень: ТюмГНГУ, С. 348–350.
- 4. Гребенщикова Ю. В. (2020). Методы ликвидации аварийных разливов нефти при авариях на магистральных трубопроводах. *Актуальные исследования*. 23(26). 48–50. <u>https://apni.ru/article/1614-metodi-likvidatsii-avarijnikh-razlivov-nefti</u>. (дата обращения 20.02.2023)
- 5. Звягинцева А.В., Яковлев Р.А., Чистяков И.М. (2019). Прогностические модели разливов нефти и нефтепродуктов на водоемах и водотоках с применением географических информационных систем. В сборнике: Фундаментально-прикладные проблемы безопасности, живучести, надежности, устойчивости и эффективности систем. Материалы III международной научно-практической конференции, посвящённой 110летию со дня рождения академика Н.А. Пилюгина. С. 315–320.
- 6. Баишева А.Р., Сайфутдинова Г.М. (2009). Геоинформационное моделирование аварийного разлива нефти при решении задач трехмерной визуализации чрезвычайных ситуаций на территории резервуарного парка. В кн. «Геоинформационные технологии в проектировании и создании корпоративных информационных систем: межвузовский научный сборник» Уфа: Уфимский гос. авиационный технический ун-т, С. 109–115.

References:

- Chelombitko, S.I., & Piven, V.V. (2020). Methods for assessing territory pollution by oil or petroleum product spills. Oil and Gas Studies. (2), 140–146. (in Russ.). https://doi.org/10.31660/0445-0108-2020-2-140-146
- Tuchkova, O.A., Khairullina, L.I., Kgairullin, I.R., & Gasilov, V.S. (2022). Regulatory framework in the field of prevention and elimination of oil and petroleum product spills: analysis of changes and ways of interaction. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 6(2), 265–278. (in Russ.). <u>https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23018</u>
- 3. Permyakov, V.N., Parfenov, V.G., & Alexandrov, S.V. (2011). Readiness to eliminate emergency oil spills is a guarantee of ensuring environmental safety of the oil pipeline transportation system. Collection: Oil and gas of Western Siberia: *Materials of the International Scientific and Technical Conference dedicated to the 55th anniversary of the Tyumen State Oil and Gas University*. V.1; Tyumen: TSOGU, 348–350. (in Russ.)
- Grebenshchikova, Yu.V. (2020). Methods of liquidation of emergency oil spills in case of accidents on main pipelines. *Actual research*. 23(26). P. 48–50 (in Russ.). <u>https://apni.ru/article/1614-metodi-likvidatsii-avarijnikh-razlivov-nefti</u> (accessed 20.02.2023)

- 5. Zvyagintseva, A.V., Yakovlev, R.A., & Chistyakov, I.M. 2019. Predictive models of oil and petroleum product spills in reservoirs and watercourses using geographic information systems. *In the collection: Fundamental and applied problems of safety, survivability, reliability, stability and efficiency of systems. Materials of the III International Scientific and practical conference dedicated to the 110th anniversary of the birth of Academician N.A. Pilyugin.* 315–320. (in Russ.).
- 6. Baisheva, A.R., & Sayfutdinova, G.M. (2009). Geoinformation modeling of an emergency oil spill when solving problems of three-dimensional visualization of emergency situations on the territory of the tank farm. In: Geoinformation technologies in the design and creation of corporate information systems: interuniversity scientific collection. Ufa: Ufa State University, Aviation Technical University, 109–115. (in Russ.).