

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК



СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ, СОРБЦИОННЫЕ,
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ
И ИНТЕГРИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ
ДЛЯ ЗАЩИТЫ И РЕМЕДИАЦИИ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**



ИНТЕГРАЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ

Вып. 45 | 2013

ИНТЕГРАЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ СО РАН

Вып. 45

SB RAS INTEGRATED PROJECTS

Issue 45

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
SIBERIAN BRANCH
BORESKOV INSTITUTE OF CATALYSIS
SOBOLEV INSTITUTE OF GEOLOGY AND MINEROLOGY
INSTITUTE OF CYTOLOGY AND GENETICS
INSTITUTE OF PROBLEMS OF OIL AND GAS
INSTITUTE OF PETROLEUM CHEMISTRY
TROFIMUK INSTITUTE OF PETROLEUM GEOLOGY AND GEOPHYSICS INSTITUTE
FOR WATER AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS
INSTITUTE OF CHEMICAL BIOLOGY AND FUNDAMENTAL MEDICINE
URAL BRANCH
POSTOVSKY INSTITUTE OF ORGANIC SYNTHESIS
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE
DUMANSKY INSTITUTE OF COLLOID AND WATER CHEMISTRY
MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE
OF RUSSIAN FEDERATION
NOVOSIBIRSK STATE UNIVERSITY
NOVOSIBIRSK STATE TECHNICAL UNIVERSITY

**CATALYTIC, SORPTION,
MICROBIOLOGICAL AND INTEGRATED METHODS
FOR PROTECTION AND REMEDIATION
OF THE ENVIRONMENT**

Editors

*Dr. Oxana P. Taran,
Academician Valentin N. Parmon*



NOVOSIBIRSK
PUBLISHING HOUSE OF THE SIBERIAN BRANCH
OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
2013

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г. К. БОРЕСКОВА
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ им. В. С. СОБОЛЕВА
ИНСТИТУТ ЦИТОЛОГИИ И ГЕНЕТИКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ НЕФТИ И ГАЗА
ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ
ИНСТИТУТ НЕФТЕГАЗОВОЙ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ
им. А. А. ТРОФИМУКА
ИНСТИТУТ ВОДНЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ БИОЛОГИИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МЕДИЦИНЫ
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА им. И. Я. ПОСТОВСКОГО
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ И ХИМИИ ВОДЫ им. А. ДУМАНСКОГО
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ, СОРБЦИОННЫЕ,
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ И ИНТЕГРИРОВАННЫЕ
МЕТОДЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ И РЕМЕДИАЦИИ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Под редакцией
канд. хим. наук *О. П. Таран*,
академика *В. Н. Пармона*



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
2013

УДК 504
ББК 20.1
К29

Редакционная коллегия серии:

академик В. М. Фомин (главный редактор),
академик Ю. И. Шокин, член-корреспондент РАН В. А. Ламин,
член-корреспондент РАН В. Н. Опарин, доктор биологических наук В. В. Глугов,
доктор экономических наук В. Ю. Малов, доктор химических наук В. П. Федин,
кандидат физико-математических наук Н. Г. Никулин (ответственный секретарь)

Серия основана в 2003 г.

Каталитические, сорбционные, микробиологические и интегрированные методы для защиты и ремедиации окружающей среды / Л. К. Алтунина [и др.]; под ред. О. П. Таран, В. Н. Пармона; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т катализа, им. Г. К. Борескова, Ин-т геологии и минералогии им. В. С. Соболева, Ин-т цитологии и генетики [и др.]. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. — 298 с. (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 45).

В монографии рассмотрены общие проблемы защиты окружающей среды (почв, грунтов и вод) от опасных и устойчивых к разложению химических веществ и приведены результаты собственных исследований, направленных на разработку химических, в частности, каталитических и сорбционных методов обезвреживания опасных химических веществ (гептил, полихлорированные углеводороды, тяжелые металлы), микробиологических и интегрированных методов ремедиации нефтезагрязненных природных сред. Рассмотрены вопросы эффективного контроля очистки методом биологического тестирования, а также геохимическими методами по результатам изучения избирательности и стадийности процессов трансформации нефтяных УВ.

Для научных работников, преподавателей вузов, аспирантов, студентов, специализирующихся в области экологической химии, геохимии и микробиологии, решающих задачи охраны окружающей среды, устойчивого развития и рационального природопользования.

Утверждено к печати

Ученым советом Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

Рецензенты:

докт. техн. наук А. Н. Загоруйко, докт. техн. наук З. П. Пай, докт. биол. наук А. И. Сысо

Авторы:

Л. К. Алтунина, А. Б. Аюшеев, А. В. Брянская, А. А. Богуш, М. Р. Верголяс, Ю. С. Глязнецова, В. В. Гончарук, Т. И. Горбунова, М. А. Густайтис, С. Я. Двуреченская, И. Н. Зуева, Е. Н. Иванова, В. А. Каширцев, В. В. Коваленко, Е. В. Лазарева, С. Х. Лифшиц, А. В. Мехаев, М. В. Милюкин, И. Н. Мягкая, В. С. Овсянникова, О. Л. Огородникова, В. Н. Пармон, С. Е. Пельтек, М. Г. Перлова, Р. В. Приходько, А. В. Пузанов, В. И. Салоутин, М. А. Саморукова, Л. И. Сваровская, И. Л. Симакова, О. П. Таран, Д. А. Филатов, Е. А. Фурсенко, О. Н. Чалай, М. К. Черепивская, О. Н. Чупахин, Ю. Г. Ятлук, С. А. Яшник

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН № 31

«Разработка фундаментальных основ интегрированных сорбционных каталитических и микробиологических методов для охраны окружающей среды»

ISBN 978–5–7692–1311–3 (вып. 45)

ISBN 978–5–7692–0669–6

- © Институт катализа им. Г. К. Борескова, 2013
- © Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева, 2013
- © Институт цитологии и генетики, 2013
- © Институт проблем нефти и газа, 2013
- © Институт химии нефти, 2013
- © Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука, 2013
- © Институт водных и экологических проблем, 2013
- © Институт химической биологии и экспериментальной медицины, 2013
- © Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, 2013
- © Институт коллоидной химии и химии воды им. А. Думанского, 2013
- © Новосибирский государственный университет, 2013
- © Новосибирский государственный технический университет, 2012
- © Оформление. Издательство СО РАН, 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблемы защиты и восстановления (ремедиации) окружающей среды после грубого техногенного вмешательства в природу и тем более техногенных катастроф находятся в центре концепции устойчивого развития современной цивилизации. Особое внимание уделяется проблемам обильного загрязнения не только атмосферы, но и природных вод и почвы нежелательными или даже высокотоксичными соединениями.

В современной литературе немало обширных научных обзоров и монографий, посвященных развитию и достигнутому уровню современных природоохранных технологий, задачей которых является борьба с источниками загрязнений — экологически грязными технологиями промышленности, транспорта и энергетики путем либо перехода на новое поколение экологически чистых, «зеленых» технологий, либо обезвреживания достаточно концентрированных первичных выбросов упомянутых объектов. Немало работ уделяют внимание вопросам обезвреживания накоплений высокотоксичных продуктов (например, субстанций химического оружия и т. д.). Значительно реже обсуждаются вопросы о ремедиации уже загрязненных объектов природы или просто складированных токсичных и нежелательных объектов техногенной деятельности человека (например, хвостохранилищ, отстойников и т. д.). Тем не менее, в последнее время именно эта проблема становится все более и более насущной, по крайней мере в России, поскольку именно такие загрязнения или накопленные отходы вызывают большое и справедливое возмущение населения. Проблема эффективной ремедиации — комплексная и включает решение многих химических, биологических, технических и даже географических проблем. К сожалению, в литературе, во всяком случае русскоязычной, комплексное обсуждение подобных вопросов нам не известно. Единственным исключением, вероятно, является коллективная монография под редакцией К. П. Куценого из серии «Интеграционные проекты СО РАН» («Аэрозоли Сибири»), посвященная всестороннему обсуждению проблем атмосферных аэрозолей, включая их влияние на локальную и глобальную химию атмосферы.

Данная монография является результатом работ, выполненных в 2009–2011 гг. в рамках партнерского интеграционного мультидисциплинарного проекта фундаментальных исследований Сибирского отделе-

ния РАН, Уральского отделения РАН и Национальной академии наук Украины № 35 «Разработка фундаментальных основ интегрированных сорбционных, каталитических и микробиологических методов для охраны окружающей среды». Проект выполнялся мультидисциплинарным коллективом специалистов, включавшим геологов, химиков и биологов, и был подчинен одной общей и многообразной тематике защиты окружающей среды от негативного антропогенного воздействия химической природы.

Монография посвящена рассмотрению современных проблем экологии, становящихся все более и более актуальными с дальнейшим увеличением антропогенной нагрузки на окружающую среду и развитием общества в направлении ответственной утилизации отходов и загрязнений. В главе 1 «Каталитическая очистка вод от опасных органических веществ» рассмотрены и классифицированы основные каталитические методы очистки вод от опасных органических веществ, а также обсуждаются общие проблемы, встающие перед разработчиками таких методов. Второй и третий разделы главы посвящены проблеме разработки устойчивого твердого катализатора на основе цеолитов для окислительной деструкции органических веществ в воде пероксидом водорода. В последнем разделе представлены результаты исследований, целью которых являлось изучение процессов, происходящих с экологически опасным ракетным топливом — несимметричным диметилгидразином при его попадании в окружающую среду, и разработка методов его обезвреживания.

В главе 2 «Проблемы переработки и обезвреживания полихлорированных углеводородов» представлены результаты изучения реакций дехлорирования полихлорбифенилов и родственных соединений в реакциях с многоатомными спиртами и водородом в присутствии палладиевых катализаторов с целью разработки методов обезвреживания этих соединений, относящихся к числу наиболее токсичных и устойчивых к деструкции органических веществ, и одновременного получения химических веществ с полезными свойствами; рассмотрены подходы к оптимизации предлагаемых методов.

Глава 3 «Методы нейтрализации кислых дренажных растворов хвостохранилищ» посвящена рассмотрению проблем ремедиации территорий, загрязненных кислыми дренажными растворами тяжелых металлов, образующихся из отходов переработки высокосульфидных руд. Рассмотрены известные методы нейтрализации дренажных растворов, проанализированы результаты геохимического исследования форм нахождения токсичных элементов в окружающем хвостохранилище природном веществе. В последнем разделе главы представлены результаты исследований, направленных на разработку методов утилизации сульфидсодержащих отходов с использованием природных и модифицированных материалов.

Глава 4 «Проблемы борьбы с нефтезагрязнениями» содержит разделы, посвященные проблемам разработки комплексного метода глубокой очистки нефтезагрязненных грунтов путем отмывки и биологической деструкции и применения геохимических методов для мониторинга нефтезагрязненных территорий и оценки эффективности биоремедиа-

ционных работ. В последнем разделе главы детально проанализированы углеводородный состав нефтезагрязненных почв и возможность его применения для изучения эффективности микробиального окисления нефтепродуктов.

В главе 5 «Биологическое тестирование как метод контроля качества очистки вод» приведены некоторые принципы биотестирования, составления и применения тест-систем, а также представлены результаты оценки токсичности различных химических соединений и растворов до и после их очистки химическими и биологическими методами.

ВВЕДЕНИЕ

Химическое и нефтехимическое загрязнение окружающей среды является глобальной проблемой, острота которой возрастает благодаря ускоренному развитию промышленности, сельского хозяйства, добычи и переработки полезных ископаемых. Загрязнения почв высокотоксичными органическими веществами (например, компонентами ракетных топлив, полихлорированными углеводородами и т. д.), тяжелыми металлами, нефтепродуктами, удобрениями приводят к их смыванию в водоемы. Кроме того, водные бассейны загрязняются сточными водами промышленных предприятий, которые зачастую имеют сложный химический состав и содержат устойчивые к разложению органические и неорганические соединения, в том числе и высокотоксичные. Решение таких сложных проблем должно опираться на комплексный подход с проведением мониторинга загрязнений водных бассейнов, почвогрунтов, донных осадков, разработкой на его основе интегрированных технологий очистки и ремедиации с применением химических, сорбционных, каталитических и микробиологических методов и контролем степени очистки.

Комплекс мероприятий, направленных на очистку и восстановление свойств природных сред, в частности: почв, грунтов, донных осадков водоемов, называется ремедиацией. В почвах загрязнения могут накапливаться, претерпевать различные превращения, в результате которых переходить из одной среды в другую, трансформироваться, распадаться, минерализоваться в биотических и абиотических процессах, полимеризоваться с образованием осадков. Целью ремедиационных технологий является контроль и использование всех этих превращений для удаления и обезвреживания загрязнений. Выбор способов ремедиации — физических, химических, биологических или комбинированных методов — зависит от типа источника загрязнения, его уровня и концентрации, структуры экосистемы, климатических, гидрохимических и других условий. Биологические методы очистки загрязненных почв применяют при концентрации загрязнителей в среде ниже порога биотоксичности. При концентрации загрязнителей на уровне или выше уровня токсичности для живых организмов используются физические и физико-химические методы очистки.

Большинство стоков химических, фармацевтических, текстильных предприятий не может быть очищено от высокотоксичных и устойчивых

органических и неорганических соединений существующими биологическими методами. В зависимости от концентрации, токсичности и природы загрязнителей разрабатываются и используются методы сжигания, окисления кислородом воздуха, пероксидом водорода, восстановления, фотодеструкции. Применение катализаторов позволяет осуществить более полную деструкцию вредных веществ и снизить энергетические затраты. В настоящее время проводятся поиск и фундаментальные исследования катализаторов для процессов глубокого жидкофазного окисления кислородом воздуха, пероксидом водорода [Andreozzi et al., 1999; Bhargava et al., 2006; Levec, Pintar, 2007; Kim, Ihm, 2011] и др.

Гомогенная система, основанная на реагенте Фентона ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) является наиболее изученной каталитической системой для глубокого пероксидного окисления [Garrido-Ramirez et al., 2010; Rokhina, Virkutyte, 2010]. Однако ограничивают применения этой системы невозможность регенерации катализатора, узкий диапазон pH, необходимость удаления соединений Fe из очищенной воды. Предпринимаются попытки ее замены гетерогенными катализаторами на основе Fe- и Cu-замещенных цеолитов [Kuznetsova et al., 2004; Valkaj et al., 2007]. Систематические исследования зависимости свойств этих катализаторов от структурной топологии, химии поверхности и способа приготовления до сих пор не проводились, хотя такие исследования совершенно необходимы для разработки катализаторов и технологий очистки вод на их основе.

Наиболее распространенный компонент ракетных топлив — несимметричный диметилгидразин (НДМГ) является высокотоксичным веществом, поражающим кровяную и нервную систему человека и животных и обладающим канцерогенным действием. Водные растворы НДМГ образуются при смыве емкостей для его хранения, попадание диметилгидразина в почву наблюдается при падении ступеней ракет. Поэтому исследования, направленные на механизмы трансформации этого опасного вещества в водах и почвах, а также поиск способов его деструкции на не токсичные вещества, весьма актуальны.

Мировой промышленный выпуск полихлорбифенилов оценивается свыше 1 млн т [Занавескин, Аверьянов, 1998]. Согласно экспертным оценкам, 35 % из произведенного объема полихлорбифенилов попало в окружающую среду [Данилина, Куценко, 2000]. Предложены различные способы переработки полихлорбифенилов: химические, физико-химические, биотехнологические. Однако подавляющее число отходов уничтожают простым сжиганием. Для очистки загрязненных почв и донных отложений используют предварительное выделение полихлорбифенилов экстракцией или микробиологическую обработку. Наиболее перспективным методом переработки полихлорбифенилов является их каталитическое гидродехлорирование и получение полимерных материалов на основе продуктов каталитической переработки.

Миграционные потоки ряда тяжелых элементов, обусловленные деятельностью человека, уже сейчас значительно превосходят уровень рассеяния этих элементов, связанный с поверхностными геохимическими

процессами. В мире в результате деятельности добывающей и перерабатывающей промышленности скопилось огромное количество отходов. Например, развитие горно-рудной промышленности в Алтае-Саянском регионе (разработка месторождений полиметаллов, золота, серебра, ртути, угля) обусловило существенное загрязнение тяжелыми металлами (Cu, Pb, Zn, Cd, Hg, V, Ni, Cr, Co, Mn) компонентов горных и равнинных экосистем (почвы, поверхностные и подземные воды, воздух, растения) в Алтае-Саянской горной стране.

Методы снижения миграционного потока тяжелых металлов заключаются в переводе загрязняющих компонентов в малоподвижные формы [Воробьев, 1999; Алексеенко, 2000]. Для снижения техногенного влияния отходов черной и цветной металлургии используются различные реагенты (карбонатные породы, активированный уголь, цеолиты, гидроксиды железа, целлюлоза и др.), а также разного рода экраны [Зосин и др., 1979; Климова, Тарасевич, 1992; Воробьев, 1999; Дончева, Покровский, 1999; Ковалев и др., 2000; Petrik et al., 2003; Herrera et al., 2007; Motsi et al., 2009] и модульные системы, сформированные с использованием вышеупомянутых реагентов [Ильин, Колесников, 2007]. Весьма активно разрабатывают технологии концентрирования тяжелых металлов микроорганизмами с последующим их выделением [Groudev et al., 2008]. Перспективны интегрированные методы, основанные на осаждении и удержании металлов комплексными геохимическими барьерами с последующим извлечением микроорганизмами.

Высокие уровни загрязнения почв нефтепродуктами, превышающие фоновые в 10–100 раз и более, наблюдаются в районах добычи, транспортировки, распределения и переработки нефти [Обзор загрязнения..., 2007]. В мировой практике для очистки нефтезагрязненных грунтов, почв и воды применяются термические, механические, биологические и химические методы, основанные на экстракции растворителями, сжигании, электрохимическом отделении органической части и др. Разработка и применение методов должны сопровождаться анализом загрязнений и санитарно-микробиологическим контролем.

Ремедиация нефтезагрязненных почв проводится с помощью интродуцированных углеводородоокисляющих микроорганизмов либо стимуляцией метаболической активности аборигенной микробиоты. Перспективный агент для очистки объектов окружающей среды от нефтепродуктов в районах вечной мерзлоты — психрофильные или психротолерантные микроорганизмы, выделенные из мерзлотных почв Якутии, северных районов России. Высокий каталитический эффект микробиоты в сочетании с широким температурным диапазоном позволяет использовать микробные ассоциации психрофилов не только на территориях средней полосы, но и в жестких климатических условиях Севера. Активизация микрофлоры достигается различными способами: внесением в почву дефицитных элементов минерального питания, органических субстратов и субстратов для интенсификации сопряженного метаболизма углеводов и др. Нефтяное загрязнение почвы часто сопровождается засолением из-за поступления в нее высокоминерализованных пластовых

вод, что ведет к ингибированию активности почвенных микроорганизмов. Поэтому для биорекультивации нефтезагрязненных почв в условиях засоления необходимо использовать галофильные и галотолерантные микроорганизмы. Перспективными объектами являются бактерии, объединяющие в себе метаболические системы деструкции моно-, полиароматических углеводов и галогенпроизводных, и их ассоциации, выделенные из техногеннозасоленных почв, загрязненных отходами химических производств.

Применение микробно-растительных систем также является перспективным методом очистки почвы от нефти и ее компонентов. Однако основным препятствием для применения микробных и микробно-растительных систем при рекультивации нефтезагрязненных почв с высокими концентрациями нефти является сильная токсичность нефти для микробиоты, что требует разработки дополнительных методов снижения негативного влияния нефтезагрязнения на биоту.

Любые химические (сорбционные, каталитические и др.) методы очистки вод не могут гарантировать полного удаления токсичных соединений, кроме того, в результате очистки исходные соединения могут трансформироваться в еще более опасные, хотя и менее концентрированные вещества. Чтобы избежать этого, очищенные воды тестируют на степень токсичности для гидробионтов и возможность их дальнейшей очистки на муниципальных очистных сооружениях. Наилучшие результаты тестирования очищенных вод достигаются использованием методов биологического анализа. Эти методы основаны на регистрации суммарного действия на биотест сразу всех или многих компонентов загрязнения и, таким образом, позволяют быстро и с минимальными затратами оценить степень загрязнения анализируемой пробы. После биотестирования химическому анализу подвергают образцы, безопасность которых вызвала сомнения.

Глава 1

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВОД ОТ ОПАСНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1.1. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОД ОТ ОПАСНЫХ И СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ

Многолетние наблюдения за изменением качества поверхностных вод Российской Федерации, проводимые Министерством природных ресурсов и экологии Российской Федерации, Федеральной службой по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды и Росгидрометом, свидетельствуют о том, что экологическая ситуация на водных объектах в Российской Федерации является сложной и за последние годы не улучшается [Министерство..., 2007]. Подобная же ситуация наблюдается и в Украине, в том числе и на реках бассейнов Днестра и Дона [Программа..., 2003]. Объясняется это продолжающейся нестабильной работой предприятий, а также ослаблением экологического контроля над ней. Так, десятки водных объектов находятся в крайне напряженном экологическом состоянии, вода в этих объектах десятилетиями оценивается как «грязная», «очень грязная», а в отдельных как «экстремально грязная». Практически повсеместно на водных объектах ниже городов поверхностные воды характеризуются как «загрязненные» и «грязные». По данным государственной статистической отчетности, нормативную очистку проходит менее 20 % загрязненных сточных вод. Сохраняется устойчивая тенденция роста числа случаев экстремально высокого загрязнения поверхностных вод, связанного с несанкционированными сбросами сточных вод предприятий промышленности и жилищно-коммунального хозяйства.

Наиболее экономичная и повсеместно применяемая на муниципальных очистных сооружениях биологическая очистка непригодна для токсических стоков или стоков с химическим потреблением кислорода (ХПК) > 10 г/л. Кроме того, биологическая очистка производит большое количество отходов (активных илов), которые в свою очередь тоже необходимо утилизировать.

Среди экологически опасных веществ, попадающих в водоемы в результате хозяйственной деятельности человека, особое место занимают трудноокисляемые органические вещества, которые не могут быть обезврежены биологическими методами, применяемыми на муниципальных очистных сооружениях, ввиду их высокой токсичности для биоценозов микроорганизмов, используемых для извлечения органических веществ из стоков. В первую очередь, это такие группы соединений, как фенол и его производные, хлорсодержащие пестициды и гербициды, поверхностно-активные вещества, хлорсодержащие ароматические вещества, хлор-

содержащие алкилсульфонаты, ароматические углеводороды и многие другие [Autenrieth et al., 1991; Dojilido, Best, 1993].

Для обезвреживания стоков, содержащих трудноокисляемые органические соединения, в промышленно развитых зарубежных странах широко используют окислительные технологии. Выбор конкретного метода в каждом случае осуществляется в зависимости от концентрации и объема стоков (рис. 1.1).

Передовые окислительные процессы (advanced oxidation processes, AOPs) используются для обезвреживания низкоконцентрированных стоков высокотоксичных биологически стойких соединений, проводятся в мягких условиях (низкие температура и давление), но с участием сильных окислителей (озон, пероксид водорода), часто в присутствии катализаторов и под дополнительным воздействием ультрафиолетового излучения, ультразвука или электрического тока.

Жидкофазное окисление кислородом воздуха как каталитическое (catalytic wet air oxidation, CWAO), так и некаталитическое (wet air oxidation, WAO) применяется для стоков, содержащих умеренные концентрации токсичных органических веществ с ХПК 10–200 г/л, и проводится при высоких температурах (120–300 °С) и давлениях (5–100 атм).

Каталитическое сжигание применяется для высококонцентрированных стоков небольших объемов с ХПК > 200 г/л, так как оно требует больших энергетических затрат при обработке низкоконцентрированных стоков и может приводить к выбросам в атмосферу опасных веществ, например, диоксинов.

В Российской Федерации технологий для обезвреживания сточных вод с помощью методов групп AOP и CWAO не существует, необходимость их разработки несомненна, поэтому исследования, направленные на создание фундаментальных основ таких технологий и создание катализаторов для этих технологий, весьма важны.

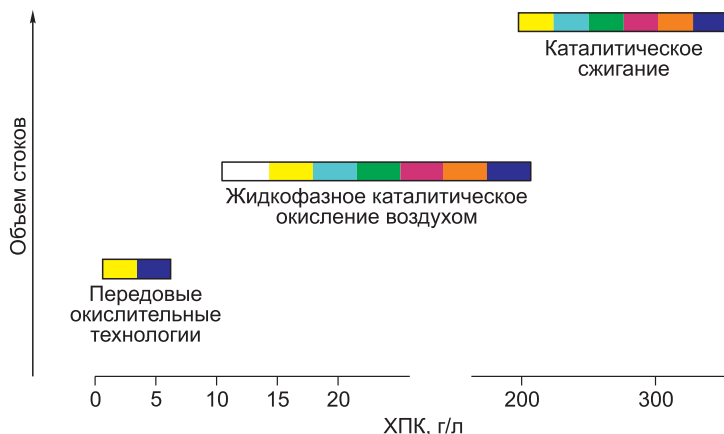


Рис. 1.1. Применение каталитических технологий обезвреживания сточных вод в зависимости от концентрации и объема стоков (по данным [Andreozzi et al., 1999]).

Катализаторы для процессов жидкофазного окисления пероксидом водорода и кислородом воздуха

Катализаторы, применяемые в процессах пероксидного и аэробного окисления различных органических веществ в водных растворах, можно разделить на группы, перечисленные в табл. 1.1.

Основной проблемой практического применения первой группы катализаторов является необходимость их выделения из обрабатываемого раствора и регенерации; второй — недостаточная стабильность в агрессивной окислительной водной среде. Благородные металлы на носителях применяются только для аэробного окисления. Они достаточно стабильны, но их высокая стоимость и необходимость извлечения благородных металлов после использования зачастую являются препятствиями для использования метода аэробного каталитического окисления. Далее более подробно будут рассмотрены только твердофазные катализаторы для процессов глубокого пероксидного и аэробного окисления в водной среде.

Твердофазные катализаторы для окисления пероксидом водорода

Твердофазные катализаторы имеют ряд преимуществ по сравнению с гомогенными системами, особенно для практического применения в процессах очистки воды. Они легко отделяются от реакционной смеси, не загрязняют очищаемый раствор соединениями металлов, имеют более широкий диапазон pH каталитического действия, могут быть использованы многократно без регенерации. В качестве активных катализаторов пероксидного окисления были протестированы Cu, Fe, Mn, Zn, Ni в виде массивных и смешанных оксидов и гидроксидов [Botas et al., 2010; Chou, Huang, 1999; Liu, Sun, 2007a; Massa et al., 2008; Oliveiro et al., 2007;

Таблица 1.1

Катализаторы, используемые для пероксидного и аэробного окисления органических веществ в водных растворах

Катализаторы для пероксидного окисления	Катализаторы для аэробного окисления
Гомогенные катализаторы (соли и комплексы Fe, Cu, Mn)	
[Сычев, Исак, 1995; Andreozzi et al., 1999; Busca et al., 2008; Neyens, Baeyens, 2003; Salem et al., 2000]	[Luck, 1996, 1999; Pintar et al., 2004a]
Оксидные катализаторы на основе переходных металлов (Fe, Cu, Mn, Co, Ni) в форме оксидов и смешанных оксидов	
[Busca et al., 2008; Garrido-Ramirez, 2010]	[Bhargava et al., 2006; Jing et al., 2012; Kim, Ihm, 2011; Levec, Pintar, 2007; Pintar et al., 2004a]
	Благородные металлы (Pt, Ru, Pd, Au), закрепленные на стабильных оксидных (CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3) либо углеродных носителях [Bhargava et al., 2006]

Pestunova et al., 2002; Qiu et al., 2005], полиоксометаллатов [Gao, Hua, 2006; Nardello et al., 2006] и перовскитоподобных оксидов [Sotelo et al., 2004]. Были предприняты попытки закрепить каталитически активный металл на слоистых глинах [Achma et al., 2008; Barrault et al., 2000; Caudo et al., 2007; Guo, Al-Dahhan, 2003; Kim, Lee, 2004; Mei et al., 2004; Mojovic et al., 2009; Molina et al., 2006; Timofeeva et al., 2009], цеолитах [Centi et al., 2000; Dukkanci et al., 2010; Kondru et al., 2009; Parkhomchuk et al., 2008; Phu et al., 2001], полимерной [Castro et al., 2009; Liou et al., 2005], силикатной [Crowther, Larachi, 2003] или углеродной [Bautista et al., 2010; Dhaouadi, Adhoum, 2010; Li et al., 2010; Liou, Chen, 2009; Lücking et al., 1998; Ramirez et al., 2007a; Rey et al., 2009; Zazo et al., 2006] матрице.

Наиболее перспективными для практического использования считаются железосодержащие гетерогенные катализаторы, ввиду их высокой эффективности, низкой токсичности и невысокой стоимости железа по сравнению с другими активными металлами. Однако применение катализаторов на основе массивных или нанесенных оксидов железа возможно только при высоких значениях pH реакционной среды (в нейтральных и щелочных растворах). Например, в работах [Pestunova et al., 2002; Пестунова и др., 1999] показано, что нанесенные на оксидные носители Fe-содержащие катализаторы являются активными и устойчивыми в окислении 1,1-диметилгидразина (гептила) в водном растворе и могут применяться для детоксикации скрубберных вод в технологии окислительной деструкции гептила. Обычно в ходе глубокого окисления органических соединений в качестве интермедиатов образуются кислоты, и значение pH растворов заметно понижается. Поэтому в тех случаях, когда исходные водные растворы, подлежащие окислительной очистке, не являются щелочными, как это было в случае гептила, происходят разрушение катализатора и вымывание активного компонента в раствор. Для получения устойчивых железосодержащих гетерогенных катализаторов предпринимались попытки закрепить железо за счет формирования химических связей на цеолитах [Centi et al., 2000; Kondru et al., 2009; Parkhomchuk et al., 2008; Phu et al., 2001], слоистых глинах [Barrault et al., 2000; Guo, Al-Dahhan, 2003; Mei et al., 2004; Mojovic et al., 2009; Molina et al., 2006; Timofeeva et al., 2009] и углеродных носителях путем химического связывания [Dhaouadi, Adhoum, 2010; Ramirez et al., 2007a; Yuranova et al., 2004; Zazo et al., 2006]. Наиболее активными и устойчивыми и, следовательно, наиболее перспективными, на наш взгляд, являются железосодержащие катализаторы на основе цеолитов ZSM-5 и углеродных носителей [Centi et al., 2000; Fajerwerg, Debellefontaine, 1996; Makhotkina et al., 2006; Parkhomchuk et al., 2008; Perathoner, Centi, 2005; Phu et al., 2001].

Твердофазные катализаторы для процессов окисления кислородом воздуха

Оксидные катализаторы. Кроме обычных требований к катализаторам, таких как высокая активность, селективность и стабильность к дезактивации, к гетерогенным катализаторам окислительной очистки

сточных вод предъявляется ряд специфических требований. В первую очередь это стойкость к вымыванию компонентов в агрессивной окислительной среде как в щелочных, так и в кислых растворах. Затем, отсутствие токсичных компонентов, способных вымываться в раствор, низкая стоимость, высокая активность для разбавленных растворов и высокая селективность по безопасным продуктам.

По таким критериям, как каталитические свойства, низкая стоимость и низкая токсичность компонентов, наиболее привлекательными являются оксиды таких переходных металлов, как марганец и медь [Alejandre et al., 1998; Alelekar et al., 2002; Akyurtlu et al., 1998; Arena et al., 2003; Han et al., 2009; Silva et al., 2003]. Высокую активность проявляют катализаторы на основе кобальта [Imamura et al., 1982], хотя к недостаткам кобальта можно отнести его более высокую токсичность и более высокую стоимость. Смешанные оксиды каталитически активных металлов, а также активных металлов с неактивными (Zn, Ti и др.) часто проявляют большую активность, чем индивидуальные оксиды. А. Пинтар и Дж. Левек сообщили, что $\text{CuO/ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (42/47/10 мас.%) более активен, чем 10 % $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Pintar, Levec, 1992], а Ю. И. Матагов-Мейтал привел следующий ряд активности катализаторов окисления фенола: $\text{CuO} < \text{CuO/MnO} < \text{CuO/ZnO} < \text{CuO/ZnO/CoO}$ [Matatov-Meytal, Sheintuch, 1998]. Однако стабильность катализаторов на основе оксидов перечисленных металлов не высока [Alejandre et al., 1998; Mantavinos et al., 1996]. Например, вымывание меди наблюдали в работах [Alejandre et al., 1998; Mantavinos et al., 1996; Njiribeako et al., 1978; Santos et al., 2005], марганца – в работах [Duprez et al., 1996; Hamoudi et al., 1998], цинка – в работе [Mantavinos et al., 1996].

Для повышения стабильности катализаторов готовят нанесенные или смешанные оксидные катализаторы в первую очередь с теми металлами, которые образуют оксиды, устойчивые в агрессивной среде (Ce, Zr, Al). За последние десятилетия было синтезировано и протестировано большое количество оксидных катализаторов. Приведем наиболее заметные, на наш взгляд, достижения в их разработке.

С. Имамура и др. [Imamura et al., 1982, 1986] протестировали ряд катализаторов ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; оксиды Cu, Co и Bi; смешанные оксиды Cu/Me, где Me=Mn, Ni, V, Al, Co, Zn, Bi; Mn/Ce; смешанные оксиды Co/Bi, Sn/Bi, Zn/Bi, Cu/Bi/Co и Cu/Mn/Bi) в окислении органических экотоксикантов. Mn/Ce-катализаторы показали более высокую активность, чем Co/Bi-компози́ты и гомогенные медные катализаторы в окислительной деструкции одной из наиболее стойких органических кислот – уксусной, а также н-бутиламина, пиридина и аммония [Imamura et al., 1986]. Авторы [Imamura et al., 1982] предположили, что активность кобальт-висмутитового катализатора в окислении органических кислот – уксусной, масляной, пропионовой, янтарной, адипиновой и р-кумаровой – определяется наличием основных адсорбционных центров и высоким окислительно-восстановительным потенциалом смешанного оксида. С другой стороны, Х. Чен и др. [Chen et al., 2001] предположили, что Mn/Ce–O-катализаторы проявляют высокую активность вследст-

вие активации адсорбированного кислорода благодаря: 1) способности аккумулировать кислород, 2) повышенной подвижности кислорода на поверхности катализатора, 3) электронодонорной природе поверхности. С. Имамура предположил, что возможной причиной наблюдаемого синергетического эффекта смешанных Mn/Ce-катализаторов является легкость переноса электронов с ионов церия на ионы марганца с получением Mn^{3+} и/или Mn^{2+} вместо Mn^{4+} , что, в свою очередь, приводит к большей адсорбционной способности марганца по отношению к кислороду.

Значительное увеличение стабильности Mn/Ce–O-катализатора было достигнуто С. Хусейном путем допирования калием, выщелачивание Mn уменьшилось с 10 до 0,6 ppm [Hussain et al., 2001]. С. Хосевар и др. исследовали устойчивость к выщелачиванию катализатора CuO–CeO₂ в зависимости от метода его приготовления [Hočevarg et al., 2000] и обнаружили, что из катализатора, приготовленного методом соосаждения, 100 % меди вымывается после 5 ч окисления фенола, а из катализатора, приготовленного золь–гель-методом – только 7 %.

Я. Лиу и Д. Сан [Liu, Sun, 2007b] испытывали катализатор Fe₂O₃–CeO₂–TiO₂/γ-Al₂O₃ в окислительной деструкции азокрасителя (метилового оранжевого) при комнатной температуре и атмосферном давлении и наблюдали его высокую активность и стабильность к вымыванию активных компонентов (концентрация железа в растворе не превышала 0,05 мг/л). Однако в работе использовались высокая концентрация катализатора (30 г/л) и низкая концентрация субстрата (0,5 г/л). Кроме того, наблюдалась дезактивация катализатора в результате адсорбции продуктов окисления субстрата. Восстановить активность удалось только обработкой HCl и последующим кальцинированием при 350 °C.

В присутствии катализатора CuO–MoO₃–P₂O₅ (13,3 г/л) 99%-е обесцвечивание метиленового синего (0,3 г/л) наблюдалось через 10 мин при 35 °C, атмосферном давлении и pH₀ = 5, каталитическая активность оставалась постоянной на протяжении трех последовательных циклов реакции (вымывание меди менее 0,3 % за цикл). Однако авторы работы не приводят данные о конверсии общего органического углерода. Кроме того, катализатор в тех же условиях оказался гораздо менее активен в обесцвечивании азокрасителя метилового оранжевого [Ma et al., 2007].

Катализаторы на основе благородных металлов. В работах [Barbier et al., 1998; Besson, Gallezot, 2005; Besson et al., 2003; Imamura et al., 1988; Perkass et al., 2005] в водной среде окисляли различные модельные органические соединения или реальные стоки предприятий в присутствии Pt-, Pd-, Ru-, Rh-, Ir-, Au-содержащих катализаторов. Катализаторы на основе благородных металлов более устойчивы к вымыванию активного компонента по сравнению с оксидными катализаторами. Однако такие катализаторы имеют более высокую стоимость, что приводит к увеличению эксплуатационных расходов в процессах окисления кислородом воздуха и препятствует их широкому распространению в очистке промышленных и бытовых сточных вод. Стоимость благородных металлов на момент написания этой книги (май 2013 г.) увеличивается в ряду

(\$/унция): Ru (70) < Pd (747) < Ir (925) < Rh (1055) < Au (1387) < Pt (1465) (см., например, <http://uralgold.ru/informers/get>), и существенного изменения соотношения их стоимости пока не ожидается, поэтому с экономической точки зрения наиболее перспективной представляется работа с катализаторами, содержащими рутений и палладий. Далее нами будут рассмотрены имеющиеся в литературе примеры сравнения каталитических свойств нанесенных благородных металлов в окислении различных органических экотоксикантов.

П. Галезо и др. провели целый ряд исследований процессов окисления различных органических кислот (уксусной, янтарной, *p*-кумаровой, *p*-гидроксibenзойной) в присутствии Ru-, Pt-, Pd-, Ir-, Au-катализаторов, нанесенных на графит, активированный уголь, TiO₂, CeO₂ и ZrO₂. Перечисленные органические кислоты являются конечными или промежуточными продуктами процессов окислительной деструкции в водной фазе многих органических веществ, в том числе фенолов и анилинов [Barbier et al., 2005], и обладают высокой устойчивостью к окислению. Pt- и Ru-катализаторы, обладая высокой стабильностью в агрессивной среде [Besson, Gallezot, 2005; Béziat et al., 1999; Perkas et al., 2005], проявляют высокую активность в окислении данного класса веществ [Béziat et al., 1999; Gallezot et al., 1996]. Окисление менее устойчивых органических кислот, таких как муравьиная, щавелевая, малеиновая, возможно в присутствии платиновых катализаторов даже при атмосферном давлении и умеренной температуре [Lee, Kim, 2000].

В работе [Perkas et al., 2005] авторы обнаружили, что катализаторы 2,1 % Pt/TiO₂ и 3,9 % Pt/ZrO₂ по сравнению с 3 % Ru/TiO₂ и 3 % Ru/ZrO₂ малоактивны в окислении уксусной и янтарной кислот при 190 °С. Д. Дюпре и др. [Duprez et al., 1996] наблюдали для катализаторов 5 % Me/TiO₂, что конверсия уксусной кислоты при 200 °С в зависимости от активного компонента уменьшалась в следующем ряду: Ru > Rh > Pt. Авторы работы [Barbier et al., 1998] обнаружили, что наиболее активные в окислении уксусной кислоты рутениевые катализаторы получают на диоксиде церия, а активность других переходных металлов, нанесенных на CeO₂, уменьшается в ряду: Ru > Ir > Pd ≈ Fe ≈ Cu > Ag ≈ Ni ≈ Co ≈ Cr ≈ непрототированный CeO₂. Ж. Барбье и др. при исследовании окисления уксусной кислоты (200 °С) в присутствии платиновых металлов наблюдали уменьшение активности в ряду: 5 % Ru/CeO₂ (за 100 мин – 100%-я конверсия субстрата) > 5 % Pt/CeO₂ (3 ч – 50 %) > 5 % Pd/CeO₂ (3 ч – 20 %) [Barbier et al., 2005]. Другой ряд активности катализаторов найден в той же работе [Barbier et al., 2005] для окисления фенола: 5 % Ru/CeO₂ > 5 % Pd/CeO₂ > 5 % Pt/CeO₂. Несмотря на высокую начальную скорость убыли фенола в присутствии 5 % Pd/CeO₂, через 1 ч катализатор дезактивировался в результате его зауглероживания. Катализатор 5 % Ru/CeO₂ оказался наиболее стабильным и селективным по отношению к окислению до CO₂.

Приведем еще несколько примеров использования рутениевых катализаторов в окислении фенола. А. Пинтар и др. [Pintar et al., 2008] наблюдали, что в присутствии 3 % Ru/TiO₂-катализатора в проточном

реакторе достигается полная конверсия фенола и общеорганического углерода (ООУ) без образования углеродных отложений на катализаторе при температуре 210 °С и $P_{O_2} = 10$ атм. В работе [Castillejos-Lopez et al., 2009] в присутствии наиболее активного катализатора 2 % Ru/AU за 3 ч реакции при 160 °С была получена 100%-я конверсия фенола и 70%-я минерализация. В работе [Oliviero et al., 2000] 85%-я конверсия фенола и 43%-я селективность по CO_2 (160 °С, 3 ч) наблюдались на катализаторе 1,5 % Ru/C. Дополнительное введение 5,5 % оксида церия в этот катализатор увеличило конверсию субстрата до 99,5 %, а селективность — до 57 % при тех же условиях. Однако наилучшая селективность была получена на катализаторе 5 % Ru/CeO₂ — 61 %. В работе [Keav et al., 2010] за 3 ч при 160 °С в присутствии 1,1 % Ru/CeO₂-катализатора наблюдалась 86%-я конверсия фенола и 66%-я конверсия общего органического углерода. Дж. Вонг и др. [Wang et al., 2008] сообщили, что на 2 % Ru/CeO₂-ZrO₂-катализаторе в проточной барботажной колонне в течение 100 ч при 140 °С и $P_{возд} = 40$ атм конверсия фенола и ООУ достигали 100 и 96 % соответственно.

Рутениевые катализаторы активны в окислительной деструкции азотсодержащих соединений, например, анилина [Barbier et al., 2005; Castillejos-Lopez et al., 2009] и аммиака [Lee et al., 2005], и в окислительной очистке оборотных вод промышленных предприятий [Besson, Gallezot, 2005; Pintar et al., 2001, 2004a].

Имеются сообщения о более высокой активности платиновых катализаторов в окислении некоторых субстратов по сравнению с рутениевыми, например [Ukropec et al., 1999]. Однако рутениевые катализаторы по сравнению с катализаторами, содержащими другие благородные металлы, являются не только одними из наиболее активных и селективных в отношении CO_2 катализаторов окисления различных органических субстратов, но и привлекательными с экономической точки зрения. Наиболее распространенными носителями являются CeO₂, TiO₂ и ZrO₂ и углеродные материалы. Глубокое окисление фенолов в присутствии таких катализаторов достигается при умеренных температурах (140–160 °С), а для устойчивых к окислению органических кислот требуются более жесткие условия (190–200 °С). Наблюдается высокая устойчивость катализаторов к вымыванию активного компонента и отравлению продуктами неполного окисления (зауглероживанию).

* * *

Анализ литературы показал, что, несмотря на перспективность практического использования процессов окислительной деструкции органических экотоксикантов в воде с использованием пероксида водорода и кислорода, в настоящий момент нет идеальных катализаторов для таких процессов, которые одновременно удовлетворяли бы требованиям высокой активности, устойчивости в агрессивной водной среде и дешевизны. Именно поэтому весьма важны и полезны при практической разработке указанных процессов работы, направленные как на создание

новых более эффективных и более устойчивых катализаторов, так и на подбор известных катализаторов и условий их использования в конкретных процессах. Этим двум направлениям посвящены следующие разделы данной главы.

1.2. ЖЕЛЕЗО- И МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГЛУБОКОГО ЖИДКОФАЗНОГО ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОПАСНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

Глубокое окисление органических субстратов пероксидом водорода в присутствии гетерогенных катализаторов, содержащих переходные металлы

Каталитическое окисление с использованием пероксида водорода является наиболее эффективным и универсальным методом очистки вод, содержащих малые концентрации высокотоксичных органических загрязнителей [Centi et al., 1999, 2003; Liotta et al., 2009]. Известны примеры использования этого метода для минерализации содержащихся в воде боевых отравляющих веществ, компонентов ракетных топлив, пестицидов, формальдегида, фенолов [Проскуяров, Шмидт, 1979; Centi et al., 2000; Giordano et al., 2007; Kuznetsova et al., 2004; Makhotkina et al., 2006; Pestunova et al., 2002; Sabhi, Kiwi, 2001].

Гомогенная каталитическая система, основанная на реагенте Фентона ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$), наиболее изучена в глубоком пероксидном окислении [Проскуяров, Шмидт, 1979; Kuznetsova et al., 2004; Liotta et al., 2009]. Однако ограничивают применения этой системы необходимость регенерации катализатора и удаления соединений железа из очищенной воды, узкий диапазон pH каталитического действия, дезактивация в присутствии нежелательных комплексообразующих веществ. Использование гетерогенных катализаторов позволяет избежать указанных трудностей.

Для практических целей, особенно в процессах очистки воды, твердофазные катализаторы имеют ряд преимуществ по сравнению с гомогенными системами, недостатки которых обсуждались выше. Гетерогенные системы позволяют легко отделять катализатор от реакционной смеси, многократно его использовать и, в случае необходимости, регенерировать.

В литературе имеются сведения об использовании твердофазных медь-, железо-, марганец-, цинк-, кобальтсодержащих катализаторов для процессов жидкофазного пероксидного окисления. В качестве катализаторов тестировали каталитически активные металлы, их массивные и смешанные оксиды и гидроксиды [Botas et al., 2010; Cuzzola et al., 2002; Liou, Chen, 2009; Liu, Sun, 2007a; Massa et al., 2008; Pestunova et al., 2002], слоистые глины [Barrault et al., 2000; Ben Achama et al., 2008; Kim, Lee, 2004; Mei, Yu, 2004; Mojovic et al., 2009; Timofeeva et al., 2009] и перовскитоподобные оксиды, содержащие переходные металлы [Sotelo et al., 2004]. Предпринимались попытки закрепить каталитически актив-

ный металл на полимерной [Castro et al., 2009], силикатной [Crowther, Larachi, 2003] или углеродной [Botas et al., 2010; Rey et al., 2009; Yuranova et al., 2004] матрице. Однако высокая активность и достаточная стабильность в водной среде наблюдалась не для всех катализаторов [Castro et al., 2009; Kim, Lee, 2004; Pestunova et al., 2002]. Так, например, металлическое железо проявляет активность в пероксидном окислении только после окисления металла и вымывания ионов железа в раствор. Причем концентрация гомогенных ионов железа в такой системе при значении pH равном 3 достигает $7 \cdot 10^{-3}$ М и в два раза превышает ПДК для железа в водах хозяйственного назначения по директиве Европейского Экономического Союза (ПДК = $3,7 \cdot 10^{-3}$ М) [Sabhi, Kiwi, 2001]. Концентрация ионов железа значительно ниже при использовании оксидов железа, в том числе нанесенных на подходящий носитель или закрепленных в матрице (около $5 \cdot 10^{-5}$ М). Однако процесс разрушения катализатора заметно ускоряется при увеличении кислотности среды и концентрации пероксида водорода. Система Fe/углерод привлекает внимание исследователей тем, что совмещает в себе большую адсорбционную емкость углеродного носителя и способность разлагать пероксид водорода с образованием гидроксил-радикалов [Yuranova et al., 2004]. Однако практическое использование таких систем ограничено ввиду недостаточной устойчивости соединений железа на углеродных носителях [Ibid].

Катализаторы на основе цеолитов для глубокого окисления органических веществ

Начиная с 1995 г., когда была обнаружена каталитическая активность цеолита Fe-ZSM-5 в глубоком окислении 4-нитрофенола [Pulgarin et al., 1995], опубликован ряд работ, которые показали, что цеолиты, содержащие переходные металлы, могут быть перспективными катализаторами для окисления органических субстратов пероксидом водорода [Centi et al., 2000; Makhotkina, Kuznetsova, 2006; Phu et al., 2001]. Диапазон субстратов для окисления чрезвычайно велик. Так, фенол и его производные, карбоновые кислоты [Centi et al., 2000] и некоторые текстильные красители [Crowther, Larachi, 2003; Dukkanci et al., 2010; Kondru et al., 2009; Qiu et al., 2005] были успешно окислены в гетерогенных реакциях в присутствии цеолитных катализаторов в реакциях типа Фентона и фото-Фентона. Большинство указанных работ посвящены изучению каталитических свойств железосодержащих цеолитов со структурой ZSM-5 (или MFI) [Parkhomchuk et al., 2008; Stolyarova et al., 2007], показавших высокую каталитическую активность в пероксидном окислении в широком диапазоне pH реакционной среды. Концентрация смываемых ионов железа в растворе после однократного применения катализатора Fe-ZSM-5 обычно не превышает 10^{-4} М, а активность цеолита в пересчете на г-атом Fe в окислении некоторых органических субстратов была заметно выше активности гомогенного реагента Фентона [Fajerwerg, 1996]. Незначительный вклад гомогенных ионов железа в каталитическую активность и приемлемая стабильность катализаторов

были доказаны путем тестирования катализаторов в трех последовательных циклах каталитических экспериментов [Ibid].

В реакциях глубокого окисления органических субстратов пероксидом водорода в качестве катализаторов также исследовались цеолиты с различным типом цеолитной матрицы. Авторами работ [Larachi et al., 1998; Neamtu et al., 2004; Noorjahan et al., 2005] были проведены эксперименты по окислению различных модельных субстратов пероксидом водорода в присутствии железосодержащих цеолитных катализаторов типа Y. Каталитические свойства марганецсодержащих цеолитов типа Y были рассмотрены в [Aravindhnan et al., 2006]. В работе [Melian-Cabrera et al., 2005] исследовались каталитические свойства железосодержащих цеолитов со структурой BEA и FER.

Cu-содержащие катализаторы

Информации об активности и стабильности медьсодержащих цеолитов в подобных реакциях в литературе немного. Медьсодержащие цеолитные катализаторы были использованы в реакциях жидкофазного пероксидного окисления и продемонстрировали невысокую конверсию окисляемых субстратов [Valange et al., 1999] и значительное (> 30 %) количество меди, смывшейся в раствор в ходе реакции [Pestunova et al., 2002]. Изучение процесса окисления циклогексана пероксидом водорода в присутствии цеолитных катализаторов, содержащих комплекс Cu(II) с органическим лигандом N,N'-bis(salicylidene)propane-1,3-diamine (salen), продемонстрировало невысокую конверсию окисляемого субстрата и низкую стабильность катализатора [Fan et al., 2008], что делает проблематичным его практическое использование. Каталитическая активность Cu–Y-цеолитного катализатора исследовалась в реакции окисления фенола пероксидом водорода [Zrnčević, Gomzi, 2005]. Полная конверсия фенола была достигнута при температуре 70–80 °C за 150 минут. Количество смывшихся ионов меди было незначительным. Катализатор продемонстрировал приемлемую стабильность на протяжении нескольких циклов. В недавней работе [Liotta et al., 2009], посвященной обзору гетерогенных катализаторов в процессах жидкофазного окисления фенола, приводятся данные, свидетельствующие о сравнительно небольшой конверсии фенола в присутствии Cu–Y- и Cu–ZSM-5-цеолитных катализаторов.

Влияние различных методов приготовления CuFe–ZSM-5-катализаторов на их каталитическую активность в реакции окисления органического красителя Rhodamine 6G было изучено в работе [Qiu et al., 2005] и Cu–ZSM-5 в реакции окисления фенола – в работе [Katovic et al., 2007]. Активность и стабильность CuFe–ZSM-5- и Cu–ZSM-5-катализаторов, приготовленных методом гидротермального синтеза, оказалась выше, чем образцов, приготовленных методом ионного обмена, в случае обоих окисляемых субстратов. Также в работе [Qiu et al., 2005] показано, что активность медьсодержащих катализаторов CuFe–ZSM-5 в реакции окисления R6G пероксидом водорода выше, чем Fe–ZSM-5.

Также имеется большое число работ, посвященных гетерогенному жидкофазному пероксидному окислению в присутствии медьсодержащих катализаторов различной природы. В качестве катализаторов исследовались массивные и смешанные оксиды меди [Akyurtlu et al., 1998], ионы меди, нанесенные на слоистые глины, перовскитоподобные оксиды, содержащие медь, ионы меди, закрепленные на полимерной матрице.

Таким образом, анализ литературных данных свидетельствует о том, что перспективными твердофазными катализаторами глубокого пероксидного окисления могут быть железосодержащие и медьсодержащие цеолитные катализаторы, причем, с точки зрения устойчивости структуры цеолита к разрушению в агрессивной водной среде, наиболее многообещающими представляются цеолиты типа ZSM-5 и Y.

Железосодержащие цеолиты достаточно подробно исследованы в реакциях окисления различных субстратов пероксидом водорода. Обнаружено, что наилучшие каталитические свойства и устойчивость проявляют цеолиты типа Fe-ZSM-5, содержащие ионы железа в каркасе цеолита. Однако в литературе практически отсутствуют данные о каталитических свойствах и устойчивости медьсодержащих цеолитных катализаторов в процессах пероксидного окисления органических субстратов в водной среде.

Именно поэтому, для выявления перспектив использования медьсодержащих цеолитных катализаторов необходимо было провести систематическое исследование влияния таких параметров, как химический состав, структурная топология и электронное состояние катионов каталитически активных переходных металлов, стабилизированных в цеолитной матрице, на их каталитические свойства и устойчивость в реакционной среде.

Исследование железо- и медьсодержащих цеолитных каталитических систем глубокого жидкофазного пероксидного окисления органических субстратов в воде

Для выбора оптимальной каталитически активной системы каталитическая активность широкого ряда медь- и железосодержащих цеолитов и силикатов была протестирована в реакциях окисления модельных субстратов: муравьиной кислоты и R6G. Результаты испытаний, а именно, скорость деструкции модельного субстрата и каталитическая активность, рассчитанная на грамм катализатора, приведены в табл. 1.2 и 1.3. По окончании каталитических экспериментов реакционный раствор анализировался на содержание общего органического углерода (ООУ), содержание компонентов катализаторов в реакционном растворе определялось методом атомно-адсорбционной спектроскопии (см. табл. 1.2, 1.3).

Медьсодержащие цеолиты, отличающиеся структурой цеолитной матрицы, Cu-ZSM-5-30 (0,5 % Cu), Cu-BEA-12 (0,89 % Cu), Cu-MOR-5 (1,5 % Cu), Cu-Y-2,7 (3,64 % Cu), но близкие по уровню обмена (Cu/Al = 28–29 %) были протестированы в окислении 0,1М муравьиной кислоты пероксидом водорода (см. табл. 1.2, № 12, 23, 24, 25, 27). Ки-

ИНТЕГРАЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ

Таблица 1.2

Каталитическая активность и устойчивость катализаторов в реакции окисления муравьиной кислоты пероксидом водорода. Условия реакций: $[\text{HCOOH}]_0 = 0,1 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ M}$, $V = 0,11 \text{ л}$, $C_{\text{кат}} = 3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 2,3$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Номер опыта	Тип	Содержание			W*, ммоль/ л·мин	A*, ммоль/ (мин·г _{кат})	Выщелачивание								Конверсия ООУ ^{***} , %	
		Si/Al	Fe, %	Cu, %			Cu, мг/л	Cu, %	Fe, мг/л	Fe, %	Al, мг/л	Al, %	Si, мг/л	Si, %		
1	ZSM-5	17	0,09	—	0,16	0,032	—	—	0,25	5,6	1,1	1,02	1,2	0,06	98,5	
2			0,16	—	0,23	0,046	—	—	1,3	16,3	2,8	4,3	2,0	0,17	84,8	
3			1,59	—	0,17	0,034	—	—	1,5	2,0	2,5	3,9	5,5	0,46	97,6	
4			0,09	0,3	0,62	0,21	0,05	0,35	0,18	6,67	0,2	0,31	0,5	0,04	99,2	
5			0,09	0,48	0,69	0,23	0,1	0,69	0,5	18,5	10,3	15,9	54,0	4,55	99,7	
6			0,09	0,76	0,78	0,24	0,5	2,19	0,25	9,26	0,25	0,39	1,3	0,11	99,4	
7			0,09	0,95	0,91	0,26	1,0	3,51	0,25	9,26	0,25	0,39	0,75	0,06	99,8	
8			0,09	1,35	0,93	0,31	2,5	6,17	0,25	9,26	0,25	0,39	0,5	0,04	99,7	
9***			0,09	2,0	0,77	0,25	6,5	10,8	2,0	74,04	0,3	0,46	0,8	0,07	99,1	
10			30	0,65	—	0,69	0,15	—	—	6,8	27,2	2,3	3,2	7,8	0,36	99,2
11***		0,65		0,3	0,99	0,33	1,0	11,1	2,0	10,26	0,5	1,17	0,4	0,03	99,1	
12		0,65		0,5	1,0	0,34	0,76	5,0	1,7	11,3	0,7	1,63	6,4	0,5	99,7	
13		0,65		0,7	1,3	0,44	2,5	11,9	0,5	3,33	0,5	1,17	0,5	0,04	99,6	
14		0,65		0,9	1,2	0,39	5,12	19,0	1,5	10,0	1,0	2,3	3,5	0,27	99,8	
15***		0,65		1,5	1,5	0,50	6,3	14,0	3,5	17,9	0,43	1,0	0,25	0,02	99,6	
16***		45	0,65	2,8	1,4	0,45	9,0	10,7	2,1	10,7	0,23	0,54	1,0	0,08	99,7	
17			0,6	—	0,51	0,11	—	—	3,6	14,4	2,0	4,12	2,64	0,12	98,9	
18			0,6	0,3	0,97	0,32	0,8	8,89	0,5	2,8	0,8	2,75	0,8	0,06	99,7	
19			0,6	0,6	0,97	0,32	3,3	18,33	0,3	1,67	0,2	0,69	1,5	0,12	99,5	
20			0,6	0,9	1,1	0,38	6,5	24,07	0,3	1,67	0,1	0,34	0,8	0,06	99,1	
21			0,6	1,2	1,0	0,35	5,8	16,1	0,5	2,78	0,08	0,27	0,25	0,02	99,6	
22			0,6	2,3	1,1	0,39	7,8	11,3	0,5	3,33	16,5	56,7	61,0	4,69	99,6	

23	BEA	12	0,11	0,89	0,033	0,011	0,5	1,87	0,3	9,1	0,08	0,1	1,1	0,11	98,4
24	MOR	5,0	0,08	1,5	0,033	0,011	8,5	18,9	0,25	10,4	1,0	0,7	0,75	0,08	95,2
25	Y	2,7	0,07	3,64	0,21	0,069	0,05	0,05	0,25	11,9	0,03	0,01	1,25	0,20	97,9
26***		—	—	0,5	0,023	0,0078	13,3	88,67	—	—	0,8	—	1,0	—	93,3
27***	SST			1,0	0,057	0,019	29,0	96,67	—	—	0,5	—	2,0	—	95,5
28***		—	—	16	0,04	0,013	450	93,75	—	—	0,75	—	6,25	—	80,1

* Скорость убыли субстрата, которая вычислялась по прямолинейному участку кинетических кривых для реакций нулевого порядка с индукционным периодом и начальному участку для реакций первого порядка по субстрату.
** Каталитическая активность, рассчитанная на грамм катализатора.
*** С фильтрами после реакции проводились тесты на каталитическую активность гомогенных ионов меди.
**** Содержание ООУ измерялось при полной деградации муравьиной кислоты, за исключением тех случаев, когда активность катализатора была очень низкой и проведение реакций до полной деградации было не рациональным.
Примечание. Здесь и далее: прочерк — в исходном образовании не присутствует.

Таблица 1.3

Каталитическая активность и устойчивость катализаторов в реакции окисления Rhodamine 6G пероксидом водорода. Условия реакций: $[R6G]_0 = 0,1 \text{ г/л}$, $[H_2O_2]_0 = 0,18 \text{ М}$, $V = 0,2 \text{ л}$, $C_{кат} = 1,3 \text{ г/л}$, $pH(нач) = 4,8$, $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

Номер опыта	Содержание				W^* , ммоль/л·мин	A^{**} , ммоль/мин·г _{кат}	Выщелачивание								Конверсия ООУ***, %
	Si/Al	Fe, %	Cu, %				Cu, мг/л	Cu, %	Fe, мг/л	Fe, %	Al, мг/л	Al, %	Si, мг/л	Si, %	
1	2	3	4		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1		0,09	—		$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,08	6,8	0,05	0,2	0,3	0,06	38,2
2		0,25	—		$9,4 \cdot 10^{-4}$	$7,23 \cdot 10^{-4}$	—	—							20,6
3		1,59	—		$4,2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	—	—							26,3
4		0,09	0,3		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	0,18	4,6	0,10	8,5	0,1	0,4	0,73	0,14	46,9
5	17	0,09	0,48		$1,1 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	0,75	12,0	0,13	11,1	0,08	0,3	0,48	0,09	48,1
6		0,09	0,76		$1,2 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	1,50	15,2	0,1	8,5	0,2	0,7	0,5	0,1	42,6
7		0,09	0,95		$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$	3,50	28,3	0,25	21,4	0,4	1,4	0,75	0,15	48,6
8		0,09	1,35		$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	3,26	18,6	0,15	12,8	0,25	0,9	0,6	0,12	44,5
9		0,09	2,0		$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	6,30	24,2	0,08	6,8	0,05	0,2	0,4	0,08	46,7

ИНТЕГРАЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ

ИНТЕГРАЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ

Окончание табл. 1.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
10	30	0,65	—	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,15	1,8	0,16	0,9	0,5	0,09	46,0
11		0,65	0,3	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	1,20	30,8	0,2	2,4	0,2	1,1	0,4	0,07	67,6
12		0,65	0,5	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	1,34	20,6	0,2	2,4	0,2	1,1	0,3	0,05	33,7
13		0,65	0,65	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	3,50	41,4	0,16	1,9	0,16	0,9	0,3	0,05	74,4
14***		0,65	0,9	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	7,00	59,8	0,2	2,4	0,15	0,8	0,5	0,09	81,9
15		0,65	1,5	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	9,8	50,3	0,3	3,6	0,2	1,1	0,8	0,14	78,4
16		0,65	2,8	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	13,8	37,9	0,2	2,4	0,08	0,4	0,8	0,14	86,3
17	45	0,6	—	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,15	1,9	0,05	0,4	0,5	0,09	42,8
18		0,6	0,3	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	1,25	32,1	0,03	0,4	0,05	0,4	1,0	0,18	55,8
19		0,6	0,6	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	3,00	38,5	1,25	16,0	0,1	0,8	0,7	0,12	59,6
20		0,6	0,9	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	5,00	42,7	0,18	2,3	0,08	0,6	0,5	0,09	78,5
21		0,6	1,2	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	8,50	54,5	0,2	2,6	0,05	0,4	0,8	0,14	63,3
22		0,6	2,3	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	14,7	49,2	0,18	2,3	0,05	0,4	0,5	0,09	76,2

* Скорость убыли субстрата, которая вычислялась по прямолинейному участку кинетических кривых для реакций нулевого порядка с индукционным периодом и начальному участку для реакций первого порядка по субстрату.

** Каталитическая активность, рассчитанная на грамм катализатора.

*** С филтратами после реакции проводились тесты на каталитическую активность гомогенных ионов меди.

**** Содержание ООУ измерялось через 2,5 ч после начала реакции.

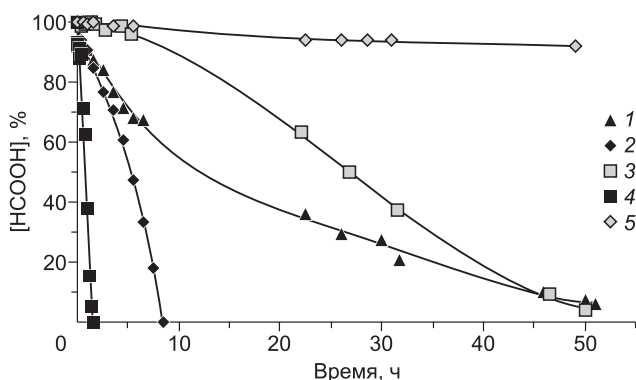


Рис. 1.2. Кинетика окисления муравьиной кислоты пероксидом водорода в присутствии различных типов Cu-содержащих цеолитных катализаторов. Условия реакции: $[\text{HCOOH}]_0 = 0,1 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ M}$, $C_{\text{кат}} = 3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 2,3$, $t = 30^\circ \text{C}$.

1 — Cu-BEA-12; 2 — Cu-Y-2,7; 3 — Cu-MOR-5;
4 — Cu-ZSM-5-30; 5 — без катализатора.

нетические кривые уменьшения концентрации субстрата показаны на рис. 1.2. В присутствии катализаторов на основе цеолита Y наблюдалась кинетика нулевого порядка относительно концентрации субстрата, цеолита BEA — первого порядка, MOR и ZSM-5 — наблюдался индукционный период, затем кинетика нулевого порядка. Поэтому скорости деструкции субстрата для BEA рассчитывали по начальному участку кинетической кривой, для MOR и ZSM-5 — по прямолинейному участку кинетической кривой. Активность данных катализаторов, рассчитанная на грамм катализатора, составила: 0,34, 0,011, 0,011, 0,069 ммоль/(мин·г_{кат}) для Cu-ZSM-5-30, Cu-BEA-12, Cu-MOR-5 и Cu-Y-2.7 соответственно (см. табл. 1.2, № 12, 23, 24, 25). То есть образец со структурой ZSM-5 проявил на один-два порядка большую активность в реакции окисления муравьиной кислоты, чем другие образцы. Конверсия ООУ через 50 ч после начала реакции для всех протестированных катализаторов оказалась высокой — 95–99 %.

Для сравнения на рис. 1.2 также приведена кинетическая кривая уменьшения концентрации муравьиной кислоты в реакции окисления пероксидом водорода в отсутствие катализатора. Уменьшение концентрации субстрата в данной реакции незначительно, что свидетельствует об отсутствии в системе агентов, способных генерировать гидроксил-радикал (примеси в реакторе, свет и т. д.).

Наиболее устойчивым к вымыванию катионов меди из цеолитов в ходе реакции оказался катализатор на основе цеолита типа Y (см. табл. 1.2, № 25), в котором частицы меди могут находиться в больших полостях, а узкие горла решетки этого цеолита, по-видимому, препятствуют вымыванию активного компонента. Легче всего катионы меди вымываются из одномерных каналов морденита. Цеолит типа BEA по-

казал приемлемую устойчивость к вымыванию катионов меди, но наименьшую активность в реакции. Катализатор типа ZSM-5, обладающий трехмерной системой каналов, показал приемлемую устойчивость к вымыванию как меди, так и алюминия и кремния из своего каркаса. Поэтому, учитывая его наиболее высокую активность, катализаторы на основе ZSM-5 и были выбраны для дальнейшего исследования.

Окисление муравьиной кислоты в присутствии силикатных катализаторов Cu-SST

Методом твердофазной трансформации по методике, адаптированной из [Ratnasamy, Kumar, 1991], сотрудниками Института коллоидной химии и химии воды НАН Украины, г. Киев, были синтезированы медь-содержащие силикатные катализаторы со структурой MFI и различным содержанием меди (0,5, 1, 16 мас. %), которые далее будут обозначаться Cu-SST (solid state transformation). Полученные катализаторы были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа, который подтвердил, что синтезированные таким образом образцы Cu-SST действительно имеют структуру MFI (рис. 1.3). Хотя в случае образца 16 % Cu-SST заметное уширение линий на рентгенограммах свидетельствует о низкой степени кристалличности образца.

Реакции окисления муравьиной кислоты в присутствии Cu-SST-катализаторов проводили в тех же условиях, что и в присутствии Cu-ZSM-5-катализаторов (см. табл. 1, № 26–28). Каталитические активности образцов 0,5 % Cu-SST, 1 % Cu-SST, 16 % Cu-SST в пересчете на грамм катализатора составили: 0,0078, 0,019, 0,013 ммоль/(мин·г_{кат}), что более чем на порядок ниже, чем активности, наблюдавшиеся для

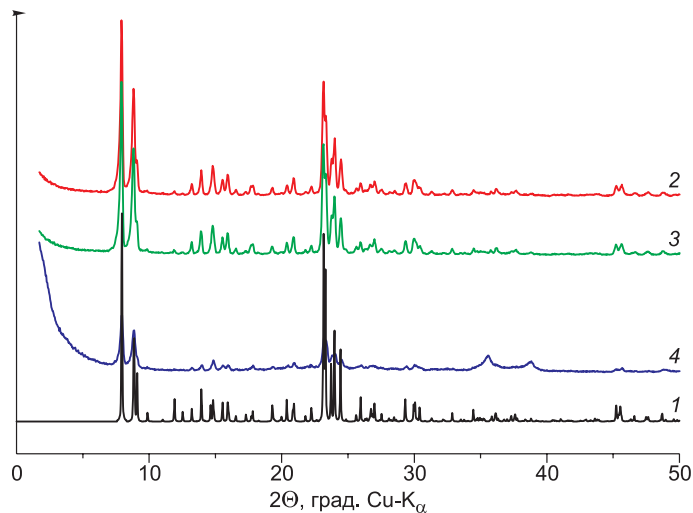


Рис. 1.3. Рентгенограммы образцов.

1 – H-ZSM-5, 2–4 – Cu-SST с различным процентным содержанием меди (2 – 0,5 % Cu; 3 – 1 % Cu; 4 – 16 % Cu).

Cu–ZSM-5-цеолитов с таким же содержанием меди (см. табл. 1.2, № 5, 7). Степень конверсии ООУ через 30 ч после начала реакции была выше 90 % для образцов, содержащих 0,5 и 1 % меди, и 80 % для 16 % Cu–SST. Анализ реакционных растворов после окончания реакции на содержание меди показал, что при проведении реакции с образцами Cu–SST при одинаковых условиях вымывается намного больше меди (более 80 %), чем из Cu–ZSM-5, и концентрация меди существенно превышает нормы ПДК. Кроме того, для образца 16 % Cu–SST наблюдалось заметное (6,25 %) вымывание кремния, очевидно, связанное с его низкой кристалличностью.

Низкую активность образцов Cu–SST можно объяснить состоянием катионов меди в силикатной матрице, которые присутствуют в виде оксидных кластеров преимущественно на поверхности силиката. Более подробно состояние меди в этих образцах рассматривается ниже.

Выбор активного компонента катализатора

Для выбора активного компонента катализатора проведено сравнение каталитических свойств железо- и медьсодержащих цеолитов в окислении муравьиной кислоты и R6G пероксидом водорода.

На основе цеолита H-ZSM-5-17, содержащего в своем составе небольшое количество (0,09 %) каркасного железа, методом ионного обмена приготовлена серия железосодержащих катализаторов Fe–ZSM-5-17 (0,16 % Fe), Fe–ZSM-5-17 (1,5 % Fe), различающихся содержанием железа, и медьсодержащих катализаторов Cu–ZSM-5-17 (2 % Cu) (см. табл. 1.2, 1.3, № 1–8). Сравнение скоростей реакций окисления муравьиной кислоты и R6G в присутствии некоторых из этих катализаторов представлено на рис 1.4.

Следует отметить, что закономерности активности катализаторов в зависимости от их химической природы и состава одинаковы для обоих использованных модельных субстратов, что может свидетельствовать о схожести механизмов их окислительной деструкции. Нанесение железа методом ионного обмена не привело к заметному увеличению активности образцов по сравнению с исходным цеолитом, содержащим только каркасное железо, и, более того, наблюдается уменьшение скорости реакции при увеличении процентного содержания железа от 0,16 до 1,5 %, что может быть связано с блокированием каналов цеолита. Скорости окисления субстратов в присутствии Cu–ZSM-5-17-цеолитов оказались заметно выше, чем в присутствии Fe–ZSM-5-17-катализаторов. Результаты анализа реакционных растворов после окончания реакции на содержание железа и меди приведены в табл. 1.2, 1.3.

Кроме того, цеолитные катализаторы H–ZSM-5-30 и H–ZSM-5-45, содержащие соответственно 0,65 и 0,6 % железа, внесенного в состав цеолита при его синтезе на опытно-промышленной установке, были протестированы в реакциях окисления муравьиной кислоты и R6G пероксидом водорода (см. табл. 1.2, 1.3, опыты 10, 17). Железо в H-ZSM-5-30 находится преимущественно в виде изолированных ионов Fe^{3+} в тетра-

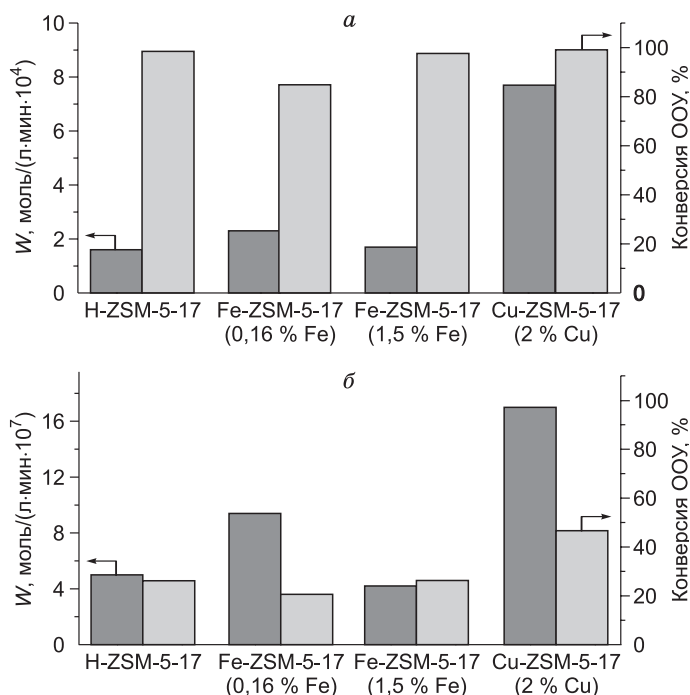


Рис. 1.4. Скорости реакций окисления муравьиной кислоты (а) и R6G (б) пероксидом водорода в присутствии различных цеолитных катализаторов и конверсия ООУ при полной деструкции муравьиной кислоты, за исключением тех случаев, когда активность катализатора была очень низкой (Fe-ZSM-5-17) и через 2,5 ч для реакции с R6G. Условия реакций: а – $[\text{HCOOH}]_0 = 0,1 \text{ М}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ М}$, $C_{\text{кат}} = 3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 2,3$, $t = 30^\circ\text{C}$; б – $[\text{R6G}]_0 = 0,1 \text{ г/л}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,18 \text{ М}$, $C_{\text{кат}} = 1,3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 4,8$, $t = 50^\circ\text{C}$.

эдрических позиций решетки цеолита [Яшник, 2004], которые, как было показано в работах [Kuznetsova et al., 2004; Fajerwerg, 1996; Parkhomchuk et al., 2008], являются наиболее активными и стабильными в пероксидном окислении. В образце H-ZSM-5-45 железо содержится в основном в виде внекаркасных нанодисперсных оксидных кластеров. Более активным катализатором в реакциях окисления обоих модельных субстратов оказался цеолит H-ZSM-5-30. Однако сравнение скоростей разложения модельных субстратов в присутствии даже этого железосодержащего цеолита со скоростями образцов, содержащих сравнимое количество меди (Cu-ZSM-5-30 (0,65 % Cu), Cu-ZSM-5-45 (0,6 % Cu)) (см. табл. 1.2, 1.3, № 13, 19), демонстрирует более высокую активность медьсодержащих цеолитов.

Следует отметить, что в случае окисления субстратов в присутствии H-ZSM-5-17-цеолита индукционного периода не наблюдалось. Для остальных катализаторов, с заметным индукционным периодом в начале

реакции, расчет скорости проводился по прямому участку кинетической кривой.

Учитывая более высокую активность медьсодержащих образцов, основной целью дальнейших исследований было выявление зависимостей активности данных катализаторов от модуля цеолита, процентного содержания меди, электронного состояния катионов меди в реакциях жидкофазного пероксидного окисления модельных органических субстратов.

Выбор модуля цеолита и содержания меди

Медьсодержащие цеолиты, различающиеся модулем (Si/Al), Cu–ZSM-5-17 (2 % Cu), Cu–ZSM-5-30 (1,5 % Cu), Cu–ZSM-5-45 (1,2 % Cu), но близкие по уровню обмена (Cu/Al = 84–88 %) были протестированы в окислении муравьиной кислоты и R6G (см. табл. 1.2, 1.3, № 9, 15, 21). Кинетические кривые уменьшения концентрации субстрата показаны на рис. 1.5.

В присутствии исследуемых катализаторов наблюдался индукционный период, а затем кинетика нулевого порядка относительно концентрации субстрата. Поэтому скорости деструкции субстрата считали по прямолинейному участку кинетической кривой. Активность образцов в расчете на грамм катализатора составила 0,25, 0,5, 0,35 ммоль/(мин·г) для муравьиной кислоты и $1,3 \cdot 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$, $1,6 \cdot 10^{-3}$ ммоль/(мин·г) для R6G соответственно (см. табл. 1.2, 1.3, № 9, 15, 21). То есть образец с модулем 30 проявил большую активность в реакциях окисления обоих субстратов, чем другие образцы. Конверсия ООУ при полной деструкции муравьиной кислоты для всех катализаторов оказалась высокой – 99–100 %. Для реакции окисления R6G конверсия ООУ через 2,5 ч после начала реакции достигает 78,4 % для катализатора Cu–ZSM-5-30, 63,3 % для Cu–ZSM-5-45 и 46,7 % для Cu–ZSM-5-17.

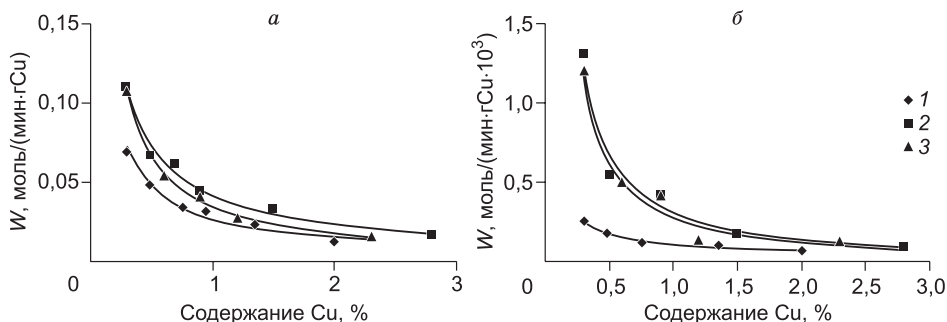


Рис. 1.5. Кинетика окисления муравьиной кислоты (а) и R6G (б) пероксидом водорода в присутствии различных типов Cu-содержащих катализаторов. Условия реакций: а – $[\text{HCOOH}]_0 = 0,1 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ M}$, $C_{\text{кат}} = 3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 2,3$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; б – $[\text{R6G}]_0 = 0,1 \text{ г/л}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,18 \text{ M}$, $C_{\text{кат}} = 1,3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 4,8$, $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

1 – Cu–ZSM-5-17 (2 % Cu); 2 – Cu–ZSM-5-30 (1,5 % Cu); 3 – ZSM-5-45 (1,2 % Cu).

После реакции был проведен анализ на количество смывшихся ионов меди, по результатам которого можно сделать вывод, что устойчивость катализаторов к вымыванию активного компонента в реакциях окисления модельных субстратов существенно различается. Если в реакции с муравьиной кислотой в реакционный раствор вымывалось не более 16 % меди, то в реакции с R6G в зависимости от состава катализатора вымывалось от 20 до 60 % меди. Наибольшая доля активного компонента вымывалась из образцов с модулем цеолита 45. Большая агрессивность раствора R6G по отношению к катализаторам может объясняться как наличием в его молекуле атомов хлора и азота, которые в результате окислительной деструкции выделяются в виде хлорид-ионов и, возможно, нитрат- и нитрит-ионов, так и вероятным образованием промежуточных продуктов окисления ароматических фрагментов, способных образовывать прочные комплексы с ионами меди.

Для выбора оптимального содержания меди были проведены серии экспериментов, в которых тестировались катализаторы с содержанием меди от 0,3 до 2,8 мас.%, приготовленные на основе цеолитов H-ZSM-5-17, H-ZSM-5-30, H-ZSM-5-45 (см. табл. 1.2, 1.3, № 4–9, 11–16, 18–22). На рис. 1.6 приведены графики зависимости удельной активности медьсодержащих цеолитов (в расчете на грамм Cu) от содержания меди в образце. Из сравнения активности образцов с различным содержанием меди следует, что катализаторы с высоким содержанием меди не являются более активными. Напротив, удельная активность катализаторов на основе цеолита с Si/Al = 30 уменьшается примерно в четыре раза при увеличении содержания меди от 0,3 до 1,5 мас.% и максимальна для образцов, содержащих 0,3 мас.% Cu. Однако максимальная суммарная скорость реакции достигается при использовании образцов с содержанием меди от 0,5 до 1,5 мас.% (см. табл. 1.2, 1.3).

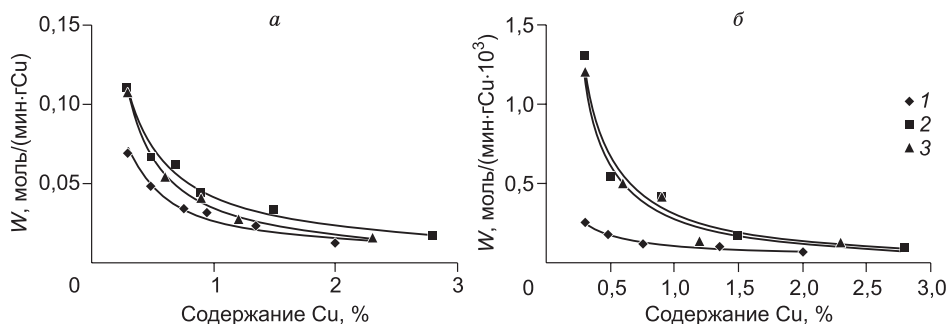


Рис. 1.6. Зависимость активности медьсодержащих катализаторов от содержания меди в образце (мас.%) в реакциях окисления муравьиной кислоты (а) и R6G (б) пероксидом водорода в присутствии различных типов Cu-содержащих катализаторов. Условия реакций: а – $[\text{HCOOH}]_0 = 0,1 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ M}$, $C_{\text{кат}} = 3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 2,3$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; б – $[\text{R6G}]_0 = 0,1 \text{ г/л}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,18 \text{ M}$, $C_{\text{кат}} = 1,3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 4,8$, $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

1 – ZSM-5-17; 2 – ZSM-5-30; 3 – ZSM-5-45.

Представленные на рис. 1.6 графики подтверждают вывод о наибольшей активности цеолитов с $\text{Si}/\text{Al} = 30$ в реакции окисления различных модельных субстратов, поэтому они были выбраны для длительных испытаний и исследования влияний таких параметров, как температура и pH, на кинетику каталитических реакций.

Тесты на вымывание активного компонента

Как было описано в предыдущих разделах, нам не удалось найти катализаторы, активный компонент которых был бы полностью устойчив к вымыванию в реакционную среду, поэтому для выяснения вклада гомогенных ионов меди и железа в каталитическую активность и доказательства гетерогенного характера реакций были проведены так называемые «leaching»-тесты — тесты на вымывание активного компонента (табл. 1.4). Для этого после проведения реакции в присутствии катализатора реакционный раствор отфильтровывали от катализатора, а фильтрат использовали для теста. При проведении реакции с фильтратом сохраняли такое же соотношение между окисляемым субстратом и пероксидом водорода, как и в реакциях с катализатором, все условия реакции оставались прежними. Тесты были проведены в реакции с муравьиной кислотой для катализаторов Cu-ZSM-5-17 (см. табл. 1.4, № 1), Cu-ZSM-5-30 (см. табл. 1.4, № 11, 15, 16) и Cu-SST (см. табл. 1.4, № 5–7) и в реакции с R6G для катализатора Cu-ZSM-5-30 (см. табл. 1.4, № 8).

Во всех проведенных экспериментах скорость реакции окисления субстратов с фильтратом на два-три порядка меньше по сравнению с

Таблица 1.4

Каталитическая активность в реакциях окисления муравьиной кислоты и Rhodamine 6G пероксидом водорода гомогенных ионов меди, смывшихся с катализаторов. Условия реакции: $[\text{HCOOH}]_0 = 0,1 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ M}$, $V = 0,11 \text{ л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 2,3$, $t = 30^\circ\text{C}$; $[\text{R6G}]_0 = 0,1 \text{ г/л}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,18 \text{ M}$, $V = 0,2 \text{ л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 4,8$, $t = 50^\circ\text{C}$

Номер опыта	Субстрат	Ссылка	Содержание, мг/л		W*, ммоль/мин	Конверсия ООУ**, %
			Fe	Cu		
1	HCOOH	Таблица 1.1, № 9	2,0	6,5	$8,0 \cdot 10^{-3}$	95,0
2		Таблица 1.1, № 11	2,0	1,0	$8,3 \cdot 10^{-3}$	96,8
3		Таблица 1.1, № 15	3,5	6,3	$4,7 \cdot 10^{-2}$	94,6
4		Таблица 1.1, № 16	2,1	9,0	$3,1 \cdot 10^{-2}$	94,9
5		Таблица 1.1, № 26	1,1	13,3	$1,3 \cdot 10^{-2}$	38,1
6		Таблица 1.1, № 27	2,0	29,0	$1,8 \cdot 10^{-2}$	96,1
7		Таблица 1.1, № 28	1,8	450,0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	75,3
8	Rhodamine 6G	Таблица 1.2, № 14	0,2	7,0	$8,1 \cdot 10^{-4}$	18,8

* Скорость убыли субстрата, которая вычислялась по прямолинейному участку кинетических кривых для реакций нулевого порядка с индукционным периодом и начальному участку для реакций первого порядка по субстрату.

** Содержание ООУ измерялось через 2,5 ч после начала реакции окисления R6G и через 50 ч после начала реакции окисления муравьиной кислоты.

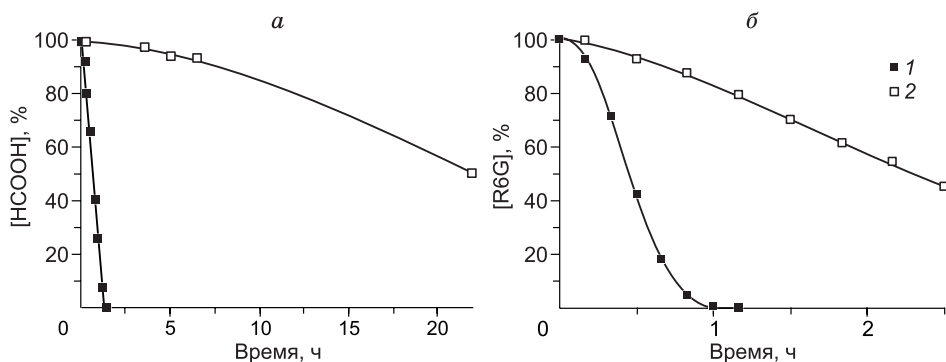


Рис. 1.7. Кинетика окисления муравьиной кислоты (а) и R6G (б) пероксидом водорода в присутствии гетерогенных и гомогенных ионов меди. Условия реакций: а – $[HCOOH]_0 = 0,1$ М, $[H_2O_2]_0 = 1$ М, $C_{кат} = 3$ г/л, pH(нач) = 2,3, $t = 30$ °С; б – $[R6G]_0 = 0,1$ г/л, $[H_2O_2]_0 = 0,18$ М, $C_{кат} = 1,3$ г/л, pH(нач) = 4,8, $t = 50$ °С.

1 – Cu-ZSM-5-30 (а – 1,5 % Cu, б – 0,9 % Cu); 2 – реакция с фильтратом.

реакцией в присутствии гетерогенного катализатора. На рис. 1.7 для примера показаны кинетические кривые уменьшения концентрации муравьиной кислоты и R6G в присутствии катализаторов Cu-ZSM-5-30 и в фильтратах. Даже для образцов Cu-SST, из которых вымывалось более 80 % меди, скорость окисления муравьиной кислоты в фильтрате ниже примерно в 10 раз по сравнению с реакцией в присутствии твердого катализатора. Степень конверсии ООУ через 50 ч после начала реакции окисления муравьиной кислоты с фильтратом немного ниже (94,6 %) и через 2,5 ч после начала реакции окисления R6G ниже в несколько раз (18,8 %), чем в присутствии гетерогенного катализатора. Таким образом, мы показали, что активность медьсодержащих цеолитов в реакциях пероксидного окисления обусловлена соединениями меди, находящимися в гетерогенном состоянии в составе цеолита, а не ионами меди, смывшимися с катализатора в реакционный раствор.

Влияние условий проведения каталитической реакции

Зависимость скоростей реакций окисления от температуры мы изучали на примере реакций окисления муравьиной кислоты и фенола в присутствии катализатора Cu-ZSM-5-30 (1,5 % Cu) при температурах: 30, 50 и 70 °С.

Повышение температуры приводит к увеличению скорости и активности катализатора в реакции окисления обоих субстратов пероксидом водорода (табл. 1.5). Однако степень конверсии ООУ, измеряемая через 2,5 ч после начала реакции, зависит от температуры в меньшей степени, чем на начальном этапе. Так, для муравьиной кислоты конверсия ООУ составляет 99–100 % (см. табл. 1.5, № 1–3). Для фенола повышение температуры реакции от 30 до 70 °С приводит к повышению конверсии ООУ от 91,5 до 94,4 %.

Таблица 1.5

Каталитическая активность и устойчивость катализатора Cu–ZSM-5-30 (1,5 % Cu) в реакциях окисления муравьиной кислоты и фенола пероксидом водорода при различной температуре. Условия реакций: $[\text{HCOOH}]_0 = 0,1 \text{ М}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ М}$, $V = 0,11 \text{ л}$, $C_{\text{кат}} = 3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 2,3$; $[\text{PhOH}]_0 = 0,001 \text{ М}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,18 \text{ М}$, $V = 0,2 \text{ л}$, $C_{\text{кат}} = 1,3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 8,6$

Номер опыта	Субстрат	$t, ^\circ\text{C}$	W^* , ммоль/л·мин	A^{**} , ммоль/(мин·г _{кат})	Выщелачивание								Конверсия ООУ ^{***} , %
					Cu, мг/л	Cu, %	Fe, мг/л	Fe, %	Al, мг/л	Al, %	Si, мг/л	Si, %	
1	HCOOH	30	1,5	0,50	6,3	14,0	3,5	17,9	0,43	1,0	0,25	0,02	99,6
2		50	6,5	2,17	17,0	37,8	0,5	2,6	0,3	0,7	0,5	0,04	99,9
3		70	23,4	7,80	14,0	31,1	0,8	4,1	0,5	1,2	9,3	0,72	99,9
4	PhOH	30	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	5,3	27,2	0,2	2,4	0,3	1,6	0,5	0,09	91,5
5		50	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	5,3	27,2	0,3	3,6	0,2	1,1	0,3	0,05	86,6
6		70	$16,0 \cdot 10^{-2}$	$12,3 \cdot 10^{-2}$	11,3	57,9	0,2	2,4	0,1	0,5	0,8	0,14	94,4

* Скорость убыли субстрата, которая вычислялась по прямолинейному участку кинетических кривых для реакций нулевого порядка с индукционным периодом и начальному участку для реакций первого порядка по субстрату.

** Каталитическая активность, рассчитанная на грамм катализатора.

*** Содержание ООУ измерялось через 2,5 ч после начала реакции окисления обоих субстратов.

На рис. 1.8 в аррениусовских координатах представлены полученные температурные зависимости эффективных констант скорости исследуемых реакций. Из значения тангенса угла наклона этих зависимостей были определены величины эффективных энергий активации реакций, которые составили $59,3 \pm 0,7$ и $58,2 \pm 0,6$ кДж/моль для муравьиной кислоты и фенола соответственно. Очень близкие значения энергии активации для различных субстратов могут свидетельствовать о том, что в реакциях их окисления пероксидом водорода лимитирующей является одна и та же стадия, по-видимому, это стадия образования гидроксильного радикала. Следует также отметить, что индукционный период при проведении реакции при повышенных температурах на кинетических кривых не наблюдался.

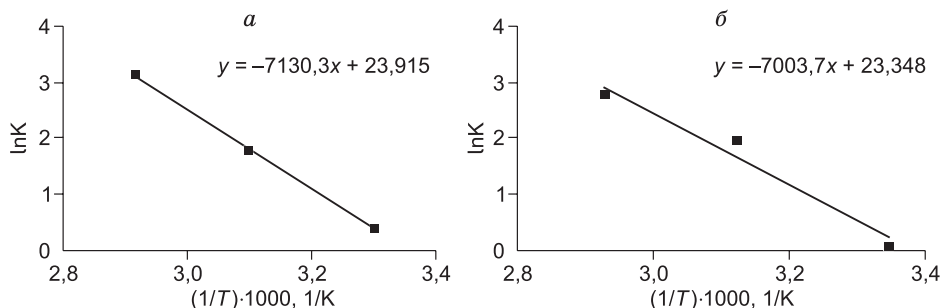


Рис. 1.8. Температурные зависимости эффективных констант скоростей реакций окисления муравьиной кислоты (а) и фенола (б) в координатах уравнения Аррениуса. Условия реакций: а – $[\text{HCOOH}]_0 = 0,1 \text{ М}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ М}$, $C_{\text{кат}} = 3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 2,3$; б – $[\text{PhOH}]_0 = 0,001 \text{ М}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,18 \text{ М}$, $C_{\text{кат}} = 1,3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 8,6$.

Анализ реакционных растворов на содержание меди после окончания реакции показал, что при увеличении температуры устойчивость катализатора к вымыванию ионов меди уменьшается, причем особенно заметно в случае фенола (см. табл. 1.5). Кроме того, для реакции окисления муравьиной кислоты с повышением температуры наблюдалось существенное увеличение количества смывшихся ионов кремния. Таким образом, пероксидное окисление органических субстратов в присутствии медьсодержащих цеолитных катализаторов лучше проводить при температурах, не превышающих 50 °С, т. е. в мягких условиях.

Влияние pH реакционного раствора на кинетику окисления муравьиной кислоты и R6G было изучено на примере медьсодержащих цеолитных катализаторов Cu-ZSM-5-30 (1,5 % Cu) и (0,5 % Cu) соответственно (табл. 1.6). pH раствора в начале реакции довели до тре-

Таблица 1.6

Каталитическая активность и устойчивость катализатора Cu-ZSM-5-30 (1,5 % Cu) в реакции окисления муравьиной кислоты и катализатора Cu-ZSM-5-30 (0,5 % Cu) в реакции окисления Rhodamine 6G пероксидом водорода при различных значениях pH. Условия реакций: $[\text{HCOOH}]_0 = 0,1 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ M}$, $V = 0,11 \text{ л}$, $C_{\text{кат}} = 3 \text{ г/л}$, $t = 30 \text{ °C}$; $[\text{R6G}]_0 = 0,1 \text{ г/л}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,18 \text{ M}$, $V = 0,2 \text{ л}$, $C_{\text{кат}} = 1,3 \text{ г/л}$, $t = 50 \text{ °C}$

Номер опыта	Субстрат	pH	W^* , ммоль/л·мин	A^{**} , ммоль/(мин·г _{кат})	Выщелачивание								Конверсия ООУ ^{***} , %
					Cu, мг/л	Cu, %	Fe, мг/л	Fe, %	Al, мг/л	Al, %	Si, мг/л	Si, %	
1	HCOOH	2,3	0,96	0,32	0,8	1,8	0,07	0,4	0,10	0,2	0,8	0,1	93,71
2		3,0	0,79	0,26	4,3	9,6	0,05	0,3	0,03	0,1	9,3	0,7	78,74
3		4,0	0,17	$5,8 \cdot 10^{-2}$	1,8	4,0	0,02	0,1	0,03	0,1	3,0	0,2	48,44
4		5,0	0,12	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,3	2,9	0,02	0,1	0,03	0,1	0,5	0,03	41,38
5		6,5	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	1,8	4,0	0,1	0,5	0,20	0,5	11,8	0,9	33,73
6	Rhodamine 6G	2,0	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$4,69 \cdot 10^{-3}$	4,5	69,2	0,3	3,6	0,5	2,7	2,0	0,4	76,7
7		2,5	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$5,46 \cdot 10^{-3}$	4,3	66,2	0,3	3,6	0,5	2,7	6,3	1,1	82,5
8		3,0	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$4,31 \cdot 10^{-3}$	4,0	61,5	0,3	3,6	0,5	2,7	3,8	0,7	86,2
9		3,5	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$4,46 \cdot 10^{-3}$	3,3	50,8	0,2	2,4	0,3	1,6	0,3	0,1	77,9
10		4,0	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$4,31 \cdot 10^{-3}$	3,0	46,2	0,2	2,4	0,3	1,6	0,3	0,05	86,7
11		4,5	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$4,08 \cdot 10^{-3}$	3,0	46,2	0,1	1,2	0,3	1,6	1,8	0,3	90,8
12		5,0	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$4,38 \cdot 10^{-3}$	2,5	38,5	0,2	2,4	0,3	1,6	0,3	0,05	91,8
13		5,5	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$3,69 \cdot 10^{-3}$	3,0	46,2	0,2	2,4	0,3	1,6	1,8	0,3	90,5
14		6,0	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$3,15 \cdot 10^{-3}$	2,8	43,1	0,2	2,4	0,3	1,6	0,5	0,09	57,9
15		7,0	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$3,31 \cdot 10^{-3}$	4,0	61,5	0,2	2,4	0,1	0,5	0,5	0,09	86,3
16		8,0	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2,46 \cdot 10^{-3}$	2,5	38,5	0,2	2,4	0,1	0,5	0,5	0,09	85,5
17		10,0	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,15 \cdot 10^{-3}$	4,8	73,8	0,2	2,4	0,03	0,16	1,0	0,18	88,7

* Скорость убыли субстрата, которая вычислялась по прямолинейному участку кинетических кривых для реакций нулевого порядка с индукционным периодом и начальному участку для реакций первого порядка по субстрату.

** Каталитическая активность, рассчитанная на грамм катализатора.

*** Содержание ООУ измерялось через 2,5 ч после начала реакции окисления обоих субстратов.

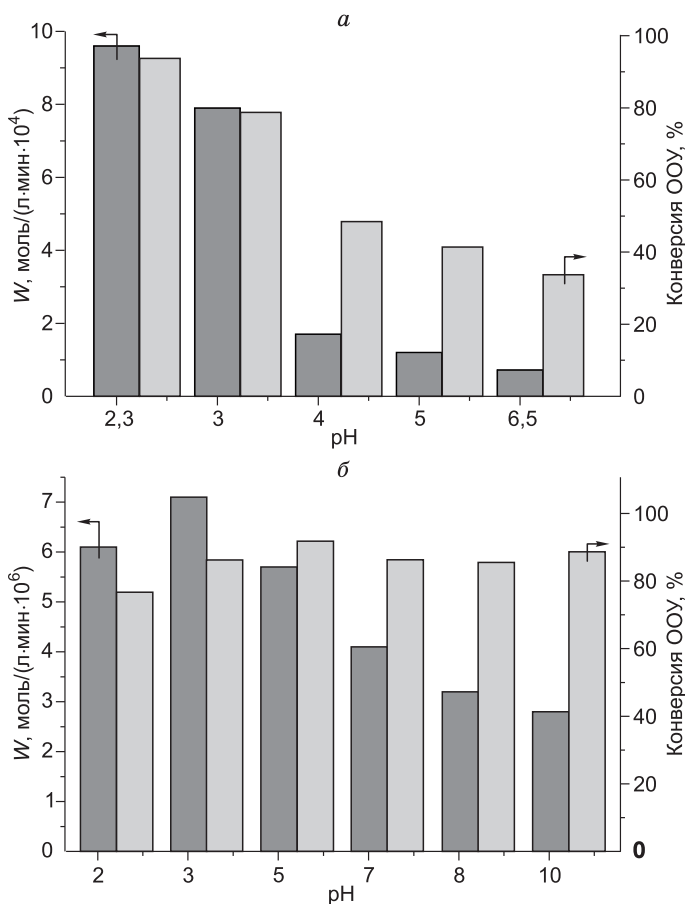


Рис. 1.9. Скорость окисления муравьиной кислоты (а) и R6G (б) и конверсия ООУ через 2,5 ч после начала реакции при различных значениях pH. Условия реакций: а – $[\text{HCOOH}]_0 = 0,1 \text{ М}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ М}$, $C_{\text{кат}} = 3 \text{ г/л}$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; б – $[\text{R6G}]_0 = 0,1 \text{ г/л}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,18 \text{ М}$, $C_{\text{кат}} = 1,3 \text{ г/л}$, $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

буемого значения после добавления катализатора и не корректировали в течение реакции. Активность катализаторов и степень конверсии ООУ, измеряемая через 2,5 ч после начала реакции, для этих серий экспериментов представлены на рис. 1.9.

С увеличением начального значения pH в реакции окисления муравьиной кислоты активность в пересчете на грамм катализатора существенно снижается (см. табл. 1.6, № 1–5). Максимальную активность катализатор проявляет при естественном значении pH муравьиной кислоты (pH = 2). Степень конверсии ООУ уменьшается линейно, что соответствует уменьшению активности катализатора.

Намного менее существенным оказалось влияние увеличения pH на скорость и активность катализатора в реакции окисления R6G пер-

оксидом водорода. Увеличение начального значения pH на две единицы уменьшает активность катализатора в 1,2–1,5 раза (см. табл. 1.6, № 6–17). Степень конверсии ООУ мало зависит от pH и варьирует в пределах от 77 до 92 %, за исключением, видимо, выпавшей точки при pH = 6,0 (57,8 %, (см. табл. 1.6, № 6–17)). Низкая точность определения значения ООУ в случае экспериментов с R6G объясняется низкой исходной концентрацией этого субстрата (0,1 г/л, или $2,1 \cdot 10^{-4}$ М).

Устойчивость катализаторов к вымыванию ионов меди явным образом не зависит от начального значения pH как в случае муравьиной кислоты (см. табл. 1.6, № 1–5), так и в случае R6G. Однако минимальные количества смытых ионов меди наблюдались при естественных значениях pH растворов муравьиной кислоты (pH = 2,3) и R6G (pH = 4,8).

Причины различий в каталитической активности, наблюдавшихся при увеличении значения pH реакционной среды для двух различных субстратов, мы попытались выяснить путем исследования отработанных катализаторов методом ЭСДО.

Стабильность каталитических свойств при многократном использовании

Медьсодержащие цеолитные катализаторы Cu–ZSM-5-30 (1,5 % Cu и 0,5 % Cu) были протестированы в нескольких последовательных циклах реакции окисления пероксидом водорода муравьиной кислоты и R6G соответственно (табл. 1.7). Активность катализаторов и степень конверсии ООУ, измеряемая через 2,5 ч после начала реакции, представлены на рис. 1.10.

Деактивация катализатора в ходе реакции окисления субстратов пероксидом водорода может быть вызвана потерей активной фазы в ходе реакции разрушением цеолитной матрицы, блокированием поверхностных центров компонентами окисляемой смеси или продуктами реакций. Существует много методик регенерации катализатора ZSM-5 после реакции. В работе [Fajergweg, 1996] катализатор был отделен центрифугированием и немедленно повторно использован, активность катализатора была восстановлена прокаливанием его при температуре 450 °C на воздухе в течение 10 ч. В [Fenton, 1894] промывали дистиллированной водой и сушили при 80 °C. Авторы работы [Centi et al., 2000] обрабатывали образцы после первого цикла реакции двумя различными способами: 1 – промывали дистиллированной водой и сушили при 110 °C на воздухе, 2 – промывали дистиллированной водой, сушили при 110 °C и прокаливали при 500 °C.

В настоящей работе после проведения реакции окисления органических субстратов катализатор был отделен от реакционной смеси, промыт дистиллированной водой и высушен при температуре ~150 °C в атмосфере воздуха. Каждый последующий цикл проводили в тех же условиях, что и первый.

Активность катализаторов, отнесенная к его количеству, не уменьшается в течение пяти циклов окисления муравьиной кислоты (см.

Таблица 1.7

Каталитическая активность и устойчивость катализаторов Cu-ZSM-5-30 в течение повторных (5 циклов) испытаний в реакциях окисления муравьиной кислоты пероксидом водорода. Условия реакции: $[\text{HCOOH}]_0 = 0,1 \text{ М}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ М}$, $V = 0,11 \text{ л}$, $C_{\text{кат}} = 3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 2,3$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{R6G}]_0 = 0,1 \text{ г/л}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,18 \text{ М}$, $V = 0,2 \text{ л}$, $C_{\text{кат}} = 1,3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 4,8$, $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

Номер опыта	Субстрат	Тип цеолита	Цикл	W^* , ммоль/(л·мин)	A^{**} , ммоль/(мин·г _{кат})	Выщелачивание								Конверсия ООУ ^{***} , %
						Cu, мг/л	Cu, %	Fe, мг/л	Fe, %	Al, мг/л	Al, %	Si, мг/л	Si, %	
1	HCOOH	Cu-ZSM-5-30 (1,5 % Cu)	1	1,5	0,50	6,3	14,0	3,5	17,9	0,43	1,0	0,25	0,02	99,6
2			1,3	0,44	5,0	11,1	0,4	0,27	0,50	1,2	0,50	0,04	99,3	
3			1,3	0,44	3,6	8,0	0,3	0,20	0,15	0,4	0,25	0,02	99,7	
4			1,4	0,46	2,8	6,2	0,5	0,33	0,20	0,5	0,25	0,02	99,5	
5			1,3	0,44	3,3	7,2	0,8	0,53	0,25	0,6	0,50	0,04	99,5	
6	Rhodamine 6G	Cu-ZSM-5-30 (0,5 % Cu)	1	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{-3}$	1,34	20,6	0,2	2,4	0,2	1,1	0,3	0,05	33,7
7			$7,1 \cdot 10^{-3}$	$5,46 \cdot 10^{-3}$	0,70	10,7	0,1	1,2	0,2	1,1	0,2	0,03	67,4	
8			$7,8 \cdot 10^{-3}$	$6,00 \cdot 10^{-3}$	0,23	3,6	0,1	1,2	0,1	0,55	0,3	0,05	81,6	

* Скорость убыли субстрата, которая вычислялась по прямолинейному участку кинетических кривых для реакций нулевого порядка с индукционным периодом иначальному участку для реакций первого порядка по субстрату.

** Каталитическая активность, рассчитанная на грамм катализатора.

*** Содержание ООУ измерялось через 2,5 ч после начала реакции окисления обоих субстратов.

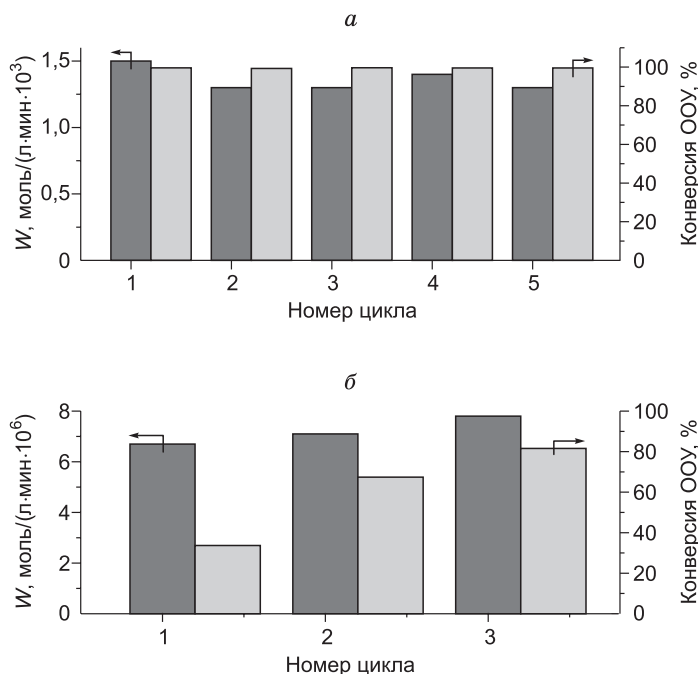


Рис. 1.10. Скорость окисления муравьиной кислоты (а) и R6G (б) пероксидом водорода и конверсия ООУ через 2,5 ч после начала реакции в нескольких последовательных циклах. Условия реакций: а – $[\text{HCOOH}]_0 = 0,1 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ M}$, $C_{\text{кат}} = 3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 2,3$, $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; б – $[\text{R6G}]_0 = 0,1 \text{ г/л}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,18 \text{ M}$, $C_{\text{кат}} = 1,3 \text{ г/л}$, $\text{pH}(\text{нач}) = 4,8$, $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

табл. 1.7, № 1–5), в пределах ошибки эксперимента, не изменяются и скорость реакции, и конверсия ООУ. Количество смываемых в раствор ионов меди уменьшается от 14 % в первом цикле к 7,2 % в пятом. Количество кремния в растворе после реакции практически не изменяется в пределах ошибки, количества железа и алюминия уменьшаются.

В циклических экспериментах с R6G существенно улучшаются, по сравнению с первым циклом, все характеристики катализатора: скорость реакции возрастает в полтора раза, каталитическая активность – в 2,5 раза, а конверсия ООУ – с 33,7 до 81,6 %. Заметно увеличивается и устойчивость катализатора по отношению к вымыванию меди (см. табл. 1.7, № 6–8).

Кроме того, стоит отметить отсутствие индукционного периода на начальном участке кинетической кривой уже во втором цикле как для реакции с муравьиной кислотой, так и с R6G.

Наблюдаемое увеличение каталитической активности можно объяснить двумя причинами:

- удалением продуктов, оставшихся после синтеза и блокирующих активный компонент катализаторов, который вымывается из каналов

цеолита в ходе первого цикла реакции окисляемым продуктом или продуктами реакции;

- изменением электронного состояния каталитически активных катионов меди, нанесенных на цеолит, т. е. фактически формированием активных центров катализатора в ходе реакции.

Исследование электронного состояния каталитически активного металла в катализаторах методом ЭСДО

Для выявления электронного состояния меди, ответственного за каталитическую активность в реакциях пероксидного окисления органических субстратов, методом ЭСДО были исследованы образцы, различающиеся по своей каталитической активности, и образцы до и после проведения каталитических реакций.

Анализ электронных спектров диффузионного отражения медьсодержащих силикалитных образцов Cu–SST со структурой MFI и различным содержанием меди (0,5, 1, 16 мас.%), проявивших наименьшую каталитическую активность, показал, что катионы меди в структуре Cu–SST-катализаторов находятся в виде оксидных структур различной топологии (рис. 1.11). Наблюдение полосы поглощения в области 32000 см^{-1} , соответствующей полосе переноса заряда лиганд–металл (ППЗ $L \rightarrow M$) для оксидных кластеров меди в совокупности с повышением фона поглощения может указывать на образование плоскокватратных оксидных комплексов меди, являющихся предшественниками высокодисперсной фазы CuO. В области 22100 см^{-1} наблюдается полоса поглощения, соответствующая ППЗ $L \rightarrow M$ в цепочечных оксидных структурах меди типа $\cdots Cu^{2+} \cdots O^{2-} \cdots Cu^{2+} \cdots O^{2-} \cdots$ [Yashnik et al., 2005]. Подобные ППЗ $L \rightarrow M$ обнаружены в ЭСДО оксидных систем CuO–MgO, CuO–ZnO–Al₂O₃ [Hadzhieva et al., 1986]. Полоса поглощения в диапазоне 16500 см^{-1} соответствует интервалентному переходу $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ в оксидных кластерах CuO.

Три медьсодержащих образца с одинаковым уровнем обмена катионов меди, различающиеся модулем (Si/Al), Cu–ZSM-5-17 (2 % Cu), Cu–ZSM-5-30 (1,5 % Cu), Cu–ZSM-5-45 (1,2 % Cu), и по каталитическим свойствам (наиболее активный – Cu–ZSM-5-30, наименее – Cu–ZSM-5-17), были исследованы до и после проведения реакции окисления муравьиной кислоты пероксидом водорода (рис. 1.12). В спектрах исходных образцов наблюдаются следующие полосы по-

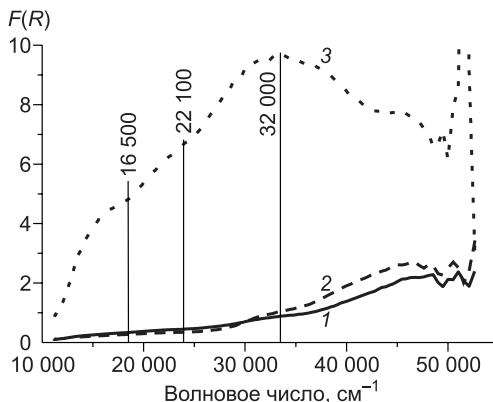


Рис. 1.11. ЭСДО исходных Cu–SST-катализаторов с различным содержанием меди, %: 0,5 (1), 1 (2), 16 (3).

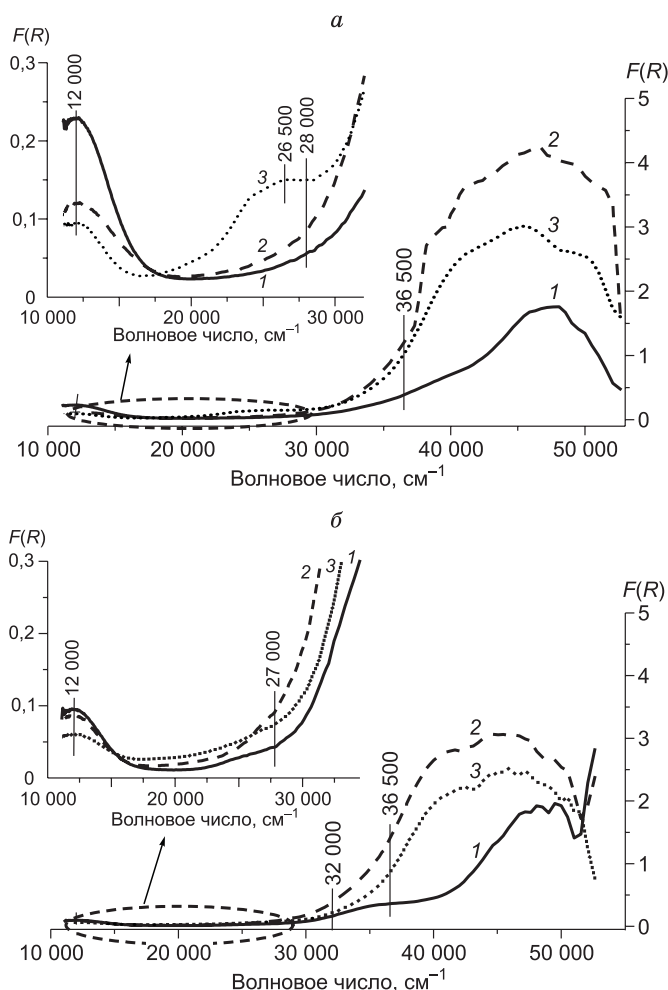


Рис. 1.12. ЭСДО медьсодержащих (% 1 – 2, 2 – 1,5, 3 – 1,2) цеолитных катализаторов до (а) и после (б) реакции окисления муравьиной кислоты пероксидом водорода.

глошения. Во-первых: полоса поглощения 12000 см⁻¹, соответствующая $d-d$ -переходу изолированных ионов Cu²⁺, с интенсивностью, максимальной для Cu-ZSM-5-17 и минимальной для Cu-ZSM-5-30. Во-вторых, полосы в области 27000–32000 см⁻¹, характерные для ППЗ L→M в димерах меди с одним (27000–28000 см⁻¹) и двумя (32000 см⁻¹) мостиковыми атомами кислородами. Их интенсивности, напротив, максимальны для Cu-ZSM-5-30 и минимальны для Cu-ZSM-5-17. В образце Cu-ZSM-5-45 (1,2 % Cu) на 26500 см⁻¹ (см. рис. 1.12, а) также видна ППЗ L→M, характерная для димерных оксидных кластеров железа. В других образцах этой полосы нет, так как в них катионы железа находятся преимущественно в решетке цеолита. Анализ спектров отработан-

ных образцов показал, что формирование новых электронных состояний меди в отработанных образцах не происходит, однако наблюдается перераспределение соотношения между изолированными ионами меди, координированными решеточными атомами кислорода в октаэдрической позиции, и наноструктурированными оксидными кластерами в каналах цеолитов. В отработанных образцах наблюдается тенденция к уменьшению концентрации изолированных ионов Cu^{2+} и увеличению количества наноструктурированных оксидных кластеров меди, локализованных в каналах цеолита, на что указывают уменьшение интенсивности полосы поглощения 12000 см^{-1} и увеличение интенсивности поглощения в области $27000\text{--}32000\text{ см}^{-1}$. После реакции ППЗ $\text{L} \rightarrow \text{M}$ димерных оксидных кластеров меди сохраняется, а железа исчезает (см. рис. 1.12, б), из чего можно сделать вывод о том, что данные катионы железа вымываются из образца в ходе реакции окисления муравьиной кислоты пероксидом водорода. В области $36000\text{--}37000\text{ см}^{-1}$ наблюдается край фундаментального поглощения (КФП) матрицы цеолита, который определяется шириной запрещенной зоны.

ЭСДО катализатора Cu-ZSM-5-30 (1,5 % Cu) после пяти последовательных циклов реакции окисления муравьиной кислоты показаны на рис. 1.13, а. В спектрах отработанных образцов наблюдаются постепенное уменьшение полосы поглощения 12000 см^{-1} , соответствующей $d-d$ -переходу изолированных ионов Cu^{2+} , координированных решеточными атомами кислорода в октаэдрической координации, что свидетельствует об уменьшении их концентрации, и увеличение интенсивности поглощения в области $27000\text{--}32000\text{ см}^{-1}$, характерной для полосы переноса заряда лиганд–металл (ППЗ $\text{L} \rightarrow \text{M}$) в димерах меди с одним (27000 см^{-1}) и двумя (32000 см^{-1}) мостиковыми атомами кислорода. Последнее свидетельствует об увеличении количества наноструктурированных оксидных кластеров меди. Аналогичные изменения в спектрах наблюдались и для катализатора Cu-ZSM-5-30 (1,5 % Cu) после реакции окисления фенола пероксидом водорода (рис. 1.13, б).

Как было показано выше, обнаружено уменьшение активности катализатора Cu-ZSM-5-30 (1,5 % Cu) в реакции окисления муравьиной кислоты пероксидом водорода при увеличении значения pH. Анализ состояния катионов меди в катализаторе после реакции был проведен по спектрам диффузионного отражения (рис. 1.14). При увеличении pH реакционных растворов в отработанных образцах наблюдается тенденция к резкому уменьшению концентрации изолированных ионов Cu^{2+} , координированных атомами кислорода в октаэдрической координации (12300 см^{-1}), и смещению $d-d$ -перехода ионов меди до 13500 см^{-1} , что указывает на их сильное тетрагональное искажение. Наблюдение полосы в области 13500 см^{-1} в совокупности с повышением фона поглощения и проявлением ППЗ $\text{L} \rightarrow \text{M}$ в области $28000\text{--}32000\text{ см}^{-1}$ может указывать на образование плоскоквадратных оксидных комплексов меди, являющихся предшественниками высокодисперсной фазы CuO . Подобных изменений в спектрах ЭСДО (не показаны) катализаторов, отработанных в реакции окисления R6G при повышенных pH среды, мы не наблюдали,

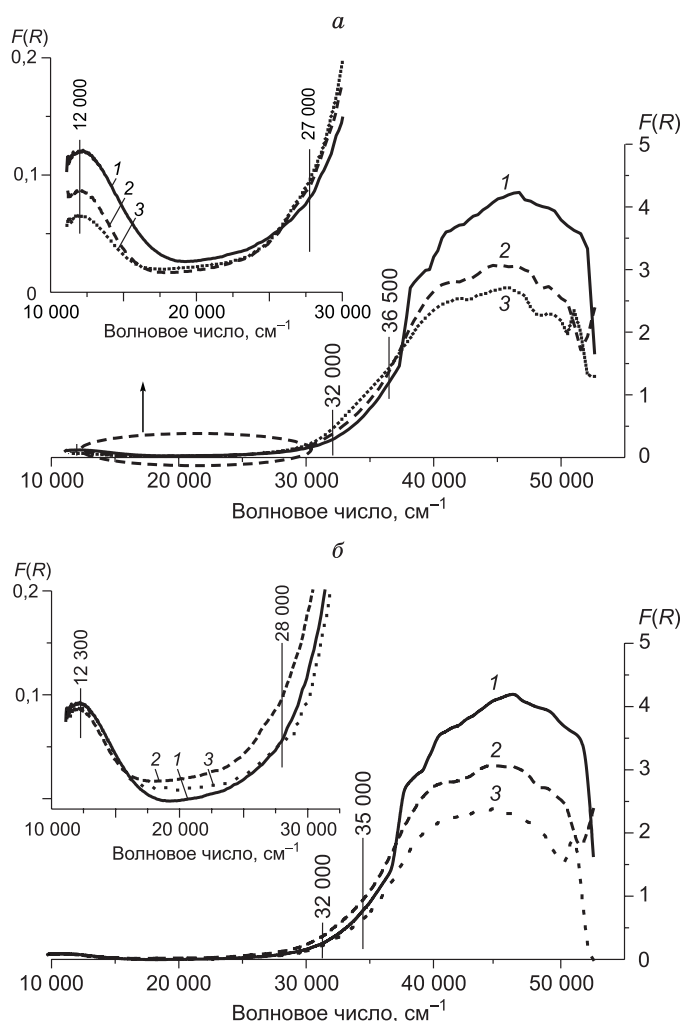


Рис. 1.13. ЭСДО Cu–ZSM-5-30 (1,5 % Cu) катализатора после окисления муравьиной кислоты пероксидом водорода в нескольких циклах (а) и после реакции окисления фенола (б).

а: 1 – исходный катализатор; 2 – после первого цикла реакции; 3 – после пятого цикла реакции; б: 1 – исходный катализатор; 2 – после окисления HCOOH; 3 – после окисления PhOH.

что, по-видимому, объясняет различное влияние pH на поведение катализаторов в этих реакциях. В настоящий момент мы можем предложить несколько гипотез, объясняющих причины изменения электронного состояния меди в ходе реакции с муравьиной кислотой при повышенном pH, однако, для дискриминации этих гипотез требуются дополнительные исследования.

Таким образом, сравнение электронного состояния катионов меди в исходных катализаторах и катализаторах после реакции с их катали-

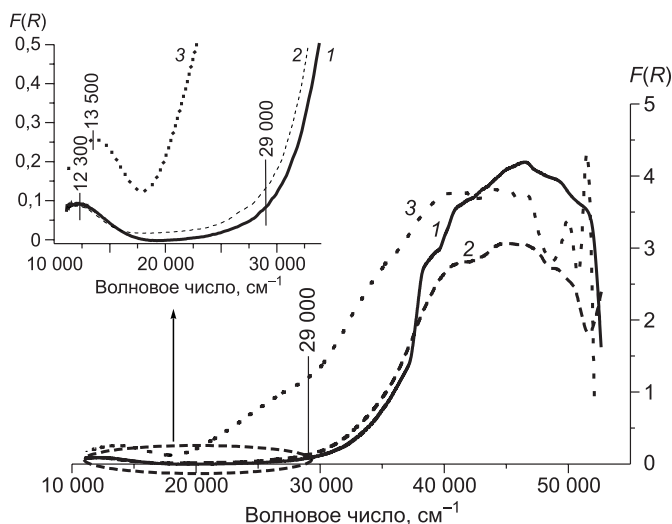


Рис. 1.14. ЭСДО катализатора Cu–ZSM-5-30 (1,5 % Cu) до и после реакции окисления муравьиной кислоты пероксидом водорода при различных значениях pH.

1 – исходный катализатор; 2 – после окисления HCOOH (pH = 2);
3 – после окисления HCOOH (pH = 6,5).

тической активностью в пероксидном окислении модельных субстратов позволяет сделать следующие выводы.

Максимальную активность обеспечивают наноструктурированные оксидные кластеры меди, стабилизированные в каналах цеолита в исходном катализаторе или формирующиеся в ходе реакции. Можно предположить, что эти кластеры в строго регулярных каналах цеолита размером 0,54–0,56 нм проявляют высокую активность вследствие легкости переходов $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ в близкорасположенных катионах меди и высокую стабильность вследствие большей устойчивости к вымыванию меди из структуры цеолита.

Изолированные катионы Cu^{2+} , стабилизированные в катионно-обменных позициях исходного катализатора, по-видимому, являются малоактивными, но в ходе реакции участвуют в формировании наноструктурированных оксидных кластеров меди.

Формирование больших оксидных кластеров меди на поверхности кристаллитов, характерное для катализаторов, приготовленных методом твердофазной трансформации, приводит к низкой активности и вымыванию меди вследствие их растворения в растворе субстрата.

* * *

Проведенное сравнительное исследование каталитических свойств Fe- и Cu-содержащих катализаторов на основе цеолита ZSM-5 в реакциях глубокого окисления пероксидом водорода модельных субстратов – муравьиной кислоты, фенола и диаминоксантенового красителя

R6G – продемонстрировало более высокую активность Cu-содержащих образцов по сравнению с Fe-содержащими.

Изучение каталитических свойств медьсодержащих цеолитных катализаторов с различной структурой (ZSM-5, Y-2.7, MOR-5, BEA-12) и медьсодержащих силикатов, приготовленных методом твердофазной трансформации (Cu–SST) в реакциях глубокого окисления модельных субстратов и устойчивости к действию реакционной среды, показало наиболее высокую каталитическую активность цеолитов со структурой ZSM-5 и наибольшую стабильность цеолитов со структурой Y-2.7.

Проведенные исследования показали, что в пероксидном окислении органических соединений наиболее активными являются Cu-замещенные цеолиты ZSM-5 с атомным соотношением Si/Al = 30 и содержанием меди от 0,5 до 1,5 %. Преимущественно гетерогенный механизм каталитической реакции доказан проведением тестов на выщелачивание активного компонента катализатора. Многократные испытания катализаторов Cu–ZSM-5-30 (1,5 % Cu) и Cu–ZSM-5-30 (0,5 % Cu) в реакциях жидкофазного пероксидного окисления муравьиной кислоты и R6G продемонстрировали приемлемую стабильность этих катализаторов и перспективность их длительного использования в реакциях глубокого окисления органических субстратов.

Исследование электронного состояния ионов меди и железа в исходных катализаторах и в катализаторах после реакций, позволило сделать предположение о том, что высокую эффективность Cu–ZSM-5-30 катализаторов обеспечивают наноструктурированные оксидные кластеры меди, локализованные в каналах цеолита в исходном катализаторе или формирующиеся в ходе реакции. А изолированные катионы Cu^{2+} , стабилизированные в катионно-обменных позициях исходного катализатора, малоактивны, но участвуют в формировании наноструктурированных оксидных кластеров меди в ходе реакции.

1.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ CuFeZSM-5-КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ РОДАМИНА 6G В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Сточные воды химической промышленности, в частности нефтехимической и производства красителей, часто содержат высокие концентрации токсических органических веществ. Попадание последних в окружающую среду приводит к загрязнению водных объектов. Эти вещества опасны своим канцерогенным воздействием на живые организмы, и поэтому на протяжении последнего десятилетия содержание их в сточных водах тщательно контролируется. Наиболее распространенным методом снижения содержания растворенных органических веществ в промышленных сточных водах является жидкофазное окисление [Porta et al., 2000].

Среди современных окислительных процессов жидкофазное каталитическое окисление с использованием воздуха или кислорода в качестве окислителя позволяет достигнуть высокой степени деструкции

органических веществ [Guelue et al., 2003]. Применение H_2O_2 позволяет осуществлять процесс при нормальных условиях, уменьшая при этом его себестоимость. Этот подход основан на генерации гидроксильных радикалов, обладающих способностью минерализации экотоксикантов в сточных водах. Генерация HO^\bullet -радикалов из H_2O_2 и минимизация реакции разложения воды проходят вследствие каталитической активации. Реакция образования HO^\bullet -радикалов из H_2O_2 в присутствии ионов железа, предложенная Фентоном, является дешевым и эффективным методом деструкции большого разнообразия токсических веществ [Берберова, 1999]. HO^\bullet -радикалы обладают высокой окислительной способностью, они способны разрушать многие органические вещества, в том числе и красители. Процесс Фентона является одной из наиболее распространенных гомогенных систем, используемых в очистке сточных вод текстильной промышленности [Neamtu et al., 2004].

Существенными недостатками системы Фентона являются необходимость строгого контроля pH процесса в пределах 2–3, а также извлечения ионов металла, так как содержание железа в ней выше предельно допустимых концентраций. Образующиеся при этом железосодержащие осадки подлежат переработке, требующей значительных экономических затрат. Все эти проблемы могут быть решены использованием гетерогенного катализатора Фентона. С этой целью были предприняты попытки создания подобных катализаторов с ионами или оксидами Fe на пористых носителях [Ramirez et al., 2007b]. Опубликованы результаты работ, связанных с созданием высокоактивных железосодержащих цеолитов [Fajerwerg, Debellefontaine, 1996] и медьсодержащих глин [Barrault et al., 1998] в каталитическом окислении. Fe-обменные USY-цеолиты использованы в жидкофазном окислении азокрасителя Procaïn Marine H-EXL с участием пероксида водорода [Neamtu et al., 2004]. Эти катализаторы позволяют практически полностью разрушить краситель и значительно уменьшить такие показатели, как химически потребляемый кислород (ХПК) и содержание общего органического углерода (ООУ). Катализатор FeZSM-5, приготовленный методом ионного обмена, исследован в жидкофазном окислении раствора муравьиной, уксусной и пропионовой кислот с участием пероксида водорода [Porta et al., 2000]. Результаты показали, что по сравнению с гомогенными Fe^{3+} -катализаторами полученный гетерогенный катализатор проявил высокую активность в широком диапазоне pH.

Медьсодержащие катализаторы, такие как алюминий-медь-столбчатые глины и медь-оксидные катализаторы, закрепленные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, показали высокую каталитическую активность в процессе окисления фенола в водной среде [Pirkanniami, Sillanpaa, 2002]. Катализатор, содержащий изолированные ионы Cu^{2+} , закрепленные на ZSM-5, также показал относительно высокую каталитическую активность в реакции окисления этана [Kuchеров et al., 2005]. С другой стороны, медь-обменные цеолиты, такие как CuZSM-5, широко изучены для избирательного каталитического восстановления NO_x до N_2 с аммиаком [Sjövall et al., 2006].

Цель настоящей работы состоит в исследовании Fe- и Cu-содержащих ZSM-5-цеолитов, полученных методом ионного обмена и гидротермального синтеза, в жидкофазном окислении R6G в присутствии пероксида водорода.

Синтез катализаторов

Катализаторы приготовлены с помощью ионообменного и гидротермального методов синтеза. Ионообменный метод подобен используемому в [Schwidder et al., 2005]. С этой целью 2 г исходного цеолита ZSM-5, 0,730 г порошка Fe и 500 см³ деионизированной воды помещали в двугорлую колбу, снабженную трубкой для ввода газа. После продувки аргоном в течение 30 мин в раствор медленно добавили 4,14 см³ концентрированной HCl (37 мас.%, Sigma-Aldrich). Смесь перемешивали при помощи аргона на протяжении 3 дней. Полученный образец белого цвета FeZSM-5 промывали деионизированной водой до удаления Cl⁻ из раствора. Одна часть катализатора была высушена при комнатной температуре и прокалена 2 ч при 873 К со скоростью нагрева 3 К/мин. Полученный катализатор обозначен как IE-FeZSM-5. Другую часть FeZSM-5 сушили при 398 К 30 мин, после этого был проведен дополнительный ионный обмен с медью. Для этого в плоскодонной колбе смешали 2,72 г высушенного образца с 72,5 см³ 11 мМ Cu(CH₃COO)₂(Cu(Ac)₂) (Merck). При этом pH полученного раствора составило 5,1. Для увеличения pH раствора (до 8) в него добавлен водный раствор аммиака (65 %, Merck) и оставлен на 14 ч при перемешивании. После этого катализатор отфильтровывали, промыли и высушили при 398 К в течение 2 ч. Полученный образец обозначен как IE-CuFeZSM-5.

Синтез катализатора гидротермальным методом (HT-FeZSM-5) проводили подобно методике, предложенной в [Ali, 2007]. Такой же метод использовали и при синтезе образца HT-CuFeZSM-5, содержащего медь и железо. Для этого 1,872 г соли Fe(NO₃)₃·9H₂O (99,99 %, Sigma) растворяли в 22,5 г H₂O. Раствор подкисляли 3,75 г H₂SO₄ (95–98 %, Merck). Далее готовили два раствора: первый, содержащий 50 г Na₂SiO₃·5H₂O (97 %, Sigma) в 50 г H₂O, и второй, содержащий 0,28 г Cu(Ac)₂, растворенного в 2,5 г воды. Первый раствор добавляли во второй. Наблюдалось промежуточное формирование светло-желтого геля. В гель добавили раствор 6 г тетрапропиламмоний бромид (TPABr) (≥98 %, Fluka) в 12,5 г H₂O. Полученную смесь подкисляли до pH 9,4. Гель выдерживали в автоклаве при 443 К на протяжении 7 дней. Образованный белый осадок отфильтровывали, промывали, высушивали и прокаливали при 873 К со скоростью нагрева 3 К/мин. Синтезированный катализатор обозначен как HT-CuFeZSM-5.

Физико-химические исследования катализаторов

Рентгенофазовый анализ. На рис. 1.15 представлены дифрактограммы образцов CuFeZSM-5 и исходного цеолита ZSM-5. На дифрактограмме наблюдаются пики в диапазоне углов Брэгга 7–9 и 23–25°, ко-

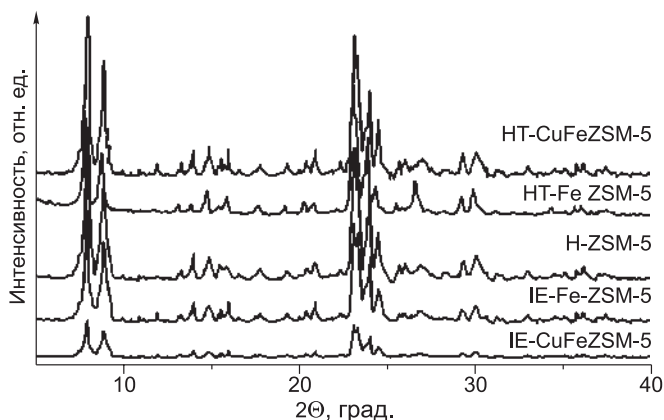


Рис. 1.15. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов.

которые указывают на высокую дисперсию Cu- и Fe-ионов в compensating (компенсационный) позициях внутри цеолита. Характер базовой линии показывает, что фаза *po-impurity* не наблюдается. Уменьшение интенсивности пиков в диапазоне углов 23–25° образцов IE-CuFeZSM-5 и IE-FeZSM-5, вероятно, связано с увеличением абсорбции рентгеновского излучения катионами Fe и Cu. С другой стороны, уменьшение интенсивности пиков взаимосвязано с уменьшением размера кристаллов цеолита в результате кислотной обработки, с увеличением количества неоднородных зон при выщелачивании из его каркаса Al, а также с формированием на поверхности аморфных фаз CuO.

Сканирующая электронная спектроскопия. На рис. 1.16 показана морфология образцов ZSM-5, IE-CuFeZSM-5, HT-FeZSM-5 и HT-CuFeZSM-5. Электронно-микроскопические снимки образца IE-CuFeZSM-5, приготовленного ионообменным методом, показывают, что кристаллиты в этом образце имеют размер 10 мкм (рис. 1.17, а). На снимке указанного образца отчетливо наблюдается увеличение числа аморфных включений. При сравнении электронно-микроскопических снимков образцов IE-CuFeZSM-5 и IE-FeZSM-5 с исходным цеолитом ZSM-5 отчетливо наблюдается внедрение железа и меди в его структуру (см. рис. 1.16, ср. а и б, в).

Электронно-микроскопические снимки HT-CuFeZSM-5 показывают, что образец, приготовленный гидротермальным методом, состоит из тромбоцитоподобных частиц без наглядного присутствия ионов меди и железа (рис. 1.16, д). Этот факт подтверждает высокую дисперсность ионов в цеолите, что установлено рентгенофазовым анализом. На электронно-микроскопическом снимке HT-FeZSM-5 можно установить, что размер зерен данного образца составляет 1 мкм. Отсутствие дополнительной фазы железа указывает на присутствие его в структуре образца (см. рис. 1.17, д).

Инфракрасная фурье-спектроскопия. Инфракрасные спектры исходного цеолита и цеолита, содержащего ионы Fe и Cu, в диапазоне от 400

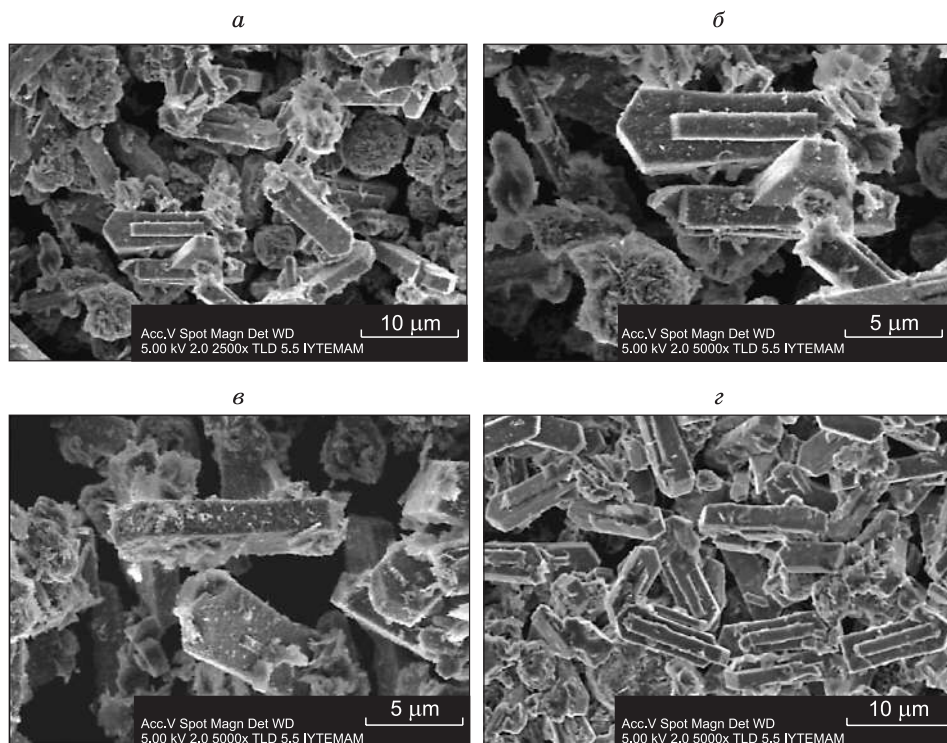
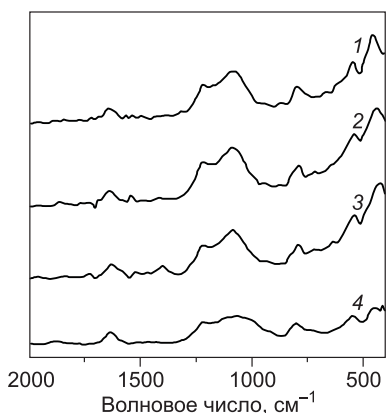


Рис. 1.16. Электронно-микроскопические снимки синтезированных образцов. а – IE-CuFeZSM-5; б – IE-FeZSM-5; в – ZSM-5; г – HT-CuFeZSM-5; д – HT-FeZSM-5.

до 2000 см^{-1} представлены на рис. 1.17. Все спектры показывают, что полосы при 445 , 550 , 800 , 1100 , 1225 и 1650 см^{-1} , соответствующие различным вибрациям тетраэдрической и кристаллической структуры цеолита ZSM-5, немного изменены за счет внедрения Fe и Cu. Полосы при 1100 и 445 см^{-1} отображают внутренние колебания тетраэдра $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ в образце ZSM-5, а при 1225 и 800 см^{-1} возникают из-за колебаний



внешних связей между тетраэдрами и поэтому зависят от структуры кристаллической решетки. Полоса при 550 см^{-1} соответствует колебанию пятичленного кольца в структуре цеолита. Полоса, которая появляется при 650 см^{-1} , связана с колебаниями CuO и симметричными валентными колебаниями $-(\text{Si}-\text{OFe})_n-$ [Ali, 2007].

Рис. 1.17. Инфракрасные спектры синтезированных образцов цеолита.

1 – H-ZSM-5; 2 – IE-CuFeZSM-5; 3 – HT-CuFeZSM-5; 4 – HT-FeZSM-5.

Адсорбционные исследования. Характеристика поверхности образцов: площадь удельной поверхности ($S_{\text{БЕТ}}$), общий объем пор (V_p) и средний диаметр пор (d_{ave}), представлена в табл. 1.8. Из этих данных видно, что введение меди в железосодержащий цеолит ZSM-5 приводит к уменьшению площади удельной поверхности от 507,7 до 294,0 м²/г, что, вероятно, связано с появлением дополнительной медьсодержащей фазы, блокирующей поры цеолита. Образец катализатора, синтезированный гидротермальным методом (НТ-CuFeZSM-5), имеет больший средний диаметр пор (3,82 нм), чем образец, приготовленный ионообменным методом (2,44 нм). Изотермы адсорбции азота исследуемых образцов относятся к I типу за исключением двух образцов НТ-CuFeZSM-5 и IE-FeZSM-5, имеющих II тип. Известно, что изотерма адсорбции I типа соответствует полностью сформированному монослою, характерному для микропористых материалов, а изотерма адсорбции II типа — образованию многослойной поверхности, включающими физическую адсорбцию.

Исследование химического состава образцов ZSM-5. Содержание железа и меди в образцах цеолита определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Из табл. 1.8 видно, что в исходном цеолите ZSM-5 уже содержится железо в качестве примеси. Количество железа и меди в цеолите, полученном ионным обменом, превышает их содержание в исходном образце.

Восстановление переходных металлов. Исследование спектров термопрограммированного восстановления водородом (H₂-ТПВ) материалов применяли для определения структурной локализации и дисперсности оксидных кластеров железа. Спектры термопрограммированного восстановления (ТПВ) образцов, содержащих катионы переходных металлов, были получены с использованием установки проточного типа, соединенной с детектором по теплопроводности и компьютерным регулированием температуры. Процесс восстановления проводили в газовой смеси 66 % H₂ в аргоне, скорость пропускания газовой смеси 20 см³·мин⁻¹, диапазон температур 298–1300 К, скорость нагрева 5 К мин⁻¹.

Графики H₂-ТПВ образцов IE-FeZSM-5, IE-CuFeZSM-5 и НТ-CuFeZSM-5 представлены на рис. 1.18. Графики ТПВ катализаторов IE-FeZSM-5 и IE-CuFeZSM-5 имеют один главный пик, связанный с поглощением водорода при 673 и 971 К. При более высоких температурах поглощение водорода происходило намного слабее. Количество поглощенного водорода увеличилось с внедрением меди в катализатор.

Таблица 1.8

Характеристика поверхности синтезированных образцов

Образец	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	V_p , см ³ /г	d_{ave} , нм	Si/Al	Fe, %	Cu, %	Si/Fe	Si/Cu
ZSM-5	425,1	0,261	2,41	40,0	0,002	—	42930	—
IE-FeZSM-5	509,1	0,281	2,50	38,1	0,53	—	162,1	—
IE-CuFeZSM-5	324,0	0,180	2,45	38,2	0,53	2,53	162,1	38,8
НТ-FeZSM-5	344,4	0,190	2,54	—	3,42	—	30,3	—
НТ-CuFeZSM-5	390,0	0,255	3,81	—	2,89	0,93	35,8	125,3

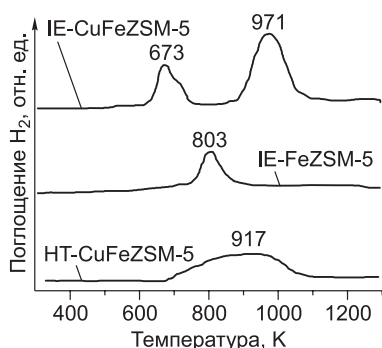


Рис. 1.18. Спектры термопрограммированного восстановления синтезированных образцов замещенного цеолита.

ры, полученные методом ионного обмена. Восстановление при более низких температурах связано с восстановлением внеструктурных соединений вида Fe_xO_y и $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_n$ [Stolyarova et al., 2007], в то время как более высокотемпературный пик соответствует восстановлению ионов железа (III) в кристаллической решетке.

При ТПВ образца HT-CuFeZSM-5 расход H_2 было гораздо меньшим.

При 917 K наблюдается пик, который дает возможность предположить расположение частиц железа и меди в структуре HT-CuFeZSM-5. Различная природа и состав активных центров и поверхностная химия могут оказывать сильное влияние на поведение катализаторов при их исследовании.

Исследование реакции жидкофазного каталитического окисления (ЖКО) Родамина 6G с участием пероксида водорода

Реакцию жидкофазного каталитического окисления R6G проводили при постоянной температуре 323 K с использованием 150 см³ раствора красителя концентрацией 0,1 г/дм³, 0,15 г навески катализатора и 40 ммоль H_2O_2 . Длительность реакции составила 2 ч.

Окислительную деструкцию R6G проводили в реакторе с рубашкой, оборудованном рН-электродами и магнитной мешалкой. Процесс проводили следующим образом: 150 см³ водного раствора красителя (0,1 г/дм³) помещали в реактор, нагретый до 323 K. При достижении температуры раствора 323 K измеряли его рН и при постоянном перемешивании добавляли 0,15 г катализатора (1 г/дм³). После стабилизации температуры реакционной смеси (323 K) снова измеряли рН раствора и исследовали адсорбцию красителя на поверхности катализатора. После этого в реакционную смесь добавили 0,267 М раствора H_2O_2 (35%-й раствор). Момент добавления H_2O_2 принят за начало реакции. Для подкисления реакционной смеси до рН 3–4 использовали раствор H_2SO_4 . Отбор проб осуществляли через равные интервалы времени, разбавляли в соотношении 1:10 и центрифугировали на протяжении 1 ч. Изменение интенсивности поглощения в видимой области при 523 нм свидетельствует о степени обесцвечивания раствора [Porta et al., 2000].

Степень минерализации R6G определяли по содержанию общего органического углерода с помощью TOC Shimadzu. Показатель ООУ рассчитан как разница между содержанием общего и неорганического углерода в жидкой пробе.

Исследование адсорбции красителя на катализаторах HT-CuFeZSM-5 и IE-CuFeZSM-5 с использованием IECuFeZSM-5 показало снижение

содержания ароматической составляющей на 3,1 % и обесцвечивание на 18 %, в то время как на HT-CuFeZSM-5 никакой адсорбции не происходило.

Степень обесцвечивания и деструкции водного раствора R6G определены как зависимость времени реакции от величины абсорбции раствора красителя при 523 К.

На рис. 1.19, *a* представлена зависимость влияния метода приготовления катализатора на степень обесцвечивания раствора красителя (рН 6–8) во время реакции. Использование исходного цеолита ZSM-5 в качестве катализатора показало 10 % обесцвечивания раствора красителя после 2 ч реакционного времени (см. рис. 1.19, *a*), что связано с содержанием в нем небольшого количества примесного железа.

При использовании синтезированного цеолита IE-CuFeZSM-5, содержащего ионы железа и меди, обесцвечивание составило приблизительно 100 % за 2 ч. Разница в каталитической активности исходного цеолита ZSM-5 и образца IE-CuFeZSM-5 связана с наличием ионов железа и меди в IE-CuFeZSM-5.

Каталитическая активность катализатора, полученного гидротермальным методом, HT-CuFeZSM-5, составила 99,0 % за 1,5 ч. Самая низкая степень обесцвечивания наблюдалась при использовании катализатора, содержащего медь и железо одновременно, вероятно, это связано с блокированием части активных центров в структуре цеолита. Сравнение степени обесцвечивания раствора красителя в каталитической реакции на HT-CuFeZSM-5 и HT-FeZSM-5 показало значимость наличия меди в цеолите.

Известно, что соотношение Si/Al в ZSM-5 определяет количество кислотных центров Бренстеда, а следовательно, и ионообменную емкость материала. Для исходного цеолита ZSM-5, использованного в дан-

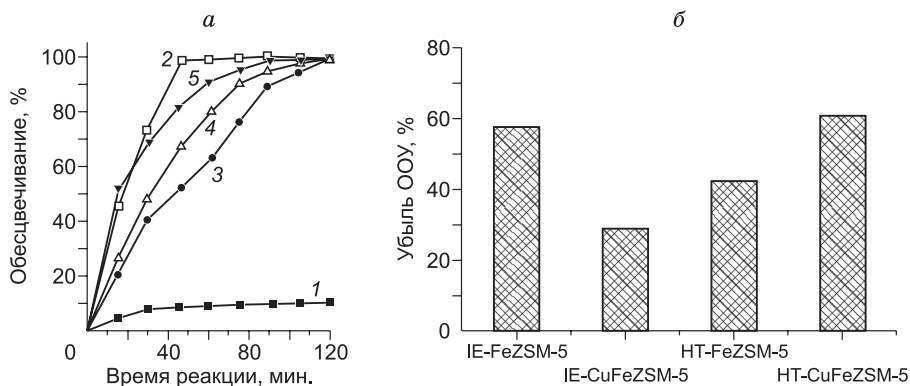


Рис. 1.19. Зависимость влияния метода приготовления катализатора на степень обесцвечивания раствора красителя (*a*) и на полную минерализацию раствора (*б*) при рН 6–8.

1 – H-ZSM-5; 2 – IE-FeZSM-5; 3 – IE-CuFeZSM-5; 4 – HT-FeZSM-5;
5 – HT-CuFeZSM-5.

ном эксперименте, соотношение Si/Al довольно низкое и равняется 40. Поэтому он имеет высокую ионообменную емкость. Однако при высоких концентрациях этих ионов могут сформироваться агрегаты оксидов Cu, которые гораздо менее активны, чем ионы Cu^{2+} и Fe^{2+} . Эти оксиды способны блокировать поры ZSM-5 и приводить к снижению каталитической активности [Schwidder et al., 2005]. Также установлено, что количество железа, введенного в катализатор при гидротермальном синтезе, было выше, чем в катализаторе, полученном методом ионного обмена IE-CuFeZSM-5. Высокое содержание железа в катализаторе HT-CuFeZSM-5 по сравнению с IE-CuFeZSM-5 привело к увеличению его каталитической активности.

Для оценки полной минерализации красителя на цеолитах выполнено определение содержания общего органического углерода за 2 ч реакционного времени при начальном pH 6–8 (рис. 1.19, б). Установлено, что наиболее высокая эффективность снижения ООУ (75 %) достигнута при использовании HT-CuFeZSM-5. Степень удаления ООУ при использовании IE-CuFeZSM-5 составила менее 35,7 %, а при использовании катализатора IE-FeZSM-5 изменение содержания ООУ составило 71 %.

На рис. 1.20 представлена каталитическая активность цеолитов при pH раствора 3–4, измененного добавлением H_2SO_4 в раствор красителя. В процессе каталитической реакции pH раствора не изменялся (pH = 3,5). В результате проведенных исследований установлено, что эффективность обесцвечивания раствора красителя катализаторами за время реакции 2 ч уменьшается в следующем порядке: HT-CuFeZSM-5 > IE-FeZSM-5 > > HT-FeZSM-5 > IE-CuFeZSM-5 > > ZSM-5. Катализатор HT-CuFeZSM-5, полученный гидротермальным методом, показал наиболее высокую начальную скорость и эффективность обесцвечивания раствора красителя. При этом полное обесцвечивание достигнуто за 50 мин. Наличие меди

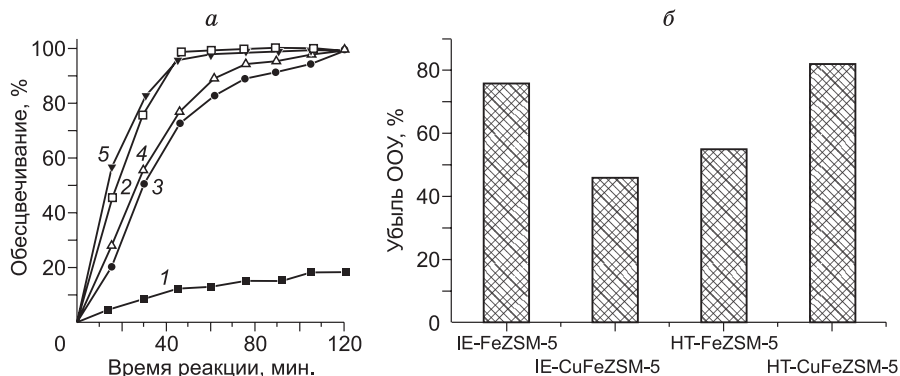


Рис. 1.20. Зависимость влияния метода приготовления катализатора на степень обесцвечивания раствора красителя и на полную минерализацию раствора при pH 3–4.

1 – H-ZSM-5; 2 – IE-FeZSM-5; 3 – IE-CuFeZSM-5; 4 – HT-FeZSM-5; 5 – HT-CuFeZSM-5.

в FeZSM-5-цеолитах, синтезированных гидротермальным методом, оказывает положительный эффект в каталитической реакции.

На рис. 1.20, б представлено изменение содержания ООУ в реакции жидкофазного каталитического окисления R6G с участием различных катализаторов при pH раствора 3–4. Необходимо еще раз отметить, что уменьшение содержания ООУ в реакции с участием HT-CuFeZSM-5 было больше (81 %), чем с участием IE-CuFeZSM-5 (45 %). На рис. 1.19, б и рис. 1.20, б видно, что снижение начального pH раствора до 3–4 повысило степень удаления ООУ для обоих катализаторов, HT-CuFeZSM-5 и IE-FeZSM-5.

Снижение активности катализатора IE-CuFeZSM-5 при более низких значениях pH, вероятно, связано с ингибированием реакции между ионами Fe^{3+} и H_2O_2 , так как формирование Fe^{3+} -пероксокомплексов (как интермедиатов) уменьшается с понижением pH. С другой стороны, устойчивость H_2O_2 зависит от pH. Низкая степень деструкции наблюдалась при значениях pH от 3 до 4 [Porta et al., 2000]. При значениях pH больше 4 происходит быстрое разрушение H_2O_2 с образованием молекулярного кислорода без образования значительного количества гидроксильных радикалов.

Оценка вымывания активной фазы катализатора во время реакции имеет большое значение при использовании его в промышленных масштабах. Количество железа и меди, вымываемое из катализатора, определяли путем измерения их концентрации в растворе с помощью атомно-абсорбционной спектрофотометрии (Varian 10 plus). В табл. 1.9 представлены результаты этих исследований.

Из анализа результатов необходимо отметить, что: во всех случаях выщелачивание железа было довольно низким ($< 1 \text{ мг/дм}^3$); как и ожидалось, после снижения pH до значения 3,5 вымывание железа увеличилось; потери меди были более значительными, чем потери железа, особенно для катализатора IE-CuFeZSM-5. HT-CuFeZSM-5 по сравнению с IE-CuFeZSM-5 является более эффективным катализатором деструкции R6G в растворе. Таким образом, для увеличения срока службы данного катализатора предпочтительно использовать его при pH 6,4.

Таблица 1.9

Количество железа и меди, вымываемое из катализатора, после проведения каталитической реакции

Образец	Количество Fe^{3+} , без изменения pH, %	Количество Fe^{3+} , с изменением pH, %	Количество Cu^{2+} , без изменения pH, %	Количество Cu^{2+} , с изменением pH, %
ZSM-5	—	—	—	—
IE-FeZSM-5	0,08	0,1	—	—
IE-CuFeZSM-5	0,25	0,3	24,5	36,2
HT-FeZSM-5	0,11	0,15	—	—
HT-CuFeZSM-5	2,4	2,8	12,2	15,3

Железо- и медьсодержащие цеолиты ZSM-5 синтезированы ионообменным и гидротермальным методами. Установлено, что в катализаторе, полученном ионообменным методом, железо и медь находятся в виде высокодисперсной оксидной фазы, а в катализаторе, полученном гидротермальным методом, — встроенным в кристаллическую решетку. Вымывание внеструктурных ионов и частиц во время каталитической реакции значительно превышает вымывание их из кристаллической решетки. Установлено, что как структурное, так и внеструктурное Fe участвует в каталитической реакции окисления R6G в водном растворе в присутствии пероксида водорода.

1.4. ОЧИСТКА ВОД ОТ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА МЕТОДАМИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

1,1-Диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ, гептил) — компонент высококипящего (с температурой кипения выше 0 °С) ракетного топлива, широко применяемого в ракетной технике. Несмотря на ряд существенных преимуществ по сравнению с другими жидкими ракетными топливами, НДМГ является высокотоксичным веществом, поражающим кровяную и нервную систему человека и животных, обладающим к тому же канцерогенным действием. В России для НДМГ приняты следующие значения гигиенических показателей: ПДК для воздуха рабочей зоны — 0,1 мг/м³ [Гигиенические нормативы..., 2003а]; ПДК для воды, мг/л: хозяйственно-бытовой — 0,01 [Гигиенические нормативы..., 2003б] и рыбохозяйственной — 0,0005 [Нормативы..., 2010].

Высокогорные, среднегорные и низкогорные ландшафты (горно-тундровые, горно-луговые, горно-лесные) в бассейнах рек Бия, Катунь, Абакан, Телецкого озера используют в качестве районов падения отделяющихся частей ракетносителя (РН) «Протон», в котором ракетным топливом является высокотоксичный НДМГ, и поэтому испытывают значительные нагрузки. В последнее десятилетие с космодрома Байконур с использованием указанных районов падения осуществлено основное количество пусков РН «Протон-К» и «Протон-М». При каждом разрушении второй ступени при штатных пусках в замкнутых полостях падающей техники на земную поверхность исследуемой территории попадает до 10 кг НДМГ.

Кроме того, водные растворы, содержащие НДМГ, образуются при смыве емкостей для его хранения. При смыве одной емкости получается до 100 дм³ раствора с содержанием до 10–30 г/дм³. Достаточно концентрированные водные растворы НДМГ могут образовываться в виде отходов и при переработке НДМГ в полезные химические продукты или его уничтожении [Ismagilov et al., 2002].

Нейтрализацию водных растворов и проливов гидразинных горючих осуществляют в основном химическим способом с помощью растворов гипохлорита кальция — две трети основной соли гипохлорита кальция

($3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \times 2\text{Ca}(\text{OH})_2$) и хлорной извести. Однако прямое окисление НДМГ гипохлоритом кальция приводит к образованию, хотя и в небольших количествах, 1,1-диметилнитрозамина, который является еще более опасным и устойчивым к окислительной деструкции веществом. Кроме того, известно, что при использовании хлорсодержащих окислителей часто образуются опасные хлорсодержащие органические соединения различного состава.

Для окислительной деструкции различных органических соединений в водных растворах в настоящее время широко используют каталитические методы с использованием кислорода и пероксида водорода в качестве экологически чистых окислителей [Andreozzi et al., 1999; Bhargava et al., 2006; Garrido-Ramirez et al., 2010; Kim, Ihm, 2011; Levec, Pintar, 2007; Luck, 1999; Matatov-Meytal, Sheintuch, 1998; Pirkanniemi, Sillanpaa, 2002; Rokhina, Virkutyte, 2011]. Возможность использования пероксидного и аэробного окисления в присутствии Fe- и Cu-содержащих оксидных катализаторов для деструкции гептила, содержащегося в достаточно концентрированных растворах, без образования диметилнитрозамина показана нами ранее [Елизарова и др., 1998; Пестунова и др., 1999; Pestunova et al., 2002]. Для детоксикации вод из водных объектов основных компонентов ландшафтов высотных поясов Алтае-Саянского региона – районов падения отделяющихся частей вторых ступеней РН, содержащих несимметричный диметилгидразин, более перспективно применять метод каталитического окисления кислородом воздуха, а не пероксидом водорода. Действительно, НДМГ в водных объектах находится в небольших концентрациях. Поэтому образование высоких концентраций продуктов частичной деструкции маловероятно, а использование пероксида водорода предполагает использование специальной аппаратуры и последующих стадий по очистке от самого окислителя.

Территория районов падения ракет характеризуется значительной обводненностью и густой гидросетью, вследствие чего существует большая вероятность попадания НДМГ в водные экосистемы. Поэтому разработка методов детоксикации НДМГ и его производных является актуальнейшей экологической задачей для водных объектов различного генезиса в бассейнах рек Бия и Катунь. Цель данной работы – исследование возможности использования каталитической аэробной окислительной деструкции НДМГ в водах природных водных объектов высотных поясов Алтае-Саянского региона, а также выбор наиболее активных катализаторов.

Объект исследований, методика экспериментов и катализаторы, использованные в работе

Для экспериментов по окислительной деструкции НДМГ были приготовлены его модельные водные растворы на основе реальных вод водоемов высотных поясов Алтае-Саянского региона – Телецкого озера и р. Бия. Для приготовления остальных растворов применяли воду, очищенную с помощью установки Milli-Q (Millipore, Франция).

Реакции окисления НДМГ кислородом воздуха проводили при 25 °С в открытом стеклянном термостатируемом реакторе объемом 100 мл при интенсивности перемешивания магнитной мешалкой (800 об./мин). Такой способ проведения процесса выбран с целью моделирования реальной обстановки, когда НДМГ попадает в открытые водоемы с интенсивным перемешиванием и контактом с воздухом, особенно в горные реки.

Исследования адсорбционной способности образцов по отношению к НДМГ проводили при температуре 25 °С в стеклянном трехгорлом реакторе объемом 100 мл при перемешивании (800 об./мин). Во избежание окисления адсорбата кислородом воздуха адсорбцию проводили в атмосфере аргона. В реактор помещали 50 мл раствора НДМГ, продували реактор аргоном 30 мин., прибавляли навеску катализатора (1 г/л промышленного образца цеолита HZSM-5-30 или 5 г/л природных алюмосиликатных цеолитных материалов), выдерживали при перемешивании 1 ч, а затем анализировали содержание НДМГ в растворе.

Концентрацию НДМГ анализировали спектрофотометрическим методом по реакции образования диметилгидразона формальдегида, имеющего полосу поглощения при 235 нм. Анализ реакционных растворов на наличие органических продуктов окисления НДМГ проводили спектрофотометрическим методом, позволяющим анализировать формазан, гидразон формальдегида и некоторые другие продукты, имеющие характерные полосы поглощения в УФ-вид-спектре [Елизарова и др., 1998], и газохроматографическим методом, позволяющим анализировать ацетон, метанол, этанол, формамид, нитрометан, диметилнитрозоамин на хроматографе «Кристалл 2000М» (Хроматэк, Россия) с пламенно-ионизационным детектором и насадочной колонкой с полимерным сорбентом Haysep C. Контроль содержания общего органического углерода (ООУ) проводили с использованием анализатора общего органического углерода Shimadzu, TOC-VCSH (Япония). Концентрации металлов, вымывающихся из катализатора под действием реакционной среды в ходе экспериментов, определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, «iCAP 6500» (США).

Объект исследований – вода из озера Телецкое и р. Бия, пробы которой отобраны при экологическом сопровождении пусков. Воды из водных объектов районов падения ракет гидрокарбонатно-кальциевые, крайне редко в составе катионов преобладает магний. Эти воды отражают фоновую ландшафтно-гидрохимическую обстановку горно-лесного пояса. Показатель рН колеблется в пределах 6,3–7,8, повышенный уровень рН обусловлен выщелачиванием карбонатов из почв и почвообразующих пород. Ионный состав исследуемых поверхностных вод соответствует фоновому, характерному для предгорных, низкогорных и высокогорных территорий в бассейнах рек Бия и Катунь. По уровню минерализации исследуемые воды относятся к пресным либо ультрапресным [Гусева и др., 2000]. Концентрации токсических ионов и элементов находятся ниже пределов обнаружения, концентрация нитратов составляет не более сотых долей ПДК [Гигиенические нормативы..., 2003б]. Величина Eh варьирует в пределах 111–362 мВ.

В качестве модельных вод использовали воды Телецкого озера и р. Бия, искусственно загрязненные НДМГ. Концентрации НДМГ были выбраны близкими к реальным концентрациям, наблюдавшимся авторами в полевых исследованиях: из расчета 200 ПДК (0,03 ммоль НДМГ/л, или 2 мг/л) и 1000 ПДК (0,165 ммоль НДМГ/л, или 10 мг/л).

Результаты, полученные для модельных растворов, приготовленных с использованием природных вод, сравнивали с экспериментами, в которых растворы НДМГ готовили, используя воду, очищенную на установке для приготовления чистой воды Milli-Q.

В качестве катализаторов были использованы опытно-промышленный образец цеолита H-ZSM-5-30 со структурой MFI с кремниевым модулем 30 и приготовленный на его основе медь-замещенный цеолитный катализатор — 1 % Cu/ZSM-5-30. Промышленный цеолит H-ZSM-5-30 получен темплатным синтезом и содержит катионы железа в качестве примеси — 0,5 мас.% Fe. Железо находится в решетке цеолита, замещая атомы алюминия, и поэтому устойчиво к вымыванию. Приготовленный на его основе катализатор, содержащий 1 мас.% меди (1 % Cu/ZSM-5-30), является одним из наиболее активных и стабильных Cu-содержащих катализаторов окислительной деструкции органических соединений в воде [Taran et al., 2013].

Кроме того, были протестированы природные алюмосиликатные цеолитные материалы — монтмориллонит, бентонит, Fe-гидробентонит. Их фазовый и элементный состав, а также некоторые текстурные характеристики приведены в табл. 1.10 и 1.11.

Использованные нами монтмориллонитовые (бентонитовые) глины являются природными глинами вулканического происхождения. Содержание монтмориллонита в бентоните составляет обычно около 60–70 %. Воздушно-сухой образец монтмориллонита соответствует общей форму-

Таблица 1.10

Текстурные свойства и фазовый состав природных слоистых силикатов

Катализатор	Происхождение	Текстурные характеристики				Фазовый состав
		S_{ext} , м ² /г	S_m , м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$D_{\text{пор}}$, нм	
Монтмориллонит-12	Таганское месторождение (Казахстан), 12 горизонт	38	25	0,05	4,5	Монтмориллонит
Монтмориллонит-14	Таганское месторождение (Казахстан), 14 горизонт	50	30	0,07	5,0	Монтмориллонит
Гидробентонит	Таганское месторождение (Казахстан)	53	17	0,07	5,2	Монтмориллонит, содержащий около 30 % α -SiO ₂ (кварц)
Бентонит	Ханларское месторождение (Азербайджан)	62	20	0,07	5,1	Монтмориллонит, содержащий около 20 % аморфной фазы (вероятно, SiO ₂)

Таблица 1.11

Элементный состав природных слоистых силикатов

Катализатор	Содержание элемента, мас.%											Примеси
	O	Si	Al	Fe	Na	Ca	Mg	K	Ti	S	Cl	
Na-12	50,22	31,03	12,2	1,15	1,24	1,04	2,45	0,05	0,05	0,21	0,10	0,17 Sr, Mn, Ni, Cu, Co
Na-14	48,21	30,32	9,49	6,31	1,73	0,78	1,82	0,10	0,53	0,17	0,28	0,21 Sr, Ba, Mn, Zr, Cr, Ni, Cu
Гидробентонит	47,78	31,88	7,03	5,41	2,32	2,26	1,41	0,65	0,64	0,20	0,12	0,22 Sr, Ba, Mn, Zr, P, Cr, Ni, Cu
Бентонит	49,05	33,77	6,74	4,11	1,30	1,23	2,42	0,54	0,54	0,10	0,04	0,1 Sr, Mn, Zr, Cu, Rb

ле $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и представляет собой листовый силикат с расширяющейся структурной ячейкой; он обладает высокой набухаемостью и способен давать гелеобразную суспензию. Слоистая структура монтмориллонита организована трехслойным пакетом из двух слоев кремнекислородных тетраэдров, обращенных вершинами друг к другу и с двух сторон покрытых слоем алюмогидроксильных октаэдров (рис. 1.21). Между пакетами размещаются молекулы межслоевой воды и атомы обменных катионов Ca^{2+} , Na^+ и др. (от 60 до 100 мг-экв. обменных катионов на 100 г). Связь между пакетами слаба, межпакетное расстояние велико ($d/n = 13,5 \text{ \AA}$ и $14,4 \text{ \AA}$ для натриевой и кальциевой формы монтмориллонита), и в него могут попадать ионы переходных металлов и молекулы воды. Из-за этого минерал при смачивании сильно набухает. Как правило, кальциевые формы монтмориллонита характеризуются низкой сте-

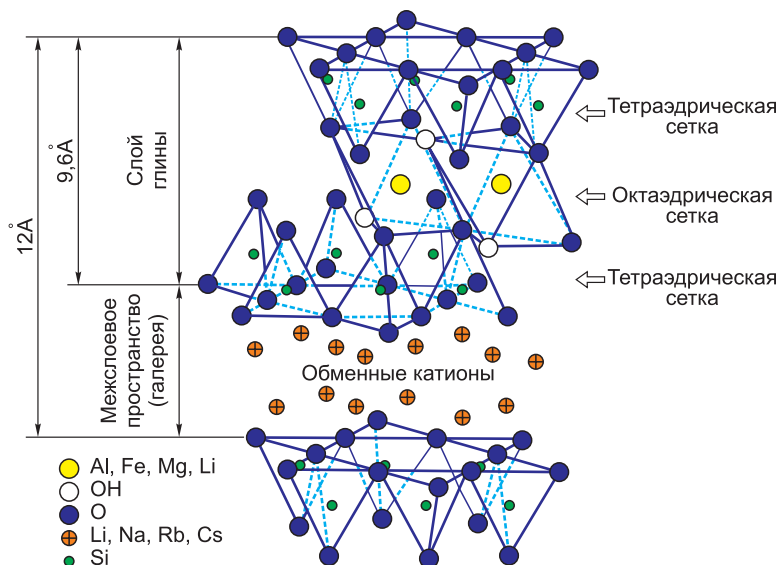


Рис. 1.21. Структура слоистого монтмориллонита [Kryszevski, 2000].

пенью набухания (до 8 раз), а натриевые — высокой (до 15 раз). Однако слоистая структура схлопывается при термических обработках.

Наш выбор монтмориллонитных глин в качестве катализаторов обусловлен их способностью разбухать при гидратации и высокими сорбционными характеристиками.

Деструкция НДМГ в воде кислородом воздуха без катализаторов

Окисление НДМГ в природных водах р. Бия и Телецкого озера при комнатной температуре без катализатора происходит заметно быстрее, чем в чистой воде, приготовленной на установке Milli-Q. На рис. 1.22 показаны кинетические кривые окисления НДМГ без катализатора в природных водах по сравнению с кинетикой окисления НДМГ в чистой воде. Так, за 80 ч в чистой воде конверсия НДМГ составила около 5 %, в природной воде — 32 и 37 % для Бии и Телецкого озера соответственно.

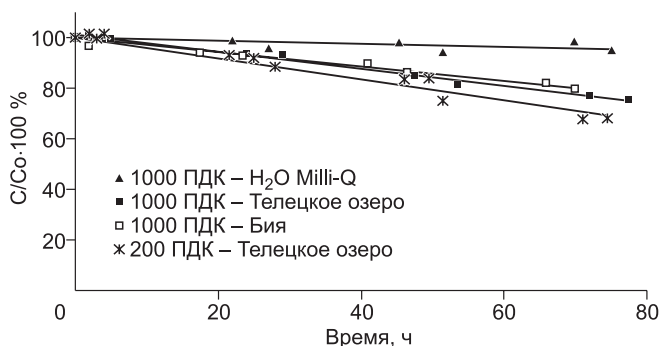


Рис. 1.22. Кинетические кривые жидкофазного окисления НДМГ кислородом воздуха в природных водах и чистой воде (Milli-Q) без катализатора. Условия реакции: температура 25 °С.

Таблица 1.12

Содержание металлов в реакционных растворах после окисления НДМГ кислородом воздуха в отсутствие и в присутствии катализаторов. Условия реакции: навеска катализатора 0,25 г/л, начальная концентрация НДМГ 10 мг/л = 1000 ПДК, температура 25 °С

Катализатор	Элемент	Содержание, мг/л
Без катализатора воды р. Бия	Fe	<0,04
	Cu	<0,04
	Mn	<0,01
H-ZSM-5-30	Fe	0,05
	Al	0,2
Монтмориллонит (Na-14)	Fe	0,1
	Al	0,3
Fe-гидробентонит	Fe	0,2
	Al	0,5

но. Эти результаты свидетельствуют о том, что воды Телецкого озера и р. Бия обладают собственной небольшой каталитической активностью по сравнению с чистой водой, что может быть обусловлено присутствием в природной воде соединений каталитически активных в аэробном окислении металлов, например меди или железа (табл. 1.12).

Окисление НДМГ в присутствии цеолитных катализаторов со структурой ZSM-5

Цеолитные катализаторы со структурой ZSM-5 являются высокоактивными и достаточно устойчивыми катализаторами пероксидного окисления различных органических субстратов в водных растворах [Kuznetsova et al., 2004; Parkhomchuk et al., 2008; Taran et al., 2013]. Ранее нами продемонстрирована активность Fe- и Cu-содержащих оксидных катализаторов и в аэробном окислении НДМГ [Елизарова и др., 1998; Pestunova et al., 2002], следовательно, можно ожидать, что Fe- и Cu-содержащие цеолиты со структурой ZSM-5 будут активными катализаторами и аэробной деструкции НДМГ. В данной работе использованы катализатор HZSM-5-30, содержащий 0,5 % Fe, и приготовленный на основе этого цеолита катализатор 1 % Cu/ZSM-5-30.

Для катализатора HZSM-5-30 были проведены эксперименты по подбору соотношения субстрат:катализатор, результаты которых показаны на рис. 1.23 и 1.24. При начальной концентрации НДМГ, равной 200 ПДК (0,033 ммоль/л, или 2 мг/л), и концентрациях катализатора 5 и 0,5 г/л соотношения субстрат:катализатор составили 0,4 мг/г и 4 мг/г соответственно. В этих экспериментах сразу после добавления цеолита к раствору НДМГ наблюдалось полное исчезновение субстрата из раствора (см. рис. 1.23) в результате его адсорбции на поверхности цеолита. Хорошо известно, что цеолиты обладают высокой адсорбционной емкостью по отношению к некоторым органическим соединениям. При концентрации НДМГ, равной 1000 ПДК (0,165 ммоль/л, или 10 мг/л), и содержании катализатора от 0,5 до 0,01 г/л соотношение субстрат:катализатор находится в интервале от 20 до 1000 мг/г, вклад адсорбции в этом случае незначительный (см. рис. 1.24). Поэтому исследование кинетики проводили при концентрации НДМГ 1000 ПДК (0,165 ммоль/л, или 10 мг/л) и концентрации катализатора меньше 0,5 г/л.

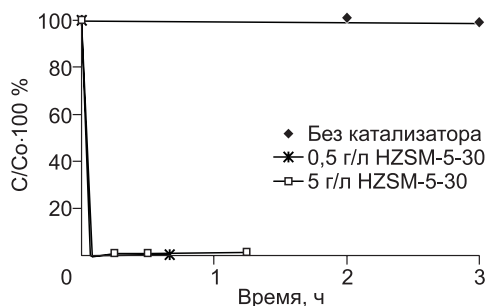


Рис. 1.23. Сравнение скоростей жидкофазного окисления НДМГ кислородом воздуха в присутствии железосодержащего цеолитного катализатора (0,5 % Fe). Условия реакции: температура 25 °С, начальная концентрация НДМГ 200 ПДК (2 мг/л).

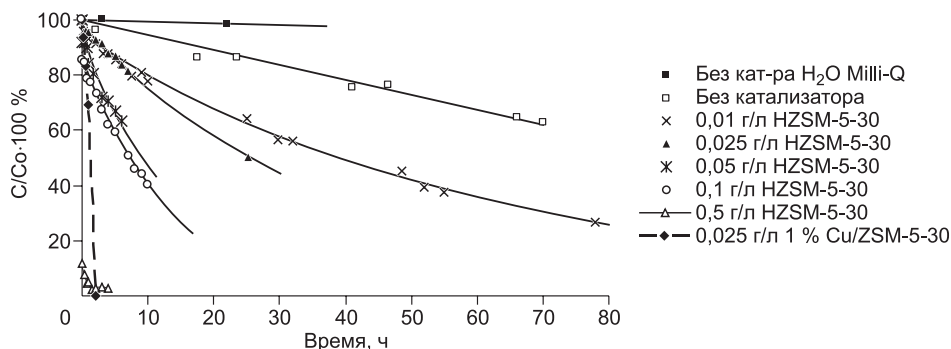
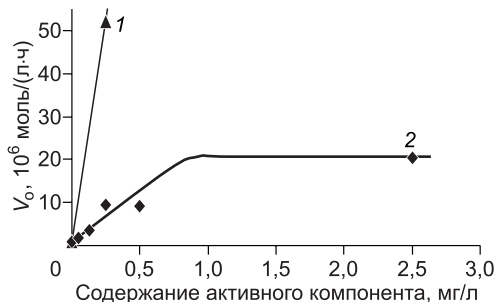


Рис. 1.24. Кинетические кривые жидкофазного окисления НДМГ кислородом воздуха в присутствии железо- и медьсодержащего цеолитного катализаторов. Условия реакции: температура 25 °С, начальная концентрация НДМГ 1000 ПДК (10 мг/л), навеска катализатора изменяется.

Кинетические кривые убыли концентрации НДМГ в присутствии железосодержащего катализатора подчиняются закону первого порядка по концентрации субстрата, а в присутствии медьсодержащего — нулевого порядка. Причем скорость реакции окисления в присутствии катализатора 0,025 мг/л 1 % Cu/ZSM-5-30 в несколько раз выше скорости реакции в присутствии такого же количества катализатора HZSM-5-30. Все это может свидетельствовать о различиях в механизме реакции окисления НДМГ в присутствии медь- и железосодержащих катализаторов.

Для каждой полученной кинетической кривой рассчитаны начальные скорости реакции. На рис. 1.25 показаны зависимости начальных скоростей реакции от концентрации активного компонента (железа или меди) цеолитного катализатора ZSM-5. Для железосодержащего катализатора зависимость начальной скорости от содержания активного компонента линейна вплоть до содержания активного компонента ~1 мг/л (соответствует 0,2 г/л катализатора), затем при дальнейшем увеличении содержания активного компонента (навески катализатора) начальная скорость реакции остается постоянной. Начальная скорость в присутствии 1 % Cu/ZSM-5-30 составила $52,2 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·ч), что в 5,5 раза выше, чем для той же концентрации активного компонента катализато-

Рис. 1.25. Зависимость начальной скорости реакции окисления НДМГ кислородом воздуха от содержания активного компонента катализатора в присутствии цеолитов (1 — 1% Cu/ZSM-5-30, 2 — HZSM-5-30). Условия реакции: температура 25 °С, начальная концентрация НДМГ 1000 ПДК (10 мг/л).



ра HZSM-5-30 ($9,46 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·ч)). Используя полученные начальные скорости реакций, можно рассчитать удельные каталитические активности (УКА), отнесенные на количество активного компонента в катализаторе. Для HZSM-5-30 среднее значение УКА из результатов четырех экспериментов составило 0,031 моль/(л·г Fe), для 1 % Cu/ZSM-5-30 — 0,209 моль/(л·г Cu). Используя полученные значения, можно рассчитать необходимые концентрации катализаторов, необходимые для обезвреживания НДМГ в конкретных случаях. Однако стоит отметить, что, несмотря на более высокую активность Cu-содержащего цеолита, все-таки для практического использования более перспективным представляется исходный промышленный цеолит HZSM-5-30, содержащий в своем составе только железо. Это связано с большей устойчивостью железа к вымыванию, меньшей его токсичностью по сравнению с медью и, наконец, отсутствием необходимости проведения дополнительных операций для введения меди в состав катализатора. Поэтому в дальнейших исследованиях мы использовали цеолит без меди.

Окисление НДМГ в присутствии природных цеолитных катализаторов

Сравнение начальных скоростей окисления НДМГ без катализатора, в присутствии синтетического цеолита HZSM-5 и природных монтмориллонитов, бентонита и гидробентонита представлено в табл. 1.13. Несмотря на то, что природные цеолиты содержат в своем составе значительные количества железа (монтмориллонит — 2 мас.%, бентонит — 4,1 мас.%, Fe-гидробентонит — 5 мас.%), причем существенно более высокие, чем синтетический цеолит (0,5 вес.%), в окислении НДМГ кислородом воздуха они высокой активности не проявили. Так, начальные скорости V_0 убыли субстрата при навеске катализатора 0,05 г/л составили от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,9 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·ч) и оказались близки или только в два раза больше начальной скорости реакции окисления без катализатора

Таблица 1.13

Сравнение скоростей окисления НДМГ кислородом воздуха без катализатора и в присутствии промышленного и природных Fe-содержащих катализаторов, а также удельных активностей катализаторов. Условия реакции: навеска катализатора 0,25 г/л, начальная концентрация НДМГ 10 мг/л = 1000 ПДК, температура 25 °С

Катализатор	Навеска катализатора, г/л	Содержание активного компонента, мг/л Fe	W_0 , 10^6 моль/(л·ч)	УКА, ммоль/(л·г)
Без катализатора	—	—	0,9	—
H-ZSM-5-30	0,05	0,25	9,5	37,9
Монтмориллонит (Na-12)	0,05	1,0	1,2	1,2
Монтмориллонит (Na-14)	0,05	1,0	1,0	1,0
	0,25	5,0	0,8	0,2
Бентонит	0,05	2,05	1,1	0,5
	0,05	2,5	1,9	0,7
Fe-гидробентонит	0,25	12,5	1,9	0,1

($0,9 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·ч)). Значение V_0 реакции окисления в присутствии такой же навески HZSM-5-30 оказалось в 9–10 раз выше, а именно $9,5 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·ч). Путем пересчета скорости реакции на содержание (в граммах) активного компонента, а именно Fe, в катализаторе может быть вычислена удельная каталитическая активность (см. табл. 1.13). Удельная каталитическая активность синтетического цеолита оказалась примерно в 40 раз выше, чем природных цеолитов. Увеличение навески природного цеолита в 5 раз (0,25 г/л) не привело к увеличению скорости окисления. Таким образом, несмотря на то, что природные цеолитные катализаторы содержат высокие концентрации железа, они оказались малоактивными в аэробном окислении гептила, что, по-видимому, может объясняться расположением железа в структуре этих цеолитов в недоступных местах решетки.

Исследование адсорбции НДМГ на катализаторах

Цеолиты обладают высокой адсорбционной емкостью по отношению к некоторым органическим соединениям, поэтому была исследована адсорбционная способность цеолитных материалов — HZSM-5-30 и Fe-гидробентонит по отношению к несимметричному диметилгидразину. При увеличении концентрации НДМГ в растворе его количество, сорбируемое цеолитами, линейно возрастает и выходит на плато при концентрациях 0,001 М для HZSM-5-30 и 0,002 М для Fe-гидробентонита. При этом максимальная емкость цеолитов составила 30 и 40 мг/г для HZSM-5-30 и Fe-гидробентонита соответственно.

Анализ растворов после реакции на содержание опасных продуктов частичной деструкции НДМГ

Важным критерием при обезвреживании водных растворов является степень их минерализации. Анализ реакционных растворов на наличие органических продуктов окисления растворов, содержащих 1000 ПДК НДМГ, показал, что их концентрации ниже предела обнаружения спектрофотометрического метода, позволяющего анализировать формазан, гидразон формальдегида и некоторые другие продукты, имеющие характерные полосы поглощения в УФ-вид-спектре, и газохроматографического метода, позволяющего идентифицировать такие кислородсодержащие продукты, как метанол, этанол, ацетон, и азотсодержащие продукты — диметилнитрозоамин, диметилформамид, нитрометан. Диметилнитрозоамин — соединение, являющееся еще более опасным веществом, чем сам НДМГ, причем чрезвычайно устойчивым к дальнейшему окислению. Поэтому был проведен анализ реакционного раствора после окисления 0,01 М раствора НДМГ (610 мг/л, или 60600 ПДК) в присутствии 5 г/л HZSM-5-30 (соотношение субстрат:катализатор — 0,12 мг/г). Спектрофотометрический и газохроматографический анализы показали отсутствие искоемых продуктов окисления НДМГ, в том числе и диметилнитрозоамин (предел обнаружения $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, что составляет 0,1 % от исходного количества НДМГ в растворе).

Полученный реакционный раствор был также проанализирован на содержание общего органического углерода. Содержание ООУ в таком растворе составило 76 мг С/л, или 25 % от исходного количества органического углерода, внесенного в раствор с НДМГ. Известно, что наиболее стабильными промежуточными продуктами окисления органических соединений в водных растворах являются органические кислоты, особенно устойчива к дальнейшему окислению уксусная кислота [Bhargava et al., 2006; Gallezot et al., 1996, 1997; Kim, Ihm, 2011; Matatov-Meytal, Sheintuch, 1998]. Об образовании кислоты свидетельствует и небольшое понижение значения рН в ходе реакции. Однако образование кислот обычно наблюдается при высоких концентрациях органических субстратов, можно предполагать, что в случае низких концентраций НДМГ в природных водах органических кислот и, особенно, их опасных концентраций не образуется.

* * *

Показано, что окислительная аэробная деструкция в присутствии медь- и железосодержащих цеолитных катализаторов со структурой ZSM-5 является эффективным методом полной минерализации НДМГ, находящегося в небольших концентрациях (200–1000 ПДК) в водах модельных природных объектов Алтае-Саянского региона. Медьсодержащие катализаторы являются более активными по сравнению с железосодержащими, но последние более перспективны из-за большей устойчивости и меньшей токсичности железа. Получены удельные каталитические активности, позволяющие рассчитывать необходимые количества катализаторов для конкретных практических случаев. Природные слоистые железосодержащие алюмосиликаты (монтмориллонит, бентонит) оказались существенно менее активны по сравнению с цеолитами, их активность в окислении НДМГ сравнима с собственной активностью вод р. Бия и Телецкого озера. Образование опасных азотсодержащих продуктов как при каталитической деструкции в присутствии цеолитов, так и в чистой природной воде не обнаружено.

Глава 2

ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

2.1. ДЕХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В РЕАКЦИЯХ С МНОГОАТОМНЫМИ СПИРТАМИ

Методы частичного дехлорирования токсичных хлорароматических соединений в условиях реакции нуклеофильного замещения занимают одну из ведущих позиций в перечне способов химической переработки (обезвреживания) техногенных отходов. В отношении полихлорированных бифенилов (ПХБ), подлежащих полному уничтожению до 2025 г. согласно Стокгольмской конвенции (2001 г.), ранее разработан ряд методов заместительного дехлорирования, включающий обмен ароматически связанных атомов хлора на гидрокси-, алкокси- и карбоксигруппы, а также на атомы фтора [Горбунова и др., 2010]. Развитию этой группы методов придается большое значение из-за возможности значительного уменьшения содержания хлора в хлорароматических субстратах посредством реализации несложных лабораторных методик. Полученные в результате производные низкохлорированных конгенов ПХБ являются предprodukтами для биологической деградации или полупrodukтами для других химических процессов обезвреживания.

Наиболее распространенной группой нуклеофильных реагентов, с помощью которых можно успешно функционализировать ПХБ в условиях реакции нуклеофильного замещения с одновременным удалением одного или нескольких атомов хлора, являются спирты и их алкоксиды. Вместе с тем, при реализации взаимодействий ПХБ с этими реагентами существует ряд проблем, с которыми могут столкнуться как исследовательские, так и технологические группы. Отметим наиболее существенные:

- в случае гетерогенности проводимых процессов всегда существует проблема полного извлечения продуктов реакции из реакционных смесей;
- реакционные способности индивидуальных конгенов ПХБ и их коммерческих смесей существенно различаются;
- до сих пор в России не разработаны государственные стандартные образцы (ГСО) для реальных смесей технических ПХБ, что приводит к отсутствию достоверного количественного анализа как исходных субстратов, так и продуктов их химической переработки. Исключение представляет коммерческая смесь ПХБ марки «Совол», для которой разработан и утвержден ГСО состава раствора «Совола» (ГСО № 7821-2000).

Первые исследования взаимодействий ПХБ со спиртами и/или их алкоголями проведены в XX в. с целью очистки трансформаторов от

остатков ПХБ [McGraw, 1983]. Суть методики состоит в обработке остатков технических ПХБ, находящихся внутри трансформатора, смесью гидроксида калия и высших полиэтиленгликолей (ПЭГ) при температуре 100 °С в течение 2 ч. Результатом такого воздействия на ПХБ является образование продуктов замещения атомов хлора на полиэтиленгликолюкси-группы. Последующее удаление твердых воскообразных соединений со стенок трансформатора не представляет сложностей. Учитывая, что результирующие смеси являются хорошо растворимыми в воде, их следовые количества могут быть удалены водой. Вопрос о реакционной способности технических ПХБ в работе [McGraw, 1983] не рассматривался.

Позднее авторами исследования [De Filippis et al., 1997] при удалении следов технических ПХБ из диэлектрических масел под действием гидроксида калия и ПЭГ-400 при 110 °С установлено, что реакционная способность конгенов, содержащих 5–7 атомов хлора, значительно выше, чем реакционная способность три- и тетрахлорированных конгенов ПХБ. Также отмечается влияние соотношений гидроксид калия:ПЭГ и ПЭГ:диэлектрическое масло на степень дехлорирования ПХБ (конверсию). Оптимальными условиями процесса замещения атомов хлора в ПХБ на алкокси-группы, по мнению авторов, являются соотношение гидроксид калия:ПЭГ, равное 2,0, соотношение ПЭГ:диэлектрическое масло, равное 0,2, время реакции – 5 ч. При этом достигается конверсия ПХБ в 99,8 % (рис. 2.1). На основании имеющихся экспериментальных данных авторами [De Filippis et al., 1997] сделан вывод о замещении одного атома хлора на полиэтиленгликолюкси-группу. Кинетика данного процесса изучена в работе [De Filippis et al., 1999].

Необходимо учесть, что эта схема не отражает восприимчивость отдельных конгенов ПХБ к нуклеофильному замещению. Расширенные сведения о реакционной способности конгенов смесей технических ПХБ представлены в научной литературе позднее на примере взаимодействия технической смеси ПХБ марки «Совол» с метоксидом натрия [Забелина и др., 2004] и другими алкоголятами [Забелина и др., 2005].

Техническая смесь ПХБ марки «Совол» (ОСТ 6-01-24-85) содержит около 20 % тетрахлорбифенилов, свыше 50 % пентахлорбифенилов, около 20 % гексахлорбифенилов, в небольших количествах присутствуют также три- и гептахлорбифенилы [Кириченко и др., 2000; Питерских и др., 2001]. Эта коммерческая смесь ПХБ является аналогом зарубежных марок «Арохлор 1254» [Frame, 1997; Hillery et al., 1997] и «Канехлор 500» [Boonyathumanondh et al., 1995]. На рис. 2.2 представлена хроматограмма

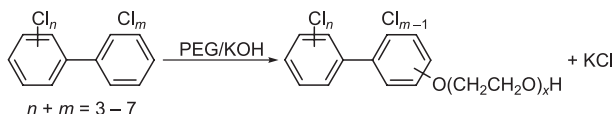


Рис. 2.1. Взаимодействие смеси ПХБ из диэлектрического масла с ПЭГ в присутствии гидроксида калия [De Filippis et al., 1997].

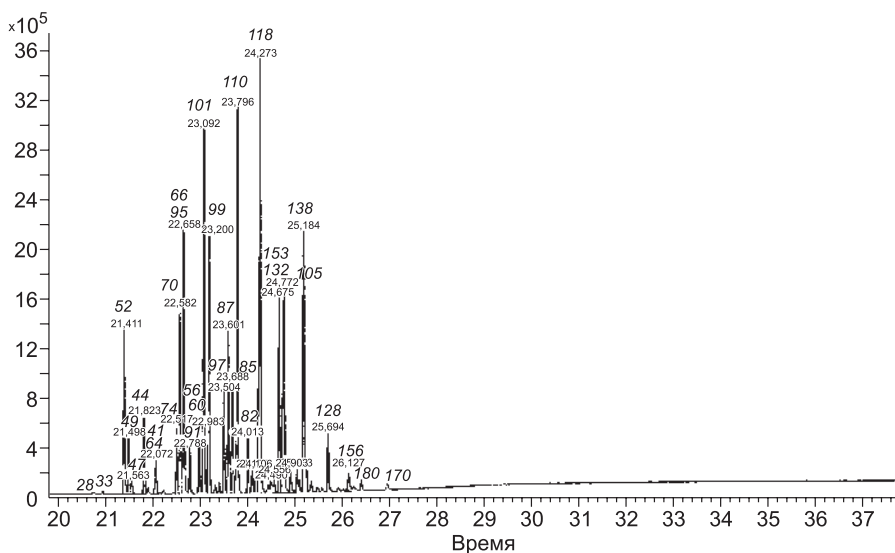


Рис. 2.2. Хроматограмма смеси ПХБ марки «Совол» (курсивом указаны номера конгенов ПХБ согласно номенклатуре ИЮПАК [Lang, 1992]).

смеси «Совол», в табл. 2.1 указаны конгены, входящие в состав этой смеси, и их количественное содержание.

Исследованные взаимодействия технической смеси ПХБ марки «Совол» с алкоголями щелочных металлов/спиртами в присутствии щелочи в среде диметилсульфоксида (ДМСО) показали, что ни в одном из случаев не достигается полная конверсия исходной смеси ПХБ [Забелина и др., 2004, 2005].

В реакции с метилатом натрия (ДМСО, 153 °С, 4 ч) непрореагировавшие конгены составили 10 %. При взаимодействии смеси «Совол» с другими алкоголями натрия в среде ДМСО количество непрореагировавших конгенов возрастало с увеличением длины и разветвленности алкоксигруппы: 5 % (с этилатом натрия), 6 % (с *n*-пропилатом натрия), 22 % (с *n*-бутилатом натрия), 65 % (с *втор*-бутилатом натрия), а при взаимодействии технических ПХБ с *трет*-бутилатом натрия алкоксипроизводные не обнаружены.

Во всех случаях наиболее реакционноспособными конгенерами являются гекса- и пентахлорбифенилы, тетра- и трихлорбифенилы менее реакционноспособны. При этом гексахлорбифенилы, входящие в состав «Совола», трансформировались, в основном, в ди- и триалкоксипроизводные, пентахлорбифенилы — в моно-, ди- и триалкоксипроизводные (незначительно), тетрахлорбифенилы — в моно- и диалкоксипроизводные (незначительно), трихлорбифенилы — в моноалкоксипроизводные (частично). Такие тетрахлорбифенилы, как ПХБ 44 и ПХБ 52, во всех реакциях с алкоголями оставались неизменными. Гептахлорированные конгены в исследованиях [Забелина и др., 2004, 2005] не рассматривались. Позднее уточнены некоторые аспекты реакционной способности

Таблица 2.1

Идентификация и содержание конгенов ПХБ в смеси «Совол»*

[Кириченко и др., 2000; Питерских и др., 2001]

Номер конгенера по ИЮПАК	Расположение атомов хлора	Содержание, %
ПХБ 28	2,4,4'	0,4
ПХБ 33	3,4,2'	0,3
ПХБ 22	2,3,4'	0,2
ПХБ 52	2,5,2',5'	3,9
ПХБ 49	2,4,2',5'	1,5
ПХБ 47	2,4,2',4'	0,5
ПХБ 44	2,3,2',5'	1,9
ПХБ 41/ ПХБ 64	2,3,4,2'/2,3,6,4'	0,8
ПХБ 74	2,4,5,4'	1,8
ПХБ 70	2,5,3',4'	5,4
ПХБ 66/ ПХБ 95	2,4,3',4'/2,3,6,2',5'	7,9
ПХБ 91	2,3,6,2',4'	0,9
ПХБ 56/60	2,3,3',4'/2,3,4,4'	2,0
ПХБ 84/92	2,3,6,2',3'/2,3,5,2',5'	2,1
ПХБ 101	2,4,5,2',5'	6,5
ПХБ 99	2,4,5,2',4'	6,2
ПХБ 97	2,4,5,2',3'	2,6
ПХБ 87	2,3,4,2',5'	3,3
ПХБ 85	2,3,4,2',4'	2,4
ПХБ 110	2,3,6,3',4'	8,2
ПХБ 82	2,3,4,2',3'	1,5
ПХБ 149	2,3,6,2',4',5'	3,1
ПХБ 118	2,4,5,3',4'	11,1
ПХБ 153/ ПХБ 132	2,4,5,2',4',5'/2,3,4,2',3',6'	6,1
ПХБ 105	2,3,4,3',4'	4,3
ПХБ 138	2,3,4,2',4',5'	7,4
ПХБ 128	2,3,4,2',3',4'	2,0
ПХБ 156	2,3,4,5,3',4'	0,9
ПХБ 180	2,3,4,5,2',4',5'	0,6
ПХБ 170	2,3,4,5,2',3',4'	0,2

* В таблице учтены конгенеры, содержание которых в смеси составляет более 0,2 %.

индивидуальных конгенов в аналогичных условиях [Горбунова и др., 2012].

Полученные данные практически не дают никаких сведений о наиболее реакционноспособных связях С—Сl в структурах индивидуальных хлорированных бифенилов в пределах одного изомерного ряда и носят приближенный характер.

Поскольку сведения о взаимодействии технических ПХБ с многоатомными спиртами и/или их алкоголями ограничены, целью настоящего исследования является изучение реакционной способности конгенов технической смеси ПХБ марки «Совол» в реакции с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом (неопентилгликолем (НПГ)) и 1,1,1-триметилпропаном (ТМП) в присутствии щелочи.

Методика анализа

Контроль за ходом взаимодействий, идентификацию продуктов реакций и их количественную оценку проводили с помощью газового хроматографа-масс-спектрометра (ГХ-МСД) «Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI» с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS 30 м·0,25 мм с толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм (полидиметилсилоксан, 5 % привитых фенильных групп) и квадрупольным масс-спектрометрическим детектором. Сканирование по полному ионному току в диапазоне масс 20–1000 а.е.м. в режиме электронной ионизации (70 эВ). Газ-носитель – гелий, деление потока 1:50. Температура: колонки – начальная 40 °С (изотерма 3 мин), программирование 10 °С/мин до 290 °С (изотерма 40 мин); испарителя – 250 °С; переходной камеры – 280 °С; масс-спектрометрического источника – 230 °С; квадруполь – 250 °С.

Количественные расчеты проводили по методу внутренней нормализации при сканировании по общему ионному току или базовым пикам.

Методика взаимодействия ТХБ и технической смеси ПХБ марки «Совол» с НПГ или ТМП с гидроксидом натрия в присутствии ДМСО аналогична представленной в статье [Забелина и др., 2004].

Взаимодействие трихлорбензолов и полихлорированных бифенилов с неопентилгликолем

Химическая модификация технической смеси «Совол» двухатомным спиртом НПГ в присутствии гидроксида натрия осуществлена в условиях, представленных в статье [Забелина и др., 2004]: реакционная среда – ДМСО, температура – 150 °С, суммарное время – 11 ч. Результат этого процесса, по данным газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МСД), – 100%-я конверсия смеси «Совол», что является первым примером полной трансформации техногенной смеси ПХБ под действием спирта в щелочных условиях. Оптимальные температура и время данной реакции определены методом анализа проб, отобранных из реакционной массы через каждые 30 мин. Необходимо отметить, что при взаимодействии «Совола» с НПГ в присутствии гидроксида натрия без ДМСО в среде одноименного спирта методом ГХ-МСД не зарегистрировано ни одного продукта реакции.

Для идентификации сложной смеси продуктов взаимодействия «Совола» с НПГ в присутствии гидроксида натрия проведен холостой опыт: изучена реакция НПГ со смесью ДМСО и гидроксида натрия при температуре 150 °С (2 ч). Исследование выделенной из реакционной массы фракции методом ГХ-МСД с привлечением базы масс-спектров NIST05 показывает, что в условиях реакции из НПГ образуются метанол, изобутанол и 2-метил-1,3-бутадиен.

В качестве модельного процесса также с целью идентификации продуктов взаимодействия «Совола» с НПГ в присутствии щелочи изучена

реакция смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензола (ТХБ), являющейся компонентом технической смеси ПХБ марки «Совтол-10», в аналогичных условиях. Исходная смесь ТХБ и результирующая смесь производных из ТХБ также исследована методом ГХ-МСД (рис. 2.3, 2.4), структуры образовавшихся продуктов представлены на рис. 2.5, аналитические данные приведены в табл. 2.2.

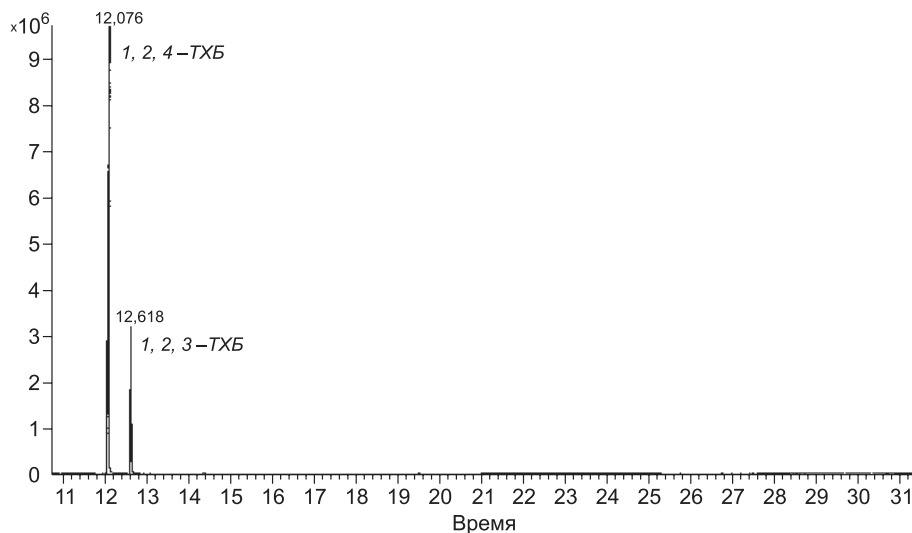


Рис. 2.3. Хроматограмма исходной смеси ТХБ.

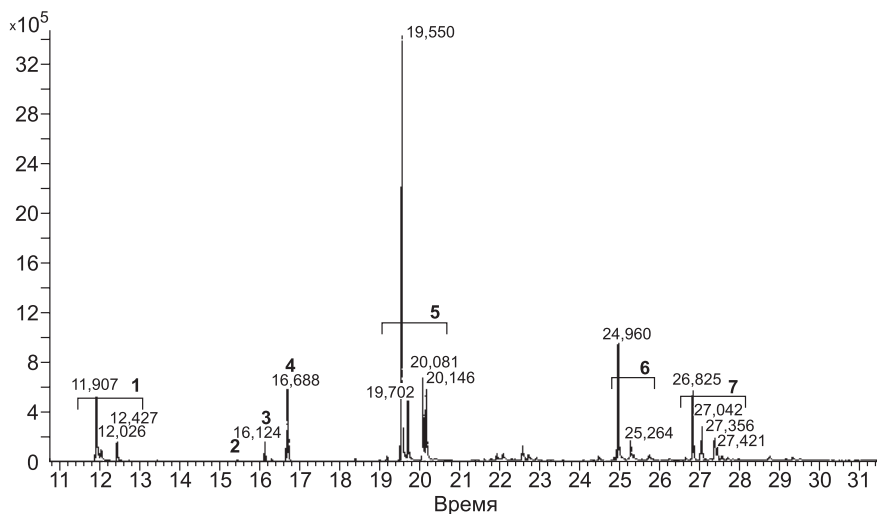


Рис. 2.4. Хроматограмма продуктов взаимодействия ТХБ с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО (номера продуктов реакции соответствуют приведенным в табл. 2.2).

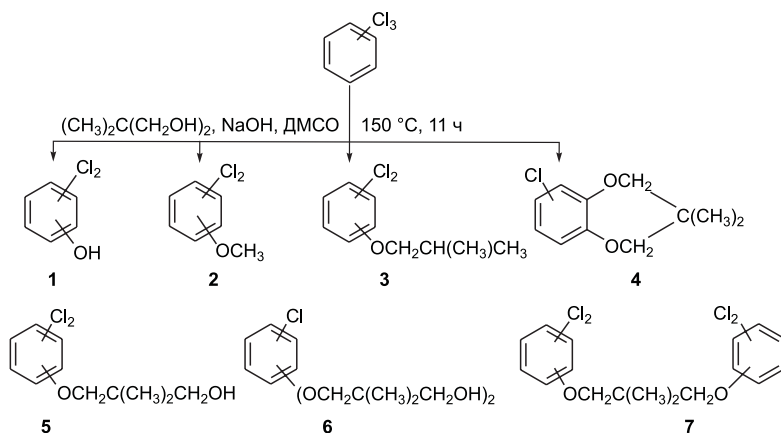


Рис. 2.5. Условия реакции и структуры продуктов, образующихся при взаимодействии смеси ТХБ с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО.

Таблица 2.2

Результаты взаимодействия смеси ТХБ с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО

Номер продукта	Брутто-формула	Молекулярный ион (m/z / I , %)	Базовый ион (m/z)	Содержание, %*
1	$C_6H_3Cl_2OH$	162/100	162	21,1
2	$C_6H_3Cl_2OCH_3$	176/100	176	0,7
3	$C_6H_3Cl_2OC_4H_9$	218/20	162	2,9
4	$C_6H_3ClO_2C_5H_{10}$	212/80	155	12,4
5	$C_6H_3Cl_2OC_5H_{10}OH$	248/15	162	54,2
6	$C_6H_3Cl(OC_5H_{10}OH)_2$	316/25	144	7,0
7	$C_6H_3Cl_2OC_5H_{10}OC_6H_3Cl_2$	392/50	69	1,4

* Рассчитано по методу внутренней нормализации при сканировании по базовым ионам.

Основное направление взаимодействия смеси ТХБ с НПГ в ДМСО в присутствии гидроксида натрия – замещение одного атома хлора на неопентилгликолюксигруппу, содержание продукта моноалкоксилирования 5 составляет 54,2 %. Конкурирующими процессами являются гидролиз (1 – 21,1 %), замещение двух вицинальных атомов хлора одной молекулой НПГ (4 – 12,4 %) и двух атомов хлора двумя неопентилгликолюксигруппами (6 – 7,0 %). Доля продуктов 2, 3 невелика (0,7 и 2,9 % соответственно). Факт образования простых эфиров 7 (1,4 %) объясняется реализацией механизма реакции Вильямсона [Вацуру, Мищенко, 1976] при соотношении $ArX:(CH_2OH)_2C(CH_3)_2$ (где ArX – любой из трихлорбензолов), равном 2:1.

Структуры соединений 1–7 подтверждены данными ГХ-МСД. В их масс-спектрах присутствуют пики молекулярных ионов, а образовав-

шиеся фрагментарные ионы соответствуют структуре всех соединений (рис. 2.6–2.9). Состав кластеров в пиках молекулярных ионов соответствует количеству атомов хлора в молекуле, что позволяет достаточно уверенно установить состав полученных смесей. Из-за сходности направлений фрагментации изомерных продуктов 1–7 в условиях электронной ионизации при регистрации масс-спектров указать точный ин-

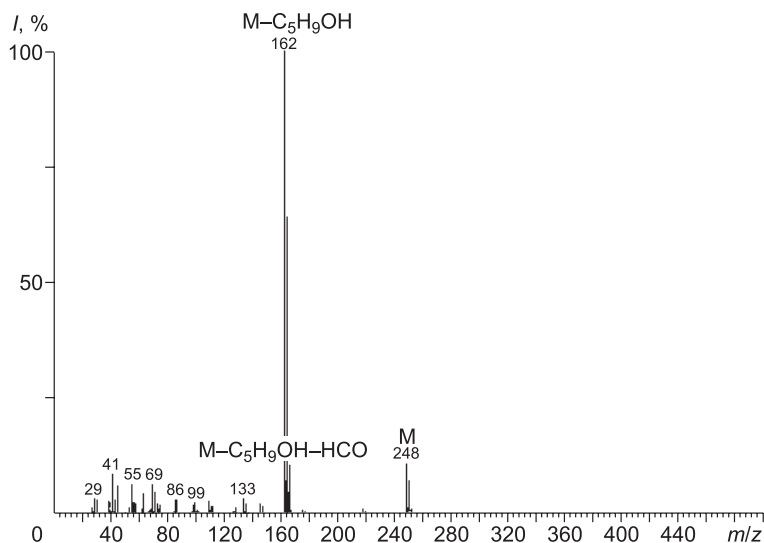


Рис. 2.6. Масс-спектр соединения 5.

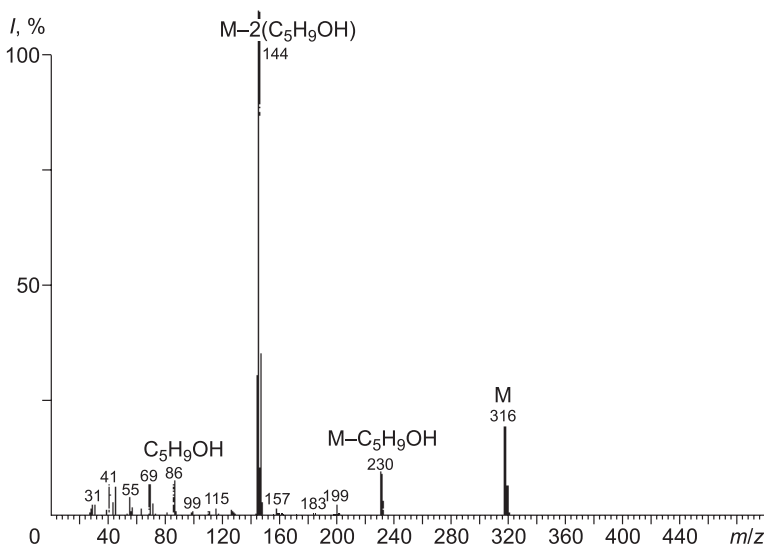


Рис. 2.7. Масс-спектр соединения 6.

декс расположения атомов хлора и введенных функциональных групп в ароматическом ядре не представляется возможным.

Масс-спектры соединений 1, 2 совпадают с масс-спектрами из базы NIST05. В масс-спектрах производных 3, 5, 6 присутствуют пики молекулярных ионов с интенсивностью 10–20 %. Фрагментация проходит путем отрыва бутилена (C_4H_8) в случае соединения 3 или пентенола (C_5H_9OH)

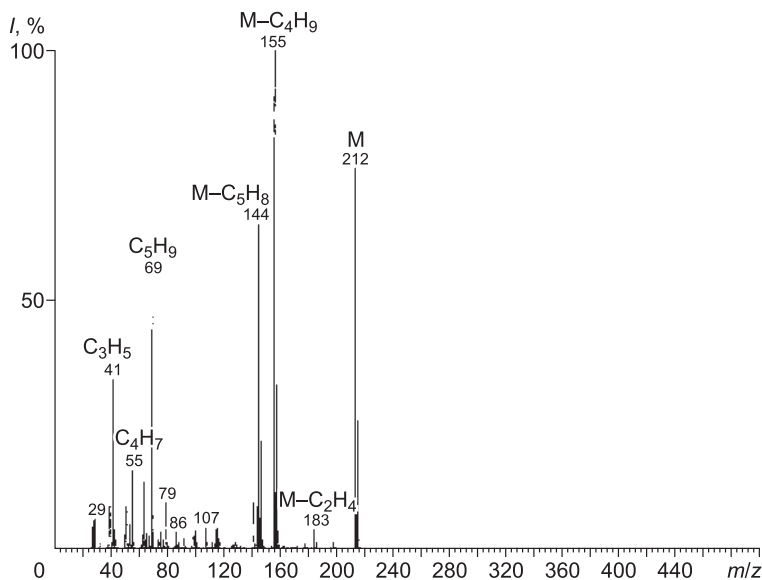


Рис. 2.8. Масс-спектр соединения 4.

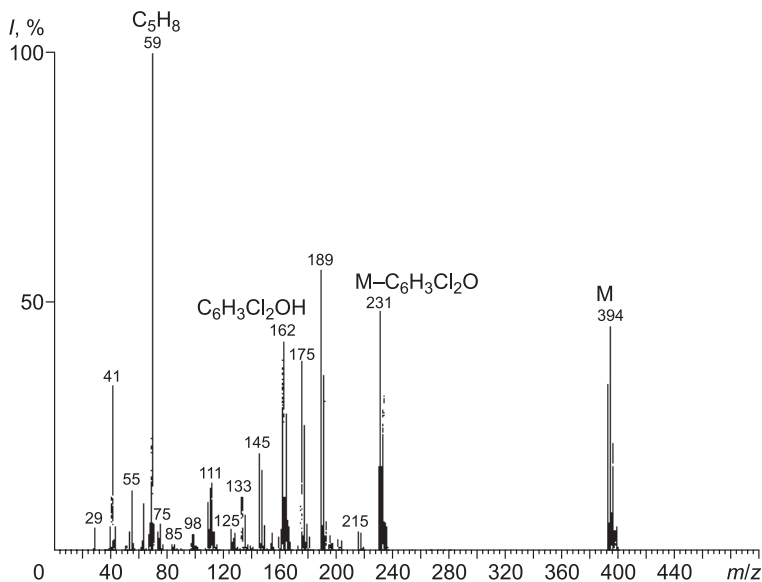


Рис. 2.9. Масс-спектр соединения 7.

для соединений 5, 6. Образовавшийся пик иона, соответствующий дихлорфенолу, обладает максимальной интенсивностью. Далее идет распад, соответствующий дихлорфенолам. Подобный путь фрагментации типичен для арилалкиловых эфиров [Вульфсон и др., 1986; Лебедев, 2003].

В масс-спектре производного 4 пик молекулярного иона имеет интенсивность 76 %. Далее происходит последовательный отрыв CH_3 - и CH_2 -групп, регистрируются пики с m/z 197 и m/z 183 с интенсивностью 2 и 4 % соответственно. Дальнейший распад идет по двум направлениям. В первом случае регистрируется пик иона, образовавшийся при уходе C_4H_9 -группы (М-57) и являющийся базовым. По второму направлению регистрируется пик иона, отвечающий уходу C_5H_8 -группы (М-68). При этом образуется ион, соответствующий хлордигидроксибензолу $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{OH})_2$. Последующий распад по обоим направлениям происходит путем последовательного отрыва HCO -групп. В масс-спектре регистрируются пики с m/z 57 и 69, соответствующие ионам $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ и $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$.

В масс-спектрах продуктов 7 регистрируется пик молекулярного иона, и состав кластеров соответствует четырем атомам хлора. Фрагментация молекулярного иона проходит путем отрыва $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}$ -группы, затем последовательного отрыва CH_2 -групп и т. д. Регистрируется пик с m/z 162, соответствующий дихлорфенолу $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{OH}]^+$. Максимальной интенсивностью обладает пик с m/z 69 $[\text{C}_5\text{H}_8]^+$.

Опираясь на данные о реакционной способности ТХБ, аналогично изучена смесь продуктов, полученная в результате взаимодействия технической смеси ПХБ «Совол» с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО, и установлено, что в условиях реакции конгенеры смеси «Совол» претерпевают более глубокие превращения по сравнению с ТХБ (рис. 2.10, 2.11). Анализ продуктов взаимодействия показывает, что состав полученных смесей продуктов сложен, число пиков на хроматограммах значительно увеличилось, а их относительная интенсивность заметно уменьшилась. Во многих случаях отмечено совместное элюирование нескольких соединений, в результате чего зарегистрированы масс-спектры смесей. Получено около 30 новых типов производных ПХБ, различающихся как количеством оставшихся атомов хлора, так и природой замещающей группы (табл. 2.3). Все конгенеры смеси «Совол» трансформировались в условиях реакции полностью.

Основной вклад в смесь продуктов вносят гидроксипроизводные ПХБ (52,1 %), примерно половина из них является продуктами обмена атомов хлора только на гидроксигруппы 14, 19, 32 (31,9 %), другая часть (20,2 %) представляет собой производные смешанного типа с гидроксисиланзаместителями 18, 26–29, 31, 32, 35. В качестве алкоксипроизводных зарегистрированы соединения с метокси- — 9, 11, 20, изо-бутокси- — 10, 12 и неопентилгликолюксигруппами — 8, 13, 17, 21. Кроме того, имеются производные, образованные при замещении одной молекулой НПГ двух вицинальных атомов хлора в одном 16, 24 или двух 34 ядрах ПХБ и др. Продукты реакции конгенов ПХБ, аналогичные соединениям 7, в результирующей смеси не зарегистрированы.

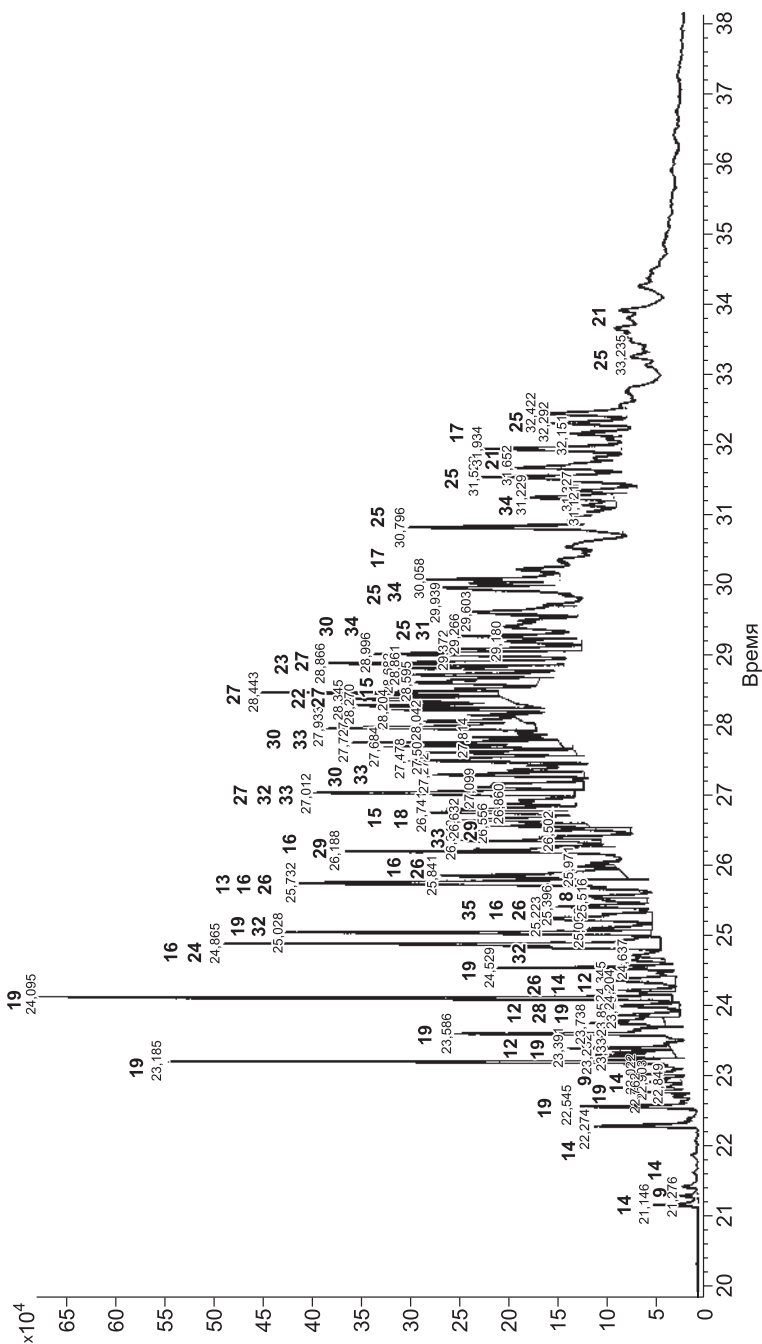


Рис. 2.10. Хроматограмма продуктов взаимодействия смеси ПХБ с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО (номера продуктов реакции соответствуют приведенным в табл. 2.3).

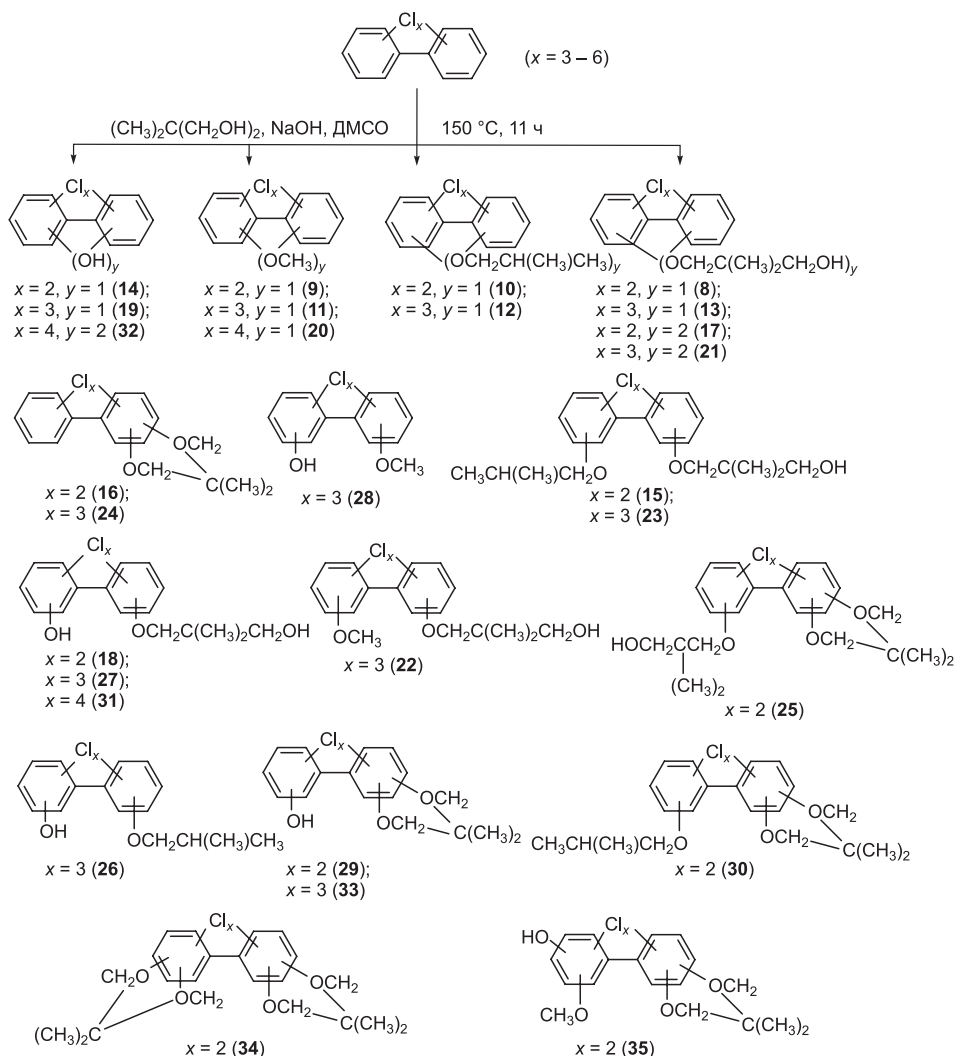


Рис. 2.11. Условия реакции и структуры продуктов, образующихся при взаимодействии смеси ПХБ с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО.

ТХБ в реакции с НПГ в присутствии гидроксида натрия дают только монопроизводные, в том числе на основе продуктов диспропорционирования НПГ (метанола и изо-бутанола). Тетрахлорбифенилы претерпевают как моно-, так и дизамещение. Пентахлорбифенилы в условиях реакции трансформируются в продукты моно-, ди- и тризамещения, существенно снижая количество атомов хлора с учетом того, что в коммерческой смеси ПХБ «Совол» они составляют основное содержание (50 %) [Кириченко и др., 2000; Питерских и др., 2001]. Гексахлорбифенилы подвергаются еще более глубокому замещению, образуя продукты от ди- до тетразамещения. Подобный порядок реакционной способности

Таблица 2.3

Данные о продуктах взаимодействия смеси ПХБ с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО

Исходные ПХБ	Номер продукта	Брутто-формула	Молекулярный ион (m/z / I , %)	Базовый ион (m/z)	Содержание, %*
$C_{12}H_7Cl_3$	8	$C_{12}H_7Cl_2OC_5H_{10}OH$	324/23	238	0,1
	9	$C_{12}H_7Cl_2OCH_3$	252/100	252	1,9
	10	$C_{12}H_7Cl_2OC_4H_9$	294/27	238	< 0,1
$C_{12}H_6Cl_4$	11	$C_{12}H_6Cl_3OCH_3$	286/100	286	< 0,1
	12	$C_{12}H_6Cl_3OC_4H_9$	328/22	272	1,5
	13	$C_{12}H_6Cl_3OC_5H_{10}OH$	358/25	272	3,2
	14	$C_{12}H_6Cl_3OH$	272/100	272	2,6
	15	$C_{12}H_6Cl_2(OC_5H_{10}OH)OC_4H_9$	396/21	254	1,9
	16	$C_{12}H_6Cl_2O_2C_5H_{10}$	322/100	322	5,2
	17	$C_{12}H_6Cl_2(OC_5H_{10}OH)_2$	426/23	254	4,7
	18	$C_{12}H_6Cl_2(OC_5H_{10}OH)OH$	340/20	254	1,2
$C_{12}H_5Cl_5$	19	$C_{12}H_5Cl_4OH$	306/100	306	19,5
	20	$C_{12}H_5Cl_4OCH_3$	320/100	306	0,1
	21	$C_{12}H_5Cl_3(OC_5H_{10}OH)_2$	460/21	288	0,4
	22	$C_{12}H_5Cl_3(OC_5H_{10}OH)OCH_3$	388/19	302	1,6
	23	$C_{12}H_5Cl_3(OC_5H_{10}OH)OC_4H_9$	430/15	288	3,5
	24	$C_{12}H_5Cl_3O_2C_5H_{10}$	356/100	356	3,5
	25	$C_{12}H_5Cl_2(OC_5H_{10}OH)O_2C_5H_{10}$	424/36	338	10,7
	26	$C_{12}H_5Cl_3(OC_4H_9)OH$	344/24	288	4,7
	27	$C_{12}H_5Cl_3(OC_5H_{10}OH)OH$	374/20	288	11,2
	28	$C_{12}H_5Cl_3(OCH_3)OH$	302/100	302	1,7
	29	$C_{12}H_5Cl_2(O_2C_5H_{10})OH$	338/100	338	0,6
	30	$C_{12}H_5Cl_2(O_2C_5H_{10})OC_4H_9$	394/52	338	2,6
$C_{12}H_4Cl_6$	31	$C_{12}H_4Cl_4(OC_5H_{10}OH)OH$	408/15	322	1,5
	32	$C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$	322/100	322	4,9
	33	$C_{12}H_4Cl_3(O_2C_5H_{10})OH$	372/100	372	6,0
	34	$C_{12}H_4Cl_2(O_2C_5H_{10})_2$	422/100	422	2,4
	35	$C_{12}H_4Cl_2(O_2C_5H_{10})(OCH_3)OH$	368/100	368	2,8

* Рассчитано по методу внутренней нормализации при сканировании по базовым ионам.

групп конгенов в реакциях нуклеофильного замещения совпадает с исследованными ранее процессами [Забелина и др., 2004, 2005].

Для установления структуры полученных продуктов 8–35 изучены масс-спектры всех вновь зарегистрированных соединений. Примеры типичных масс-спектров приведены на рис. 2.12–2.20. В условиях электронной ионизации все соединения 8–35 дают пики молекулярных ионов разной интенсивности. Характер распада молекулярных ионов этих продуктов совпадает с фрагментацией молекулярных ионов аналогичных производных 1–6, полученных из ТХБ.

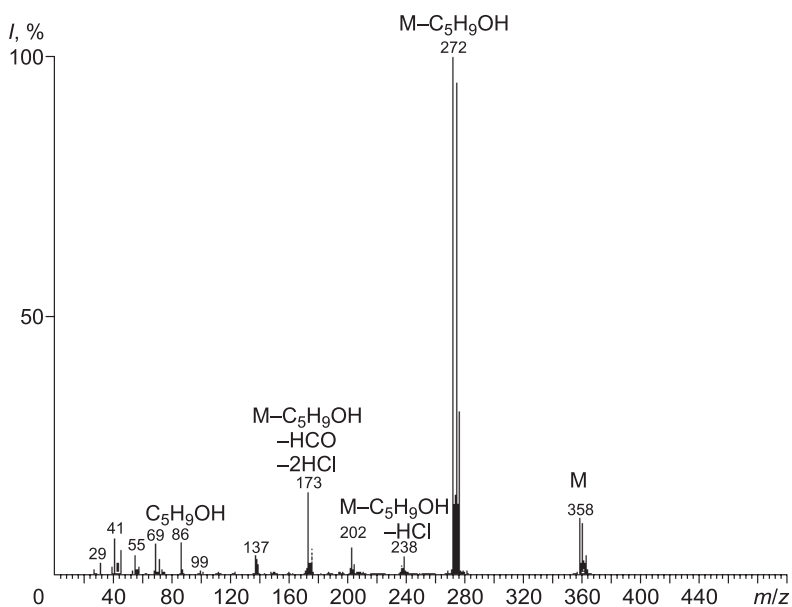


Рис. 2.12. Масс-спектр соединения 13.

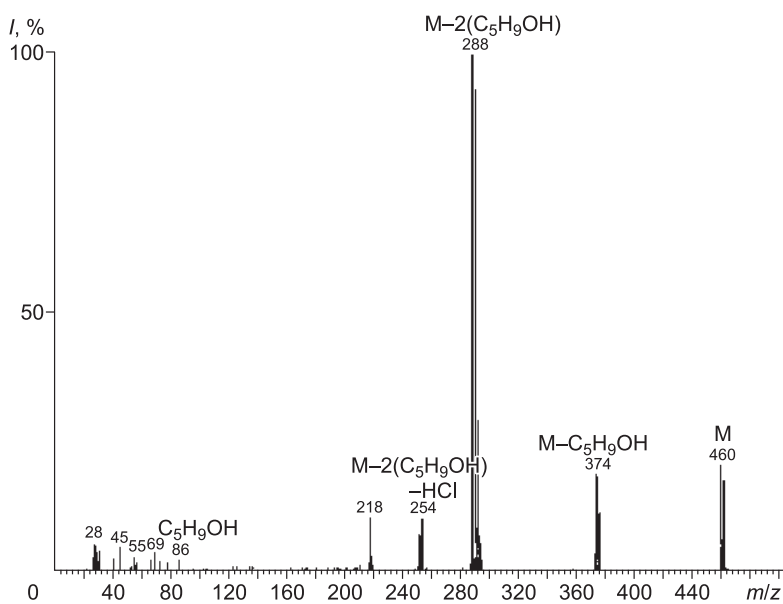


Рис. 2.13. Масс-спектр соединения 21.

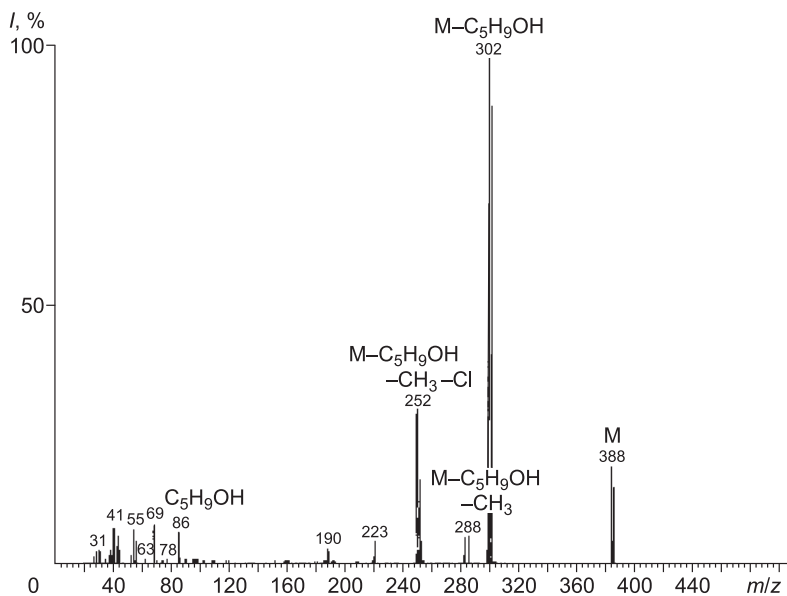


Рис. 2.14. Масс-спектр соединения 22.

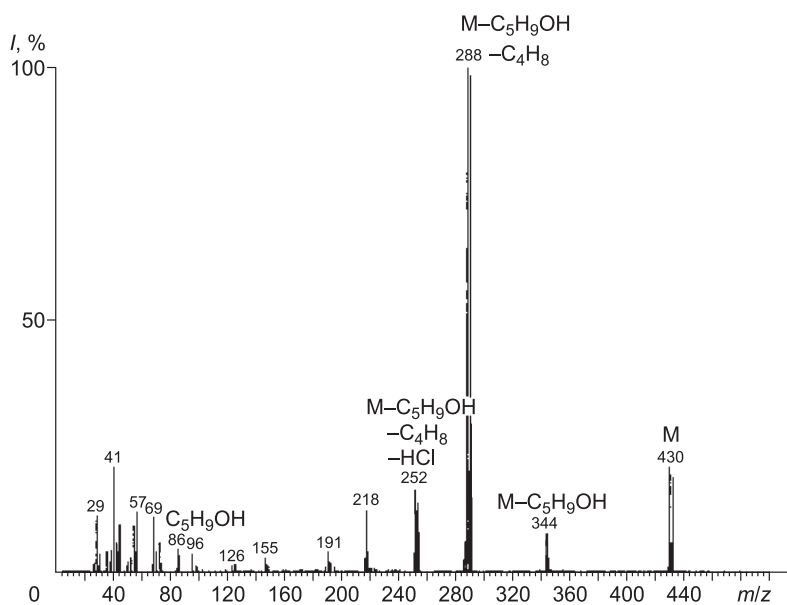


Рис. 2.15. Масс-спектр соединения 23.

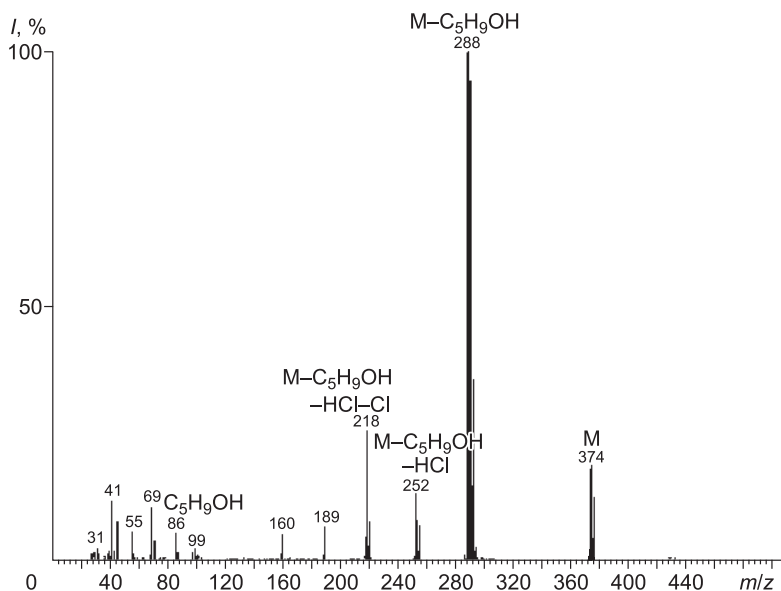


Рис. 2.16. Масс-спектр соединения 27.

Масс-спектры гидрокси- 14, 19, 32, метокси- 9, 11, 20 и изо-бутоксипроизводных 10, 12 ПХБ совпадают с масс-спектрами аналогичных производных, представленных в работе [Горбунова и др., 2011]. Направление фрагментации молекулярных ионов в масс-спектрах моно- и динеопентилгликолоксипроизводных ПХБ 8, 13, 17, 21 является аналогичным с фрагментацией, описанной в работе [Забелина и др., 2005] для алкоксипроизводных. Во всех спектрах имеются пики молекулярных ионов с относительной интенсивностью 10–25 %. Базовыми пиками являются пики ионов, соответствующие моно- и дигидроксипроизводным ПХБ, образованные при отщеплении пентенола (C_5H_9OH). Затем идет последовательный отрыв Cl^+ (HCl), HSO -групп. Во всех масс-спектрах присутствует пик с m/z 86 [C_5H_9OH] $^+$ с интенсивностью до 1 %.

Для масс-спектров соединений, одновременно содержащих метокси- и неопентилгликолокси группы 22, изо-бутокси- и неопентилгликолокси группы 15, 23, гидрокси- и неопентилгликолокси группы 18, 27, 31, характерно наличие пика молекулярного иона интенсивностью 20–25 %. Базовыми пиками являются пики ионов, соответствующие дигидроксипроизводным ПХБ. Во всех случаях происходит сначала отрыв пентенола (C_5H_9OH). При фрагментации изо-бутоксинеопентилгликолокси производных 15, 23 затем происходит уход бутилена (C_4H_8), при фрагментации метоксинеопентилгликолокси производного 22 – уход CH_3 -группы. Далее происходит распад, характерный для метокси-, изо-бутокси- или гидроксипроизводных ПХБ.

Для масс-спектров соединений 16, 24, 33, полученных при замещении двух вицинальных атомов хлора одной молекулой НПГ, характерно

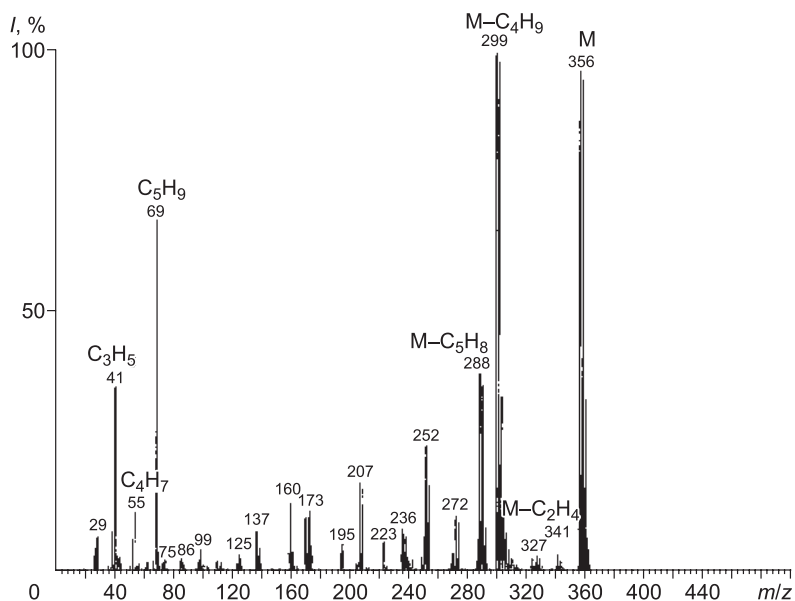


Рис. 2.17. Масс-спектр соединения 24.

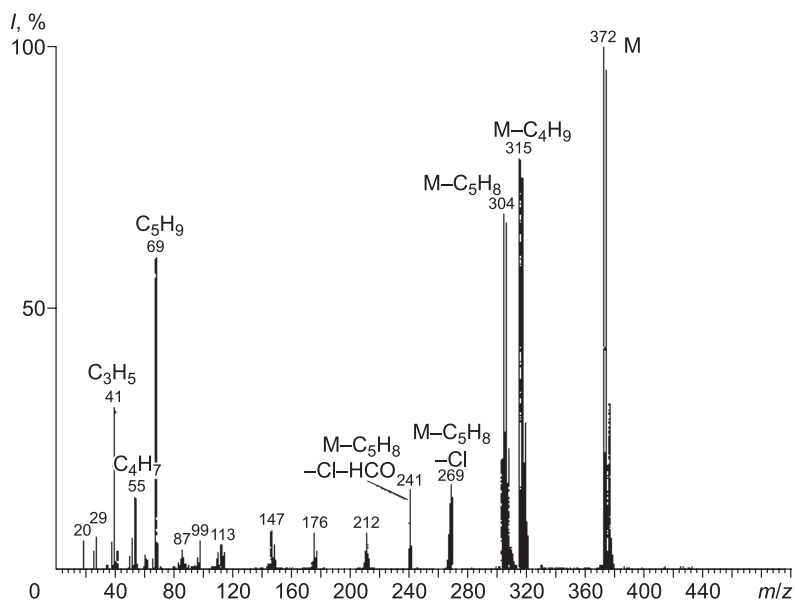


Рис. 2.18. Масс-спектр соединения 33.

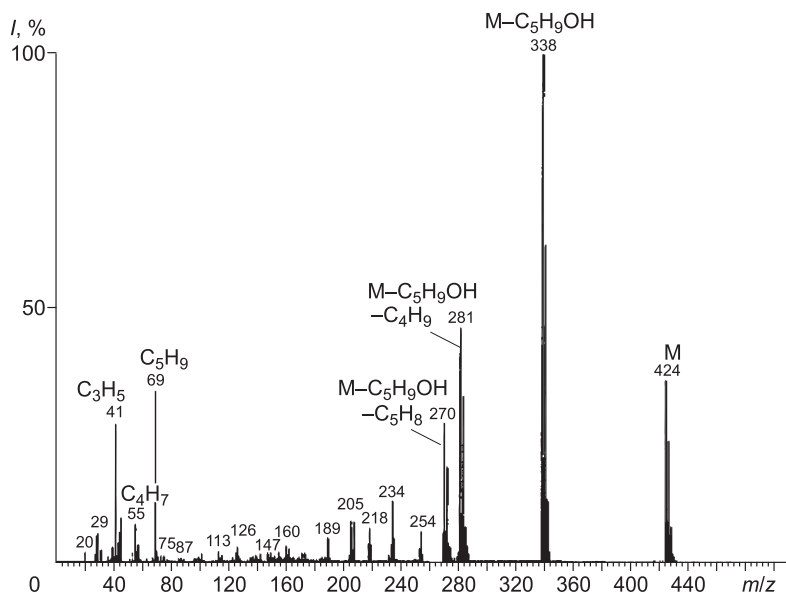


Рис. 2.19. Масс-спектр соединения 25.

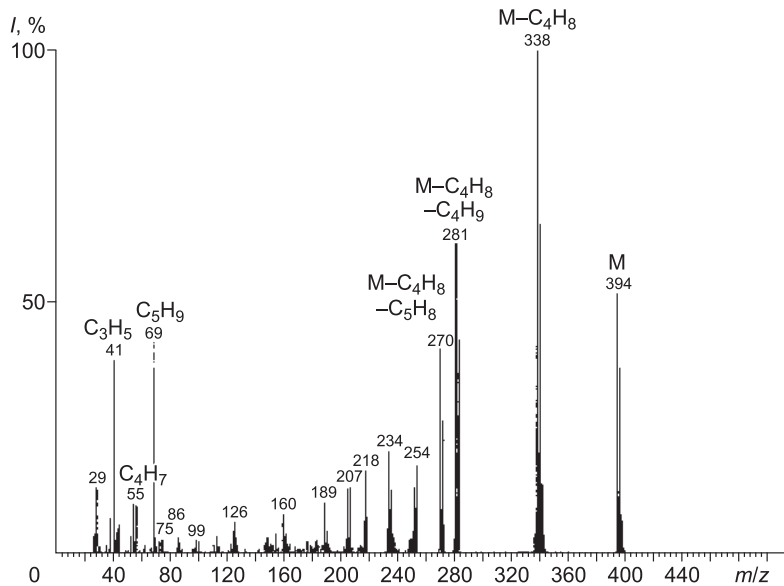


Рис. 2.20. Масс-спектр соединения 30.

наличие пика молекулярного иона. Практически во всех масс-спектрах этот пик является базовым. Далее происходит последовательный отрыв двух CH_3 -групп, при этом интенсивность пиков $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ и $[\text{M}-2\text{CH}_3]^+$ очень низкая (1–2 %). Дальнейший распад идет по двум направлениям. В первом случае регистрируются пики, образованные при уходе C_4H_9 -группы (М-57), с интенсивностью до 80 %. По второму направлению регистрируются пики, образованные при уходе C_5H_8 -группы (М-68), также высокой интенсивности (60–70 %). При этом образуется ион, соответствующий полихлоргидроксифенилу. Последующий распад по обоим направлениям происходит путем последовательного отрыва Cl^\bullet , HCO -групп до распада бензольного кольца. Характерной особенностью масс-спектров таких производных является наличие пиков с m/z 69 $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$ и m/z 41 $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ с интенсивностью 40–70 %. Также присутствует пик с m/z 57 $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ с интенсивностью 20–30 %.

В масс-спектрах соединений 30, 25, 35 присутствуют пики молекулярных ионов средней интенсивности (~50 %). В масс-спектрах производных 29 этот пик является базовым. При распаде производных 30, 25, 35 первоначально происходит уход бутилена $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]$, пентенола $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}]$ или CH_3 -группы соответственно с образованием соответствующего гидроксипроизводного. Пик этого иона обладает максимальной интенсивностью. Затем распад происходит по схеме, описанной выше, характерной для производных 16, 24.

Взаимодействие трихлорбензолов и полихлорированных бифенилов с триметилпропаном

Химическая модификация технической смеси «Совол» трехатомным спиртом ТМП в присутствии гидроксида натрия проведена в аналогичных условиях. Для идентификации продуктов реакции использованы те же аналитические методы (ГХ-МСД). В качестве модельных соединений также использована смесь ТХБ.

Хроматограмма смеси продуктов 1, 36–40, полученных в результате взаимодействия смеси ТХБ с ТМП (гидроксид натрия, ДМСО, 150 °С, 11 ч), и их структуры представлены на рис. 2.21, 2.22, аналитические данные – в табл. 2.4. Исходные ТХБ в условиях ГХ-МСД не зарегистрированы.

Как и в случае с НПГ, среди производных ТХБ и ТМП обнаружены продукты нуклеофильного замещения одного атома хлора на гидроксигруппу 1, диметилпропанметилоксигруппу 38 (аналогично соединениям 5), а также продукты нуклеофильного замещения двух вицинальных атомов хлора на диалкоксигруппу на основе ТМП 37 (аналогично соединениям 4). Похожим результатом также является образование производных 7 в случае взаимодействия с НПГ и 39 в случае взаимодействия с ТМП как нуклеофильного замещения по одному атому хлора в двух молекулах ТХБ алкоксигруппами одной молекулы многоатомного спирта. Продукт 40 образован в результате вовлечения в процесс всех гидроксигрупп ТМП и двух молекул ТХБ. Неординарным является факт

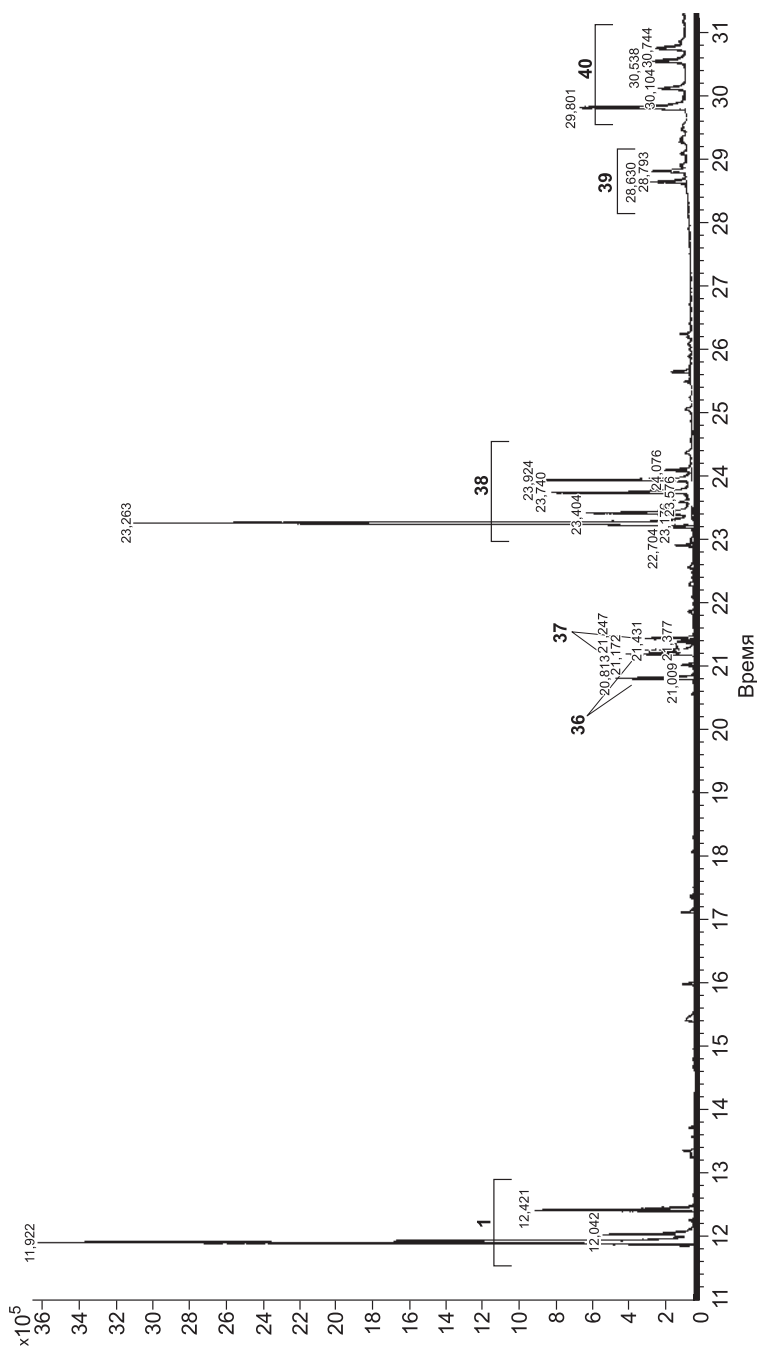


Рис. 2.21. Хромотограмма продуктов взаимодействия ТХБ с ТМП и гидроксидом натрия в среде ДМСО (номера продуктов реакции соответствуют приведенным в табл. 2.4).

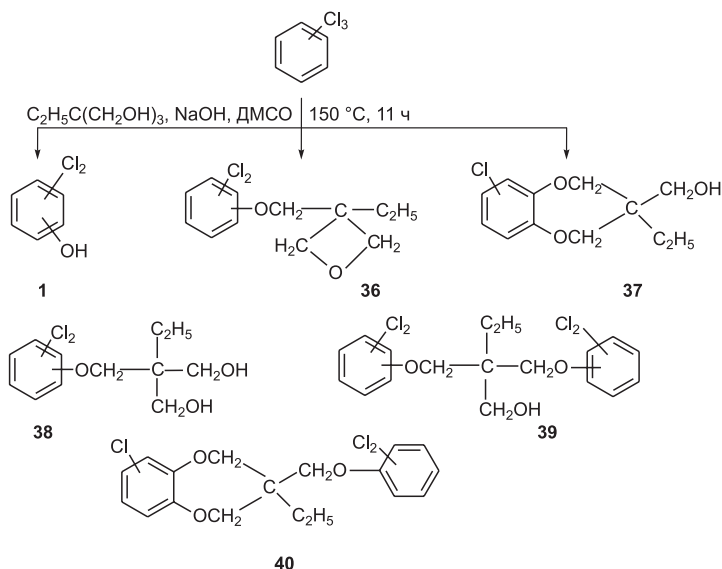


Рис. 2.22. Условия реакции и структуры продуктов, образующихся при взаимодействии смеси ТХБ с ТМП и гидроксидом натрия в среде ДМСО.

Таблица 2.4

Результаты взаимодействия смеси ТХБ с ТМП и гидроксидом натрия в среде ДМСО

Номер продукта	Брутто-формула	Молекулярный ион (m/z /I, %)	Базовый ион (m/z)	Содержание, %*
1	$C_6H_3Cl_2OH$	162/100	162	34,4
36	$C_6H_3Cl_2OC_6H_{11}O$	260/20	41	7,9
37	$C_6H_3ClO_2C_6H_{11}OH$	242/90	144	2,2
38	$C_6H_3Cl_2OC_6H_{11}O_2H_2$	278/10	162	41,4
39	$C_6H_3Cl_2OC_6H_{11}ONOC_6H_3Cl_2$	386/70	155	3,1
40	$C_6H_3ClO_2C_6H_{11}OC_6H_3Cl_2$	422/25	162	10,9

* Рассчитано по методу внутренней нормализации при сканировании по базовым ионам.

образования производного оксетана 36, формально соответствующего процессу дегидратации продукта 38.

В масс-спектрах всех полученных производных 36–40 присутствуют пики молекулярных ионов (рис. 2.23–2.27). В масс-спектрах соединений 36 имеются пики молекулярных ионов с интенсивностью около 20 %. Для этих масс-спектров характерно наличие пиков ионов, соответствующих последовательному отрыву фрагмента $C_6H_{10}O$ (M-98), HCO-группы и Cl^+ .

В масс-спектрах продуктов 37 пик молекулярного иона имеет интенсивность 90 %. Далее происходит отрыв CH_2OH -группы, и дальнейший распад идет по двум направлениям. В первом случае регистрируется пик с m/z 155, образовавшийся при уходе $C_5H_{11}O$ -группы (M-87), с

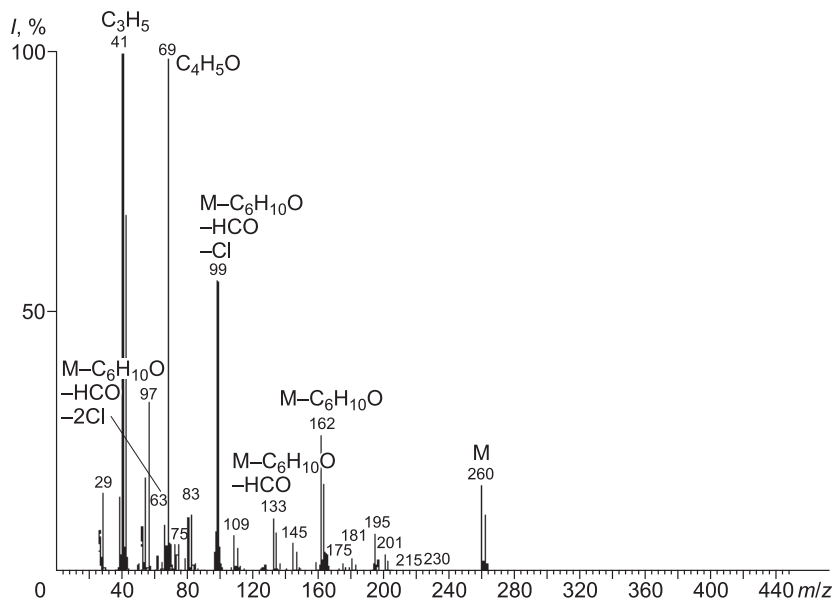


Рис. 2.23. Масс-спектр соединения 36.

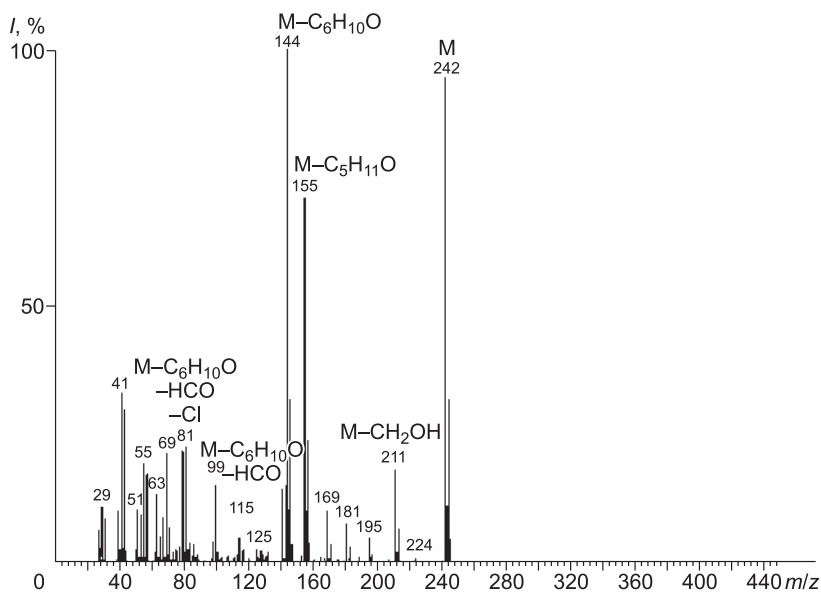


Рис. 2.24. Масс-спектр соединения 37.

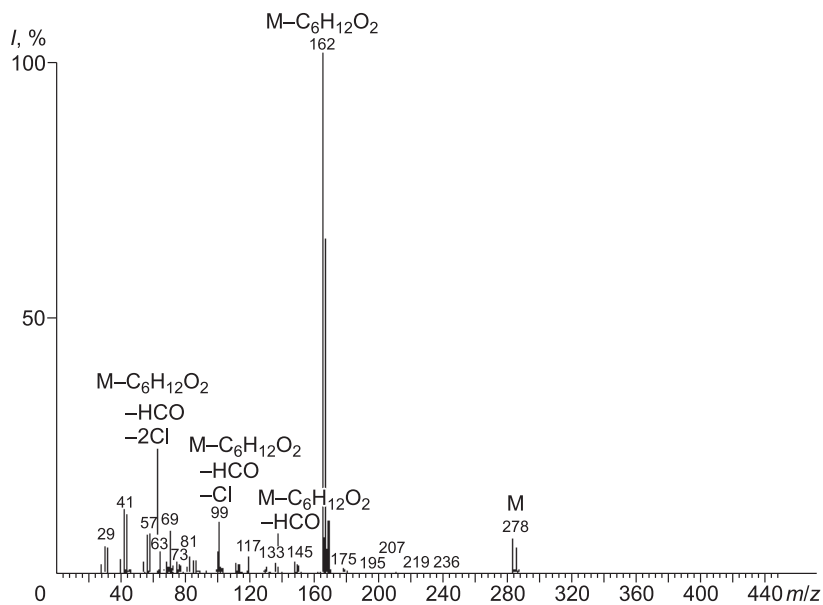


Рис. 2.25. Масс-спектр соединения 38.

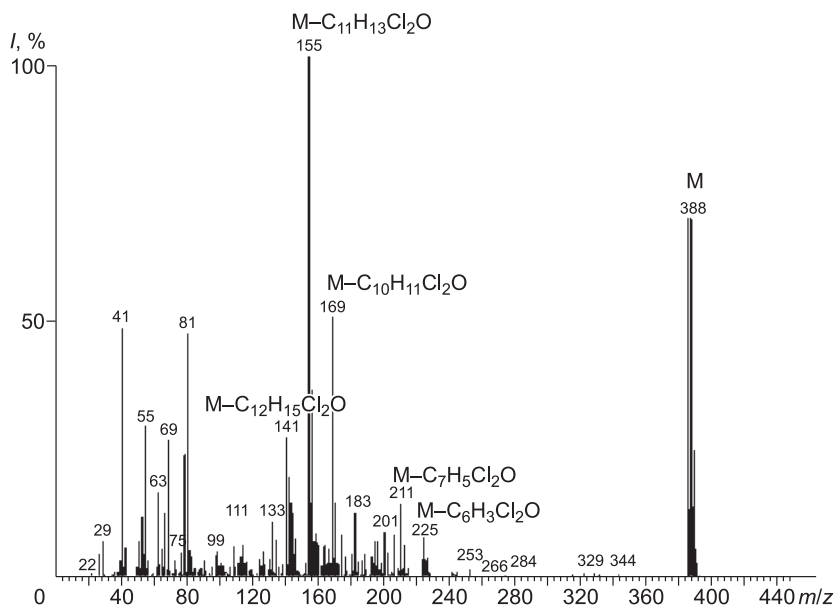


Рис. 2.26. Масс-спектр соединения 39.

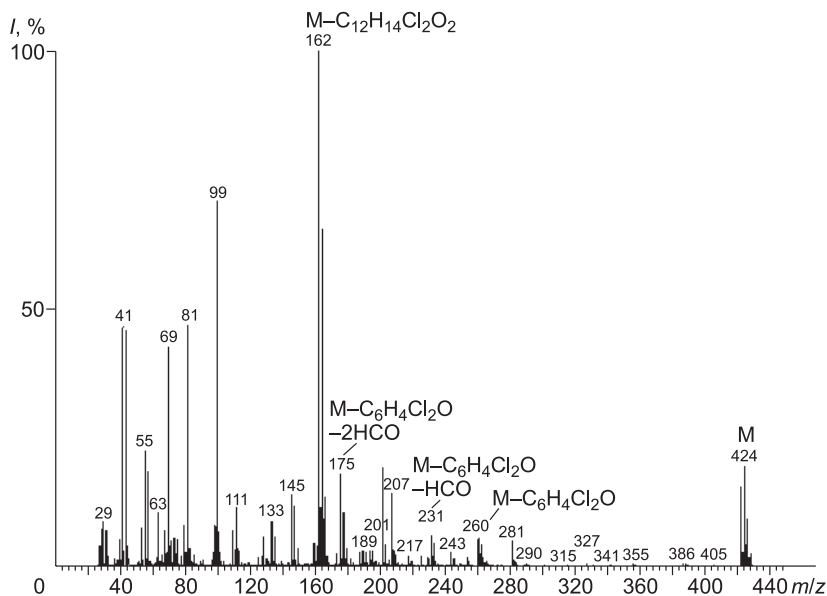


Рис. 2.27. Масс-спектр соединения 40.

интенсивностью 75 %. По второму направлению регистрируется пик с m/z 144, отвечающий уходу $C_6H_{10}O$ -группы (М-98). При этом образуется пик иона, соответствующий дихлорфенолу, с максимальной интенсивностью. Последующий распад по обоим направлениям проходит путем последовательного отрыва НСО-групп до распада бензольного кольца.

В масс-спектрах продуктов 38 пики молекулярных ионов имеют интенсивность 8–9 %. Фрагментация происходит путем отрыва $C_6H_{12}O_2$ -группы с образованием пика иона, соответствующего дихлорфенолу с максимальной интенсивностью. Далее идет отрыв НСО-группы с образованием пика с m/z 133 и интенсивностью 2 %.

В масс-спектрах продуктов 39 присутствуют пики молекулярных ионов с интенсивностью 70 %. Для них характерно наличие пиков ионов, соответствующих последовательному отрыву $C_6H_3Cl_2O$ -группы и CN_2 -фрагментов.

Для масс-спектров соединений 40 характерно наличие пика молекулярного иона с интенсивностью 25 %, фрагментация происходит путем последовательного отрыва $C_6H_4Cl_2O$ - и $Cl_2H_{14}O_2Cl_2$ -групп, и образовавшийся пик иона дихлорфенола обладает максимальной интенсивностью.

Посредством анализа смеси продуктов взаимодействия технической смеси ПХБ «Совол» с ТМП в присутствии гидроксида натрия в среде ДМСО установлено, что часть три- и тетрахлорированных конгенов ПХБ в реакционных условиях не подвергаются химической трансформации (рис. 2.28). Перечень соединений, образовавшихся в данной реакции, представлен на рис. 2.29 и в табл. 2.5.



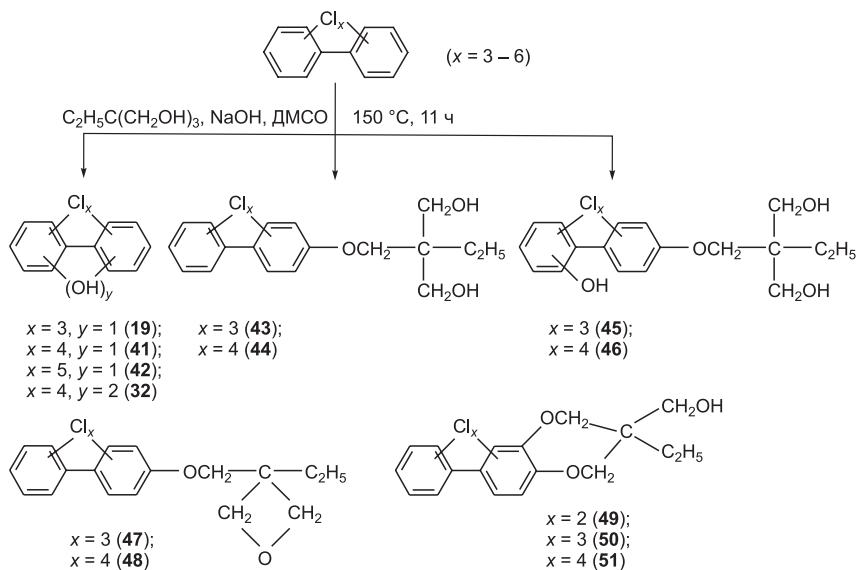


Рис. 2.29. Условия реакции и структуры продуктов, образующихся при взаимодействии смеси ПХБ с ТМП и гидроксидом натрия в среде ДМСО.

Таблица 2.5

Данные о продуктах взаимодействия смеси ПХБ с ТМП и гидроксидом натрия в среде ДМСО

Исходные ПХБ	Номер продукта	Брутто-формула	Молекулярный ион (m/z / I , %)	Базовый ион (m/z)
$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4$	19	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{OH}$	272/100	272
	43	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OH})_2$	388/9	272
	47	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$	370/15	272
	49	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$	352/100	352
$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_5$	41	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{OH}$	306/100	306
	44	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{OCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OH})_2$	422/9	306
	45	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{OH}$	404/10	288
	48	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$	404/20	306
	50	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_3(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$	386/100	386
$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_6$	32	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{OH})_2$	322/100	322
	42	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_5\text{OH}$	340/100	340
	46	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{OCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{OH}$	438/10	322
	51	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_4(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$	420/100	420

Достоверную количественную оценку вклада каждого соединения 19, 32, 41–51 в результирующую смесь с применением метода внутренней нормализации при анализе методом ГХ осуществить не удалось, так как не все продукты реакции элюируются с колонки хроматографа.

Анализ рис. 2.29 показывает, что никаких принципиальных различий во взаимодействиях ТХБ и конгенов ПХБ смеси «Совол» с ТМП нет. Структуры производных на основе ТМП, полученные из ТХБ и конгенов ПХБ, подобны. Основными продуктами взаимодействия ПХБ и ТМП, регистрируемыми ГХ, являются гидроксипроизводные ПХБ 19, 32, 41, 42 и продукты замещения одного атома хлора в тетра- и пентахлорбифенилах на диметилпропанметилокси группу 43, 44. Также регистрируются производные, образовавшиеся при замещении двух вицинальных атомов хлора одной молекулой ТМП 49, 50, 51.

Для всех масс-спектров продуктов реакции характерно наличие пиков молекулярных ионов (рис. 2.30–2.32). Характер фрагментации молекулярных ионов соединений, полученных при взаимодействии ПХБ и ТМП, подобен характеру распада молекулярных ионов аналогичных продуктов, полученных при взаимодействии ТХБ и ТМП.

Для масс-спектров соединений 43 и 44 характерно наличие пиков молекулярных ионов с интенсивностью 8–9 %. Базовым является пик, отвечающий уходу $C_6H_{12}O_2$ -группы. При этом образуется ион, соответствующий $C_{12}H_5Cl_4OH$, в случае производного 43 или $C_{12}H_6Cl_3OH$ в случае производного 44. Далее происходит последовательный отрыв двух атомов Cl^{\bullet} , а затем HCO -группы.

В масс-спектрах соединений 45, 46 присутствуют пики молекулярных ионов с интенсивностью до 10 %. Распад молекулярных ионов происходит путем отрыва $C_6H_{12}O_2$ -группы с регистрацией пика иона $C_{12}H_4Cl_4(OH)_2$, затем идет последовательный отрыв двух Cl^{\bullet} и HCO -группы.

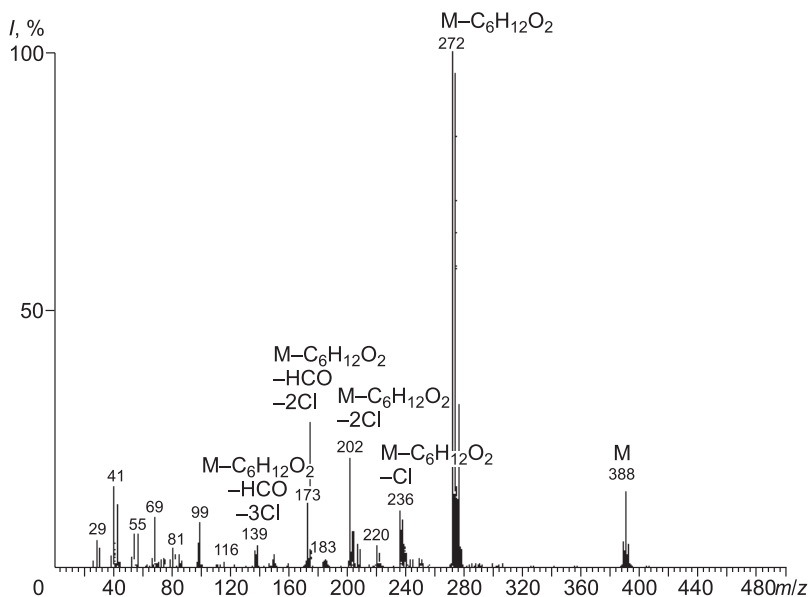


Рис. 2.30. Масс-спектр соединения 43.

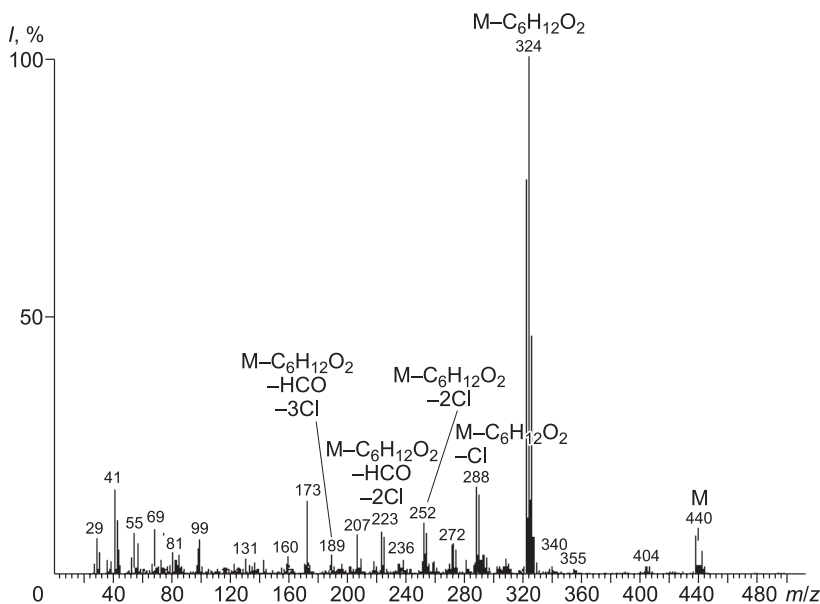


Рис. 2.31. Масс-спектр соединения 46.

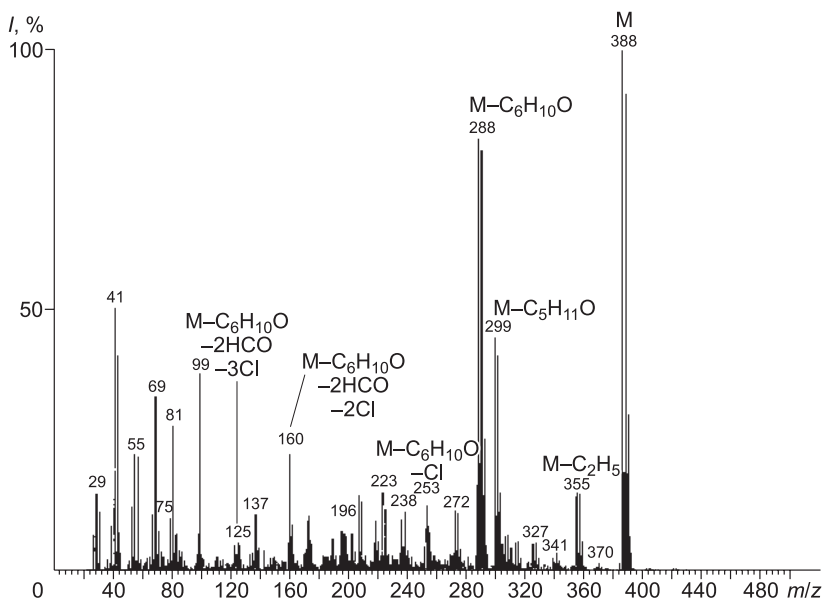


Рис. 2.32. Масс-спектр соединения 50.

В масс-спектрах продуктов 47 и 48 регистрируются пики молекулярных ионов с интенсивностью 20–25 %. Фрагментация молекулярного иона проходит путем ухода $C_6H_{10}O$ -группы с регистрацией пиков ионов соответствующих гидроксиполихлорбифенилов.

В масс-спектрах соединений 49–51 пики молекулярных ионов являются базовыми, и распад проходит по двум направлениям: в первом случае происходит уход $C_5H_{11}O$ -группы (М-87), во втором – $C_6H_{10}O$ -группы (М-98).

Необходимо отметить, что в случае взаимодействия конгенов ПХБ смеси «Совол» с ТМП вероятность образования продуктов с вовлечением еще одной молекулы полихлорированного бифенила в уже синтезированное производное возрастает в отличие от взаимодействия с НПГ. В пользу возможного образования более высокомолекулярного продукта свидетельствует факт частичного элюирования производных ТМП и ПХБ с колонки.

* * *

Итак, можно сделать следующие заключения:

- результаты реакций смеси 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензолов и конгенов ПХБ смеси «Совол» с многоатомными спиртами (НПГ и ТМП) в присутствии гидроксида натрия в среде ДМСО практически однотипны;
- наибольший вклад в продукты реакций вносят гидрокси- и гидроксикалкоксипроизводные;
- взаимодействие технической смеси ПХБ «Совол» с НПГ и гидроксидом натрия в среде ДМСО является первым примером исчерпывающей конверсии всех конгенов в условиях реакции нуклеофильного замещения под действием спирта;
- в результате взаимодействия технической смеси ПХБ «Совол» с ТМП и гидроксидом натрия в среде ДМСО установлено, что три- и тетрахлорированные конгенеры практически не подвергаются химической трансформации в условиях реакции;
- реакционная способность изомерных групп конгенов ПХБ возрастает в ряду: тетра-, пента-, гексахлорбифенилы;
- наличие новых функциональных групп, введенных в молекулы конгенов ПХБ, способствует увеличению солюбилизации полученных производных в водных средах;
- разработанная методика потенциально является способом подготовки техногенных ПХБ для стадии биологического разложения.

2.2. ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В последние годы резко возросла доля исследований, посвященных процессам восстановительного дехлорирования (гидродехлорирования) полихлорированных бифенилов (ПХБ). Развитие наноматериалов и нанотехнологий позволяет создавать и использовать новые типы катализаторов, что дает существенный толчок развитию новых методов гидродехлорирования хлорароматических субстратов.

Содержание Pd в таких катализаторах не превышает 10 мас.%. Источником водорода может служить баллон с водородом или генератор водорода. В таком случае используются, как правило, Pd-катализаторы,

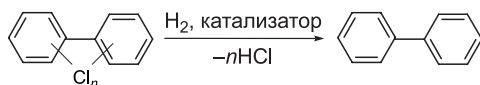


Рис. 2.33. Гидродехлорирование ПХБ водородом в присутствии катализатора.

модифицированные инертными носителями (преимущественно С и SiO_2). Источником водорода также может служить водород, выделяемый *in situ*. В этом случае используются Pd-катализаторы с активными металлами, например, Fe, Mg. Присутствие Pd обеспечивает высокую поверхностную концентрацию водорода за счет большой емкости для адсорбции водорода в своей решетке.

Результатом гидродехлорирования ПХБ является частичное удаление атомов хлора с образованием низкохлорированных продуктов или полное удаление атомов хлора с образованием бифенила (рис. 2.33).

Некоторая часть авторов предпочитают исследовать реакцию гидродехлорирования с использованием отдельных конгенов ПХБ.

В работе [Noma et al., 2003] исследован процесс восстановительного деchlorирования монохлорбифенилов в присутствии катализатора Pd/C и внешнего источника водорода. По данным газохроматографического/масс-спектрометрического (ГХ-МС) анализа результатом реакции является незамещенный бифенил. Нами показано, что *o*-хлорбифенил гидродехлорируется гораздо медленнее, чем *m*-хлорбифенил и *n*-хлорбифенил. Это можно объяснить влиянием как стерических факторов, так и индуктивных электронных эффектов.

В работе [Rodriguez, Lafuente, 2002] более детально изучена реакционная способность атомов хлора, в зависимости от положения его в бифенильном радикале. Авторами данной работы проведено гидродехлорирование 2,4,5-трихлорбифенила в гексане с использованием $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ и 10 % Pd/C (рис. 2.34) и показано, что реакционная способность атомов хлора уменьшается в ряду *мета*- > *пара*- >> *орто*-.

Воздействие на реакционную массу мультиточечным или ультразвуковым генератором, а также повышение температуры до 60 °С позволяет увеличить скорость гетерогенной реакции гидродехлорирования. Использование данной методики для очистки промышленных масел, загрязненных ПХБ, приводит к полной очистке масел от хлорсодержащих продуктов.

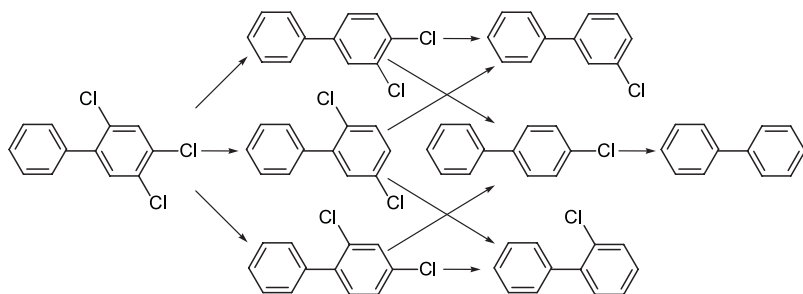


Рис. 2.34. Гидродехлорирование 2,4,5-трихлорбифенила.

Наибольший интерес вызывают исследования процессов гидродехлорирования ПХБ с использованием реальных технических смесей ПХБ.

В качестве объекта исследования в работе [Lorenc-Grabowska et al., 2006] выбрана смесь ПХБ «Арохлор 1254» («Арохлор 1254» является смесью тетра- (15 %), пента- (53 %), гекса- (26 %) и гептахлорбифенилов (4 %) [Клюев, Бродский, 2000]). В качестве катализаторов процесса гидродехлорирования были использованы системы 5 % Pd/C и 5 % Pd/SiO₂. Также в цитируемой работе было проведено исследование процесса гидродехлорирования декахлорбифенила — полностью хлорированного бифенила. Процесс гидродехлорирования был проведен при атмосферном давлении водорода. Степень дехлорирования субстратов была установлена с помощью ион-селективного электрода на Cl⁻, результирующие смеси продуктов реакции не выделены. Процессы гидродехлорирования декахлорбифенила и смеси «Арохлор 1254» были проведены при различных температурах. Для твердого при нормальных условиях декахлорбифенила была выбрана температура 230 °C, а для жидкой смеси «Арохлор 1254» — 130 °C. Такое различие в температурных режимах проведения процесса существенно влияет на результаты: при использовании декахлорбифенила конверсия в реакции является полной, а при использовании смеси «Арохлор 1254» наблюдается эффект испарения из реакционной массы менее хлорированных конгенов, что не позволяет составить полный материальный баланс гидродехлорирования технической смеси ПХБ. Однако реакция гидродехлорирования является не единственной в данном процессе и сопровождается другими конкурирующими реакциями. Помимо бифенила в реакционных смесях были обнаружены бензол и его производные — толуол, стирол, пропилбензол.

В работе [Lorenc-Grabowska et al., 2006] была исследована каталитическая активность Ni-содержащих катализаторов на инертных носителях (уголь, силикагель). Данные катализаторы представляют собой пористые структуры с размерами пор от 10 до 50 нм. Именно наличие таких пор, за счет их способности к адсорбции и десорбции водорода, находящегося в реакционной массе, позволяет проводить успешное гидродехлорирование ПХБ. Но активность таких катализаторов невысока, по сравнению с Pd-содержащими системами, и уменьшается в ряду 0,5 % Pd/C > 3 % Ni/C > 7 % Ni/C > 7 % Ni/SiO₂.

В работе [Kume et al., 2008] представлены результаты гидродехлорирования как отдельных конгенов, так и технических смесей ПХБ. Процесс гидродехлорирования проводили при комнатной температуре в среде MeOH баллонным водородом. Катализатором процесса служит 10 % Pd/C. Введение в реакционную массу Et₃N обеспечивает связывание выделяющегося в ходе реакции HCl. По окончании процесса реакционная масса, кроме растворителя и катализатора, содержит бифенил и Et₃N·HCl. Такие конгены, как 2-хлорбифенил, 3-хлорбифенил, 2,2'-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,3'-, 3,4-, 3,5-, 4,4'-дихлорбифенилы и 2,4,5-трихлорбифенил, подвергаются полному гидродехлорированию, и хроматографический выход незамещенного бифенила составляет 100 %.

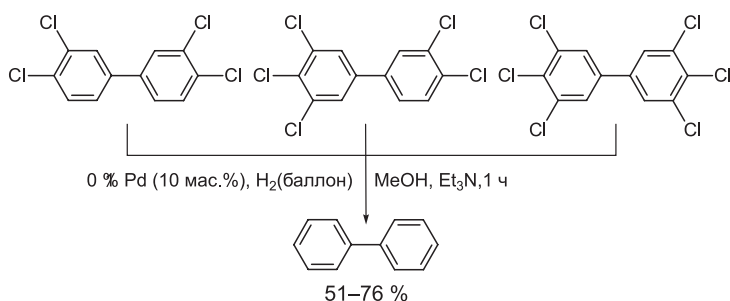


Рис. 2.35. Гидродехлорирование копланарных конгенов ПХБ.

На рис. 2.35 представлено гидродехлорирование наиболее токсичных копланарных конгенов, не содержащих атомы хлора в *орто*-положениях: 3,4,3',4'-тетрахлорбифенил, 3,4,5,3',4'-пентахлорбифенил и 3,4,5,3',4',5'-гексахлорбифенил. Выход бифенила в данном случае составляет 51–76 %.

Как было показано в предыдущих исследованиях [Noma et al., 2003; Rodriguez, Lafuente, 2002], атомы хлора в *орто*-положениях являются наименее реакционноспособными. По этой причине основные продукты неполного гидродехлорирования ПХБ – *орто*-замещенные конгенеры. В случае высокохлорированных ПХБ основной продукт реакции, как правило, – 2,2',6,6'-тетрахлорбифенил, являющийся одним из наименее токсичных конгенов по причине невозможности расположения бензольных колец в одной плоскости в отличие от других копланарных конгенов. Лишь многошаговая обработка данного конгенера в течение длительного времени (>24 ч) позволяет получить бифенил, причем с достаточно низким выходом (7 %) (рис. 2.36).

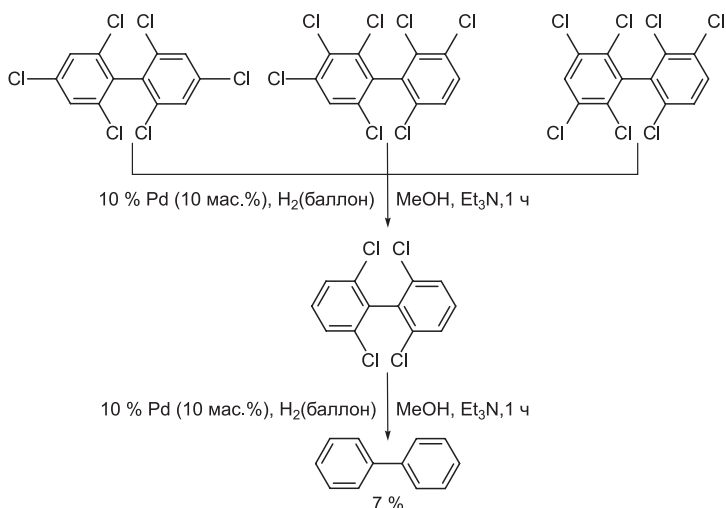


Рис. 2.36. Гидродехлорирование *орто*-замещенных конгенов ПХБ.

Однако образование 2,2',6,6'-тетрахлорбифенила при получении технических смесей ПХБ маловероятно в связи со значительными стерическими затруднениями. Следовательно, вероятность нахождения данного конгенера в коммерческих ПХБ ничтожно мала и предложенная в работе [Kume et al., 2008] методика гидродехлорирования позволяет осуществлять полное гидродехлорирование технических смесей ПХБ. Так, при использовании этой методики в отношении таких технических смесей ПХБ, как «Арохлор 1254» и «Арохлор 1248» («Арохлор 1248» является смесью ди- (2 %), три- (18 %), тетра- (40 %), пента- (36 %) и гексахлорбифенилов (4 %) [Занавескин, Аверьянов, 1998]), показано полное гидродехлорирование всех конгенеров, при этом конверсия исходных ПХБ составляет 100 %. Недостатками приведенной методики являются сложности в выделении бифенила (выход от 51 до 88 %) и снижение каталитической активности Pd/C в случае его неоднократного использования. Одна из основных причин таких явлений — адсорбция бифенила из раствора на катализаторе, которая уменьшает как количественный выход, так и каталитическую активность самого катализатора.

В работе [Aresta et al., 2008] описано гидродехлорирование смесей ПХБ «Арохлор 1254» и «Арохлор 1260» («Арохлор 1260» является смесью пента- (12 %), гекса- (38 %), гепта- (41 %), окта- (8 %) и нонахлорбифенилов (1 %) [Занавескин, Аверьянов, 1998]), выделенных из загрязненной почвы. Смесей ПХБ экстрагируют из образцов почвы смесью гексан/ацетон (1:1 по объему). Реакцию гидродехлорирования проводят с использованием водорода из баллона при повышенном давлении (5 атм) и повышенной температуре (90 °C) в течение 12 ч в автоклаве. В рассматриваемой работе были использованы Pd_(3,2–4 %)- или Rh_(3,8–5,5 %)-содержащие катализаторы на фосфатах Zr в качестве носителя. В качестве акцептора хлороводорода был использован Et₃N. Проведенный процесс гидродехлорирования показывает 99%-ю конверсию исходных ПХБ, при этом основным продуктом реакции является бифенил.

В работе [Monguchi et al., 2010] изучается гидродехлорирование смеси ПХБ, выделенной из отработанных конденсаторов (количество атомов хлора — 3,42). Реакцию гидродехлорирования проводят в MeOH при комнатной температуре и давлении водорода 1 атм в течение 24 ч. В качестве катализатора был использован 10 % Pd/C, а акцептора хлороводорода — Et₃N. По данным ГХ-МС-анализа процесс протекает практически со 100%-й конверсией исходных ПХБ с образованием бифенила. Единственным обнаруженным хлорорганическим продуктом является 2,2',6,6'-тетрахлорбифенил в количестве 2,6·10⁻³ %.

Сравнение каталитической активности Pd/Fe (размер частиц Fe ~ 10⁻⁶ м) и наноразмерного Fe в процессе гидродехлорирования ПХБ говорит в пользу Pd-содержащего катализатора, обеспечивающего более высокую скорость химической реакции, чем в случае применения второго катализатора [Lowry, Johnson, 2004]. Эти и многие другие данные подтверждают необходимость наличия Pd в составе комплексных катализаторов.

В работе [Fang, Al-Abed, 2008] проведено исследование гидродехлорирования монохлорбифенилов в среде водного MeOH, катализируемого системой 0,585 % Pd/Fe. Нульвалентный Pd получают восстановлением из раствора $(\text{MeCO}_2)_2\text{Pd}$ в EtOH и наносят на поверхность активированного Fe. Установленный цитированными авторами порядок реакционной способности конгенов монохлорбифенилов (*пара*- > *мета*- > *орто*-) отличается от приведенного ранее. Выбор оптимальной температуры проведения процесса оказывает существенное влияние на эффективность гидродехлорирования (исследование процесса гидродехлорирования ПХБ проводилось в температурном диапазоне от 4 до 60 °C). С повышением температуры конверсия ПХБ и выход бифенила увеличиваются. Увеличение концентрации MeOH в смеси более, чем 10 мас.%, приводит к резкому уменьшению скорости гидродехлорирования ПХБ. Кроме того, авторы отмечают сильную адсорбцию исходных ПХБ и бифенила на Pd-катализаторе в ходе проведения исследуемого процесса. Эффективность и скорость реакции гидродехлорирования существенно зависят от состояния Fe на поверхности катализатора. Этим объясняется тот факт, что скорость реакции значительна на первоначальном этапе, когда активированная поверхность Fe достаточно бурно реагирует с водой с выделением водорода. Далее скорость реакции падает из-за образования пассивирующего слоя оксидов на поверхности Fe и снижения интенсивности выделения водорода и, как следствие, снижения каталитической активности Pd/Fe. Авторами данной работы так и не была достигнута 100%-я конверсия исходных ПХБ, даже при длительности эксперимента более 200 ч. Кроме того, расход катализатора достаточно высок и составляет более 1,0 г системы 0,585 % Pd/Fe на 1 ммоль ПХБ.

В работе [Korte et al., 2002] подтверждается большая реакционная способность атомов хлора в *мета*-положении, чем в *орто*-положении. На примере 2,2',3,5'-тетрахлорбифенила (рис. 2.37) показано, что атомы хлора в *мета*-положении проявляют большую склонность к гидродехлорированию в водно-спиртовой среде в присутствии катализатора 10 % Pd/Fe.

В [Lowry, Johnson, 2004] приведены подобные данные. В двух работах [Korte et al., 2002; Lowry, Johnson, 2004] были использованы сильно разбавленные растворы конгенов ПХБ. Техническая смесь «Арохлор 1260», выделенная из ПХБ-содержащих материалов, также была подвергнута гидродехлорированию. Несмотря на успешное завершение процесса через 9 ч, выделение конечного продукта — бифенила затруднено из-за его адсорбции на поверхности катализатора.

В [Venkatachalam et al., 2008] представлены результаты исследования процесса гидродехлорирования 3,3',4,4'-тетрахлорбифенила — одного из наиболее токсичных конгенов ПХБ. В качестве катализатора использовалась система Pd/Fe на полимерной матрице, причем Pd являлся наноразмерным. Несмотря на отмеченную высокую каталитическую активность данной системы при комнатной температуре и 100%-ю конверсию исходного конгенера, в реакционной массе остаются низкохлорированные ПХБ.

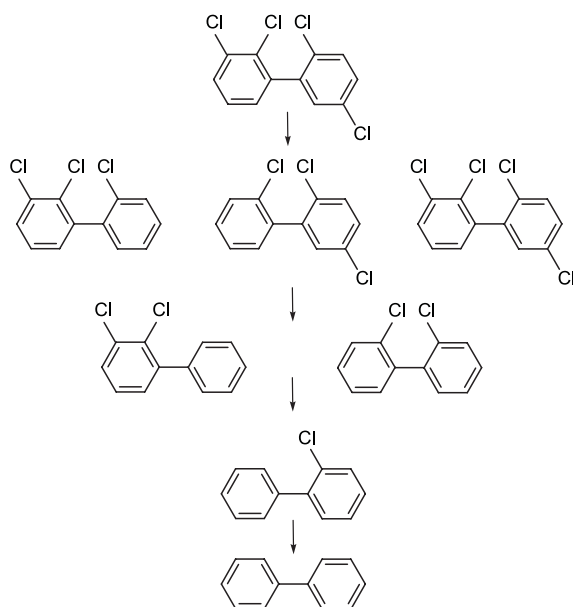


Рис. 2.37. Гидродехлорирование 2,2',3,5'-тетрахлорбифенила.

В [He et al., 2009] исследован процесс гидродехлорирования 2,2',4,5,5'-пентахлорбифенила на катализаторах Pd/Fe с различным содержанием благородного металла. Процесс проводился при комнатной температуре в инертной атмосфере. Наибольшая конверсия исследуемого конгенера наблюдалась при использовании системы 0,039 % Pd/Fe и составила 67 % за 240 ч. Отмечено, что оптимальное значение pH для данного процесса 5,5.

В [Engelman et al., 2003] предложена методика приготовления Pd-катализатора, предполагающая образование систем Pd/Fe и Pd/Mg *in situ*. Для этого проводят взаимодействие ПХБ с Fe, K_2PdCl_6 , MeOH или $(Me)_2CO$ и водой, а на заключительном этапе добавляют Mg и K_2PdCl_6 . По данным ГХ, никаких продуктов реакции кроме бифенила обнаружено не было. Для системы, содержащей 1 % Pd/Mg, выход бифенила, полученного из высокохлорированных ПХБ, уменьшается. Отсутствие в реакционной массе органических растворителей способствует солюбилизации исходных ПХБ в водном растворе и, как следствие, уменьшению выхода бифенила. В результате гидродехлорирования высокохлорированных ПХБ могут образовываться летучие низкомолекулярные продукты, полученные из радикальных интермедиатов, что затрудняет составление полного материального баланса. В представленной работе были использованы реальные технические смеси «Арохлор 1221», «Арохлор 1248» и «Арохлор 1260».

В [Agarwal et al., 2007] также была исследована каталитическая активность систем Pd/Mg с различным содержанием Pd в них. Данные рентгеноструктурного анализа (РСА) катализаторов Pd/Mg свидетельствуют о

возможности образования участков наноразмерного Pd, при получении катализатора Pd/Mg способом, аналогичным способу получения подобных систем в [Engelman et al., 2003]. Наличие зерен наноразмерного Pd, несомненно, улучшает протекание процесса гидродехлорирования ПХБ и дает возможность снижения содержания благородного металла в составе катализатора. Применение такого катализатора в водно-спиртовом растворе при комнатной температуре показывает успешность процесса гидродехлорирования 3-хлорбифенила. Использование катализаторов с содержанием Pd от 0,11 до 1,62 % выявляет линейную зависимость конверсии используемого конгенера от содержания Pd в составе катализатора. С ростом содержания Pd в системе Pd/Mg увеличивается количество наноразмерных частиц Pd и, как следствие, увеличивается конверсия 3-хлорбифенила.

Авторы работы [DeVor et al., 2008] изучали процесс гидродехлорирования моноклорбифенилов, используя в качестве катализатора 1 % Pd/Mg, нанесенный на графит. В зависимости от выбранного растворителя ($H_2O/MeOH$) порядок реакционной способности исследуемых конгенов изменяется: *пара* → *мета* → *орто*- в воде и *орто* → *пара* → *мета*- в метаноле.

Авторам работы [Hahnagy et al., 2007] удалось значительно снизить содержание Pd в системе Pd/Mg с сохранением достаточно высокой каталитической активности. Так, проведение гидродехлорирования 4-хлорбифенила и 2,2',3,3',4,4'5-гептахлорбифенила в водно-метанольном растворе (10 % MeOH) с использованием катализатора 0,01 % Pd/Mg приводит к полному удалению атомов хлора из субстратов за 10 мин. Однако, проявления такой же каталитической активности для гидродехлорирования смеси «Арохлор 1260» не наблюдается. Это может быть связано с тем, что образовавшиеся в начале реакции низкохлорированные ПХБ и бифенил адсорбируются на поверхности Pd-катализатора и снижают его активность. В большей мере это относится к малореакционноспособным *орто*-замещенным ПХБ, которые требуют дальнейших усилий для гидродехлорирования. Кроме того, составление материального баланса реакции гидродехлорирования смеси «Арохлор 1260» по данной методике вызывает значительные затруднения.

По аналогичной методике возможно проведение очистки почвы, загрязненной техническими смесями ПХБ типа «Арохлор», при условии тщательной экстракции бифенила с матрицы [Wu, Marshall, 2001].

Возможности современных технологий позволяют проводить гидродехлорирование ПХБ путем осмоса его растворов через мембраны, содержащие биметаллические катализаторы на основе Pd и активных металлов [Escobar, 2005; Xu, Bhattacharyya, 2005].

Работы по снижению стоимости Pd-катализаторов за счет «разбавления» благородного металла активными и неактивными компонентами с низкими стоимостными характеристиками являются тенденцией последних лет. В результате появляются новые каталитические системы, способствующие гидродехлорированию хлорароматических соединений.

В [Голубина и др., 2004] были использованы многокомпонентные Pd-содержащие катализаторы (PdFe_4/C , $\text{Pd}_4\text{Fe}/\text{C}$, $\text{Pd}_4\text{Fe}_2/\text{C}$ и др.), которые успешно катализировали гидродехлорирование полихлорбензолов и 2,4,8-трихлордифеносульфана.

В [Xu, Zhang, 2000] в качестве альтернативных биметаллических катализаторов предложены более дешевые Ag-содержащие катализаторы. Применение системы 1 % Ag/Fe для гидродехлорирования гексахлорбензола приводит к образованию смеси тетра-, три- и дихлорбензолов, т. е. заметному снижению содержания органического Cl. Использование относительно дешевых катализаторов Ag/Fe для гидродехлорирования отдельных конгенов и смесей ПХБ в сочетании с другими методами утилизации ПХБ можно достичь полной деградации антропогенных хлорсодержащих загрязнителей.

В последние годы получило широкое распространение создание, изучение и использование наноразмерных Pd-катализаторов для проведения гидродехлорирования ПХБ [Korte et al., 2002; Lorenc-Grabowska et al., 2006; Venkatachalam et al., 2008]. Наличие наноразмерных зерен Pd в составе катализатора повышает его каталитическую активность, дает возможность проведения процесса при пониженной температуре и атмосферном давлении, а также позволяет уменьшить количество вводимого катализатора. Однако проблема адсорбции продуктов гидродехлорирования ПХБ на поверхности катализатора, ведущая к снижению каталитической активности и невозможности полного выделения продуктов реакции, на сегодня остается нерешенной.

Наноразмерные частицы Fe могут применяться для детоксикации почв и воды, содержащих различные виды загрязнителей, в том числе для гидродехлорирования технических смесей ПХБ [Zhang, 2003]. В качестве достоинств данного типа катализатора стоит отметить его низкую стоимость, доступность наночастиц Fe, их большую суммарную площадь поверхности, высокую реакционную способность и возможность получения *in situ*.

В [Lowry, Johnson, 2004] представлены сравнительные экспериментальные данные использования наноразмерного Fe (50 нм) и Pd/Fe в качестве катализаторов для гидродехлорирования 2,2'-дихлорбифенила, 3,4'-дихлорбифенила, 2,3,4-трихлорбифенила, 2,2',3,5'-тетрахлорбифенила, 2,2',4,5'-тетрахлорбифенила и 3,3',4,4'-тетрахлорбифенила. Основными продуктами гидродехлорирования указанных конгенов являются низкохлорированные ПХБ. Разница наблюдается лишь в продолжительности процессов гидродехлорирования в присутствии наноразмерного Fe и Pd/Fe. В обоих случаях гидродехлорирование высокохлорированных конгенов протекает значительно быстрее, чем низкохлорированных ПХБ, а *орто*-хлорсодержащие конгены ПХБ обладают меньшей реакционной способностью, чем хлорированные бифенилы, не имеющие атомов хлора в *орто*-положениях.

Наночастицы Fe, как и в случае Pd, могут быть нанесены на инертные высокопористые носители. В [Sun et al., 2006] был использован катали-

затор Fe/C для проведения гидродехлорирования 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенила — основного компонента технической смеси «Канехлор-600». Гидродехлорирование данного конгенера в условиях субкритической воды (350–400 °C) изучено на воздухе и в инертной атмосфере. Наилучшие результаты были получены в случае сообщения реактора с воздухом. Основные продукты проведенной реакции — смеси три- и тетрахлорбифенилов, а конверсия исходного соединения достигает 99,9 %. В инертной атмосфере образуются только тетрахлорбифенилы, а конверсия составляет 97,1 %.

В [Varanasi et al., 2007] на примере очистки почвы, содержащей ПХБ, показана возможность успешного проведения процесса гидродехлорирования ПХБ с использованием наночастиц Fe в качестве катализатора.

Авторы работы [Li et al., 2007] показали высокую каталитическую активность наноразмерного Fe для гидродехлорирования декахлорбифенила.

Последние достижения в области восстановительного дехлорирования ПХБ отражены в обзоре [Wu et al., 2012].

Таким образом, неоспоримым достоинством метода гидродехлорирования ПХБ является возможность использования Pd-катализаторов с низким содержанием благородного металла. Кроме того, данный процесс не требует безводных условий, что, несомненно, упрощает проведение эксперимента и требования к используемым реагентам. Однако, ввиду невысокой полярности ПХБ, требуется применение органических растворителей в качестве соразтворителей. Недостаток воды или наличие неполярного растворителя, ведущие к снижению диэлектрической проницаемости реакционной среды, приводят к резкому снижению каталитической активности Pd и торможению процесса гидродехлорирования ПХБ. Таким образом, существует сильная зависимость между количествами воды, соразтворителей и выделившегося *in situ* водорода, а также между размерами пор Pd-катализаторов и адсорбционной способностью продуктов реакции на поверхности катализаторов. Все это требует тщательного подбора оптимальных условий процессов.

Целью настоящей работы является поиск новых катализаторов и оптимизация условий их использования в процессах утилизации ПХБ.

Состав полихлорбифенилов

Технические смеси ПХБ представляют собой сложные смеси, состоящие из 50–70 индивидуальных соединений — конгенеров ПХБ. Всего существует 209 конгенеров ПХБ, содержащих от 1 до 10 атомов хлора. В СССР производили несколько видов технических смесей ПХБ: «Трихлорбифенил», «Совол», «Совтол-1, -2 и -10» (смесь «Совола» и трихлорбензолов), а также в меньших количествах «Нитросовол» (смесь «Совола» и 1-нитронафталина) и «Гексол» (смесь «Совола» и гексахлорбутадие-на-1,3). Настоящая работа посвящена переработке технической смеси «Совол», являющейся аналогом смеси «Арохлор-1254» [Кириченко и др., 2000]. Любой тип ПХБ может быть дехлорирован в бифенил — соеди-

нение, являющееся составной частью теплоносителя «Даутерм», кроме того, производные бифенила — полупродукты в производстве красителей и ряда синтетических смол. Поэтому гидродехлорирование ПХБ представляется более перспективным путем его утилизации.

Гидродехлорирование ПХБ с использованием наноразмерных порошков металлов, полученных левитационным методом

В качестве катализаторов использовали наноразмерные порошки Fe, Ni, Pd и сплава Pd–Ni (60:40 мас.%), полученных путем испарения расплавленного металла в высокочастотном поле в потоке инертного газа (размеры от 10 до 40 нм).

Для образцов нанопорошков металлов была оценена каталитическая активность в реакциях гидродехлорирования ПХБ при комнатной температуре в жидкой фазе (рис. 2.38).

При использовании нанопорошков Fe и Ni в качестве катализаторов степень гидродехлорирования ПХБ составила 13 и 29 % соответственно, при этом по данным ГХ в продуктах реакции обнаружена смесь моно-, ди-, три- и тетрахлорбифенилов.

Значительно лучшую каталитическую активность проявили системы нанопорошок Pd и его сплав с никелем Pd–Ni (60:40 мас.%). Степень дехлорирования при этом составила 99 и 98 %, а конверсия в бифенил — 80 и 82 % соответственно. Как видно из полученных данных, несмотря на «разбавление» палладия никелем (т. е. удешевление катализатора) в сплаве Pd–Ni (60:40 мас.%) каталитическая активность системы не снижается.

Отмечено, что при хранении нанопорошки металлов (особенно нанопорошок Fe) способны покрываться оксидной пленкой, что ограничивает их применение. Нанопорошки металлов, покрытые углеродом (Ni–C, Fe–C, Pd–C), являются более устойчивыми, поэтому в дальнейшем в процессах гидродехлорирования использовали металл-углеродные системы.

Аналогично вышеописанному методу в среде, содержащей бутан и аргон, были синтезированы нанокристаллические образцы металлов (Fe, Ni, Pd), покрытые углеродом. Конденсация паров металла в более холодной части реактора вблизи зоны испарителя сопровождалась разложением углеводорода на поверхности частиц металла. Формирующееся при этом углеродное покрытие препятствовало дальнейшей агломерации наночастиц металла (размер частиц 5–40 нм).

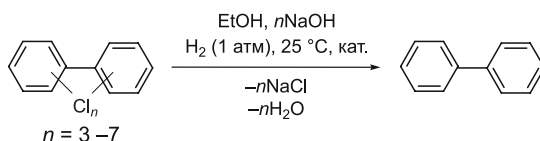


Рис. 2.38. Гидродехлорирование ПХБ в присутствии нанопорошков металлов.

Таблица 2.6

Элементный анализ поверхности образцов металлов, покрытых углем

Метод анализа	Образец	C, %	H, %	O, %	M, %
Поверхность	Fe-C	20,34	—	22,42	56,03
Общий анализ		16,03	0–2,0	—	63,49
Поверхность	Ni-C	11,61	—	2,91	85,49
Поверхностный слой		19,17	—	4,07	76,76
Общий анализ		13,98	~0	—	77,62
Поверхность	Pd-C	5,86	—	2,72	91,42
Поверхностный слой		6,60	—	3,30	90,10
Общий анализ		1,70–2,20	0–1,98	—	94,54

Примечание. Прочерк — не обнаружено.

Из данных элементного анализа поверхности образцов и общего элементного анализа (табл. 2.6) следует, что с углублением в образец количество углерода растет, а количество металла падает. Общий анализ дает средние значения, которые, однако, колеблются в интервале, выходящем за рамки ошибки анализа. Таким образом, частицы катализаторов имеют переменный состав как относительно друг друга, так и в объеме одной частицы.

При более детальном изучении структуры полученных металл-углеродных композитов, опираясь на данные электронной микроскопии, сделан вывод о наноразмерном характере частиц. Размер частиц систем Fe-C, Ni-C и Pd-C составляет 5–10, 5–10 и 10–40 нм соответственно (рис. 2.39).

На электронно-микроскопическом изображении и картине электронной дифракции порошка Pd-C видна углеродная оболочка как более светлая каемка вокруг темных частиц палладия.

Таким образом, покрытие неравномерно и имеются выходы металла на поверхность.

Образцы содержат некоторые количества водорода и кислорода. Фурье-ИК-спектры свидетельствуют о наличии связей COOH (слабые

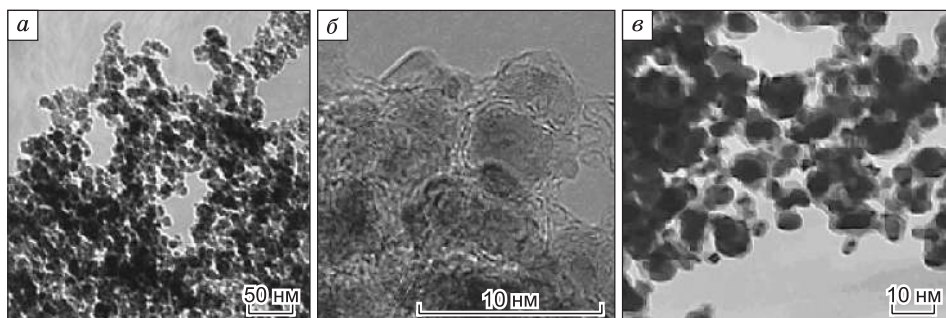


Рис. 2.39. Электронно-микроскопическое изображение порошков Fe-C (а), Ni-C (б), Pd-C (в).

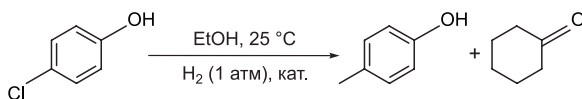


Рис. 2.40. Гидродехлорирование *p*-хлорфенола в присутствии металл-углеродных.

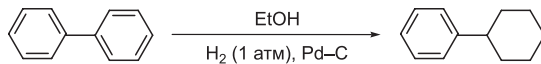


Рис. 2.41. Гидрирование бифенила с использованием палладий-углеродного композита.

полосы поглощения в области 3500–3700 см⁻¹) для Pd–C и OH (полосы поглощения при 2800–2900 см⁻¹) для Fe–C и Ni–C. Так как синтез катализаторов проводился в инертной атмосфере, небольшое окисление матрицы происходило в процессе хранения и использования.

Для образцов металлов (Fe, Ni, Pd), покрытых углеродом, была оценена каталитическая активность в реакциях гидрирования и дехлорирования на различных ароматических субстратах. Первоначально, в качестве простейшего ароматического производного был использован *p*-хлорфенол (рис. 2.40).

С катализаторами Ni–C и Fe–C степень превращения *p*-хлорфенола не превышает 10 %. Катализатор Pd–C показал наилучшую активность (63 % фенола). Проведение реакции в присутствии щелочи мало сказывается на процессе дехлорирования (59 % фенола), но влияет на параллельную реакцию образования циклогексанона. Выход циклогексанона уменьшается при добавлении щелочи.

Гидродехлорирование ПХБ водородом в присутствии наиболее активного катализатора Pd–C протекает на 86 %. При этом в продуктах реакции были обнаружены бифенил, моно-, ди- и трихлорбифенилы. В модельной реакции гидрирования бифенила (рис. 2.41) на этом же катализаторе был обнаружен единственный продукт восстановления – фенилциклогексан. При комнатной температуре конверсия составляла 9 %, а при увеличении температуры до 70–80 °C достигала 72 %.

В присутствии катализаторов Ni–C, Fe–C дехлорирование смеси ПХБ протекает на 21 и 27 % соответственно, при этом, по данным ГХ, продуктами реакции была смесь моно-, ди-, три- и тетрахлорбифенилов.

Гидродехлорирование ПХБ с использованием катализаторов металл/Сибунит

Нанесенные катализаторы металл/Сибунит приготовлены методом гомогенного осаждения из раствора предшественника металла на углеродный носитель, в качестве которого использовали Сибунит-4, являющийся пористым графитоподобным углеродным материалом, который, благодаря своей высокой прочности, термостабильности, устойчивости к многократной регенерации и мезопористой структуре, является весьма

Таблица 2.7

Концентрации функциональных групп Сибунита-4, мкмоль/г

Носитель	Титрант/ функциональная группа		
	NaHCO ₃ /карбоксил	Na ₂ CO ₃ /лактон, карбоксил	NaOH/фенол, лактон, карбоксил
Сибунит-4	0	0	35
Сибунит-4, ок. H ₂ O ₂	18	19	120
Сибунит-4, ок. HNO ₃	18	23	120

Таблица 2.8

Текстурные и морфологические характеристики катализаторов

Номер образца	Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	Средний диаметр наночастиц активного металла, нм*		
				$\langle d_i \rangle^*$	$\langle d_s \rangle$	$\langle d_{CO} \rangle$
1	5 % Ni/Сибунит (фракция 0,25–0,5 мм)	390	0,52	—	—	—
2	5 % Pt/Сибунит (фракция 0,04–0,09 мм)	395	0,74	4,5±2,9	5,8	10,0
3	2 % Pd/Сибунит (фракция 0,04–0,09 мм)	383	0,61	3,0±1,0	3,1	4,4
4	5 % Pd/Сибунит (фракция 0,04–0,09 мм)	350	0,88	2,6±0,5	2,8	8,8
5	10 % Pd/Сибунит (фракция 0,04–0,09 мм)	316	0,55	—	—	81

* $\langle d_i \rangle = \Sigma d_i^3 / N$, $\langle d_s \rangle = \Sigma d_i^3 / \Sigma d_i^2$, где d_i – диаметр наноразмерных частиц металла в катализаторе, N – общее число частиц; $\langle d_{CO} \rangle$ – средний диаметр частиц, определенный из данных импульсной адсорбции CO.

Примечание. Прочерк – определить данным методом невозможно.

подходящим носителем для катализаторов жидкофазных процессов. Характеристики носителя представлены в табл. 2.7. Характеристики полученных на основе Сибунита-4 катализаторов представлены в табл. 2.8.

Исследование текстуры методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что нанесение активного металла на носитель не приводит к существенному уменьшению удельной поверхности носителя за исключением образца 10 % Pt/Сибунит. Средние размеры частиц платиновых и палладиевых наночастиц были оценены из данных ПЭМ и импульсной хемосорбции CO. Причиной наблюдаемых различий в средних размерах металлических частиц, полученных из данных ПЭМ и хемосорбции CO (см. табл. 2.8, образцы 2–4), может быть блокировка поверхности металла, уменьшающая поверхность, доступную для адсорбции CO, либо наличия наряду с мелкими очень крупных частиц металла, которые не всегда удается обнаружить ПЭМ. В нашем случае, скорее всего, сказывается именно наличие крупных агломератов платины и палладия, образовавшихся в результате спекания. На микрофотографиях для катализатора 10 % Pd/Сибунит наряду с мелкими частицами (до 5 нм) наблюдались крупные агломераты размером до 70 нм, что не позволило оценить средний размер частиц палладия. Размеры частиц для этого

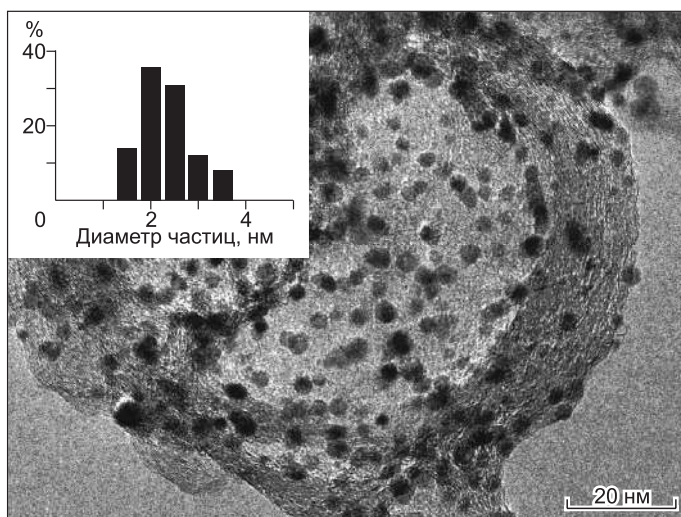


Рис. 2.42. Микрофотография образца катализатора и распределение частиц Pd по размерам.

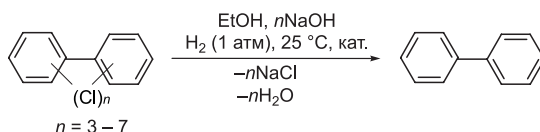


Рис. 2.43. Гидродехлорирование ПХБ в присутствии катализаторов М/Сибунит.

катализатора, оцененные из данных хемосорбции СО (см. табл. 2.8, образец 5), очевидно, свидетельствуют о недоступности некоторой части активного металла для адсорбции СО, следовательно, и для процессов гидродехлорирования.

На рис. 2.42 приведены микрофотография образца 5 % Pd/Сибунит и распределение наночастиц палладия по размерам.

Каталитическую активность приготовленных систем исследовали в реакции гидродехлорирования смеси ПХБ в жидкой фазе при комнатной температуре (рис. 2.43).

Первоначально было проведено сравнение каталитической активности образцов, содержащих разные металлы. В присутствии образцов 5 % Ni/Сибунит и 5 % Pt/Сибунит, по данным ГХ, в реакционной смеси по истечении 6 ч были обнаружены только исходные ПХБ. В продуктах реакции, катализируемой системой 5 % Pd/Сибунит, в качестве основного продукта был обнаружен бифенил. Это говорит о высокой каталитической активности Pd-содержащей системы в отношении реакции гидродехлорирования в данных экспериментальных условиях. По этой причине дальнейшие исследования проводились с использованием именно Pd-содержащих катализаторов.

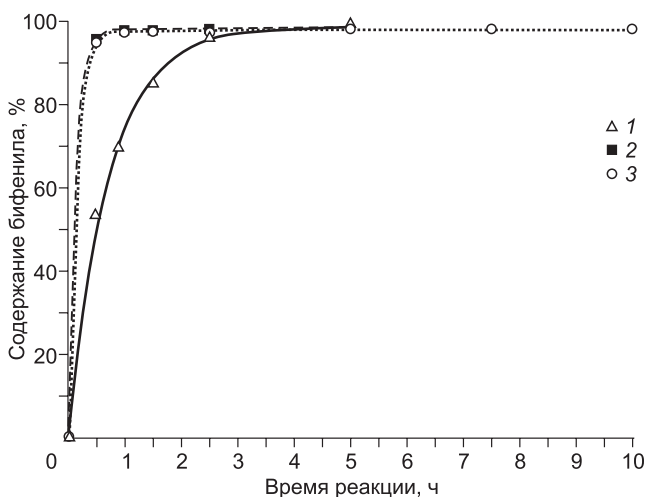


Рис. 2.44. Зависимость содержания бифенила в реакционной массе от времени реакции, проведенной на различных катализаторах.

1 – 2 % Pd/Сибунит; 2 – 5 % Pd/Сибунит; 3 – 10 % Pd/Сибунит.

Для сравнения каталитической активности систем Pd/Сибунит с различным содержанием металла в образце были получены зависимости накопления бифенила от времени (рис. 2.44). Из представленных кинетических кривых видно, что образцы с содержанием палладия 5 % и 10 % заметно активнее образца с содержанием палладия 2 %. При использовании 2 % Pd/Сибунит за 30 мин реакции содержание бифенила в смеси составляет 53 %, а в случае 5 % Pd/Сибунит и 10 % Pd/Сибунит – уже 95 %. Однако при дальнейшем проведении реакции на 2 % Pd/Сибунит уже через 2,5 ч содержание бифенила выходит на такой же уровень.

Поскольку конверсии бифенила при использовании 5 и 10 % Pd/Сибунит одинаковы, использование первого предпочтительнее ввиду меньшего содержания палладия и, следовательно, меньшей стоимости. Кроме того, как показали исследования катализаторов методами ПЭМ и хемосорбции CO, часть поверхности палладия в катализаторе 10 % Pd/Сибунит недоступна для химических реакций. При уменьшении содержания катализатора 5 % Pd/Сибунит в 10 раз конверсия бифенила за 5 ч достигает только 63 %.

Данные ГХ-анализа состава реакционных смесей гидродехлорирования ПХБ (время реакции 1 ч) в присутствии палладиевых катализаторов с различным содержанием активного компонента представлены в табл. 2.9.

При проведении восстановительного дехлорирования ПХБ без использования гидроксида натрия протекает гидрирование одного бензольного кольца с образованием фенилциклогексана (рис. 2.45). При повышении температуры данной реакции до 75 °С в реакционной массе обнаруживается 24 % фенилциклогексана и 9 % бифенила. При этом степень дехлорирования, как и в первом случае, остается невысокой.

Таблица 2.9

Состав смесей неполного гидродехлорирования смеси ПХБ в присутствии катализатора Pd/Сибунит с различным содержанием активного компонента

Номер образца	Катализатор	Продукты дехлорирования смеси ПХБ	
		Соединение	Содержание, %
1	2 % Pd/Сибунит	Бифенил	72,1
		Монохлорбифенилы	11,5
		Дихлорбифенилы	13,1
		Трихлорбифенилы	1,2
		Тетрахлорбифенилы	0,4
		Пентахлорбифенилы	0,3
2	5 % Pd/Сибунит	Бифенил	97,7
		Монохлорбифенилы	1,2
		Дихлорбифенилы	0,5
		Трихлорбифенилы	0,6
3	10 % Pd/Сибунит	Бифенил	97,3
		Монохлорбифенилы	0,5
		Дихлорбифенилы	0,3
		Трихлорбифенилы	1,9

Если проводить реакцию при нагревании и в присутствии щелочи, в продуктах, кроме хлорированных бифенилов, обнаруживается только 53 % бифенила. Гидрирования бензольного кольца в данном случае не наблюдается. Можно сделать вывод, что наличие щелочи необходимо для более успешного протекания реакции дехлорирования, но ингибирует реакцию гидрирования бензольного кольца. Повышение температуры замедляет процесс дехлорирования, однако способствует гидрированию бифенила до фенилциклогексана.

Таким образом, для превращения ПХБ в фенилциклогексан его необходимо гидродехлорировать в щелочной среде в присутствии палладиевого катализатора и далее гидрировать в нейтральной среде с тем же катализатором. В реакции гидрирования бифенила был также испытан и платиновый катализатор. Однако продукты гидрирования в реакционной смеси не были обнаружены.

Устойчивость катализатора 5 % Pd/Сибунит к дезактивации в данных экспериментальных условиях оценивали путем повторного использования катализатора.

Как видно из графика (рис. 2.46), при повторном использовании катализатора его активность уменьшается, однако увеличение времени реакции до 5 ч обеспечивает содержание бифенила на уровне ~95 % во

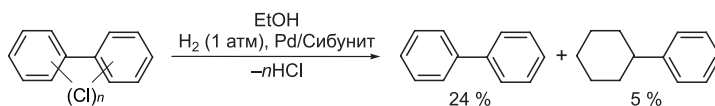


Рис. 2.45. Гидродехлорирование ПХБ с использованием Pd/Сибунит без основания.

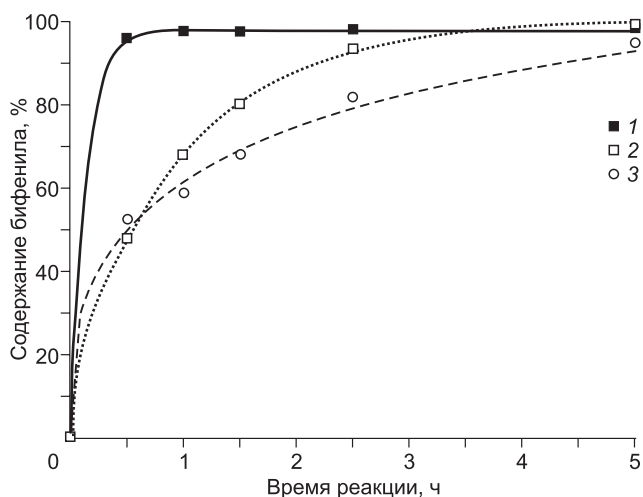


Рис. 2.46. Зависимость содержания бифенила в реакционной массе от времени реакции, проведенной на 5 % Pd/Сибунит различной степени использования (1 — первое использование, 2 — второе, 3 — третье).

всех случаях, что в целом положительным образом характеризует устойчивость каталитической системы. Причиной дезактивации катализатора может быть сорбция выделяющихся в ходе реакции хлорид-ионов на поверхности высокодисперсных частиц палладия, которая затрудняет адсорбцию субстрата и, следовательно, его дальнейшие превращения [Chuanhai et al., 2004; Heck et al., 2009]. Однако для подтверждения этого предположения требуется отдельное исследование.

При стоянии растворов ПХБ в этиловом спирте с катализатором в течение суток неоднократно наблюдалось изменение цвета растворов с бесцветного на желтый. Исследование методом ГХ-МС показало наличие в таких растворах уксусного альдегида, его диэтилацетала, альдоля и кротонового альдегида в качестве примесей к спирту (рис. 2.47). Данное наблюдение позволило сделать предположение о том, что в качестве восстановителя ПХБ может быть использован непосредственно этиловый спирт.

Действительно, при проведении процесса дехлорирования ПХБ при нагревании в спиртовом растворе гидроксида натрия на катализаторе

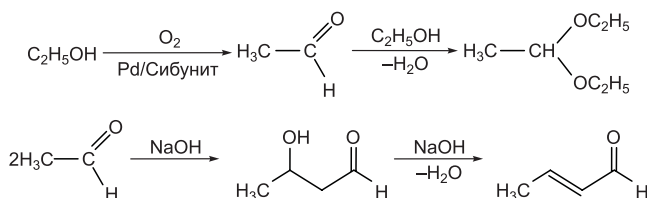


Рис. 2.47. Превращения этанола в присутствии Pd/Сибунит.

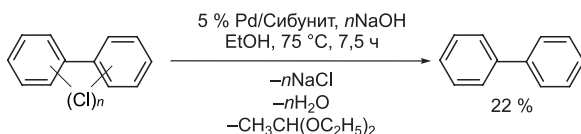


Рис. 2.48. Гидродехлорирование ПХБ с использованием катализатора 5% Pd/Сибунит и этанола в качестве восстановителя.

5 % Pd/Сибунит в отсутствие свободного водорода (рис. 2.48) в реакционной массе обнаружено 22 % бифенила и смесь моно-, ди-, три- и тетрахлорбифенилов.

Полученные результаты согласуются в литературными данными по дехлорированию хлорбензола, где в качестве восстановителя использовали метанол, а в качестве катализатора — палладий на угле [Юфит и др., 1997]. В [Simagina et al., 2009] показано, что при 50 °C и использовании изопропанола в качестве второго растворителя в двухфазной системе водный КОН/органический растворитель происходит увеличение скорости гидродехлорирования хлорбензола, это позже было объяснено участием изопропанола в реакции в качестве восстановителя.

Было проведено гидродехлорирование смеси «Совтол-2», состоящей из 64 % смеси ПХБ «Совол» и 36 % смеси 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов, в присутствии катализатора 5 % Pd/Сибунит. Показано, что из трихлорбензолов образуется бензол, а из ПХБ — смесь бифенила, фенилциклогексана и моно-, ди- и трихлорбифенилов.

Гидролиз ПХБ и гидродехлорирование продуктов гидролиза

Одним из методов функционализации ПХБ является гидроксиде-хлорирование. Ранее было показано, что гидроксиде-хлорирование ПХБ можно проводить в системе $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}$ [Забелина и др., 2006]. Нами было исследовано влияние силы основания на эффективность данного процесса.

Процесс гидроксиде-хлорирования ПХБ проводили при температуре 150 °C в течение 3 ч (рис. 2.49).

В качестве оснований были использованы насыщенные водные растворы КОН и NaOH. Для проведения процесса гидроксиде-хлорирования в безводной среде были использованы соли тетраметил- и тетрабутил-аммония в качестве катализаторов фазового переноса. Гидроксиполихлорбифенилы (ПХБ-ОН) отделялись от непрореагировавших ПХБ щелочной экстракцией с последующим подкислением. Полученные данные представлены в табл. 2.10.

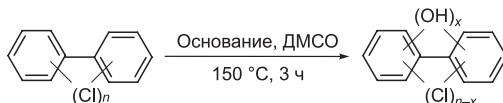


Рис. 2.49. Гидроксиде-хлорирование ПХБ.

Таблица 2.10

Результаты реакции
гидроксидехлорирования ПХБ

Условия	Конверсия ПХБ в ПХБ-ОН, %
50 % NaOH в воде	67
50 % КОН в воде	67
NaOH + 10 % NMe ₄ Br	76
NaOH + 10 % NEt ₄ Br	72
NaOH + 10 % NBu ₄ Br	62
50 % K ₂ CO ₃ в воде	15

По результатам ГХ-МС, основным продуктом гидроксидехлорирования ПХБ являются его моногидроксипроизводные, причем реакционная способность уменьшается от гекса- к тетрахлорбифенилам.

При использовании водных растворов КОН и NaOH конверсия ПХБ в гидроксиполхлорбифенилы практически одинакова и составляет 67 %. Проведение гидроксидехлорирования ПХБ в безводных условиях в присутствии бромида тетраметиламмония

позволяет увеличить конверсию гидроксипроизводных до 76 %. При использовании бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в качестве катализатора фазового переноса конверсия составляет 72 и 62 %. Кроме того, проведение процесса осложняется протеканием побочных реакций расщепления образующегося гидроксида тетрабутиламмония по Гофману, а образующийся трибутиламин существенно осложняет выделение целевого продукта. Использование карбоната калия в качестве основания обеспечивает конверсию ПХБ в ПХБ-ОН лишь на 15 %.

Полученные ПХБ-ОН были подвергнуты гидродеchlorированию с использованием катализатора Pd-C (рис. 2.50).

Показано, что процесс протекает с удовлетворительной эффективностью – 62 %. Основными продуктами являются фенилфенолы с общим содержанием ~50 %.

Гидродеchlorирование ПХБ-ОН на 5 % Pd/Сибунит не протекает. Наиболее вероятной причиной такого поведения системы является отравление катализатора следовыми количествами ДМСО, остающимися в гидролизованном ПХБ после проведения процесса гидроксидехлорирования. Подтверждением этого предположения может служить протекание процесса гидродеchlorирования ПХБ-ОН только после предварительной обработки смеси порцией катализатора (поглощающего примеси серосодержащих соединений). В данном случае (рис. 2.51) гидродеchlorирование

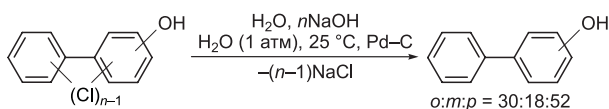


Рис. 2.50. Гидродеchlorирование ПХБ-ОН в присутствии палладий-углеродного катализатора.

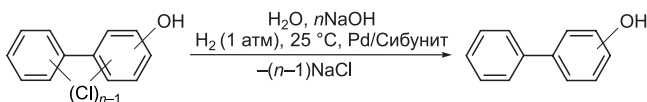


Рис. 2.51. Гидродеchlorирование ПХБ-ОН в присутствии 5% Pd/Сибунит.

протекает на 28 %, при этом образуется смесь *o*-, *m*- и *p*-фенилфенолов в соотношении 67:7:26.

Очистка смеси ПХБ-ОН путем многократного промывания его толуольного экстракта водой не дала положительного результата, несмотря на отсутствие ДМСО при анализе методом ГХ.

Предложенный выше метод переработки ПХБ в полезные продукты — смесь фенилфенолов дает сырье для производства фенилфенолформальдегидных смол [Rosenblum, Heights, 1937].

Карбонилирование ПХБ и гидродехлорирование полученных продуктов

Известен метод карбонилирования смеси ПХБ «Совтола-10», представляющий собой смесь 90 % «Совола» и 10 % смеси 1,2,4- и 1,2,3-трихлорбензолов, в смесь хлорированных ароматических карбоновых кислот [Жеско и др., 2003] (рис. 2.52).

Использование сложной смеси карбоновых кислот на первый взгляд кажется проблематичным. Однако, известно, смеси полиалкиловых эфиров различных ароматических поликарбоновых кислот используются в качестве пластификаторов [Weiss et al., 2008], известно также, что эфиры смеси карбоновых кислот являются великолепными низкотемпературными пластификаторами [Nieschlag et al., 1967].

Таким образом, полученные смеси полихлорбифенилкарбоновых кислот после этерификации могут быть также использованы в качестве пластификаторов. В простейшем случае для этерификации обычно используется бутиловый спирт. Однако, ввиду низкой летучести бутиловых эфиров (что является одним из достоинств таких пластификаторов), точно определить состав смеси не удастся, поэтому для оценки количественного состава и возможности перевода полихлорбифенилкарбоновых кислот в сложные эфиры использовались низшие спирты.

Сложные эфиры полихлорбифенилкарбоновых кислот (метиловые, этиловые, 2,2,2-трифторэтиловые) получали этерификацией соответствующим спиртом (рис. 2.53), в качестве катализатора использовали концентрированную серную кислоту.

Во всех трех случаях при ГХ-МС-анализе этерифицированной карбонилированной смеси на хроматограммах регистрировалось множество пиков: не прореагировавшие в реакции карбонилирования три-, тетра- и пентахлорбифенилы и пики сложных эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот. В масс-спектрах всех исследуемых эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот присутствуют пики молекулярных ионов, со-

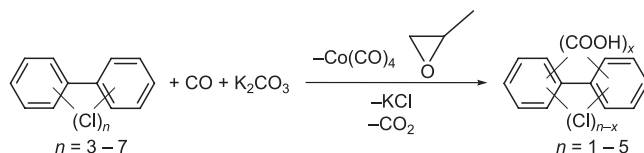


Рис. 2.52. Карбонилирование ПХБ.

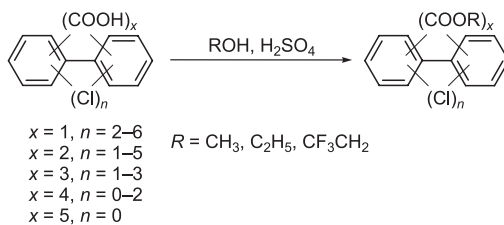


Рис. 2.53. Этерификация полихлорбифенилкарбоновых кислот.

став кластеров которых соответствует числу определяемых атомов хлора. Установлено, что в смеси присутствуют сложные эфиры полихлорбифенилкарбоновых кислот, содержащие 1–5 сложноэфирных группировок и 0–6 атомов хлора. Порядок элюирования всех сложных эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот одинаков и зависит от числа сложноэфирных группировок, т. е. сначала элюируются эфиры кислот с одной карбоксильной группой, затем с двумя и т. д. Установлено, что основным направлением распада молекулярных ионов всех сложных эфиров полихлорбифенилкарбоновых кислот вне зависимости от алкильного заместителя, числа атомов хлора и числа сложноэфирных группировок является последовательный отрыв сложноэфирных группировок, а затем атомов хлора.

Оценку относительного содержания сложных эфиров в смеси проводили по методу внутренней нормализации (табл. 2.11). Установлено, что в исследуемой смеси суммарная площадь пиков оставшихся три-, тетра- и пентахлорбифенилов составила 4 % от общей суммы площадей

Таблица 2.11

Оценка относительного содержания продуктов в этерифицированной смеси полихлорбифенилкарбоновых кислот

Продукт	Содержание продукта, %	Продукт	Содержание продукта, %
Трихлорбифенилы	0,82	2-3	19,56
Тетрахлорбифенилы	2,10	2-4	9,53
Пентахлорбифенилы	1,06	2-5	0,25
1-2*	0,85	3-1	0,87
1-3	12,46	3-2	6,92
1-4	27,88	3-3	3,16
1-5	6,14	4-0	0,26
1-6	1,79	4-1	0,43
2-1	0,31	4-2	0,24
2-2	5,22	5-0	0,15

* Первая цифра означает число сложноэфирных группировок, вторая — число атомов хлора в молекуле сложного эфира полихлорбифенилкарбоновых кислот.

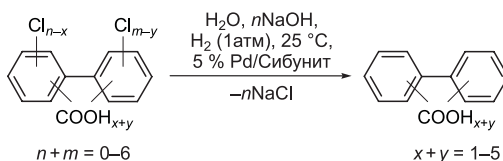


Рис. 2.54. Гидродехлорирование полихлор-бифенилкарбоновых кислот в присутствии катализатора 5% Pd/Сибунит.

Таблица 2.12

Состав смесей, полученных в результате гидродехлорирования смеси полихлорбифенилкарбоновых кислот на катализаторе 5 % Pd/Сибунит в спиртовых и водных растворах

Продукт гидродехлорирования	Содержание при гидродехлорировании, %	
	в этаноле	в воде
Бифенил	2,6	0
1-0	17,5	30,3
2-0	17,3	21,7
3-0	4,1	3,6

пиков продуктов. В наибольшем количестве в смеси содержатся моноалкиловые эфиры полихлорбифенилмонокарбоновых кислот (50 %). Содержание диалкиловых эфиров полихлорбифенилдикарбоновых кислот составило 35 %, около 12 % — триалкиловых эфиров полихлорбифенилтрикарбоновых кислот, 1 % — тетраалкиловых эфиров полихлорбифенилтетракарбоновых кислот и 0,1 % — пентаалкилового эфира бифенилпентакарбоновой кислоты.

Гидродехлорирование смеси полихлорбифенилкарбоновых кислот проводили с использованием катализатора 5 % Pd/Сибунит (рис. 2.54), и результаты представлены в табл. 2.12. Как видно из представленных в табл. 2.12 данных, конверсия смеси полихлорбифенилкарбоновых кислот в карбоновые кислоты в этиловом спирте и воде примерно одинаково эффективна и составляет около 60 %. Соотношение между карбоновыми кислотами при этом меняется, вероятно, поликарбоновые кислоты при дехлорировании частично декарбоксилируются.

Гидродехлорирование других хлорсодержащих экотоксикантов

Не менее опасным экотоксикантом является 2,2,2-трихлор-1,1-бис-(*n*-хлорфенил)этан (ДДТ). В исследованных экспериментальных условиях он также подвергается полному гидродехлорированию (рис. 2.55). При этом происходит удаление не только ароматического, но и алифатического хлора. Неожиданным оказалось образование 1,1,4,4-тетрафенилбутана (4 %) как побочного продукта «димеризации» 1,1-дифенилэтана.

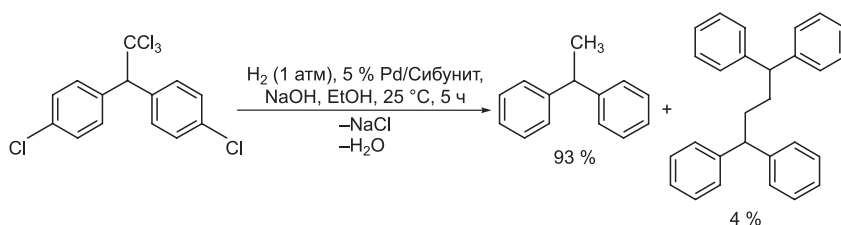


Рис. 2.55. Гидродехлорирование ДДТ в присутствии катализатора 5 % Pd/Сибунит.

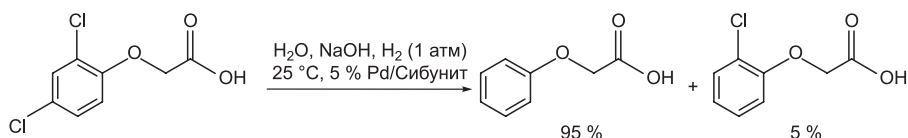


Рис. 2.56. Гидродехлорирование 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в присутствии катализатора 5 % Pd/Сибунит.

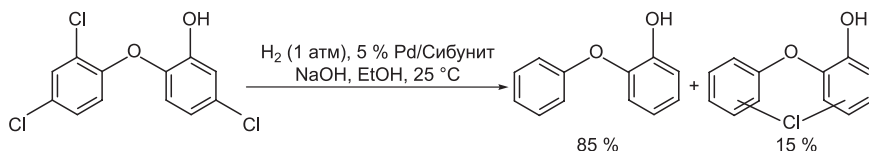


Рис. 2.57. Гидродехлорирование триклозана в присутствии катализатора 5 % Pd/Сибунит.

В результате гидродехлорирования 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) образуются преимущественно феноксиуксусная кислота и 2-хлорфеноксиуксусная кислота как продукт неполного гидродехлорирования (рис. 2.56).

В настоящее время как антибактериальное средство широкого спектра действия широко применяется биоцид под названием триклозан (5-хлор-2-(2,4-дихлорфенокси)фенол). Он обладает противовоспалительными свойствами, имеет свойство воздействовать на грам-положительную и грам-отрицательную флору. Под воздействием света и воды триклозан превращается в токсический диоксин. Доказано, что триклозан способен вызвать мутацию микроорганизмов [Suller, Russell, 2000]. В отличие от ПХБ проблема утилизации триклозана еще не так остра, но судя по литературным данным, может стать со временем весьма актуальной. Нами была исследована возможность гидродехлорирования триклозана в аналогичных условиях в присутствии катализатора 5 % Pd/Сибунит (рис. 2.57).

В результате реакции был получен с конверсией 85 % *o*-фенокси-фенол, который также является биоцидом, хотя и на порядок менее эффективным [Sivaraman et al., 2004], однако не способным к опасным превращениям.

Механизм дезактивации палладиевых катализаторов

Ранее мы показали, что палладий на Сибуните является хорошим катализатором гидрохлорирования ПХБ, однако со временем его каталитическая активность снижается. Для установления причин возможной дезактивации катализатора 5 % Pd/Сибунит в ходе процесса гидрохлорирования ПХБ было проведено дополнительное исследование катализатора на различных этапах его использования методом РФЭС, результаты которого представлены в табл. 2.13.

Процесс гидрохлорирования ПХБ протекает в спиртовой среде. Образующийся NaCl мало растворим в спирте и кристаллизуется на поверхности катализатора, что подтверждается результатами анализа поверхности методом РФЭС (см. табл. 2.13, образец 2), причем количества Na и Cl практически стехиометричны. Промывание катализатора водой (см. табл. 2.13, образец 4) освобождает его от соли. Проведение реакции без NaOH (см. табл. 2.13, образец 5) приводит к сорбции хлора, причем количества Pd и Cl практически стехиометричны. Содержание Pd на поверхности катализатора уменьшается, в отсутствие NaOH палладий смывается слабее.

Анализ образцов в целом (4,81 % Pd в исходном и 4,02 % в использованном — потери 16 %) также указывает на то, что в процессе реакции происходит смывание палладия. Однако содержание палладия в растворе соответствует не более чем 0,22 % потерь. Таким образом, палладий, растворяясь, снова осаждается, но не только на катализаторе, но и на стенках реактора, мешалки и пр.

Следует отметить, что концентрация палладия на поверхности образца существенно больше общего содержания и составляет 14 %, при этом потери после одного использования достигают 36 %.

Сравнительный анализ формы спектров Pd3d показывает, что палладий на поверхности образцов присутствует в нескольких состояниях

Таблица 2.13

Содержание элементов в составе поверхности образцов катализаторов (экв. атомов). Образцы 2 и 5 были отмыты спиртом, образец 3 — спиртом и водой

Номер образца	Образец катализатора	C	Pd	Na	Cl	O*
1	Исходный	55698	1228	305	120	6579
2	После 1-го цикла гидрохлорирования	35463	780	3486	3465	3402
3	После 3-го цикла гидрохлорирования	56307	601	545	159	5670
4	После 1-го цикла гидрохлорирования дополнительно отмыт водой	47215	862	26	117	5110
5	После 1-го цикла гидрохлорирования без NaOH	62937	1154	9	1301	5760

* Грубая оценка из разложения спектра сложной формы за вычетом пиков Pd3p и Na(KLL).

(рис. 2.58). Компонента с $E_{\text{св}} = 335,4$ эВ наблюдается во всех образцах и отвечает металлическому палладию. Пик, расположенный на 337,8 эВ, заметный для всех образцов, кроме исходного, обычно приписывается PdCl_2 или PdO_2 . Поскольку поверхностная концентрация хлорид-иона заметно ниже, чем количество палладия в интерпретируемом состоянии, можно идентифицировать эту компоненту спектра как оксид палладия (IV). Состояние с $E_{\text{св}} = 337,0$ эВ традиционно приписывается PdO . Отметим, что доля оксида палладия (II) максимальна для исходного образца (см. рис. 2.58, образец 1), в то время как в трехкратно использованном катализаторе это состояние отсутствует (см. рис. 2.58, образец 3). Наконец, компонента с положением максимума на ~336 эВ наиболее заметна в образце катализатора после проведения процесса гидродехлорирования ПХБ без использования NaOH (см. рис. 2.58, образец 5). Вероятно, она соответствует палладию, взаимодействующему с органическим хлором, — именно в этом образце наблюдается высокая концентрация связанного с углеродом хлора.

В табл. 2.14 приведены доли различных состояний палладия и хлора в исследованных образцах катализатора.

Для всех отработавших исследованных образцов в спектре $\text{Cl}2p$ (рис. 2.59) наблюдается состояние, отвечающее «органическому» хлору ($E_{\text{св}} = 200,3$ эВ). Однако, только для одного образца — катализатора после проведения процесса гидродехлорирования ПХБ без использования NaOH — это состояние является преобладающим. Поскольку

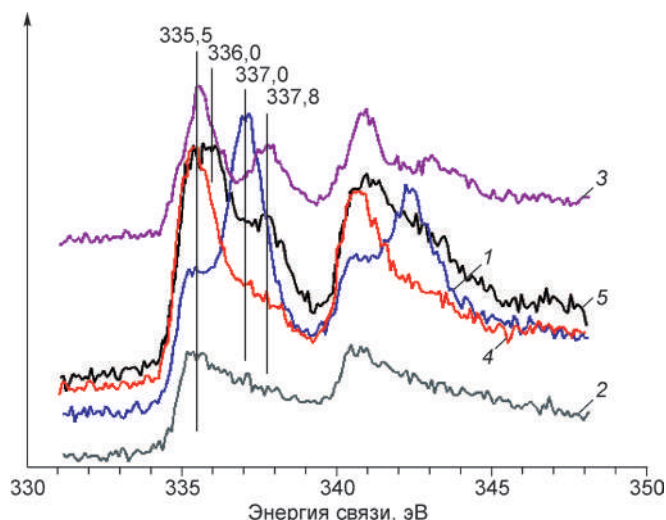


Рис. 2.58. Спектры района $\text{Pd}3d$ для исследованных образцов катализатора (калибровка по $\text{Cl}1s = 284,5$ эВ).

1 — исходный катализатор, 2 — катализатор после 1-го цикла деchlorирования, 3 — катализатор после 3-го цикла деchlorирования, 4 — образец 2 отмыт водой, 5 — катализатор после 1-го цикла деchlorирования без NaOH .

Таблица 2.14

Доля различных состояний палладия и хлора в исследованных образцах катализатора

Номер образца	Pd	PdO/Pd	Pd(II) O _x	Pd(IV) O _x	Cl ⁻	Cl-C
	335,4 эВ	336,0 эВ	336,9–337,1 эВ	337,8–338,1 эВ	198,0 эВ	200,4 эВ
1	0,27	—	0,64	0,09	1,00	0,00
4	0,65	—	0,21	0,14	0,50	0,50
3	0,60	—	—	0,40	0,64	0,36
5	0,36	0,14	0,27	0,22	0,19	0,81

Примечание. Прочерк — не обнаружено.

концентрация органического хлора даже для этого образца крайне мала ($Cl/C < 0,02$), из спектра Cl_{1s} невозможно определить, входит ли хлор в состав полуразрушенных остатков хлорсодержащего реагента, адсорбированных на поверхности Сибунита, или происходит хлорирование носителя.

Таким образом, причиной падения активности катализатора является уменьшение концентрации палладия (в основном на поверхности), а также сорбция поверхностью хлористого натрия (в присутствии NaOH) и хлорид-ионов (в отсутствие NaOH).

С другой стороны, в процессе катализа может иметь место изменение размеров частиц катализатора. Этот вопрос был изучен дополнительно.

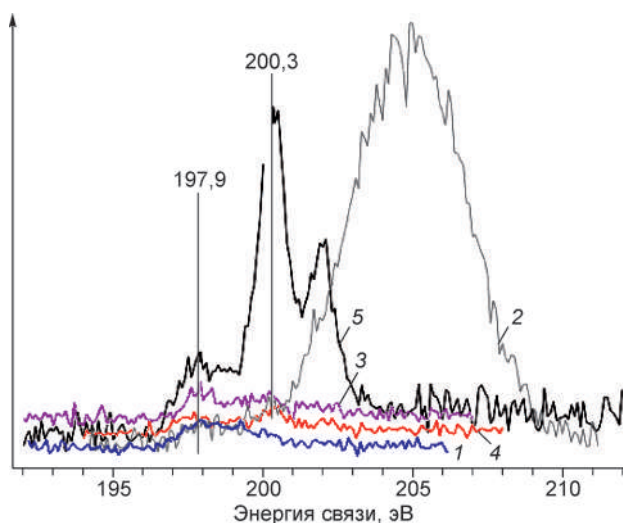


Рис. 2.59. Спектральный район Cl_{2p} для исследованных образцов катализатора.

1 — исходный катализатор, 2 — катализатор после 1-го цикла дехлорирования, 3 — катализатор после 3-го цикла дехлорирования, 4 — образец 2 отмыт водой, 5 — катализатор после 1-го цикла дехлорирования без NaOH.

Катализатор 5 % Pd/Сибунит после однократного испытания в реакции гидродехлорирования ПХБ в присутствии NaOH был отмыт водой для удаления с поверхности катализатора хлорида натрия и исследован методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Исследования катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на электронном микроскопе JEOL JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешающей способностью 0,14 нм. Микроскоп оборудован энергодисперсионным микроанализом (EDX), позволяющим проводить полуколичественный элементный анализ образцов. Образцы для исследований закрепляли на стандартные алюминиевые сетки с перфорированными углеродными подложками, которые помещали в держатель и вводили в камеру образцов электронного микроскопа.

Гистограммы распределения частиц по размерам и значения среднего размера нанесенных частиц активного компонента определяли путем статистической обработки результатов измерения диаметров частиц на микрофотографиях ПЭМ (200–500 частиц). Значения среднего линейного ($\langle d_l \rangle$) и среднего объемно-поверхностного диаметров ($\langle d_{vs} \rangle$) нанесенных частиц рассчитывали по формулам [Андерсон, 1978]

$$\langle d_l \rangle = \frac{\sum d_i}{N}, \quad (2.1)$$

$$\langle d_{vs} \rangle = \frac{\sum d_i^3}{\sum d_i^2}, \quad (2.2)$$

где d_i — диаметр нанесенной частицы, N — общее число частиц.

Дисперсность (D_{Pd}) активного компонента, являющаяся мерой отношения количества атомов металла на поверхности частиц дисперсного катализатора к общему количеству атомов металла, определяется из полученного значения $\langle d_{vs} \rangle$ по формуле

$$D_{Pd} = 6 \frac{M_{Pd}}{a_{Pd} \rho_{Pd} N_0 \langle d_{vs} \rangle}, \quad (2.3)$$

где M_{Pd} — молярная масса металла, a_{Pd} — средняя эффективная площадь атома металла на поверхности, ρ_{Pd} — плотность металла, N_0 — постоянная Авогадро.

Результаты исследования катализаторов после реакции методом ПЭМ высокого разрешения с микроанализом показаны на рис. 2.60, а статистическая обработка результатов приведена в табл. 2.15.

Распределение частиц по размерам после реакции заметно расширилось, а средний размер частиц увеличился, что естественно привело к уменьшению дисперсности катализатора. Причинами таких изменений, по-видимому, является растворение активного компонента и последующее его переосаждение. Уменьшение дисперсности катализатора может

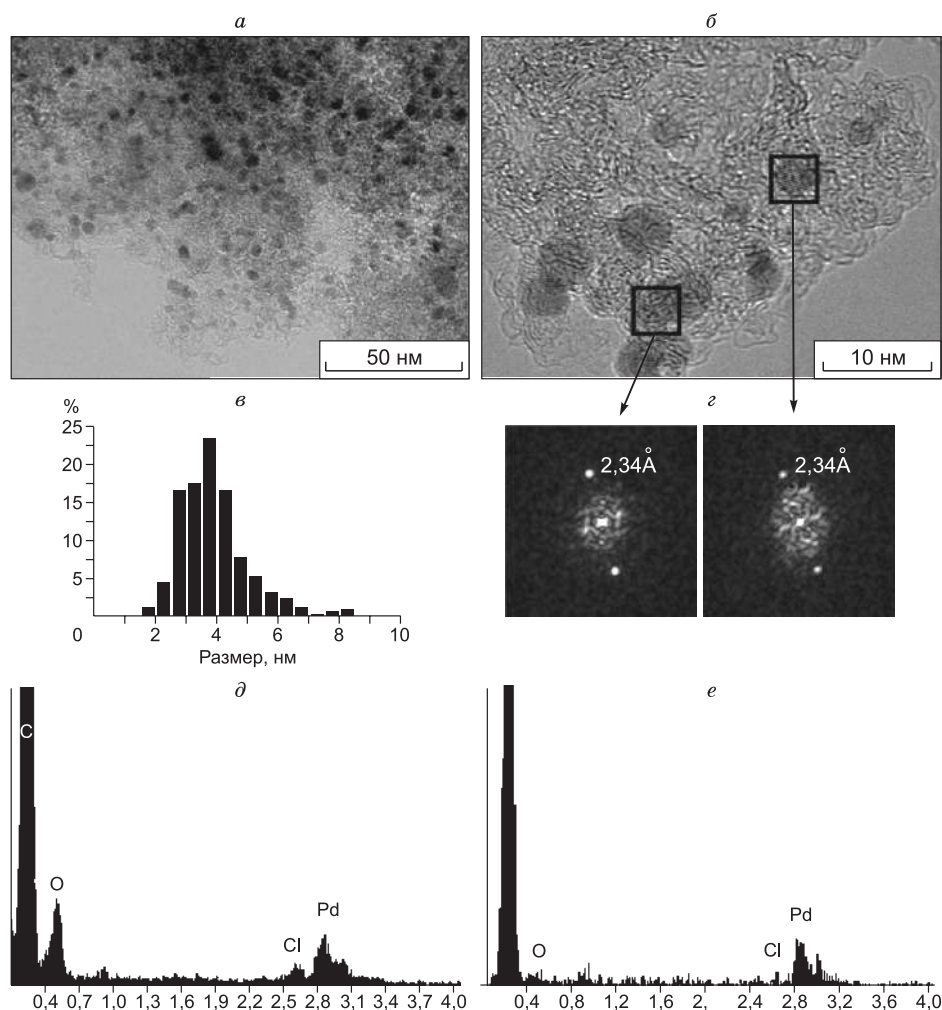


Рис. 2.60. Микрофотографии (а, б), распределение частиц по размерам (в), дифрактограммы (з) и спектры EDX (д – обзорный, е – для частицы палладия) для катализатора 5 % Pd/Сибунит после реакции гидрохлорирования ПХБ и отмытого водой.

Таблица 2.15

Результаты статистической обработки данных ПЭМВР

Номер образца	Образец	d_{\min}	d_{\max}	N	Средний диаметр наночастиц активного металла, нм		D
					$\langle d_l \rangle$	$\langle d_s \rangle$	
1	5 % Pd/Сибунит исходный	1,30	4,70	219	$2,60 \pm 0,50$	2,80	0,42
2	5 % Pd/Сибунит после реакции отмыт водой	1,72	8,09	389	$3,86 \pm 1,08$	4,47	0,26

быть одной из причин уменьшения его активности. Межплоскостные расстояния 2,34 Å, определенные по дифрактограммам (см. рис. 2.60, з), свидетельствуют о том, что палладий в составе катализатора находится в металлическом состоянии. На интегральном EDX-спектре (см. рис. 2.60, д) наблюдаются линии углерода, кислорода, хлора и палладия. То есть на поверхности катализатора после реакции присутствует хлор. На спектрах, полученных для отдельных частиц палладия, имеются только линии палладия, что еще раз подтверждает металлическое состояние активного компонента.

Сравнение активности палладиевых катализаторов

В настоящей работе использовано три типа палладиевых катализаторов: катализатор, полученный левитационным методом (Pd–C), палладий на Сибуните (Pd/Сибунит) и палладий на активированном угле (Pd/C). Все катализаторы достаточно активны. Представляет интерес сравнить их активность в реакциях гидродехлорирования ПХБ и гидрирования бифенила. Было проведено гидродехлорирование ПХБ примерно до 50 % конверсии в одинаковых условиях – катализатор суспензировали в спиртовом растворе ПХБ и пропускали водород (40–45 мл/мин) при комнатной температуре в течение 5 ч. Катализатор после реакции центрифугировали, раствор декантировали. Катализатор трижды промывали этанолом. Все жидкие продукты упаривали. Полученные данные представлены в табл. 2.16.

Таким образом, ряд активности катализаторов в реакции гидродехлорирования ПХБ составляет Pd/Сибунит > Pd/C > Pd–C. Ряд активности катализаторов в реакции гидрирования образующегося бифенила в фенилциклогексан имеет обратный порядок Pd–C > Pd/C > Pd/Сибунит.

Средняя сорбция на катализаторе составляет 3–7 %. Это достаточно незначительная величина при том, что сорбция на активированных углях составляет 45–250 %, в зависимости от типа пористости. Тем не менее, после опыта катализатор необходимо промывать не менее двух раз. На всех катализаторах преимущественно сорбируется ПХБ, при этом селективность сорбции уменьшается в ряду Pd–C > Pd/C > Pd/Сибунит, что соответствует уменьшению количества палладия в катализаторе. Вероятно, ПХБ находится на поверхности катализатора в виде комплексов с палладием, что соответствует выводам предыдущего раздела.

Таблица 2.16

Результаты гидродехлорирования ПХБ на различных катализаторах

Катализатор	Конверсия ПХБ, %	
	бифенил	фенилциклогексан
Pd–C	9	12
Pd/Сибунит	35	3
Pd/C	24	4

Утилизация отходов переработки ПХБ с использованием биологических процессов

Принципы «зеленой химии» актуализируют переработку ПХБ в экологически безопасные продукты. В настоящий момент разработано значительное количество химических методов, направленных на деструкцию/переработку ПХБ. Однако большинство из них сопряжено с образованием опасных экотоксикантов, таких как полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны. Кроме того, в продуктах дехлорирования смесей ПХБ продолжают оставаться примеси (2–5 %) низко- и среднехлорированных бифенилов, содержащих 2–4 атома хлора в молекуле. Проблема получения бесхлорных нетоксичных соединений может решаться химическими путями, которые, однако, довольно затратны в технологическом оформлении [Горбунова и др., 2010]. Выход из положения, вероятно, может быть найден при комбинировании химических и микробиологических методов переработки ПХБ.

Микробиологические методы связаны с использованием метаболических свойств микроорганизмов и, в частности, бактерий. Многолетние мировые исследования показали, что разложение ПХБ до экологически безопасных соединений возможно под воздействием аэробных бактерий. Однако большинство описанных штаммов-деструкторов высокоактивны по отношению к низкохлорированным бифенилам [Васильева, Стрижкова, 2007; Pieper, 2005]. При этом известно лишь несколько природных и генетически модифицированных штаммов, осуществляющих полную утилизацию моно- и дихлорбифенилов [Плотникова и др., 2005; Рыбкина и др., 2003; Pieper, 2005].

В ряде работ, посвященных изучению проблемы переработки ПХБ, высказывается предположение, что микробиологический метод разрушения ПХБ разумно использовать в конце процесса дехлорирования в комбинации с химическими и/или фотохимическими методами [Горбунова и др., 2010; Занавескин, Аверьянов, 1998]. В результате такой комбинации методов оставшиеся в качестве отходов после реакции гидролиза низкохлорированные бифенилы могут быть разложены с помощью бактерий-деструкторов.

В связи с вышеизложенным целью работы было создание метода/комбинации методов, обеспечивающих безотходную переработку смесей ПХБ, содержащих в значительном количестве три-, тетра- и пентахлорированные бифенилы.

Для решения данной проблемы в качестве объекта исследования выбрана смесь ПХБ (смесь А), представляющая собой непрореагировавшие ПХБ, выделенные экстракцией из водно-щелочного раствора продуктов реакции гидроксидехлорирования ПХБ (рис. 2.61).

Смесь гидроксиполихлорбифенилов в дальнейшем подвергается гидродехлорированию с образованием смеси фенолфенолов (рис. 2.62), являющихся сырьем для получения фенолформальдегидных смол.

Биодеструкцию смеси А осуществляли с помощью бактериального штамма *Rhodococcus ruber* P25 (*R. ruber* P25). Эксперимент проводили с

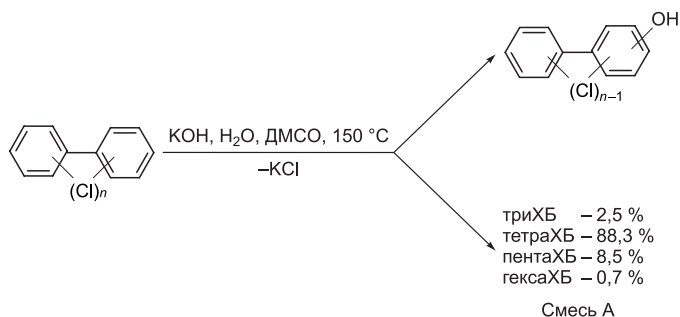


Рис. 2.61. Гидроксидехлорирование ПХБ и выделение смеси непрореагировавших ПХБ (смесь А).

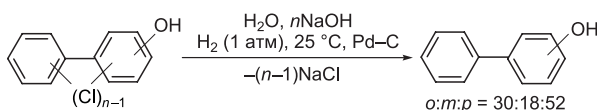


Рис. 2.62. Гидродеchlorирование ПХБ-ОН с использованием палладий-углеродного композита.

использованием бактериальной биомассы ($ОП_{540} = 2,0$), предварительно отмытой от среды и субстрата (бифенил) культивирования, с внесением ПХБ до конечной концентрации 32 мг/л в минеральной среде К1 при 28 °С [Егорова и др., 2010; Рыбкина и др., 2003]. Штамм *R. ruber* P25 обладает уникальной деградaтивной активностью к моно-трихлорированным бифенилам и продуктам их биотрансформации и утилизирует низкохлорированные бифенилы и их метаболиты (хлорбензойные кислоты) без накопления токсичных продуктов [Плотникова и др., 2005, 2006]. По данным ГХ-МС анализа [Егорова и др., 2010] культуральной жидкости, предварительно очищенной от бактериальных клеток методом центрифугирования (9660 г в течение 3 мин на центрифуге miniSpin («Eppendorf», Германия)), установлено, что штамм осуществляет деструкцию всех исследованных три- и тетрахлорбифенилов (рис. 2.63).

Следует отметить, что штамм *R. ruber* P25 разлагает тетрахлорированные бифенилы, не вступившие в реакцию гидролиза (ПХБ 52, ПХБ 47, ПХБ 44). Штамм *R. ruber* P25 демонстрирует более высокую деструктивную активность к ПХБ 52, чем *Psychrobacter* sp. 15, *Pseudoalteromonas* sp. 19, *Arthrobacter* sp. 74, *Ralstonia* sp. SA-3 и *Ralstonia* sp. SA-4, но уступает по данному показателю природным штаммам *Alcaligenes eutrophus* H850, *Enterobacter* sp. SA-2 и генетически модифицированному штамму *Pseudomonas putida* IPL5 [Adebusoye et al., 2008; Lajoie et al., 1994; Michaud et al., 2007]. Динамика деструкции ПХБ 52 и ПХБ 77, присутствующих в культуральной жидкости к концу инкубации, штаммом *R. ruber* P25 позволяет предположить, что за более длительный отрезок времени будет достигнуто их полное разложение.

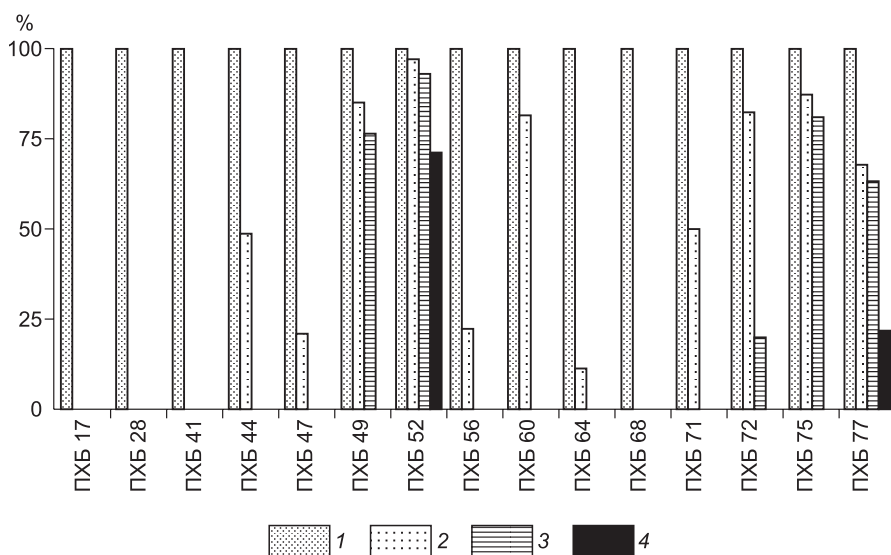


Рис. 2.63. Содержание конгенов ПХБ в культуральной жидкости в процессе деструкции штаммом *R. ruber* P25.
Время инкубации, ч: 1 – 0, 2 – 24, 3 – 48, 4 – 72.

Средняя скорость деструкции тетрахлорбифенилов штаммом *R. ruber* P25 составила 0,028 мг/(л·ч) и на порядок превосходит аналогичный показатель при разложении тетрахлорированных бифенилов штаммом *Alcaligenes* sp. JB1 [Field, Sierra-Alvaes, 2008].

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [Егорова и др., 2010] и ГХ-МС-анализа установлено, что в культуральной среде, при разложении три- и тетрахлорбифенилов штаммом *R. ruber* P25, определяются (хлор)дигидроксибифенилы, хлор- и гидроксизамещенные бензойные кислоты. Анализ образующихся метаболитов показал, что разложение хлорбифенилов осуществляется штаммом *R. ruber* P25 по классическому пути окислительного расщепления бифенила/ПХБ (рис. 2.64).

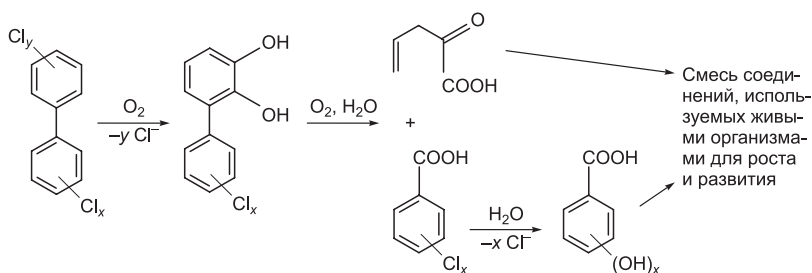


Рис. 2.64. Окислительное расщепление ПХБ в присутствии бактериального штамма *Rhodococcus ruber* P25.

Динамика изменения концентрации хлорбензойных кислот в процессе деструкции, а также присутствие 4-гидроксibenзойной кислоты (основной метаболит гидролитического дехлорирования 4-хлорбензойной кислоты) свидетельствуют о том, что образующиеся моноклорбензойные кислоты не являются конечным продуктом. Данное предположение подтверждается полученными ранее результатами о деструктивной активности штамма *R. ruber* P25 в отношении хлорбензойных кислот [Плотникова и др., 2005, 2006]. Аналогичную активность в отношении моно- и дихлорбензойных кислот, образующихся при деструкции тетрахлорбифенилов, проявляет штамм *Alcaligenes* sp. JB1 [Borjia et al., 2005]. Полученные данные позволяют утверждать, что при разложении ПХБ, оставшихся в смеси после химической трансформации, штаммом *R. ruber* P25 в среде не происходит накопления токсичных хлорированных соединений.

Таким образом, путем совместного использования химических и биологических процессов, а именно гидролиза, гидродехлорирования и аэробного бактериального окисления с помощью штамма *Rhodococcus ruber* P25, получен уникальный результат по переработке смеси ПХБ, содержащей преимущественно среднехлорированные бифенилы, в полезные продукты (фенилфенолы → фенилфенолформальдегидные смолы) и без накопления вредных отходов производства в объектах окружающей среды.

2.3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ БАССЕЙНА р. ДНЕПР МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) являются стойкими органическими загрязняющими веществами (СОЗ) антропогенного происхождения. Их отличительные свойства — высокая токсичность и устойчивость к разложению под действием физико-химических и биологических природных факторов — обуславливают большой интерес к определению этих соединений в объектах окружающей среды и продуктах питания. Большую угрозу ПХБ представляют для водных экосистем, в которых они способны накапливаться в донных отложениях и тканях гидробионтов. В организм человека ПХБ попадают в основном с питьевой водой и продуктами питания.

Эти соединения обладают общетоксическим и канцерогенным действием. Они вследствие липофильности способны аккумулироваться в липидных тканях живых организмов, концентрироваться по трофической цепи и, в итоге, накапливаться в организме человека и вызывать различные тяжелые заболевания. Ситуация значительно усугубляется возможными синергическими эффектами за счет совместного воздействия СОЗ и тяжелых металлов, радионуклидов и других менее токсических химических веществ.

Систематические данные относительно идентификации ПХБ и об уровнях их содержания в воде весьма ограничены. Данных, полученных высокоэффективными и высокоинформативными физико-химическими

методами анализа, например методом хромато-масс-спектрометрии, в Украине практически нет.

Определение ПХБ в водных системах занимает важное место в аналитической химии объектов окружающей среды. Требования к анализам во многих ведущих странах мира пересмотрены в сторону ужесточения — понижения пределов обнаружения. Возросшие требования привели к использованию для этих целей новых методических подходов и методологий и нового высокочувствительного, селективного и надежного хроматографического и хромато-масс-спектрометрического оборудования.

Считаем, что проблемы аналитической химии объектов окружающей среды, в частности, водных систем (вода, донные отложения, биота) — выделение, концентрирование, идентификация и определение этих соединений на уровне наноконцентраций и ниже — в тесной связи с экологической безопасностью и жизнедеятельностью живых организмов — областью охраны природы — являются актуальными.

В Украине имеется некоторый опыт определения СОЗ: хлорорганических пестицидов (ХОП), ПХБ и полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ) [Методы..., 1992а, б; Милюкин, 1998, 2003, 2005а, 2011; Скринник, Милюкин, 2006, 2007а, 2010; Burgess, Milyukin, 2009; Goncharuk, Milyukin, 1999; Lockhart et al., 1998; Milyukin, 1996, 1999, 2001, 2003]. В НАН Украины за последние 20 лет разработана методология исследования и проведен систематический мониторинг ХОП и ПХБ в природных и питьевых водах бассейна Днепра [Милюкин, 1998, 2003, 2005б, 2011; Goncharuk, Milyukin, 1999; Milyukin, 1996, 1999, 2001, 2003]. Для более полной оценки угрозы для человека и данной водной экосистемы, которую представляют ХОП и ПХБ, выполнено исследование мышечной ткани рыбы [Скринник, Милюкин, 2006, 2007б, 2010] и получены достоверные результаты о содержании этих соединений. Проведены исследования донных отложений и биоты водных систем бассейна р. Днепр, дельты Дуная и Черного моря (бухты Балаклава и Севастопольская) и определены уровни содержания ХОП, ПХБ и ПАУ [Burgess, Milyukin, 2009].

Цель работы — идентификация и определение концентраций ПХБ в природных водах бассейна Днепра.

В качестве объекта исследования выбраны природные воды бассейна Днепра в районе городов Днепропетровск, Запорожье и Никополь. Отбор проб произведен в определенных точках мониторинга согласно международным требованиям [Keith, 1991].

Методика подготовки основных концентратов микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных вод, их гексанового, циклогексанового и бензольного экстрактов и их очистка

Для подготовки основных концентратов микропримесей органических соединений природных вод использовали разработанные и усовершенствованные методики (твердофазная экстракция ограниченно-ле-

тучих и нелетучих органических соединений с применением пористых полимерных сорбентов из кислой среды, элюирование сложных смесей сорбированных веществ, их концентрирование, метилирование соединений кислого характера, фракционирование органических соединений растворителями различной полярности), которые подробно описаны в [Милюкин, Пилипенко, 1993, 1996, 2000].

Получены основные концентраты микропримесей загрязняющих веществ природных вод и концентраты их фракций.

Растворители из объединенных ацетоновых, гексановых (или фреоновых) и метанольных элюатов с поверхности сорбентов и элюатов с бумажного фильтра удаляли на роторном испарителе. Реэкстракцию органических соединений, оставшихся после упаривания растворителей в виде безводного органического масла (сухого остатка), проводили метанолом. Метанольный реэкстракт (в дальнейшем основной концентрат) использовали для последовательного фракционирования жидкостной экстракцией растворителями — гексаном, циклогексаном и бензолом.

Для расслаивания растворителей метанола и бензола вводили 1 см³ воды.

С целью выделения ПХБ основной концентрат после метилирования диазометаном последовательно фракционировали гексаном, циклогексаном и бензолом. При этом проводили трехкратную экстракцию гексаном (по 30 см³), однократные — циклогексаном (30 см³) и бензолом (30 см³). Циклогексановую и бензольные фракции упаривали на роторном испарителе и к сухому остатку добавляли по 30 см³ гексана.

Гексановые экстракты и реэкстракты обрабатывали концентрированной серной кислотой и/или олеумом.

Гексановый слой отделяли от органическо-кислотной массы и упаривали растворитель досуха (до органического масла). Реэкстракция выполнена 50 мкл циклогексана, при этом степень концентрирования очищенного концентрата составляла $3,0 \cdot 10^5$ – $4,0 \cdot 10^5$ в зависимости от объема исходной воды, взятой для анализа (15–20 дм³).

Последние концентраты использовали для идентификации и определения ПХБ методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) по ТИС в режиме селективного мониторинга ионов (режим SIM).

Методика исследования ПХБ природных вод методом ГХ/МС по ТИС в режимах SCAN и SIM

Очищенные гексановые концентраты ПХБ, полученные из основных концентратов, исследованы методом ГХ/МС на газовом хроматографе HP5890 Series II с масс-селективным детектором HP5970B и газовом хроматографе HP5890 Series II с масс-селективным детектором HP5972A с квадрупольными анализаторами масс. Концентраты этих загрязняющих веществ вод (1 мкл) вводили в испаритель хроматографа без расщепления потока шприцем Гамильтона.

Хроматографические условия: газ-носитель — гелий, входное давление — 50 кПа; программирование температуры термостата колонок — от

60 до 270 °С со скоростью 8 °С/мин, затем — изотерма в течение 15 мин при 270 °С; колонки — SE-30 (30 м·0,25 мм·0,25 мкм) фирмы Supelco и HP-1 (12 м·0,2 мм·0,32 мкм) фирмы Hewlett-Packard.

Масс-спектрометрические условия: электронную ионизацию осуществляли при токе 0,2 мА и энергии ионизации 70 эВ, масс-спектры регистрировали электронным умножителем при напряжении $-2,2 \div -2,4$ кВ и давлении $2 \cdot 10^{-5}$ Торр в области источника ионов в диапазоне масс 35–650 а.е.м. и частоте сканирования 0,6–0,7 Гц.

Для градуировки приборов использовали стандартную смесь № 44808 Aroclor 1254 суммарной концентрации ПХБ 1000 мкг/см³ фирмы Supelco в режимах SCAN и SIM.

Результаты исследования природных вод бассейна Днепра

Жидкостно-экстракционное выделение (фракционирование) неполярных и слабополярных органических соединений из основных концентратов после проведения метилирования соединений, обладающих кислотными свойствами, выполнено последовательно растворителями гексаном, циклогексаном, бензолом, которые характеризуются одинаковыми дипольными моментами ($\mu_r = 0,08$; $\mu_{\text{ц}} = 0$; $\mu_6 = 0$), но различными возрастающими диэлектрическими постоянными ($\epsilon_r = 1,890_{20}$; $\epsilon_{\text{ц}} = 2,023_{20}$; $\epsilon_6 = 2,284_{20}$ [Вайсбергер и др., 1958]).

Методом ГХ/МС по полному ионному току (TIC) в режиме SCAN получены хроматограммы разбавленной стандартной смеси ПХБ Aroclor 1254 при соотношениях 1:1000, 1:500, 1:250, 1:100, 1:50, 1:10, что соответствовало суммарной концентрации ПХБ 1,0, 2,0, 4,0, 10,0, 20,0, 100,0 мкг/см³. С высокой вероятностью (97–99 %) проведена идентификация разделенных пиков сложной смеси соединений сравнением масс-спектров соединений этой смеси с масс-спектрами библиотеки Wiley. Идентифицированы индивидуальные полихлорированные бифенилы: ПХБ52⁴, ПХБ66⁴, ПХБ101⁵, ПХБ118⁵, ПХБ105⁵, ПХБ153⁶, ПХБ138⁶, ПХБ180⁷, ПХБ200⁸. Масс-спектры соединений групп тетрахлор–октачлоризомеров ПХБ имеют интенсивные характеристические ионы M^+ , $[M+2]^+$, $[M+4]^+$ и определенные отношения интенсивностей между собой, которые представлены в табл. 2.17.

При определении ПХБ, выделенных из реальных объектов исследования, сталкивались с различным мешающим влиянием фоновых соединений, оставшихся после очистки концентратов. По этой причине регистрацию хроматограмм по TIC в режиме SIM проводили при масс-селективном детектировании по трем указанным характеристическим ионам для групп изомеров ПХБ M^+ , $[M+2]^+$, $[M+4]^+$ и трем временам удерживания пиков из каждой группы (см. табл. 2.17).

По установленным характеристическим ионам для тетрахлор–октачлоризомеров ПХБ методом ГХ/МС по TIC в режиме SIM получены хроматограммы стандартной смеси ПХБ при указанных концентрациях и определено соотношение интенсивностей этих ионов. Получены со-

Таблица 2.17

Характеристические ионы ПХБ M^{+} , $[M+2]^{+}$, $[M+4]^{+}$ и соотношения их интенсивностей $I_{M^{+}} / I_{[M+2]^{+}} / I_{[M+4]^{+}}$

Изомер ПХБ	M^{+} , $[M+2]^{+}$, $[M+4]^{+}$, m/z	$I_{M^{+}} / I_{[M+2]^{+}} / I_{[M+4]^{+}}$		
		Aroclor 1254 и 1260 ¹	Aroclor 1254 ²	Aroclor 1260 ²
Cl ₃	256, 258, 260	10:6:3 ³	—	—
Cl ₄	290, 292, 294	8:10:5	8:10:5	—
Cl ₅	324, 326, 328	6.6:10:6.6	6.2:10:6.2	6.2:10:6.5
Cl ₆	358, 360, 362	5:10:8	5:10:8	5.3:10:7.9
Cl ₇	392, 394, 396	5:10:10	4.5:10:10	4.5:10:9.6
Cl ₈	426, 428, 430	3.6:8.4:10	—	4:10:12

Примечание. ¹ GC HP5890 Series II/MSD HP5970B, 5971, 5972A; ² Agilent GC6890N/MSD5975I; ³ $I_{M^{+}} / I_{[M+2]^{+}} / I_{[M+4]^{+}}$ получено по стандартной смеси ПХБ Aroclor 1248.

впадающие времена удерживания и соотношения интенсивностей характеристических ионов в двух режимах. Поэтому времена удерживания и определенное соотношение интенсивностей характеристических ионов между собой $M^{+}/[M+2]^{+}/[M+4]^{+}$ служили идентификационными характеристиками групп этих изомеров при анализе смесей, выделенных из реальных объектов исследования, в выбранных временных окнах, близких к временам удерживания. Определены отношения интенсивностей характеристических ионов M^{+} , $[M+2]^{+}$, $[M+4]^{+}$ масс-спектров тетрахлор—октахлоризомеров ПХБ на шести хромато—масс-спектрометрах. Проведено сравнение соотношений между ионами, полученных на приборе Agilent GC6890N/MSD5975I, с соответствующими соотношениями, полученными в предыдущих исследованиях на хромато—масс-спектрометрах GC HP5890 Series II/MSD HP5970B, GC HP5890 Series II/MSD HP5971, GC HP5890 Series II/MSD HP5972A, Nermag R 10-10C. Идентификация тетра—октахлоризомеров ПХБ выполнена по стандартным смесям Aroclor 1254 и Aroclor 1260 [380, 381], трихлоризомеров ПХБ — Aroclor 1248 [Милюкин, 2003; Milyukin, 1996, 2001, 2003].

Типичная хроматограмма концентрата ПХБ по ТИС (режим SIM), выделенного из реального объекта исследования, представлена на рис. 2.65. Обозначения ПХБ524, ПХБ664, ПХБ1015, ПХБ1185, ПХБ1055, ПХБ1536, ПХБ1386, ПХБ1807 соответствуют согласно классификации Бальшмитера (Ballschmitter) и IUPAC РСВ524 (2,2',5,5'-тетрахлор-1,1'-бифенил), РСВ664 (2,3',4,4'-тетрахлор-1,1'-бифенил), РСВ1015 (2,2',4,5,5'-пентахлор-1,1'-бифенил), РСВ1185 (2,3',4,4',5-пентахлор-1,1'-бифенил), РСВ1055 (2,3,3',4,4'-пентахлор-1,1'-фенил), РСВ1536 (2,2',4,4',5,5'-гексахлор-1,1'-бифенил), РСВ1386 (2,2',3,4,4',5'-гексахлор-1,1'-бифенил), РСВ1807 (2,2',3,4,4',5,5'-гептахлор-1,1'-бифенил) на рис. 2.65 и табл. 2.18, 2.19.

В качестве примера в табл. 2.18 приведены времена удерживания (t_R) идентифицированных ПХБ и аналитические параметры данного метода

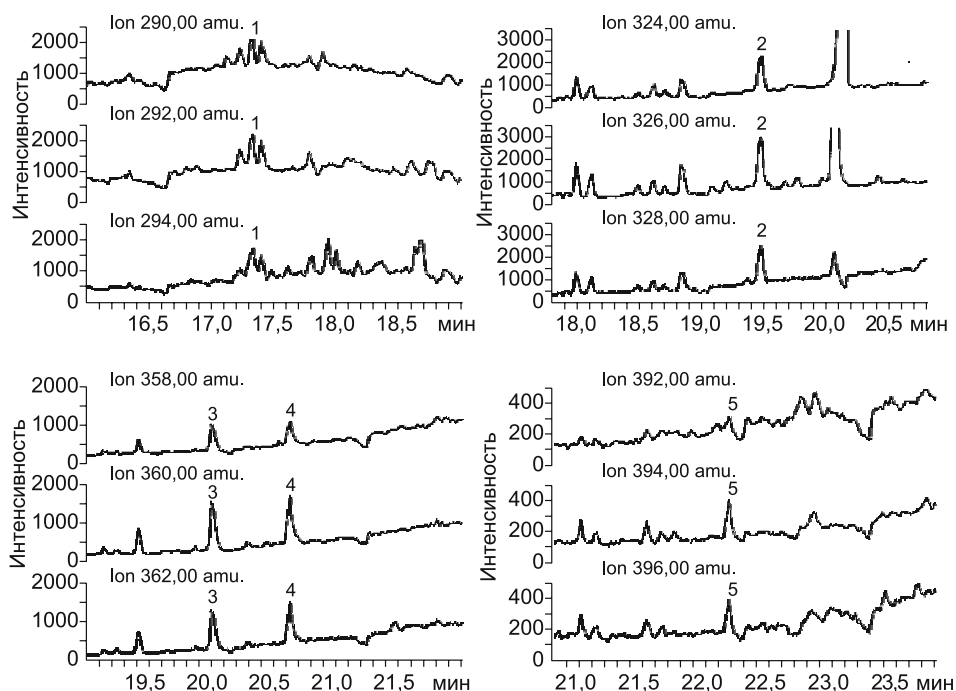


Рис. 2.65. Масс-хроматограмма по ТИС в режиме SIM концентрата ПХБ, полученного из природной воды бассейна р. Днепр.

1 – тетрахлор-, ПХБ₆₆⁴, $t = 17,386$; 2 – пентахлор-, ПХБ₁₁₈⁵, $t = 19,538$; 3 – гексахлор-, ПХБ₁₅₃⁶, $t = 20,064$; 4 – ПХБ₁₃₈⁶, $t = 20,680$; 5 – гептахлор-, ПХБ₁₈₀⁷, $t = 22,217$ мин.

в этих условиях (аналитический сигнал пика – высота H , шум N , отношение сигнал/шум S/N , нижний предел обнаружения – limit of detection (LOD_R), нижний предел определения – limit of quantification (LOQ_R), реальный нижний предел определения, или нижний предел определения метода – method detection limit (MDL_R), теоретический нижний предел определения – theoretical method detection limit (MDL_T) концентратов гексановой фракции из метанольного реэкстракта основного концентрата органических соединений природной воды из районов городов Днепропетровск, Запорожье и Никополь (на участке р. Днепр Днепропетровск – Запорожье – Никополь). Аналогично рассчитаны аналитические параметры метода концентратов циклогексановой и бензольной фракций и определена концентрация ПХБ в каждой фракции (C , нг/дм^3).

При масс-селективном детектировании по ТИС (режим SIM) проведена идентификация и определение ПХБ в исследуемых концентратах вод по характеристическим ионам.

Градуировочные графики, построенные по трем выбранным характеристическим ионам для каждой группы изомеров (см. табл. 2.17) в координатах высота хроматографического пика–концентрация стандартного соединения, линейны во всем диапазоне измерений для ПХБ $1,0\text{--}100,0 \text{ мкг/см}^3$ ($r = 0,997\text{--}0,998$, $n = 3$).

Таблица 2.18

Времена удерживания и аналитические параметры метода определения ПХБ в концентра-
тах гексановой фракции из метанольного резэкстракта основного концентрата органиче-
ских соединений природной воды р. Днепр

t_R , мин	ПХБ	m/z	H	N	S/N	LOD_R^1	LOQ_R^2	MDL_R^3	MDL_T^3
			усл. ед.			мкг/дм ³		нг/дм ³	
г. Днепропетровск, $k = 3,00 \cdot 10^5$									
15,852	ПХБ52 ⁴	292	593	53	11,2	0,18	0,89	0,60	0,024
17,236	ПХБ66 ⁴	292	664	53	12,5	0,16	0,80	0,53	0,035
17,430	ПХБ101 ⁵	326	876	25	35,0	0,06	0,29	0,19	0,010
18,836	ПХБ(–) ⁵	326	1320	25	52,8	0,04	0,19	0,13	0,005
19,484	ПХБ118 ⁵	326	2292	25	91,7	0,02	0,11	0,07	0,008
20,068	ПХБ105 ⁵	326	1031	25	41,2	0,05	0,24	0,16	0,022
19,419	ПХБ153 ⁶	360	672	26	25,8	0,08	0,39	0,26	0,011
20,631	ПХБ138 ⁶	360	1230	26	47,3	0,04	0,21	0,14	0,010
22,187	ПХБ180 ⁷	394	247	20	12,4	0,16	0,81	0,54	0,083
г. Запорожье, $k = 4,00 \cdot 10^5$									
15,852	ПХБ52 ⁴	292	300	43	7,0	0,29	1,43	0,71	0,018
17,235	ПХБ66 ⁴	292	460	43	10,7	0,19	0,93	0,47	0,026
17,430	ПХБ101 ⁵	326	682	30	22,7	0,09	0,44	0,22	0,008
18,835	ПХБ(–) ⁵	326	908	30	30,3	0,07	0,33	0,17	0,004
19,462	ПХБ118 ⁵	326	1685	30	56,2	0,04	0,18	0,09	0,006
19,418	ПХБ153 ⁶	360	868	35	24,8	0,08	0,40	0,20	0,008
20,608	ПХБ138 ⁶	360	1043	35	29,8	0,07	0,34	0,17	0,007
22,186	ПХБ180 ⁷	394	212	44	4,8	0,42	2,08	1,04	0,063
г. Никополь, $k = 4,00 \cdot 10^5$									
15,895	ПХБ52 ⁴	292	1295	54	24,0	0,08	0,42	0,21	0,018
17,410	ПХБ66 ⁴	292	2098	54	38,9	0,05	0,26	0,13	0,026
17,496	ПХБ101 ⁵	326	1269	62	20,5	0,10	0,49	0,24	0,008
18,922	ПХБ(–) ⁵	326	2091	62	33,7	0,06	0,30	0,15	0,004
19,592	ПХБ118 ⁵	326	2430	62	39,2	0,05	0,26	0,13	0,006
20,155	ПХБ105 ⁵	326	1113	63	17,7	0,11	0,56	0,28	0,016
19,506	ПХБ153 ⁶	360	914	47	19,4	0,10	0,52	0,26	0,008
20,738	ПХБ138 ⁶	360	1804	47	38,4	0,05	0,26	0,13	0,007
20,393	ПХБ(–) ⁷	394	139	19	7,3	0,27	1,37	0,68	0,063
21,106	ПХБ(–) ⁷	394	199	19	10,5	0,19	0,95	0,48	0,063
21,625	ПХБ(–) ⁷	394	204	19	10,7	0,19	0,93	0,47	0,063
21,755	ПХБ(–) ⁷	394	145	19	7,6	0,26	1,32	0,66	0,063
22,294	ПХБ180 ⁷	394	280	19	14,7	0,14	0,68	0,34	0,063

Примечание. ¹ определено при $S/N = 2$, ² при $S/N = 10$, ³ с учетом степени концен-
трирования $k = (3,00-4,00) \cdot 10^5$.

Таблица 2.19

Расчет общей концентрации и изомерно-специфического состава ПХБ

ПХБ	m/z	$C_{об}$	$C_{об\ ср}$	$C_{об\ ср}$ изомеров		ИСС, рассчитанный по $C_{об\ ср}$						
				в каждой группе	во всех группах	в каждой группе	во всех группах					
				нг/дм ³								
ПХБ52 ⁴	290	2,17	2,08 (0,08 ¹ ; 4 ²)	2,97 (0,89; 30)	4,43 (1,03; 23)	0,33 (0,10; 30)	0,49 (0,11; 23)					
	292	2,17										
	294	1,92										
ПХБ66 ⁴	290	3,56	3,85 (0,26; 7)					324	2,35	2,38 (0,05; 2)	326	2,49
	292	3,62							328			2,31
	294	4,38							ПХБ(–) ⁵			324
326	2,01	328	1,82									
ПХБ118 ⁵	324	5,39	5,24 (0,16; 3)	4,25 (1,27; 30)		2,08 (0,62; 30)	2,17 (0,50; 23)					
	326	4,92										
	328	5,41										
ПХБ105 ⁵	324	6,31	7,39 (1,08; 15)	3,12 (0,80; 26)		1,06 (0,27; 26)	1,51 (0,35; 23)					
	326	—										
	328	8,48										
ПХБ153 ⁶	358	2,01	2,32 (0,16; 7)	3,91 (0,22; 6)		0,44 (0,06; 14)	0,27 (0,06; 23)					
	360	2,53										
	362	2,41										
ПХБ138 ⁶	358	3,51	3,91 (0,22; 6)	7,39 (1,05; 14)		0,44 (0,06; 14)	0,27 (0,06; 23)					
	360	3,94										
	362	4,29										
ПХБ180 ⁷	392	9,46	7,39 (1,05; 14)	7,39 (1,05; 14)		0,44 (0,06; 14)	0,27 (0,06; 23)					
	394	6,69										
	396	6,03										

Примечание. ¹ отклонение от среднего, нг/дм³; ² относительное отклонение от среднего, % (показано в скобках).

Концентрацию групп изомеров ПХБ определяли по градуировочным графикам, построенным по характеристическим ионам с максимальной интенсивностью ионного тока $M^+/[M+2]^+/[M+4]^+$.

Учитывая линейность градуировочных графиков, по любой исходной концентрации стандартной смеси ПХБ можно рассчитать суммарную концентрацию ПХБ в исходной воде по формуле

$$C_{xi} = H_{xi} \cdot (C_{0i}/H_{0i}) \cdot (1/k), \quad (2.4)$$

где H_{0i} , H_{xi} – высоты пиков на хроматограмме ПХБ соответственно в стандартной смеси и смеси, выделенной из реального объекта; C_{0i} – кон-

центрация ПХБ в стандартной смеси; C_{xi} – концентрация ПХБ в смеси, выделенной из реального объекта; $k = V_{в}/V_{конц}$ – коэффициент концентрирования, равный отношению объема пробы воды к объему соответствующего концентрата.

Для расчета концентрации соответствующих изомеров в смеси использовали следующий изомерный состав ПХБ стандартной смеси Aroclor 1254, %: тетрахлор- – 11, пентахлор- – 49, гексахлор- – 34, гептахлор- – 6.

Расчет изомерно-специфического состава (ИСС) проводили по среднему значению суммарной концентрации ПХБ ($C_{об\ ср}$), вычисленной по среднему значению в каждой группе изомеров, и по среднему значению суммарной концентрации ПХБ, вычисленной по среднему значению всех групп изомеров.

Примеры расчета общей концентрации и изомерно-специфического состава ПХБ представлены в табл. 2.19.

Определение суммарной концентрации ПХБ выполнено методом ГХ/МС по ТИС в режиме SIM по соответствующим градуировочным графикам и/или расчетным методом. Результаты определений совпадают практически полностью. Средний уровень MDL_R экстрактов из концентратов ПХБ природной воды в районах Днепропетровска, Запорожья и Никополя соответственно составляет для групп пентахлор- и гексахлоризомеров: гексанового – 0,17, 0,18, 0,20, циклогексанового – 0,67, 0,67, 0,67, бензольного – 0,66, 0,58, 0,66 нг/дм³, при этом общий средний уровень MDLR для этих фракций соответственно равен 0,18, 0,67 и 0,63 нг/дм³. MDLT по фракциям соответственно равен 0,011, 0,007, 0,008, 0,009, 0,007, 0,007, 0,009, 0,008, 0,008 пг/дм³, при этом общий средний уровень MDLT для этих фракций равен 0,009, 0,008 и 0,008 нг/дм³.

Результаты определения ПХБ в основном концентрате, полученном из поверхностной воды р. Днепр (глубина отбора пробы – 0,5 м), и концентратах его фракций при последовательном фракционировании гексаном, циклогексаном и бензолом (точки отбора на участке Днепропетровск–Запорожье–Никополь) представлены в табл. 2.20.

Суммарная концентрация ПХБ этих фракций, рассчитанная как среднее значение общей концентрации в каждой группе изомеров, соответственно составляет 8,15, 4,92 и 5,40 нг/дм³ (см. табл. 2.20, колонка 1), а также суммарная концентрация ПХБ фракций, рассчитанная как среднее значение по всем группам изомеров – 9,31, 6,58 и 6,07 нг/дм³ (см. табл. 2.20, колонка 2).

Суммарные концентрации ПХБ во фракциях из метанольного реэкстракта основных концентратов соответственно составляют, нг/дм³: гексановая – 3,91, 2,14 и 4,22 (48,0, 43,5 и 78,1, здесь и далее значения выражены как массовая доля от суммарной концентрации ПХБ, %), циклогексановая – 1,24, 1,37 и 0,73 (15,2, 27,8 и 13,5 %) и бензольная – 3,0, 1,41 и 0,45 (36,8, 21,4 и 8,3 %) (первый вариант расчета), а также гексановая – 4,44, 2,65 и 4,66 (47,7, 40,3 и 76,8 %), циклогексановая – 1,64, 2,45 и 0,82 (17,6, 37,2 и 13,5 %) и бензольная – 3,23, 1,48 и 0,59 (34,7,

Таблица 2.20

Результаты определения ПХБ в основном концентрате, полученном из поверхностной воды Днепра, и концентратах его фракций при последовательном фракционировании гексаном, циклогексаном и бензолом

ПХБ	Концентрация $C_{\text{х}}$, нг/дм ³							
	Гексан		Циклогексан		Бензол		Суммарная	
	1	2	1	2	1	2	1	2
с. Аулы, г. Днепропетровск, $k = 3,00 \cdot 10^5$								
Тетрахлор-	0,33	0,49	0,19	0,18	0,41	0,36	0,93	1,03
Пентахлор-	2,08	2,17	0,52	0,80	1,44	1,58	4,04	4,55
Гексахлор-	1,06	1,51	0,37	0,56	0,94	1,10	2,37	3,17
Гептахлор-	0,44	0,27	0,16	0,10	0,21	0,19	0,81	0,56
Сумма	3,91	4,44	1,24	1,64	3,0	3,23	8,15	9,31
Сумма, %	48,0	47,7	15,2	17,6	36,8	34,7	100,0	100,0
с. Войсковое, г. Запорожье, $k = 4,00 \cdot 10^5$								
Тетрахлор-	0,16	0,29	0,10	0,27	0,22	0,16	0,48	0,72
Пентахлор-	0,82	1,30	0,58	1,20	0,74	0,73	2,14	3,23
Гексахлор-	0,87	0,90	0,48	0,83	0,37	0,50	1,72	2,23
Гептахлор-	0,29	0,16	0,21	0,15	0,08	0,09	0,58	0,40
Сумма	2,14	2,65	1,37	2,45	1,41	1,48	4,92	6,58
Сумма, %	43,5	40,3	27,8	37,2	21,4	22,5	100,0	100,0
с. Алексеевка, г. Никополь, $k = 4,00 \cdot 10^5$								
Тетрахлор-	0,69	0,51	0,07	0,09	0,05	0,06	0,81	0,66
Пентахлор-	2,02	2,29	0,32	0,40	0,22	0,29	2,56	2,98
Гексахлор-	1,24	1,58	0,27	0,28	0,11	0,20	1,62	2,06
Гептахлор-	0,27	0,28	0,07	0,05	0,07	0,04	0,41	0,37
Сумма	4,22	4,66	0,73	0,82	0,45	0,59	5,40	6,07
Сумма, %	78,1	76,8	13,5	13,5	8,3	9,7	99,9	100,0

22,5 и 9,7 %) (второй вариант расчета). Оба варианта расчета суммарной концентрации ПХБ во фракциях следует считать практически совпадающими.

Изомерно-специфический состав, рассчитанный по среднему значению общей концентрации ПХБ в каждой группе изомеров, соответственно представлен следующими концентрациями, нг/дм³: тетрахлор- — 0,93, 0,48 и 0,81 (11,4, 9,8 и 15,0 %), пентахлор- — 4,04, 2,14 и 2,56 (49,6, 43,5 и 47,4 %), гексахлор- — 2,37, 1,72 и 1,62 (29,1, 35,0 и 30,0 %), гептахлор- — 0,81, 0,58 и 0,41 (9,9, 11,8 и 7,6 %). Изомерно-специфический состав, рассчитанный по среднему значению общей концентрации ПХБ во всех группах изомеров, соответственно представлен следующими концентрациями, нг/дм³: тетрахлор- — 1,03, 0,72 и 0,66 (11,1, 10,9 и 10,9 %), пентахлор- — 4,55, 3,23 и 2,98 (48,9, 49,1 и 49,1 %), гексахлор- — 3,17, 2,23 и 2,06 (34,0, 33,9 и 33,9 %), гептахлор- — 0,56, 0,40 и 0,37 (6,0, 6,1 и 6,1 %). Оба варианта расчета изомерно-специфического состава следует также считать практически совпадающими.

Основное содержание приходится на пента- и гексахлоризомеры ПХБ, что соответственно составляет, нг/дм³: 6,41, 3,86 и 4,18 (78,7, 78,5 и 77,4 %) (первый вариант расчета) и 7,72, 5,46 и 5,04 (82,9, 83,0 и 83,0 %) (второй вариант расчета).

* * *

С использованием разработанной методологии исследования микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений в водных системах методом твердофазной экстракции с применением пористых полимерных сорбентов получены их основные концентраты в природных водах бассейна р. Днепр, проведено жесткое метилирование соединений, обладающих кислотными свойствами, и последовательное фракционирование метанольных реэкстрактов основных концентратов неполярными и слабополярными растворителями – гексаном, циклогексаном и бензолом – с целью определения ПХБ в этих фракциях.

Изучено масс-селективное детектирование ПХБ при их хромато-масс-спектрометрическом определении по ТИС в режиме SIM при глубоком устранении мешающего влияния фоновых соединений, оставшихся в основном концентрате и концентратах фракций после очистки серной кислотой и/или олеумом. Детектирование ПХБ проводили по трем характеристическим ионам M^{+} , $[M+2]^{+}$, $[M+4]^{+}$ для каждой группы изомеров. Идентификацию ПХБ проводили по времени удерживания по ТИС в режимах SCAN и SIM и масс-спектру в режиме SCAN. В качестве дополнительной информации для идентификации в указанных режимах использовали соотношение интенсивностей $I_{M^{+}} / I_{[M+2]^{+}} / I_{[M+4]^{+}}$ между тремя указанными характеристическими ионами, которое является постоянным для групп изомеров.

В концентратах фракций, полученных из основного концентрата природных вод на участке Днепропетровск–Запорожье–Никополь со степенью концентрирования $3,0 \cdot 10^5$ – $4,0 \cdot 10^5$ методом хромато-масс-спектрометрии идентифицированы индивидуальные ПХБ (ПХБ524, ПХБ664, ПХБ1015, ПХБ1185, ПХБ1055, ПХБ1536, ПХБ1386, ПХБ1807, ПХБ2008). Определена суммарная концентрация ПХБ в гексановой, циклогексановой и бензольной фракциях на среднем уровне MDLR, соответственно равном 0,18, 0,67 и 0,63 нг/дм³, рассчитанном по среднему значению общей концентрации ПХБ в группах пентахлор- и гексахлоризомеров. При этом MDLT соответственно составляет 0,009, 0,008 и 0,008 пг/дм³. Суммарная концентрация ПХБ на этом участке Днепра соответственно составляет 8,15, 4,92 и 5,40 нг/дм³, рассчитанная по среднему значению общей концентрации ПХБ в каждой группе изомеров, и 9,31, 6,58 и 6,07 нг/дм³, рассчитанная по среднему значению общей концентрации ПХБ во всех группах изомеров. Суммарная концентрация ПХБ во фракциях из метанольного реэкстракта основных концентратов от их суммарной концентрации соответственно составляет, %: гексановая – 43,5–78,1, циклогексановая – 13,5–27,8 и бензольная – 8,3–36,8

согласно первому варианту расчета, а также: гексановая — 40,3–76,8, циклогексановая — 13,5–37,2 и бензольная — 9,7–34,7 согласно второму варианту расчета.

Рассчитан изомерно-специфический состав (тетрахлор–гептахлор-изомеры) по среднему значению ПХБ в каждой группе изомеров и по всем группам изомеров.

Основное содержание приходится на пента- и гексахлоризомеры ПХБ, что соответственно составляет, %: 77,4–78,7 (первый вариант расчета) и 82,9–83,0 (второй вариант расчета).

Глава 3

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ ДРЕНАЖНЫХ РАСТВОРОВ ХВОСТОХРАНИЛИЩ

3.1. СПОСОБЫ ОЧИСТКИ И НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ ДРЕНАЖНЫХ РАСТВОРОВ: МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Проблемы загрязнения тяжелыми металлами территорий заброшенных выработок стали актуальны с начала развития горно-добывающей промышленности. Существует значительный ряд проблем, связанных с хранением отходов переработки сульфидсодержащих руд [Blair et al., 1980; Blowes, Jambor, 1990; Borman, Watson, 1976; De Vos et al., 1995; Salomons, Forstner, 1984; Seal, Hammarstrom, 2003; Williams, 1975]. Для снижения техногенного влияния отходов черной и цветной металлургии используются различные реагенты (карбонатные породы, активированный уголь, цеолиты, гидроксиды железа, целлюлоза и др.), разного рода экраны [Воробьев, 1999; Дончева, Покровский, 1999; Зосин и др., 1979; Климова, Тарасевич, 1992; Ковалев и др., 2000] и модульные системы [Ильин, Колесников, 2007].

Формирование кислого дренажного раствора и загрязнение территорий вокруг заброшенных выработок является серьезной мировой проблемой [Lottermoser, 2007; Moreno et al., 2001; Motsi et al., 2009; Nordstrom, 1982, 2011; Rios et al., 2008]. Потенциально токсичные элементы могут мигрировать как с поверхностными, так и с грунтовыми водами. Существует уже значительное количество обзоров и рефератов, суммирующих различные способы и принципы сооружения очистных систем, накопленные в мире. На основании таких обзоров мы кратко перечислим известные способы [Chockalingam, 2007; Costello, 2003; Lottermoser, 2007; и др.]. По мнению многих авторитетных исследователей, наилучшим методом контроля и предупреждения формирования кислых дренажных потоков является ограничение окисления сульфидов [Blowes et al., 1994; Chockalingam, 2007; Lottermoser, 2007; и др.]. Для этого используют методы водного погружения и различные жидкие и твердые покровы. Среди жидких покровов используют реагенты, весьма токсичные для сульфид-окисляющих бактерий, к примеру, поверхностно-активные вещества, такие как додецилсульфат натрия. Водное погружение – один из старейших методов, который предполагает сооружение искусственных водоемов, занимающих значительные территории. Еще одним недостатком данного метода является то, что горные выработки расположены зачастую в таких местах, где устройство дамб и прудов затруднено рельефом местности. Взаимодействие отходов с кислородом воздуха может быть также ограничено почвенными покровами [Blowes et al., 1994].

Один из популярных методов предотвращения проникания кислых дренажных растворов в грунтовые воды — это использование высокоплотного полиэтилена как разделяющей мембраны между отходами и подстилающими грунтами. Преимущества этого метода — полная водная непроницаемость и способность установить систему при любых топографических условиях, а недостаток — дороговизна [Sturman, 2004].

Если процесс окислительного выщелачивания сульфидсодержащего материала не был предотвращен заранее (а до сих пор в мире устраиваются хвостохранилища без использования технологий предотвращения формирования кислого дренажного раствора), то возникает необходимость обработки техногенных растворов при помощи подходящих химических или биологических процессов. Методики очистки делятся на «активные» и «пассивные» [Blowes et al., 2003; McGinness, 1999; Reinhardt, 1999; Younger et al., 2002; Walton-Day, 2003]. Главное и принципиальное различие заключается в том, что системы активной обработки требуют постоянного обслуживания и непрерывного внесения нейтрализующих веществ. Пассивные очистные системы спланированы так, чтобы техническое обеспечение было минимально или полностью отсутствовало. Это достигается конструированием заболоченных систем и различных реакционных барьеров. Методики, предложенные на данный момент в мире, делят на две группы (рис. 3.1.) [Chockalingam, 2007; Johnson, Hallberg, 2005; Reinhardt, 1999]: абиотические и биотические.



Рис. 3.1. Типы очистных систем [Johnson, Hallberg, 2005; Chockalingam, 2007].

Абиотические активные системы (применение щелочных реагентов)

Цель этого метода — увеличение и контроль pH кислого раствора [Douglas, Degens, 2006; McGinness, 1999]. Амфотерные элементы сравнительно хорошо растворимы в условиях низкого и высокого pH и относительно нерастворимы в нейтральных растворах, благодаря формированию соответствующих гидроксидов и оксидов [Walton-Day, 2003]. Кроме того, pH контролирует процессы сорбции растворенных металлов. При добавлении щелочных материалов кроме увеличения pH ускоряется скорость окисления двухвалентного железа и происходит осаждение металлов в виде гидроксидов и карбонатов [Chockalingam, 2007], с которыми могут соосаждаться различные потенциально токсичные элементы.

Один из общепринятых реагентов, применяемых для нейтрализации, — известь [Aube, Zinck, 2003; Herrera et al., 2007; Potgieter-Vermaak et al., 2006] и аналогичные реагенты — гашеная известь, карбонат кальция, карбонат натрия, гидроксиды натрия и магния [Reinhardt, 1999]. Известняк — менее дорогой материал, по сравнению с другими щелочными реагентами, но вполне эффективен для нейтрализации чрезвычайно кислых, минерализованных дренажных растворов. При использовании известняка происходит повышение pH, формирование рыхлых осадков, состоящих из карбонатов и гидроксидов различных металлов, а также формирование охр гидроксидов железа, на поверхности которых могут сорбироваться дополнительные порции поллютантов [Jarvis, Rees, 2004; McDonald et al., 2006; Herrera et al., 2007]. К сожалению, данные осадки стабильны только в определенном интервале pH, и при смене условий среды будет происходить их разложение с высвобождением потенциально токсичных элементов, т. е. повторное загрязнение системы. Формирующиеся охры могут легко покрывать поверхность применяемого известняка и тем самым тормозить процесс его растворения, а следовательно, снижать активность реагента [Hammarstrom et al., 2003].

Рядом авторов рассмотрены и другие альтернативные реактивы — печной шлак [Feng et al., 2004], зола [Petrik et al., 2003], цеолиты [Motsi et al., 2009], ферриты/магнетиты [Herrera et al., 2007]. Золам ТЭЦ и ГРЭС уделяют в последнее время значительное внимание с точки зрения потенциального нейтрализатора кислых дренажных растворов, поскольку ежегодно в разных странах в результате переработки угля производятся миллионы тонн золы, которую в свою очередь следует утилизировать. Золой для нейтрализации кислых дренажных стоков весьма эффективны, поскольку содержат до 20 % CaO [Daniels et al., 2002; Gitari et al., 2005; Petrik et al., 2003; Rios et al., 2008].

Абиотические пассивные системы

При устройстве пассивных абиотических систем предполагается конструирование стоков, в которых кислые дренажные растворы нейтрализуются реагентом, заполняющим сток. Чаще всего используют извест-

няк как один из самых дешевых и эффективных реагентов на данный момент. Описаны следующие существующие системы: 1) ALD (anoxic limestone drain – бескислородные известняковые стоки) – эта система состоит из подземных дренажных стоков, экранированных от кислорода воздуха и заполненных известняком. Считается, что при ограничении взаимодействия с кислородом сток не будет закупориваться новообразованными фазами, а формирование охр будет происходить в отстойниках, организованных на выходе растворов [Costello, 2003; Zipper, Jage, 2001]; 2) OLD (oxic limestone drain – кислородные известковые стоки) представляют собой открытые каналы, заполненные измельченным известняком [Walton-Day, 2003]; 3) SAPS (successive alkalinity-producing system – система последовательного подщелачивания) считается инновационной установкой, которая объединяет использование бескислородных известковых стоков и органических субстратов в одну систему [Costello, 2003; Walton-Day, 2003; Younger et al., 2002; Zipper, Jage, 2001]. Для всех пассивных систем существует опасность закупоривания водосточков вторичными соединениями.

Биотические пассивные системы

Аэробные заболоченные системы предполагают конструирование искусственных заболоченных систем, а также применение посадки растений на поверхности отвалов [Reinhardt, 1999; Zipper, Jage, 2001]. Чаще всего используется рогоз *Typha latifolia*. Растительность высаживают в органический субстрат (верхний слой почвы, сено, компост и др.). Главный механизм удаления металлов в искусственных болотах – окисление за счет кислорода и микроорганизмов, что приводит к осаждению хлопьевидного осадка гидроксидов и оксидов железа (III), гидроксидов и карбонатов металлов. Присутствующие растения обеспечивают биоадсорбцию и биоаккумуляцию [Gould, Кароог, 2003].

Анаэробные заболоченные системы, например компостные биореакторы, предназначены для очистки дренажных растворов с высокими концентрациями металлов и $\text{pH} < 4$ [Zipper, Jage, 2001]. Они формируются смешением органического материала разной степени разложенности – навоз, грибной компост, торф, древесная стружка и т. д. Основа этого метода – процессы, вызываемые деятельностью сульфатредуцирующих бактерий [McGinness, 1999]. Сульфаты неустойчивы в анаэробных условиях и при достаточном содержании органического вещества восстанавливаются [Орлов, 1985]. Деятельность сульфатредуцирующих бактерий приводит к формированию сероводорода, с последующим осаждением металлов в виде сульфидов [Blowes et al., 1994].

Проницаемые реакционные барьеры устраивают на пути дренажных вод и подземных вод [Blowes et al., 2003; Costello, 2003]. Полости и траншеи на пути дренажных потоков заполняют твердым органическим веществом и известняком. Органический материал способствует распространению сульфатредуцирующих бактерий, а следовательно, формированию сульфидов металлов [Chockalingam, 2007; Costello, 2003; Zipper, Jage, 2001].

Биотические активные системы (сульфидогенные биореакторы)

Сульфидогенный биореактор основан на разделении деятельности сульфатредуцирующих бактерий и источника щелочных химикатов, поскольку бактерии чувствительны к кислотности среды [Chockalingam, 2007]. Биореакторы кардинально отличаются от перечисленных систем очистки тем, что являются первым шагом от технологий очистки к технологиям вторичного обогащения и повторного извлечения полезных компонентов из техногенных стоков.

Таким образом, на сегодня существуют некоторые технологии, которые позволяют снизить скорость окисления сульфидсодержащих отходов, нейтрализовать кислые дренажные воды и снизить содержание потенциально токсичных элементов в них с применением физических, химических и биологических процессов. Можно выделить два основных типа материалов, которые применяются чаще всего для очистки кислых дренажных растворов и рекультивации заброшенных отходов обогатительного производства — это различные соединения кальция (известняк, известь и т. д.) и органосодержащие вещества. Исходя из этого, были спланированы работы коллектива при выполнении данного проекта. На модельном объекте было исследовано торфяное вещество, находившееся в длительном контакте с сульфидсодержащими отходами производства с целью изучения форм нахождения элементов в нем. Кроме того, были поставлены серии экспериментов по очистке дренажного раствора при помощи нового торфогуминового препарата [Богуш и др., 2007б; Bogush, Voronin, 2011] и зол ГРЭС.

3.2. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНО ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТОРФЯНОМ ВЕЩЕСТВЕ, КОНТАКТИРУЮЩЕМ С ОТХОДАМИ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОСУЛЬФИДНЫХ РУД

Особенности Урского хвостохранилища

В качестве модельного объекта было выбрано Урское хвостохранилище, которое уже несколько лет исследуется авторами с различных позиций [Густайтис и др., 2010; Щербакова и др., 2010; Bogush et al., 2012]. Урское хвостохранилище (пос. Урск, Кемеровская область, Россия) было сформировано более 80 лет назад. Отходы цианирования полиметаллических Cu–Zn серноколчеданных руд и руд зоны окисления Ново-Урского месторождения, для которых было характерно повышенное содержание Hg, были складированы в виде двух куч высотой 10–12 м (рис. 3.2). Вещество отходов никаким образом не было закреплено. Воздействие дождевых и паводковых вод, ветров, а также процессы переотложения материала отходов, перенос элементов в растворенном состоянии и осаждение элементов в донном осадке и на торфяном веществе заболоченной территории, расположенной в нижней части хвостохранилища, привели к формированию ореола рассеяния Урского хвостохранилища [Щербакова и др., 2010]. Мощность сношенного вещества отходов ниже хвостохранилища не превышает 0,5 м. Естественный источник, дренируя материал



Рис. 3.2. Общий вид Урского хвостохранилища.

отходов, превращается в кислый ручей. По составу он относится к соле-ным, кислым водам ($pH = 2$, минерализация изменяется от 4,8 до 10 г/л в зависимости от сезона) алюминий-железистые, сульфатные [Щербакова и др., 2010] (табл. 3.1). Дренажный ручей впадает в р. Ур (система р. Иня). Ниже по течению в реке существует несколько водоемов, кото-рые местное население использует для рыбной ловли, в том числе омуты, расположенные непосредственно в месте впадения дренажного ручья.

При смешении кислых алюминий-железистых, сульфатных раство-ров дренажного ручья с пресными кальциево-магниевыми, гидрокарбо-натными водами р. Ур содержание ме-таллов в растворе реки увеличивается незначительно, но происходит обиль-ное формирование охристого осадка. Восстановление состава вод (раство-ренной части) р. Ур происходит на расстоянии 5 км от его устья. Однако возможны повторная мобилизация ме-таллов во взвешенном состоянии во время паводков и иммобилизация тя-желых металлов из осадка в результате десорбции [Щербакова и др., 2010].

Заболоченная территория покры-та снесенным материалом отходов, а воздействие кислых дренажных рас-творов привело к уничтожению расти-тельности (см. рис. 3.2). Над материа-лом отходов частично еще сохранились болотные кочки. На примере Урского хвостохранилища можно рассмотреть, как природный торф удерживает эле-менты после длительного воздействия на него кислыми растворами.

Таблица 3.1

Основной ионный и микроэлементный состав кислого дренажного раствора (КДР) Урского хвостохранилища, мг/л

Показатель	КДР
Минерализация	5600
pH	2
Eh	665 мВ
Na^{2+}	12
K^{+}	1
Ca^{2+}	315
Mg^{2+}	114
SO_4^{2-}	3516
HCO_3	5
$C_{орг}$	7,3
Fe	1120
Al	323
Mn	15
Zn	13
Cu	6
Pb	0,7
Cd	0,018
Sr	0,4

Особенности отбора проб и анализа вещества, методики, применяемые для выявления форм нахождения элементов в торфе Урского хвостохранилища

Во время полевых сезонов (2008–2009 гг.) был произведен отбор проб торфяного вещества, длительное время находящегося в контакте со снесенным веществом отходов. Торфяное вещество опробовалось по вертикали в шурфах с учетом визуальных различий, и были взяты образцы с поверхности болотных кочек и захороненного торфа. Вещество было отобрано из трех шурфов, которые расположены на пути дренажных растворов. Первый расположен в 10–15 м от места складирования отходов переработки первичных колчеданных руд, второй — в 5–7 м от отходов руд зоны окисления. Третий шурф расположен между этими отвалами, вблизи русла дренажного ручья. Из проб торфа отжимались поровые растворы ручным мобильным прессом под давлением 150 кг/см³. В этих растворах производился замер pH и Eh с использованием иономер-солемера «Анион-410». Также были взяты пробы кислого дренажного раствора. Растворы консервировали азотной кислотой из расчета 2 мл кислоты на 0,5 л раствора для дальнейшего анализа на содержание элементов. Анализ производился методом атомно-абсорбционной спектроскопии, при помощи спектрометров SP-9 фирмы Puc-Unikam и 3030Z фирмы Perkin-Elmer (аналитиками Л. Д. Ивановой и О. Г. Галковой, ИГМ СО РАН). Основной анионный состав водных растворов определялся методом капиллярного электрофореза по стандартной методике с погрешностью анализа 10–15 % («Капель 103Р», «Люмэкс», аналитик канд. хим. наук Е. В. Полякова, ИНХ СО РАН).

Измерение содержания карбонатов проводилось с помощью анализатора общего органического углерода (Total Organic Carbon Analyzer, TOC-VCSH, Shumadzu, Япония), принцип действия которого основан на разложении гидрокарбонатов и карбонатов соляной кислотой до CO₂ и детектирования последнего с помощью ИК-спектрометра. На этом же приборе определяли содержание общего органического углерода (ООУ). Принцип анализа общего органического углерода основан на окислительной деструкции пробы в присутствии платинового катализатора с образованием воды и CO₂, концентрация выделившегося CO₂ измеряется с помощью встроенного в прибор ИК-спектрометра (аналитик О. Л. Огородникова, ИК СО РАН). Микроморфология и состав отдельных минеральных фаз исследованы при помощи сканирующих электронных микроскопов LEO 1430VP и Tescan Mira 3 LMU JSM-6510LV (аналитики А. Т. Титов и М. В. Хлестов, ИГМ СО РАН).

Далее был проведен ряд экспериментов, посвященных исследованию способности загрязненного торфа удерживать элементы (Cd, Zn, Fe, Pb, Cu, Al, Ca, Mg и Mn) после длительного воздействия на него кислыми растворами. Для этого изучались формы нахождения элементов в торфяном веществе, применяя методику ступенчатого выщелачивания. Она заключается в том, что в процессе последовательных воздействий химических реагентов на вещество происходят извлечение различных форм

микрокомпонентов и переводение отдельных минеральных фаз в растворенное состояние. Каждая новая фракция выделяется новым реагентом, причем более сильным по химическому воздействию, чем предыдущий. При выделении той или иной формы растворяется не конкретное соединение, а совокупность химических соединений, которые обладают близкими свойствами [Федотов, Спиваков, 2008]. Основные параметры, определяющие степень извлечения элементов, – используемый выщелачивающий реагент [Ладонин, 2002; Федотов, Спиваков, 2008; Shuman, 1982], его концентрация, время взаимодействия реагента и образца, интенсивность встряхивания смеси, отношение массы образца к объему раствора [Rauret et al., 1989] и свойства самого образца.

В основу изучения форм нахождения элементов легли модифицированные схемы Тессье [Tessier et al., 1979], применяемые для отходов производства и вещества, богатого органическим материалом [Bogush et al., 2012; Bogush, Lazareva, 2011; Dold, 2003; Dold, Fontbote, 2002; Fanfani et al., 1997; Krishnamurti et al., 1995]. Модификация связана с изменением последовательности извлекаемых фракций и видов реагентов. Во-первых, было включено извлечение водорастворимых фракций элементов. Согласно [Dold, 2003] и [Bogush, Lazareva, 2011], их извлечение проводится с целью изучения элементов, связанных с водорастворимыми вторичными соединениями, к примеру с сульфатными выцветами, формирующимися на поверхности в условиях Урского хвостохранилища. Во-вторых, выделение ионообменной фракции не проводилось, поскольку исследуемое вещество фактически не содержит минералов, способных внести заметный вклад в сорбцию элементов. Также не извлекалась кислоторастворимая фракция, поскольку в кислой среде (рН дренажных растворов 2), которая преобладает на территории хвостохранилища, существование карбонатов весьма затруднительно. В-третьих, извлечение окисляемой фракции, связанной с органическим веществом, производилось перед извлечением фракции, связанной с гидроксидами железа (восстанавливаемая). Изменение порядка фракций объясняется тем, что при очень низких значениях рН среды может произойти частичное экстрагирование элементов, связанных с органическим веществом [Федотов, Спиваков, 2008; Bogush et al., 2012; McLaren et al., 1973]. Для извлечения органической фракции применялись 30%-я перекись водорода и 0,02 М азотная кислота [Bogush, Lazareva, 2011; Fanfani et al., 1997]. Также на данном этапе способны выщелачиваться сульфиды. Для извлечения восстанавливаемой фракции применялся 2 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, вместо 0,04 М, как у Тессье, для полного растворения и извлечения элементов, связанных с гидроксидами железа [Bogush, Lazareva, 2011]. Таким образом, для всех элементов извлекались фракции водорастворимая, окисляемая (органическая/сульфидная), восстанавливаемая гидроксидом железа и остаток, согласно следующему описанию:

Водорастворимая фракция: ежедневно в течение 5 дней пробы заливались дистиллированной водой. Предварительно в торфах определялась их влажность, которая составила 70–75 %, для болотных кочек – 70 %, в захороненных торфах влажность увеличивается до 75 %. С ее учетом

брались навески торфа в пропорции 1 г:20 мл (для сухого вещества) и 1,5 г:20 мл (для влажного вещества). В получаемых экстракциях контролировалось изменение pH.

Окисляемая фракция: остаток твердого вещества заливали 15 мл H_2O_2 и 5 мл HNO_3 , нагревали на песчаной бане в течение 1–1,5 ч. Раствор центрифугировали при 6000 об./мин в течение 5 мин, фильтровали и сливали для последующего определения металлов.

Восстанавливаемая фракция: оставшееся твердое вещество заливали 20 мл 2М р-ра $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в 25%-й HOAc и $\text{pH} = 2$, в течение 3 ч выдерживали в сушильном шкафу при $T = 90 \pm 2$ °С. Полученный раствор центрифугировали при 6000 об./мин в течение 5 мин и раствор фильтровали.

Минеральный остаток: разложение оставшегося твердого вещества проводили по методике разложения проб смесью фтористоводородной, хлорной и азотной кислот. Оставшееся вещество для растворения алюмосиликатных минералов заливали 10 мл HF и оставляли на холоду на ночь. Затем добавляли 5 мл $\text{HNO}_{3\text{конц}}$ и упаривали досуха. Добавлением концентрированной HNO_3 добивались окисления элементов с переменной валентностью до высших степеней окисления. Снова приливали 10 мл HF и 2 мл HClO_4 и упаривали досуха при сильном нагреве. После к содержимому чашек приливали 10 мл HCl (1:1) и упаривали до влажных солей. Влажные соли обрабатывали 10 мл 5%-й HCl и доводили до объема 25 мл дистиллированной водой.

Основной ионный состав определяли в первой водной вытяжке с помощью капиллярного электрофореза (аналитик канд. хим. наук Е. В. Полякова, ИНХ СО РАН). Во всех растворах после ступенчатого выщелачивания были определены содержания металлов атомно-абсорбционной спектроскопией (аналитиками Л. Д. Ивановой и О. Г. Галковой, ИГМ СО РАН).

Вещественный и минеральный состав торфяного вещества

Вещество захороненного торфа и болотных кочек представлено главным образом растительными остатками и землистым веществом (рис. 3.3, *а*). Местами можно наблюдать обломки исходных минералов отходов, которые представлены преимущественно баритом и кварцем (рис. 3.3, *б*), как правило, такие скопления встречаются в материале болотных кочек, но они редки.

В веществе болотных кочек и захороненного торфа органический материал местами покрыт концентрически-зональным агрегатом гидроксидов и сульфатов железа (III) (рис. 3.4, *а*, *б*). На поверхности гидроксидов железа обнаружены параллельно-волоконистые и радиально-волоконистые образования гипса (рис. 3.4, *в*, *г*).

Помимо этого гипс встречается в виде крупных (до 1 мм) метакристаллов таблитчатой и игольчатой формы (рис. 3.5, *а*, *б*). Местами торфяное вещество обильно покрыто гидроксидами железа и ярозитом, агрегаты которых консервируют структуру остатков растительности

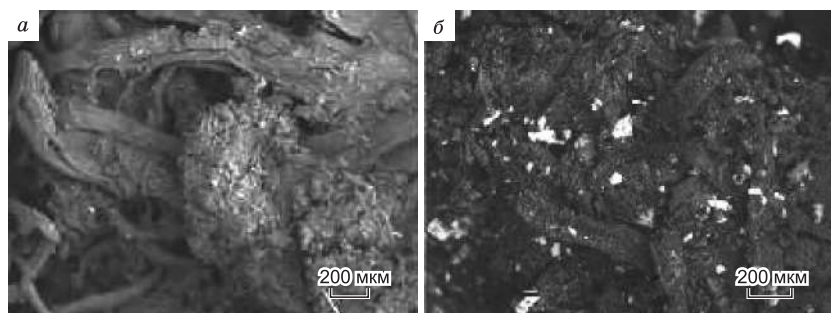


Рис. 3.3. СЕМ-снимок торфяного вещества.

a – детритовый материал без примеси обломков исходных минералов отходов;
б – участки торфяного материала болотных кочек, содержащие обломки барита (белого цвета) и кварца (серого цвета).

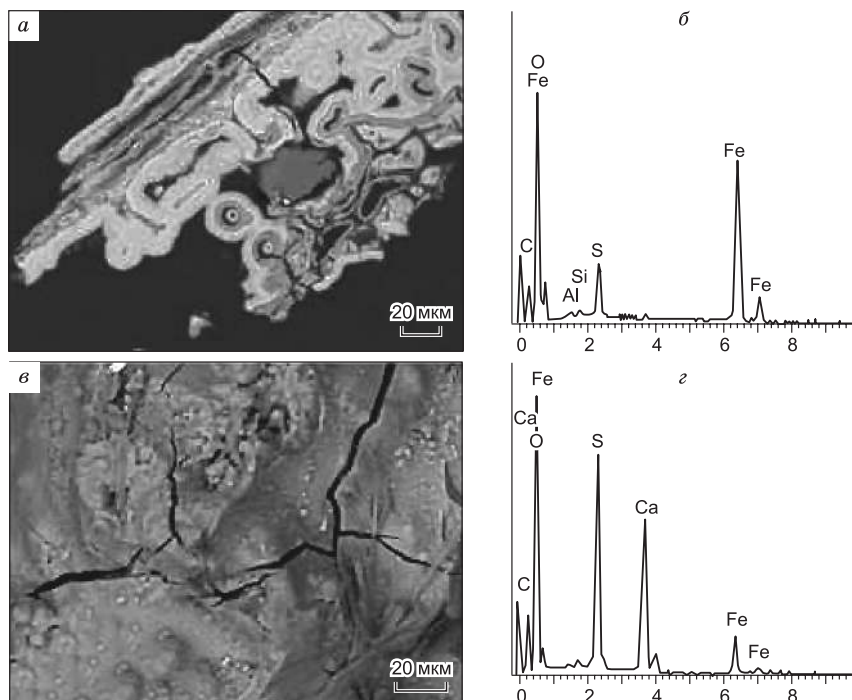


Рис. 3.4. СЕМ-снимок торфяного вещества.

a – концентрически-зональные агрегаты гидроксидов и сульфатов Fe (III), покрывающие остатки растений в торфяном веществе; *б* – спектр для соединений Fe (III) (см. *a*); *в* – параллельно-волокнистые и радиально-волокнистые агрегаты гипса на поверхности гидроксидов Fe (III); *з* – спектр для гипса (см. *в*).

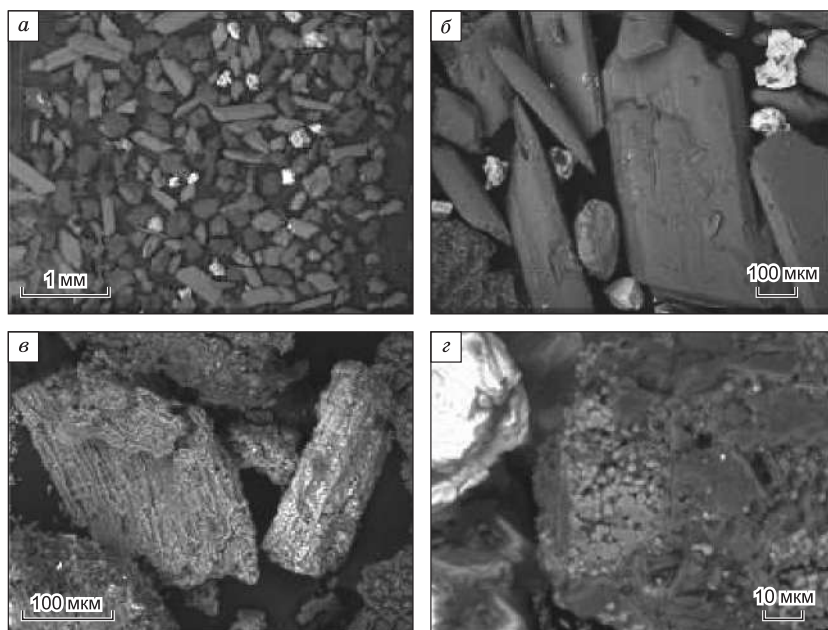


Рис. 3.5. СЕМ-снимок торфяного вещества.

а, б — кристаллы гипса; *в* — органические остатки, покрытые гидроксидами железа; *г* — сферические образования вторичных соединений Fe (III).

(рис. 3.5, *в, г*). Как правило, они формируют совместные скопления в виде сферических гранул и зонально-концентрических обрастаний на остатках органического материала. Ярозит также встречается в виде зем-листых скоплений мелких псевдокубических кристаллов.

В захороненном торфе, в отличие от вещества болотной кочки, по-мимо отложения гидроксидов и сульфатов Fe (III) установлено формиро-вание пирита, барита, минералов ртути. Новообразованный барит встре-чается среди органических остатков в виде друз из уплощенных, хорошо ограненных кристаллов (рис. 3.6, *а, б, в*). Повсеместно распространены фрамбоиды, состоящие из мелких кристаллов пирита октаэдрической формы (рис. 3.7, *а, б*), и скопления отдельных таких же кристаллов. В раз-резе фрамбоида видно, что кроме пирита в нем присутствуют зерна бари-та (см. рис. 3.7, *б*). Данные образования типичны для восстановительной обстановки, которая возникает за счет деятельности сульфат-редуциру-ющих бактерий. Следы деятельности микроорганизмов, в данном случае клетки, в захороненном торфе также были обнаружены (рис. 3.7, *в, г*).

Кроме того, в этом торфяном веществе еще установлено образова-ние вторичного сульфида цинка, скопления которого заполняют пустоты между органическими остатками (см. рис. 3.6, *в, г*). Неоднократно встре-чены субмикронные выделения сульфида и/или селенида ртути, ассоци-ирующие непосредственно с органическим веществом или гидроксидами железа, покрывающими его.

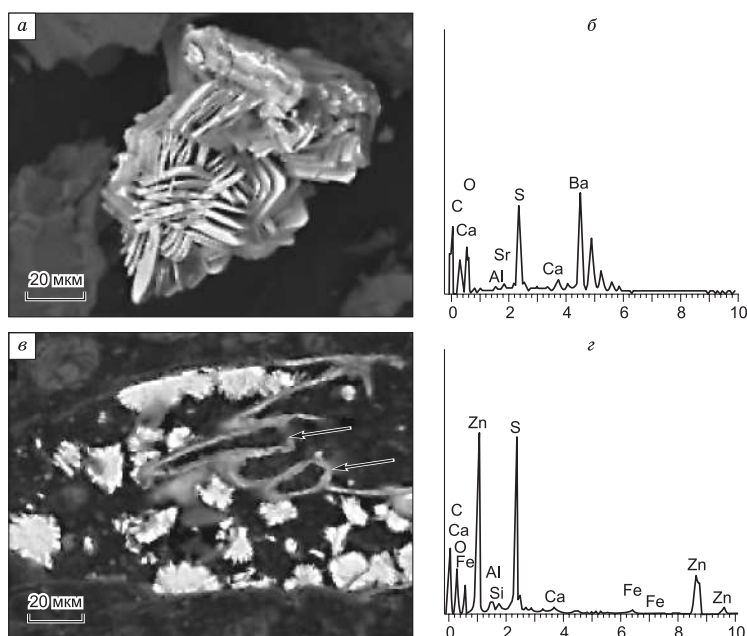


Рис. 3.6. СЕМ-снимок торфяного вещества.

a – друзы из уплотненных кристаллов барита; *б* – спектр друзы барита; *в* – скопления барита и ZnS, заполняющие пустоты между органическими остатками; *г* – спектр ZnS.

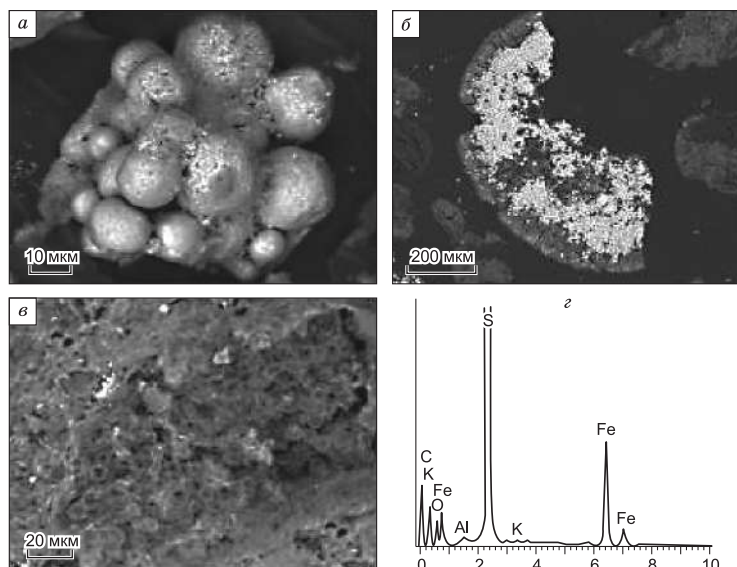


Рис. 3.7. СЕМ-снимок торфяного вещества.

a – глобулы из октаэдрических кристаллов пирита; *б* – фрамбоидная структура пирита и барита; *в*, *г* – кремниевые клетки микроорганизмов (*в*) и их спектр (*г*).

Состав поровых растворов снесенного вещества отходов и торфяного вещества

Поровые растворы снесенного вещества отходов и захороненного торфа сильно кислые алюминий-железистые, сульфатные (pH 1–4, Eh 380–840 мВ) с минерализацией от 6 до 18 г/л. Максимальное содержание растворенного органического углерода установлено в поровом растворе, отжатом из материала кочек, и составляет 440 мг/л, что свидетельствует об активном разложении поверхностного детритового материала кислыми дренажными растворами. В поровых водах захороненного торфа со-

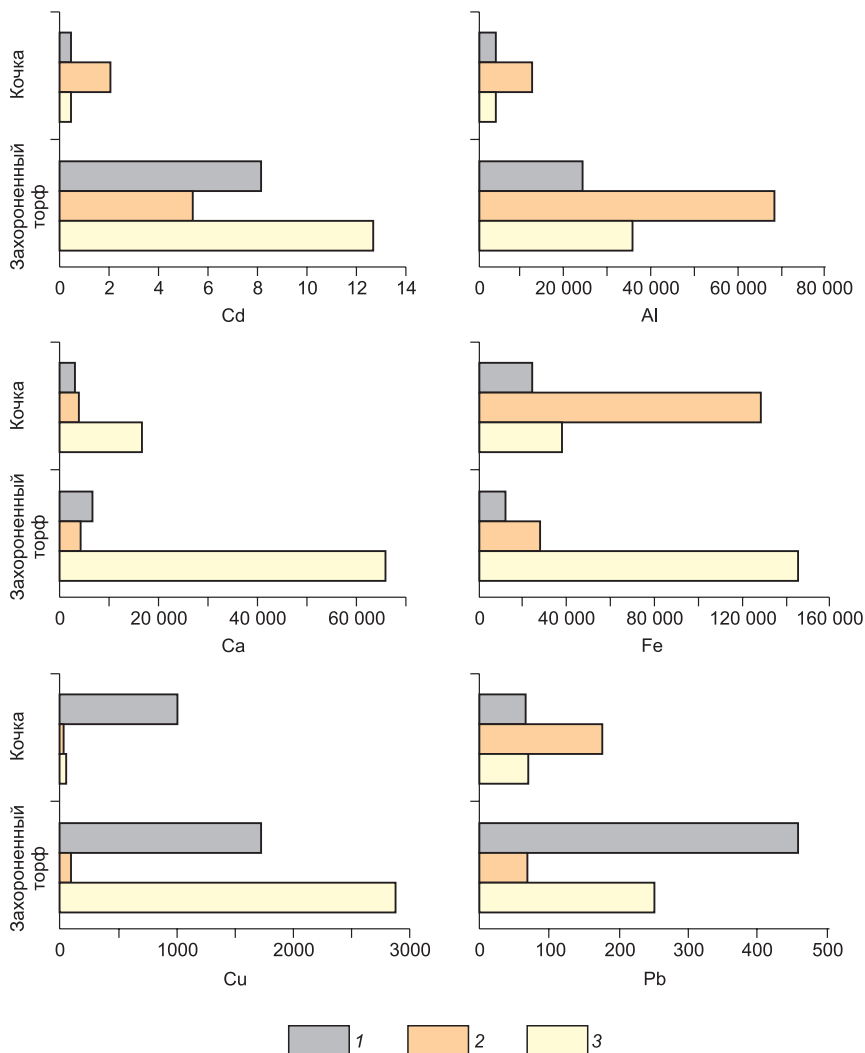


Рис. 3.8. Содержание металлов (г/т) в торфяном веществе, перекрытом отходами первичных руд (1), отходами руд зоны окисления (2) и обоими типами отходов (3).

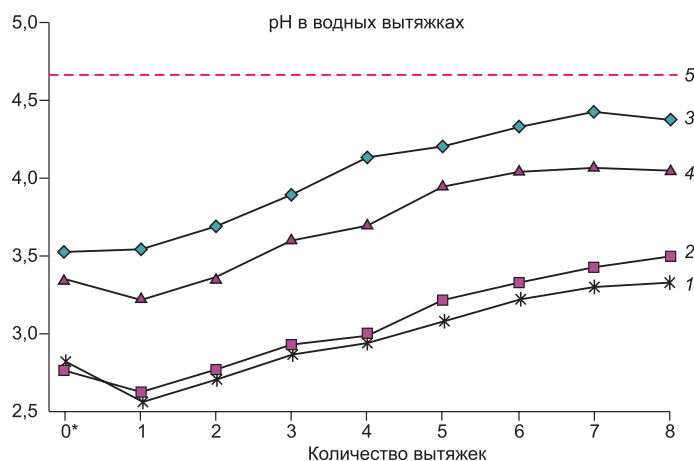


Рис. 3.9. Закономерности изменения pH в водных вытяжках.

0* — значение pH сразу после взаимодействия с дистиллированной водой; 1 — высушенное вещество болотной кочки; 2 — влажное вещество болотной кочки; 3 — высушенное вещество захороненного торфа; 4 — влажное вещество захороненного торфа; 5 — pH дистиллированной воды.

держание $C_{\text{орг}}$ значительно ниже и варьирует в интервале 24–110 мг/г. Содержания Cd, Zn, Cu, Pb, Al, Ca, Mg и Mn в веществе болотных кочек, расположенных над поверхностью отходов, в целом ниже, чем в захороненном торфе (рис. 3.8). Особенно в верхней части захороненного торфяного вещества содержания рассматриваемых элементов незначительно отличаются от содержаний в перекрывающем его материале отходов. Следует отметить высокие содержания Cu в веществе торфа, соприкасающегося со слабо измененным сульфидным веществом.

Значение pH, первой водной вытяжки из материала болотной кочки ниже, чем из вытяжек захороненного торфа (рис. 3.9). Различаются значения pH вытяжки из влажного и высушенного материала. Вытяжки из торфяного материала, расположенного над поверхностью отходов (болотная кочка), имеют состав $\text{Al}-\text{Ca}-\text{Fe}-\text{SO}_4$, а вытяжки из захороненного торфа — $\text{Mg}-\text{Ca}-\text{SO}_4$. Характерно, что доля сульфат-иона в вытяжке из высушенного вещества меньше (рис. 3.10).

Изменение форм нахождения потенциально токсичных элементов при длительном взаимодействии кислого дренажного раствора с торфяным веществом

По преобладающим формам нахождения в загрязненном веществе торфа элементы разделяются на четыре группы: 1) Cd, Zn (водорастворимая и связанная с органическим веществом); 2) Al (окисляемая, восстанавливаемая формы и остаток); 3) Fe, Pb, Cu (окисляемая, восстанавливаемая формы); 4) Ca, Mg, Mn (водорастворимая форма) (рис. 3.11).

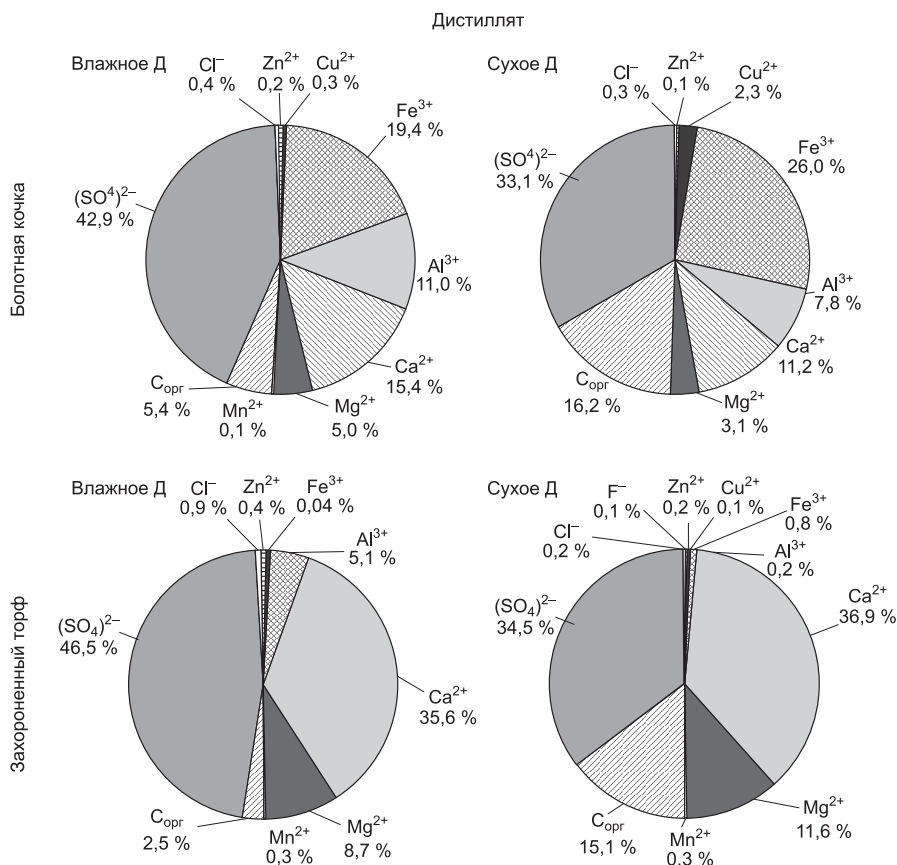


Рис. 3.10. Основной ионный состав водных вытяжек из влажного (Влажное Д) и высушенного торфяного вещества (Сухое Д).

Для Cd и Zn основные формы – водорастворимая и связанная с органическим веществом (рис. 3.11). Содержание водорастворимой формы элементов на поверхности близко содержанию в захороненном веществе. А концентрация фракции, связанной с органическим веществом, на поверхности невелика, но под отходами значительно увеличивается. Это, скорее всего, связано с тем, что на поверхности органическое вещество промывается кислыми дренажными растворами, что приводит к десорбции, выщелачиванию элементов, а также деструкции органического вещества. Общая доля Cd, связанного с гидроксидами Fe, составляет 5–7 %, Zn – 10–15 %. Доли Cd и Zn, содержащихся в остаточной фракции, увеличиваются от вещества болотной кочки к захороненным горизонтам, но в целом не превышают 10 %.

Основные формы нахождения Al – водорастворимая и остаточная (см. рис. 3.11). В захороненном торфе значительную долю составляет окисляемая фракция, доля которой с глубиной возрастает. Содержание Al в водорастворимой и остаточной минеральной фракциях снижается

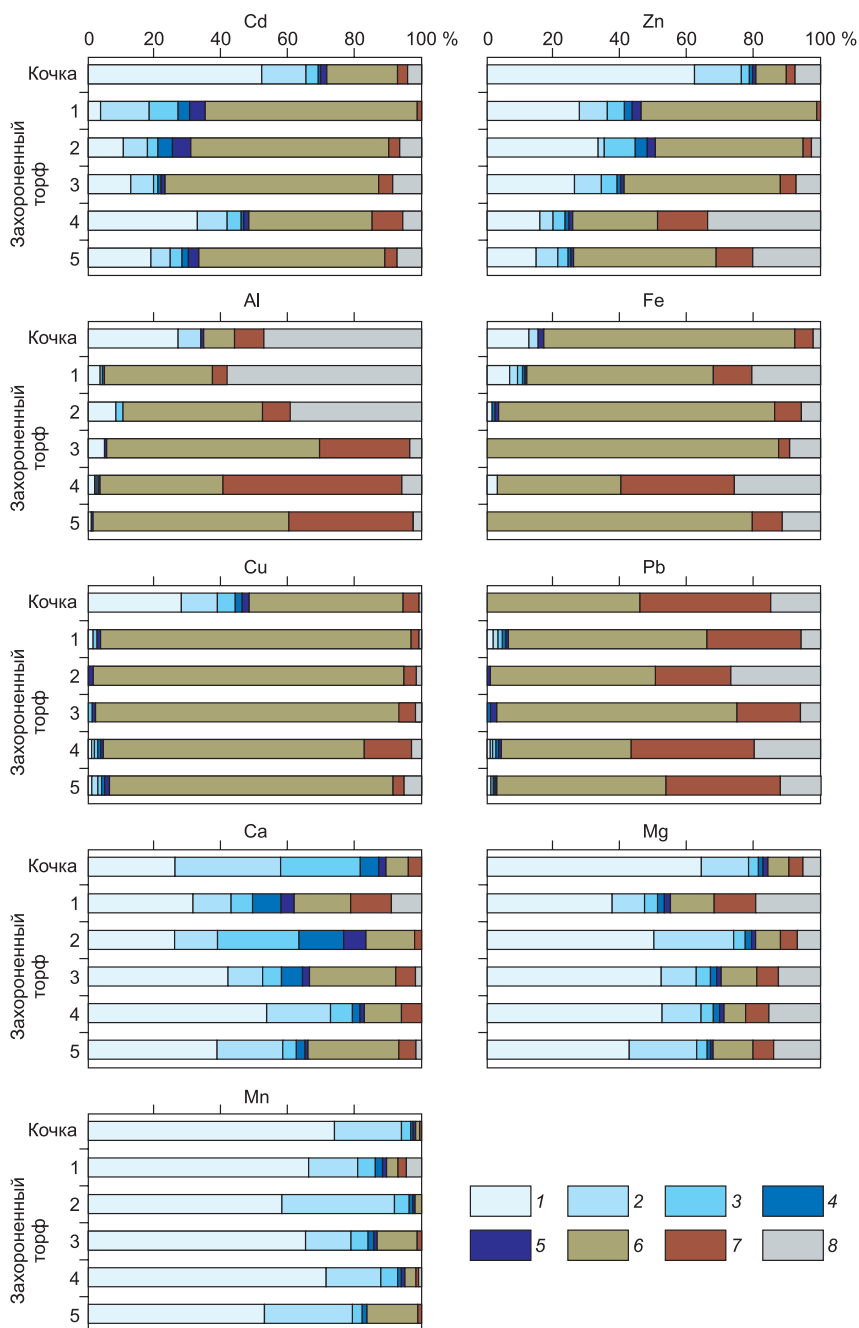


Рис. 3.11. Закономерности изменения форм нахождения элементов в торфяном веществе.

1–5 – водорастворимые формы; 6 – окисляемая форма; 7 – восстанавливаемая форма; 8 – остаток.

с глубиной, и возрастает доля связанной с органическим веществом и гидроксидами Fe.

Железо в торфяном веществе главным образом связано с органическим веществом. Доля водорастворимой фракции не превышает 20 % даже в материале болотной кочки и снижается с глубиной. Основными формами нахождения свинца являются связанная с органическим веществом, гидроксидами железа и остаточная. Существенных изменений по разрезу не наблюдается. Медь почти полностью связана с органическим веществом, только в материале болотной кочки доля водорастворимой фракции составляет почти 50 %, что объясняется снижением валового содержания меди, связанной с органическим веществом.

Ca, Mg и Mn содержатся в торфе почти полностью в виде водорастворимых соединений, причем в отличие от остальных элементов, которые переходят в раствор, главным образом в первую вытяжку, Ca, Mg и Mn выщелачиваются водой постепенно.

Формы нахождения ртути

На территории Урского хвостохранилища были исследованы формы ртути при помощи разработанного гибридного метода, который сочетает термический анализ с атомно-абсорбционным детектированием. В основе метода лежит различие в температурах испарения для различных соединений ртути [Shuvaeva et al., 2008; Густайтис и др., 2010].

В снесенном материале отходов определены четыре формы ртути (рис 3.12), причем преобладают окисленная (HgX_2) и метилированная (CH_3HgX) формы. Окисленная форма образуется в результате взаимодействия снесенного вещества хвостохранилища с атмосферными осадками и кислородом воздуха. Образование метилртути в твердом веществе снесенного материала, предположительно, происходит благодаря присутствию органического углерода в поровом растворе и метилирующих бактерий.

Содержание ртути в виде примесей в исходных минералах — пирите и барите — в среднем не превышает 10 % от общего содержания. Сульфид ртути был обнаружен в слабо проницаемом веществе. Кроме того, сульфид обнаружен в тех зонах, где вещество отходов перемешано с органическими остатками. В данных условиях происходят также и более глубокое метилирование (диметилирование), приводящее к образованию летучего соединения — диметилртути $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, которое переходит в газовую фазу, и одновременно образование сульфида. Можно предположить, что сульфид ртути либо не изменяется в данных условиях, либо образуется вторично [Кузубова и др., 2000]. Соединения HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$ и HgO) доминируют в веществе отходов. При контакте поровых растворов с известняком происходит нейтрализация поровых растворов, в результате чего отлагаются вторичные фазы, которые в основном представлены гидроксидами Fe (III), придающими веществу ярко-рыжий цвет. Общее содержание ртути в нем (23 мкг/г) ниже, чем в вышележащих горизонтах, причем доля HgX_2 составляет 54 %, а ме-

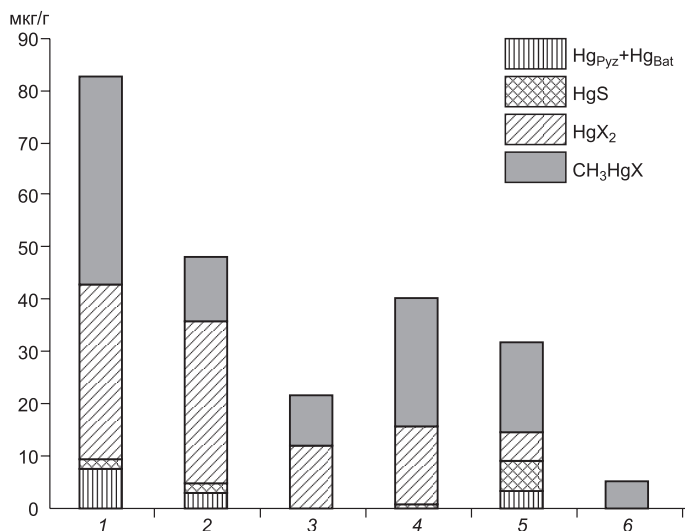


Рис. 3.12. Распределение форм ртути.

1 – вещество отходов; 2 – окисленное и обожженное вещество отходов; 3 – охры, образующиеся на контакте с известняками; 4 – детритовый материал болотной кочки над поверхностью отходов; 5 – вещество отходов, перемешанное с органическими остатками; 6 – захороненный торф.

тилртути – 46 %. По данным [Иванов, 1997], ртуть в водной фазе, содержащей сульфат-ион, может присутствовать в виде HgSO_4 и Hg^{2+} , а при наличии растворенного органического углерода – в виде CH_3Hg^+ . Этот процесс происходит в определенных условиях в результате взаимосвязанных биохимических, химических и фотохимических процессов, обуславливающих генерирование и взаимодействие ионов ртути и метильных групп [Кузубова и др., 2000]. Из литературных источников известно [Кузубова и др., 2000; Сухенко, 1995], что наиболее благоприятными условиями протекания процессов биометилирования ртути являются $\text{pH} < 7$, $E_h \geq 0,5$ мВ, $T = 20\text{--}70$ °С, наличие органических соединений таких, например, как фульвокислоты. Данные условия как раз и реализуются в логе, где сульфидсодержащее вещество Урского хвостохранилища взаимодействует с торфяным веществом ($\text{pH} = 2\text{--}4$, $E_h = 0,6\text{--}0,8$ мВ, $T \sim 20$ °С, $C_{\text{орг}} = 20\text{--}400$ мг/л). Торф успешно осаждает металлы из дренажных растворов, но при этом в кислых условиях не вполне подходит для долговременного удержания токсичных компонентов.

* * *

Таким образом, установлено эффективное концентрирование элементов торфяным веществом. Однако при долгом взаимодействии с кислым раствором органическое вещество торфов разрушается. Поскольку большинство потенциально токсичных элементов содержится в виде водорастворимых форм или связаны с органическим веществом в захоро-

ненном торфе, то при смене условий существует вероятность повторной иммобилизации элементов. Наличие органического вещества обеспечивает создание благоприятной среды для деятельности микроорганизмов, что с одной стороны может создавать восстановительную обстановку, обеспечивая формирование сульфидов металлов, с другой обеспечивает среду для метилирования ртути, создавая одну из наиболее токсичных ее форм. При проектировании систем очистки и консервации отходов обогащительного производства следует учитывать не только положительные, но и отрицательные стороны использования органических или органо-содержащих материалов.

3.3. УТИЛИЗАЦИЯ СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для создания модифицированных сорбентов на основе торфов с целью увеличения функциональных групп, ответственных за связывание и удержание тяжелых металлов, были применены методы химического, механохимического и баротермического воздействий. Так, при помощи этих методов удалось получить торфогуминовый препарат (ТГП) на основе торфа месторождения «Круглое» (Коченевский район, Новосибирская область), который отличается от исходного торфа высоким содержанием гуминовых кислот и функциональных групп, в особенности карбоксильных [Богуш, Маскенская, 2006; Богуш и др., 2007б; Bogush, Voronin, 2011]. Однако данный препарат не очень хорошо подщелачивал кислые дренажные воды. В связи с этим было принято решение использовать для модификации торфа соду или истертый известняк. Полученный новый препарат (ТГПс) является хорошим сорбентом, а также хорошим подщелачивающим препаратом. Затем торфогуминовый препарат использовался для модификации каолинита, т. е. для создания органоминерального комплекса.

По результатам статических экспериментов каолиновая глина, модифицированная микродобавками торфогуминового препарата (органоминеральный комплекс) [Богуш и др., 2007б], в отличие от природной, обладает повышенными сорбционными способностями по отношению к ионам металлов (емкость увеличивается в 1,5–2 раза) в более расширенном интервале значений $\text{pH} = 5\text{--}8$. Связывание потенциально токсичных элементов (Zn, Cd, Pb, Cu, Sr, Cs, U и др.) с гуминовыми кислотами проходит в основном по обменному механизму (превалирует взаимодействие карбоксильной группы с ионами металлов, а для урана – с уранил-катионом) с образованием трудно растворимых гуматов. Формирование органоминерального комплекса происходит преимущественно за счет образования водородных связей ($-\text{OH}\cdots\text{N}$), взаимодействия карбоксильной группы ТГП ($\text{R}-\text{COO}-$) и гидроксильной группы каолинита ($\text{HO}-\text{Al}-$) в образце органоминерального комплекса с сорбированными элементами, также важную роль играет связь $\text{R1}-\text{COO}-\text{Me}-\text{OOC}-\text{R2}$. При этом происходит укрупнение ассоциатов, которые легко

оседают из раствора и более полно сорбируют металлы. Практически все изучаемые элементы плохо десорбируются в раствор (степень десорбции токсикантов менее 2 %) при моделировании ситуации взаимодействия дождевых вод с материалом глины, торфа и органоминерального комплекса, на которых адсорбированы элементы-токсиканты. По данным экспериментальных исследований, торфогуминовые вещества хорошо и надежно связывают потенциально токсичные элементы, а также могут подщелачивать кислые и слабокислые техногенные воды.

Исходя из полученных результатов, предлагается довольно простой способ очистки сточных вод, который можно использовать как на предприятиях горно-обогатительной промышленности, так и на старых отвалах [Bogush, Voronin, 2011]. В первую очередь воды очищаются торфогуминовым препаратом от солей тяжелых металлов. Необходимая для наибольшего эффекта очистки добавка торфогуминового препарата к техногенным растворам зависит от состава и особенностей дренажных вод и, следовательно, должна быть рассчитана для каждого раствора индивидуально. Впоследствии образующиеся нерастворимые гуматы тяжелых металлов в виде хлопьевидного осадка можно удалить при помощи фильтрации через активные угли (получаются более чистые воды, происходит доочистка техногенных вод) или керамзит. С экономической точки зрения лучше использовать керамзит, так как он является довольно дешевым фильтрующим агентом. Например, рассмотрим одну из предлагаемых схем очистки техногенных вод (рис. 3.13). Вокруг отвалов

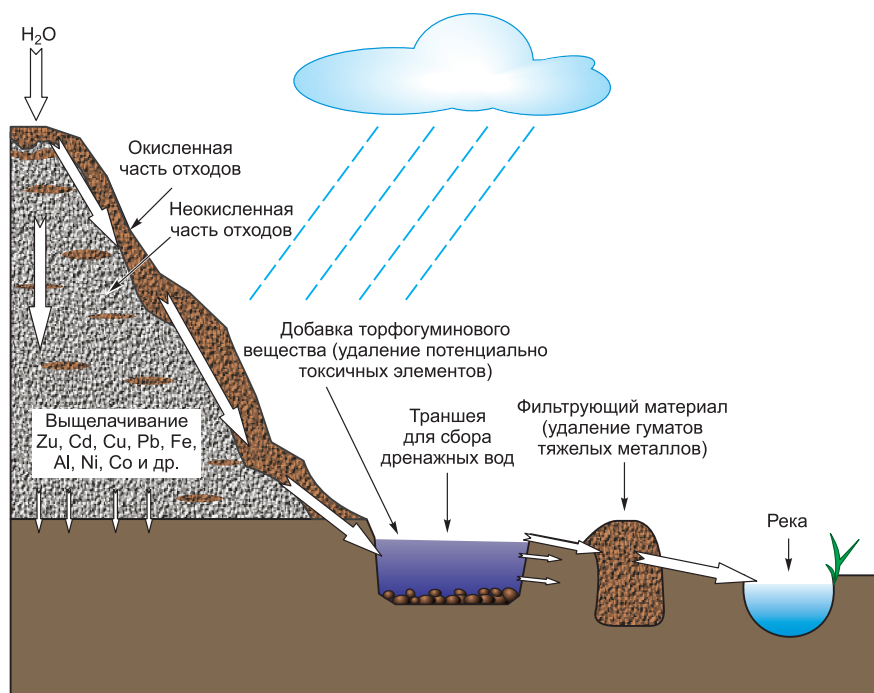


Рис. 3.13. Схема очистки техногенных вод на сульфидсодержащих отвалах.

необходимо вырыть траншею для сбора дренажных стоков. В траншею следует периодически добавлять торфогуминовый препарат в концентрации, зависящей от состава выщелачиваемых растворов. В дренажные ручьи или предварительно образованные углубления необходимо поместить мешки с керамзитом для фильтрации техногенных вод, смешанных с торфогуминовым веществом. Таким способом можно добиться снижения концентраций потенциально токсичных элементов до очень низких значений (степень очистки превышает 90 %).

Последующие эксперименты были направлены на снижение техногенного влияния твердых отходов, которые занимают огромные территории в виде отвалов. Одним из опасных путей распространения тяжелых металлов в прилегающие почвы, воды, растения и организм человека является эоловый (ветровой) снос частичек отходов. Частицы тонкой фракции переносятся на прилегающие территории: леса, водоемы, пашни, поля, приусадебные участки местных жителей. Тяжелые металлы, которые выщелачиваются под действием воды, перераспределяются в различных компонентах почв, осадков водоемов и вовлекаются в трофические цепи, что оказывает пагубное воздействие на растительность, организм и здоровье животных и человека. На сегодня существуют несколько наиболее применимых способов, которые используются для решения этой проблемы. Территории, зараженные отходами, засыпают щебнем либо покрывают слоем глины. В нашей работе предлагается альтернативный способ. Он заключается в обработке зараженных территорий торфогуминовым препаратом с небольшой добавкой соды или измельченного известняка либо ТГПс [Богуш и др., 2007а; Bogush et al., 2009]. В проведенных лабораторных экспериментах выделяли мелкие фракции вещества (размер частиц 0,16–0,25 мм и менее 0,16 мм), которые дают наибольший вклад во фракционный состав исследуемых отходов (примерно 50–60 %), а также в процесс пыления отходов. Образцы были обработаны торфогуминовым веществом в разных соотношениях и с добавками соды или измельченного известняка. В результате для всех проб получены удовлетворительные результаты, которые показывают хорошую цементирующую способность торфогуминового препарата. В полевых экспериментах уже визуально наблюдались существенные изменения. На площадках, обработанных водопроводной водой («холостой» эксперимент), видимых изменений не наблюдалось (материал отходов оставался серым). Площадки, обработанные торфогуминовым препаратом с добавками соды или известняка, отличались по внешнему виду коричневатого-рыжевато-серого оттенком от серого вещества отходов, а при отборе колонок наблюдались видимые изменения в верхнем горизонте (рис. 3.14). В конце эксперимента были отобраны пробы вещества отходов до и после обработки для лабораторных исследований.

Показано, что обработка материала отвалов торфогуминовым препаратом с добавкой соды или известняка изменяет их гранулометрический состав, увеличивая долю крупных слипшихся частиц (составляют примерно 50–80 %), менее подверженных ветровому уносу. При таком методе обработки отходов в поверхностном слое образуется органоминераль-



Рис. 3.14. Эксперимент по предотвращению пыления отходов.

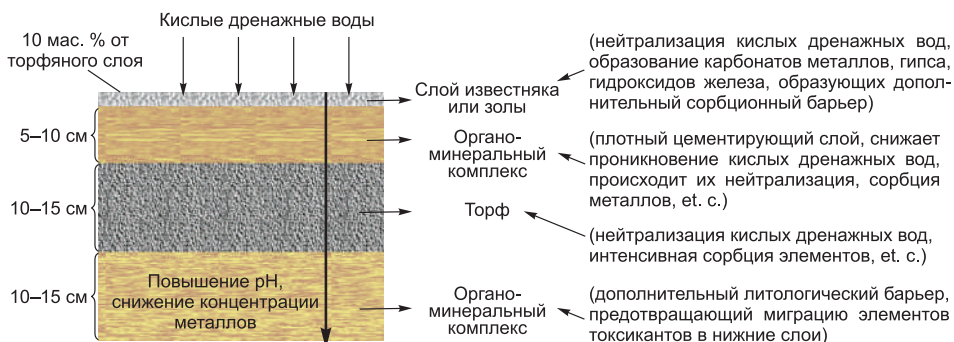


Рис. 3.15. Органоминеральный комплексный геохимический барьер.

ный комплекс. При повышении pH, обусловленном добавкой щелочного ТГП и известняка, из поровых растворов выпадают гидроксиды железа, которые могут связываться с гуминовыми веществами ТГП, а формирующийся гипс цементирует структуру комплекса [Bogush et al., 2009].

Также разработаны конструкции органоминеральных комплексных геохимических барьеров для связывания и долговременного удержания тяжелых металлов. Одна из них представлена на рис. 3.15 [Bogush, Voronin, 2011]. Этот барьер можно использовать в основании гидроотвала. Он предотвращает проникновение дренажных вод в нижние слои и грунтовые воды, нейтрализует кислотность дренажных растворов и поглощает потенциально-токсичные элементы.

Данные способы геоконсервации позволят дешево и оперативно улучшить экологическую обстановку вокруг промышленных предприятий.

Метод нейтрализации кислых дренажных вод Урского хвостохранилища с помощью зол Березовской ГРЭС

Для проведения экспериментальных исследований по нейтрализации кислых дренажных растворов золами ТЭЦ рассмотрено взаимодействие кислого дренажного раствора Урского хвостохранилища золой Березовской ГРЭС. В полевых условиях был произведен отбор проб кислого раствора. Предварительно исследован минеральный и элементный состав золы Березовской ГРЭС, используя рентгенофазовый анализ (аналитик Л. В. Мирошниченко, ИГМ СО РАН) и РФА-СИ (аналитик Ю. П. Колмогоров, ИГМ СО РАН) соответственно.

Для экспериментов брались навески золы 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 г и заливались 100 мл дренажного раствора. Холостая проба состояла из 1 г золы на 100 мл дистиллированной воды. В ходе эксперимента контролировались значения pH и Eh. После проведения экспериментов было установлено, что нейтральный pH раствора достигается при добавлении 2–3 г золы. Во второй серии аналогичных экспериментов были взяты более дробные навески золы: 2, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6 и 2,7 г.

Минеральный состав осадка, сформированного после нейтрализации кислого раствора золой, изучен рентгенофазовым анализом (аналитик Л. В. Мирошниченко, ИГМ СО РАН). Также в нем были исследованы формы нахождения элементов при помощи методики ступенчатого выщелачивания [Богущ и др., 20076; Bogush, Lazareva, 2011; Bogush et al., 2012]. Для решения поставленной задачи в первую очередь увеличили количество стадий извлечения водорастворимой фракции, которая экстрагировалась трижды. Далее извлекались ионообменная и кислоторастворимая фракции. Для извлечения ионообменной фракции оставшееся вещество после извлечения водорастворимых соединений заливали 20 мл 1 М ацетатно-аммонийного буфера (NH_4OAc), pH = 7,0, перемешивали, оставляли на 1 ч при $T = 25^\circ\text{C}$. Кислоторастворимая (карбонатная) фракция экстрагировалась следующим образом: осадок заливали 20 мл 1 М ацетатно-аммонийного буфера (NH_4OAc), подкисленного уксусной кислотой до pH = 5,0, перемешивали, оставляли на 8 ч при комнатной температуре. Поскольку вещество осадка не содержит органического вещества, в ходе данных исследований не извлекалась соответствующая фракция. Последними извлекались фракции, связанные с гидроксидами железа, и остаток. Подробное описание применяемых реагентов приводилось в разделе 3.2. Содержание металлов во всех полученных аликвотах было определено методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Исследование золы Березовской ГРЭС

Минеральный состав золы, по данным рентгенофазового анализа, представлен главным образом Са-содержащими фазами с преобладанием негашеной извести (CaO), ангидрита (CaSO_4), портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), с небольшим количеством кальцита (CaCO_3). Помимо перечисленных фаз, присутствуют гематит (Fe_2O_3), периклаз (MgO) и в незначительном

Таблица 3.2

Содержание элементов в золе Березовской ГРЭС, используемой в эксперименте по данным атомно-абсорбционного анализа

Элемент	Ед. изм.	Содержание в золе	Содержание в растворе*, мг/л	Содержание в осадке	Доля элемента, перешедшая в раствор
Na	%	0,5	29	0,21	58
K	%	0,1	4	0,08	34
Ca	%	25	364	21,16	15
Mg	%	2,6	1,6	2,59	0,6
Sr	%	1,1	30	0,73	29
Ba	%	0,13	0,5	0,13	4
Fe	%	2,2	0,05	2,24	0,02
Al	%	0,2	0,1	0,2	0,6
Mn	%	0,1	0,01	0,1	0,1
Zn	г/т	47	0,1	40	20
Cu	г/т	15	0,01	14	6
Pb	г/т	4	0,0003	4	0,6
Cd	г/т	1	0,0003	1	2,2

* В водной вытяжке из 1 г золы на 100 мл дистиллированной воды.

количестве кварц (SiO_2). Исходное содержание элементов приведено в табл. 3.2. В золе отмечается значительное содержание кальция – 25 %, заметно высокое содержание магния, стронция, железа, а содержание потенциально-токсичных элементов, таких как цинк, медь, свинец и кадмий, очень незначительное.

При смешивании 1 г золы с 100 мл дистиллированной воды конечный раствор становится кальций-сульфатным, сильнощелочным ($\text{pH} = 13,6$, рис. 3.16, ДВ), с невысоким окислительно-восстановительным потенциалом ($E_h = 90$ мВ). Среди основных ионов значительная доля принадлежит нитрат-иону (рис. 3.17). Следует также отметить высокую долю $\text{C}_{\text{орг}}$ (см. рис 3.17, ТОС) в растворе, который представлен на диаграмме как условное органическое соединение с зарядом -1 . Следовательно, летучие золы содержат некоторое количество растворимых органических соединений. Минерализация раствора достаточно высокая – 0,5 г/л (см. рис. 3.17), поскольку зола содержит значительное количество растворимых соединений. Содержания элементов в растворе, полученном после смешения 1 г золы и 100 мл раствора, в основном низкие (см. табл. 3.2). Только содержания Ca и Sr превышают ПДК (см. рис. 3.16 и 3.18). Несложные расчеты показали, что в раствор перешла значительная доля натрия, калия, кальция, стронция и цинка (см. табл. 3.2).

Исследование нейтрализующего влияния золы на кислый дренажный раствор

В ходе проведения экспериментов по нейтрализации установлено, что смешение золы с раствором в пропорции от 0,5 до 1,5 г на 100 мл приводит к увеличению pH с 2,4 всего до 4,8 (см. рис. 3.16). Значения

ИНТЕГРАЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ

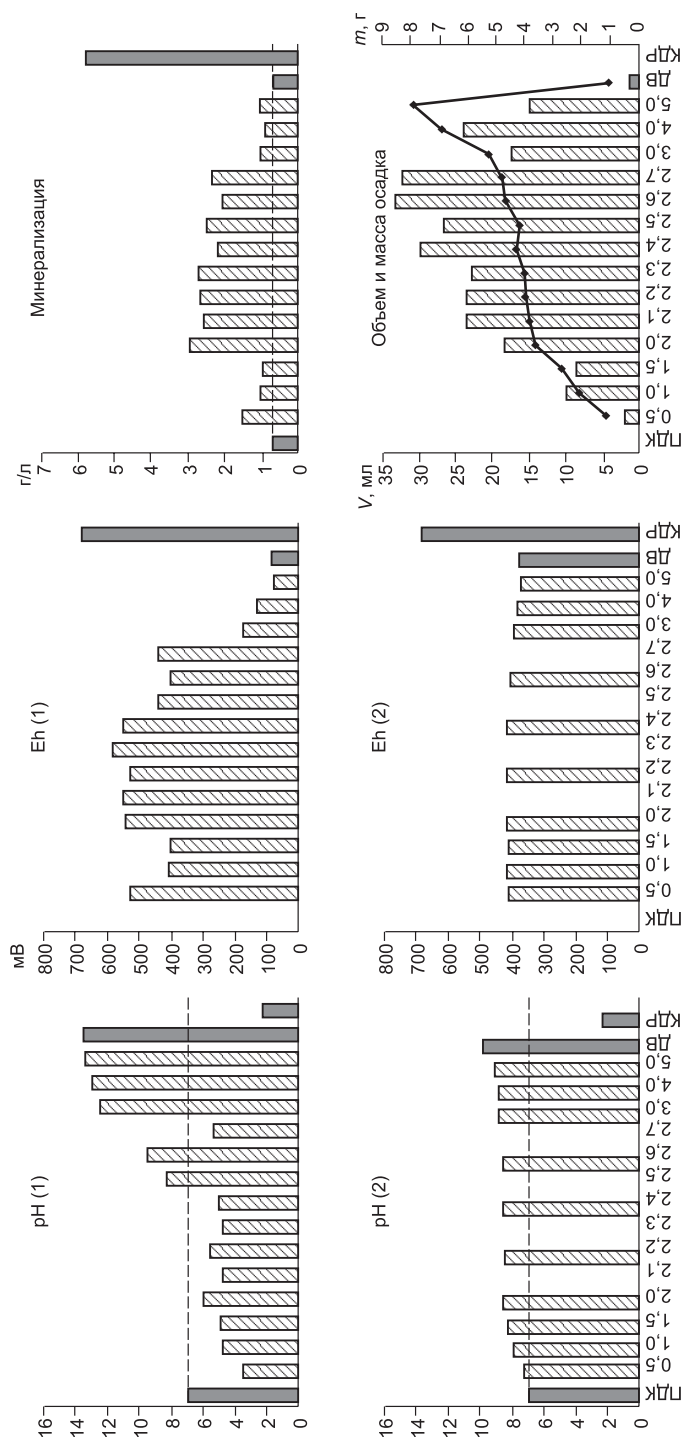


Рис. 3.16. Значение pH, Eh, минерализации (в скобках: 1 – в нейтрализованных растворах; 2 – в первой водной вытяжке из осадка, формирующегося в ходе эксперимента), объем (гистограмма) и масса (график) осадка.

Штриховой линией обозначен уровень предельно-допустимой концентрации (ПДК) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. По оси абсцисс X: 0,5, 1, 1,5, 2-2,7, 3, 4, 5 – навески золы Березовской ГРЭС, г; ДВ – дистиллированная вода + 1 г золы (холостая проба); КДР – кислый дренажный раствор Урского хвостохранилища.

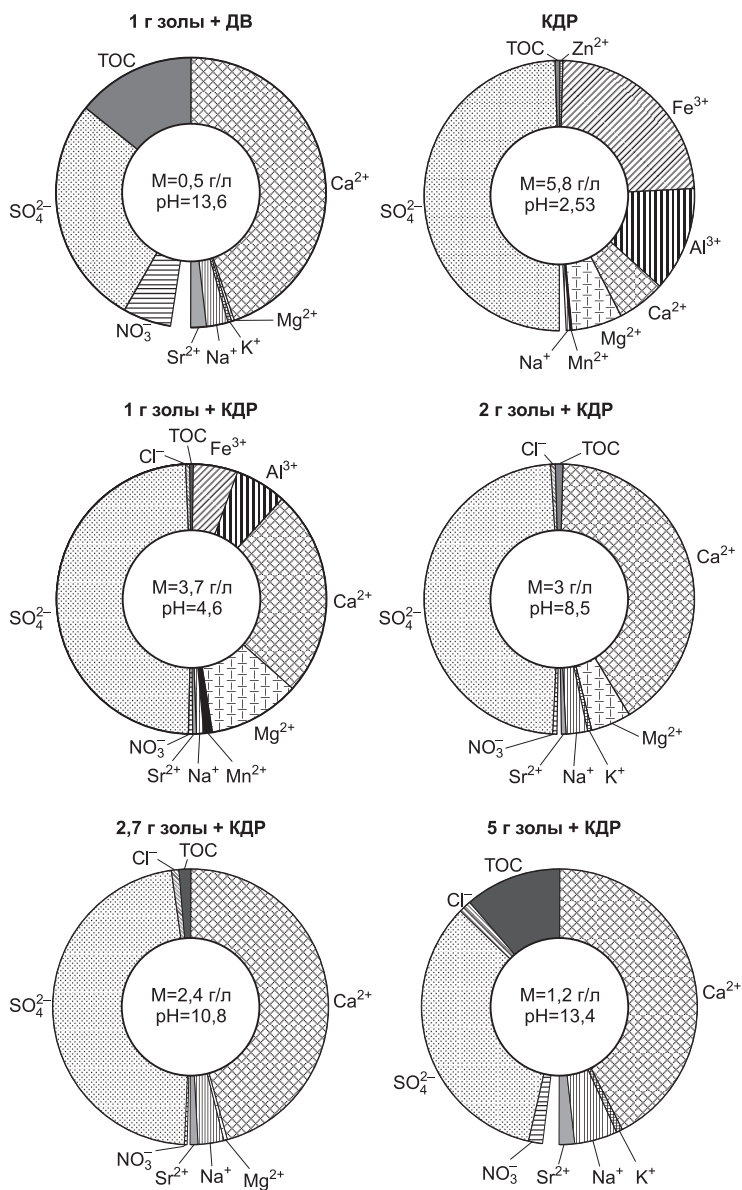


Рис. 3.17. Основной ионный состав дренажных и нейтрализованных растворов.

ДВ — дистиллированная вода, КДР — кислый дренажный раствор, М — минерализация, TOC — органический углерод.

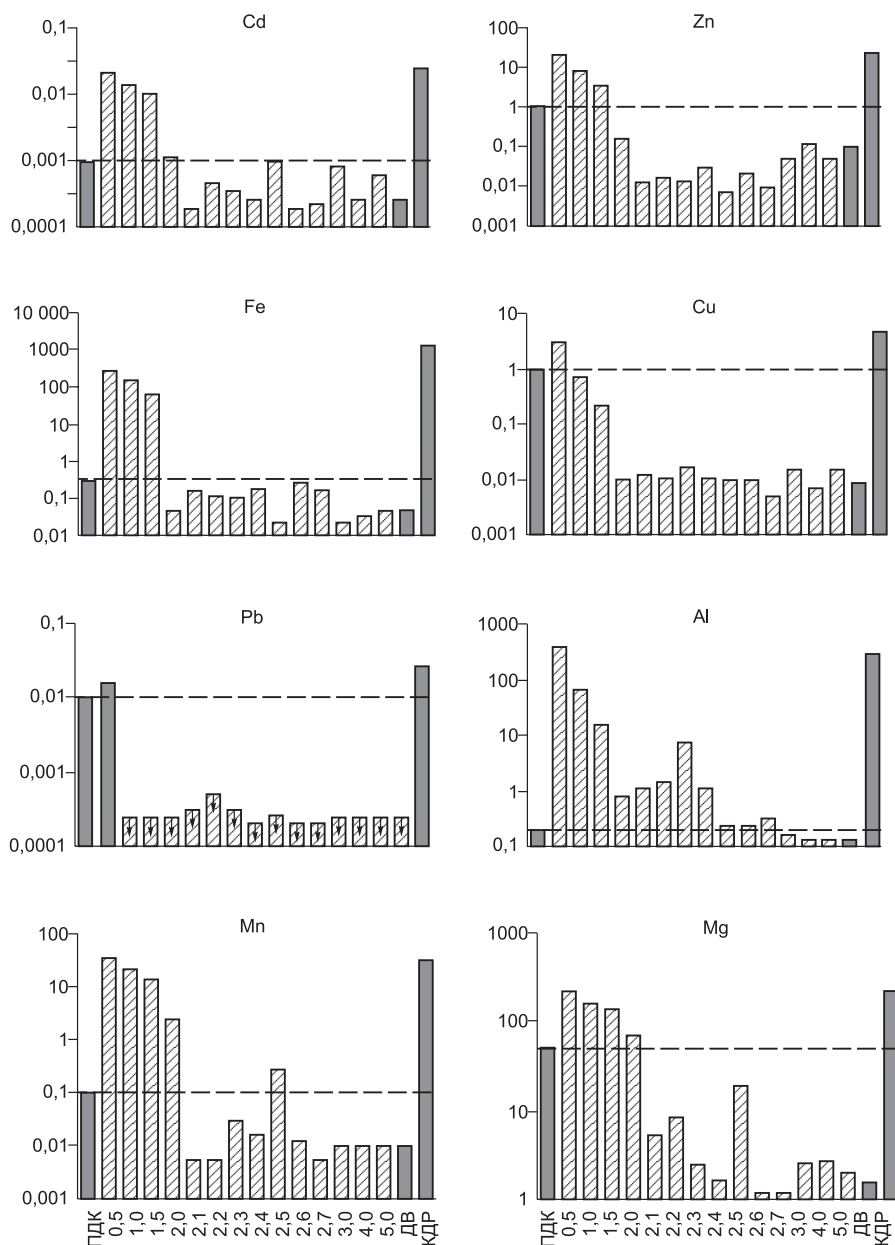
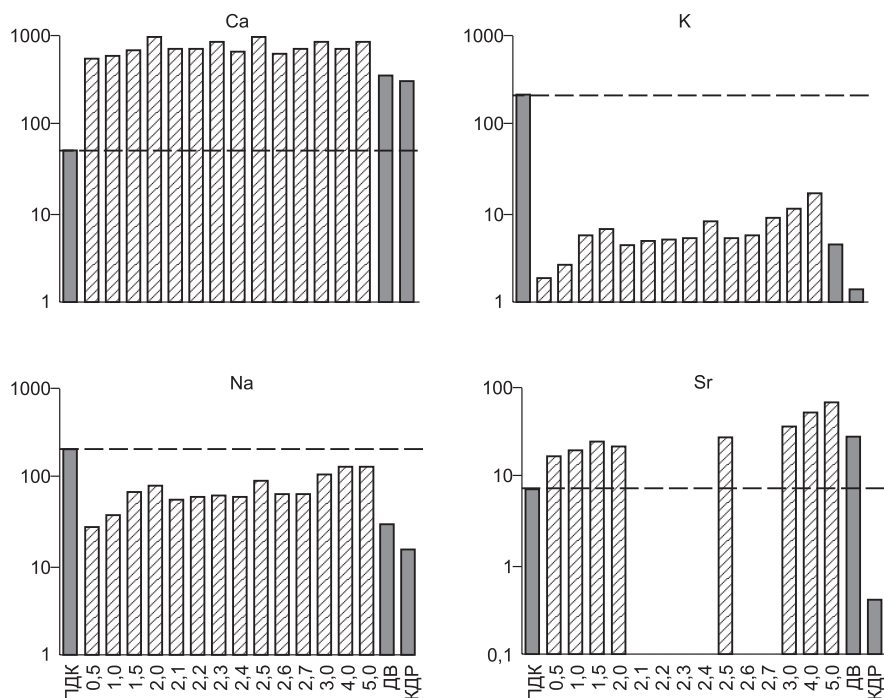


Рис. 3.18. Концентрации элементов (мг/л) в кислом дренажном растворе и растворах, полученных в ходе эксперимента.

Штриховая линия – уровень ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. По оси абсцисс: 0,5, 1, 1,5, 2–2,7, 3, 4, 5 – навески золы Березовской ГРЭС, г; ДВ – дистиллированная вода + 1 г золы (холостая проба); КДР – кислый дренажный раствор Урского хвостохранилища. Ост. усл. обозн см. рис. 3.17.



Окончание рис. 3.18.

окислительно-восстановительного потенциала снижаются с 530 до 400 мВ. Минерализация растворов снижается с 5,6 г/л КДР до 1,5 и даже 1 г/л. Основной ионный состав раствора, полученного при добавлении 1 г золы к 100 мл КДР, становится кальций-магний-сульфатным, но доля железа и алюминия в растворе остается очень высокой (см. рис. 3.17). Концентрации исследуемых элементов по-прежнему превышают ПДК (см. рис. 3.18).

При добавлении навесок от 2 до 2,4 г к 100 мл КДР достигаются близнейтральные значения pH (см. рис. 3.16), основной ионный состав становится кальций-сульфатным (см. рис. 3.17), концентрации большинства тяжелых металлов снижаются и не превышают ПДК. Однако общая минерализация раствора остается в пределах 2,3–3 г/л, в зависимости от навески; значение Eh соответствует 500–600 мВ.

При навеске 2,4–2,7 г золы, несмотря на снижение концентраций элементов, pH растворов оказывается довольно щелочным (см. рис. 3.16), минерализация так же высока, а Eh составляет чуть больше 400 мВ.

При пропорции 3, 4 и 5 г золы на 100 мл КДР все показатели раствора очень близки тем, что были получены в эксперименте с добавлением 1 г золы к 100 мл дистиллированной воды. Таким образом, при превышении навески золы влияние на конечный раствор КДР уже не ощущается.

Установлено, что по мере увеличения навески золы Березовской ГРЭС от 0,5 г на 100 мл КДР до 5 г снижается содержание в растворе кадмия, цинка, меди, свинца, марганца, железа и алюминия, но увеличиваются содержания кальция и стронция (см. рис. 3.18). Оптималь-

ное снижение концентраций тяжелых металлов в соответствии с ПДК для вод хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ГН 2.1.5.1315-03) наблюдается при навеске золы более 2 г (см. рис. 3.18). При этом содержание кадмия падает ниже 0,001, цинка — 0,007, железа — 0,02, меди — 0,01, свинца — 0,009, магния — 19 мг/л и только содержание алюминия достаточно высоко. К сожалению, при этом увеличивается содержание щелочных элементов в растворе после нейтрализации за счет растворения соединений, составляющих золу. Содержание стронция увеличивается до 25, а кальция — до 980 мг/л. Превышение ПДК наблюдается для этих металлов в итоговых растворах во всем диапазоне навесок золы. Содержание К и Na возрастает незначительно до 8 и 80 мг/л соответственно, что вполне приемлемо.

Исследование осадка, сформировавшегося в ходе эксперимента

В результате нейтрализации сформировалось значительное количество осадка, вес которого составляет 0,6–3 г, т. е., включая нерастворившуюся часть золы, общее количество осадка составило от 1 до 8 г в соответствии с увеличением навески от 0,5 до 5 г (см. рис. 3.16). При оптимальном соотношении зола/раствор в (2,1–2,4/100) образуется около 4 г очень рыхлого охристого осадка, объем которого при оседании из раствора составляет 25–30 мл (от четверти до трети объема раствора). Таким образом, для отстаивания такого объема осадка необходим водоем значительных размеров, даже при небольшом дебите дренажного ручья.

Исследования надежности фиксации элементов в свежем охристом осадке показали следующие результаты. Водные вытяжки из этого осадка имеют pH от 6 до 10,5 (см. рис. 3.16), в зависимости от исходного соотношения зола/КДР. Чем сильнее превышала навеска золы оптимальное соотношение 2,1–2,4/100, тем более щелочной оказывалась водная вытяжка в силу растворения части золы, не вступившей в реакцию с дренажным раствором. Следует заметить, что водная вытяжка из нерастворившейся части золы, предварительно залитой дистиллированной водой (1 г золы на 100 мл ДВ), также имеет pH = 10. Следовательно, избыток золы при нейтрализации в производственных условиях может приводить к формированию вторичных щелочных растворов. Eh водных вытяжек колеблется незначительно.

Ионный состав первых водных вытяжек из осадка главным образом Са–Mg–Fe-сульфатный (рис. 3.19). С увеличением навески золы в водных вытяжках из осадка наблюдается увеличение доли железа, алюминия, сульфат-иона и снижение доли кальция. Следовательно, чем большая доля золы добавляется, тем надежнее железо фиксируется в осадке.

Минерализация водных вытяжек из осадка высокая и составляет 5,5–7,8 г/л, что, к сожалению, мало отличается от минерализации кислого дренажного раствора. Другими словами, свежеполученный осадок при воздействии на него воды достаточно легко растворяется.

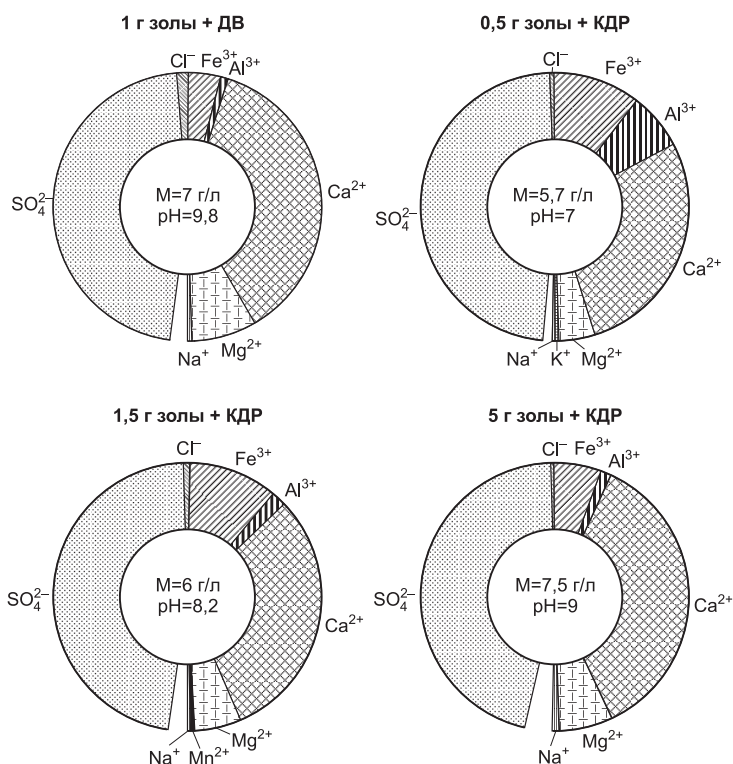


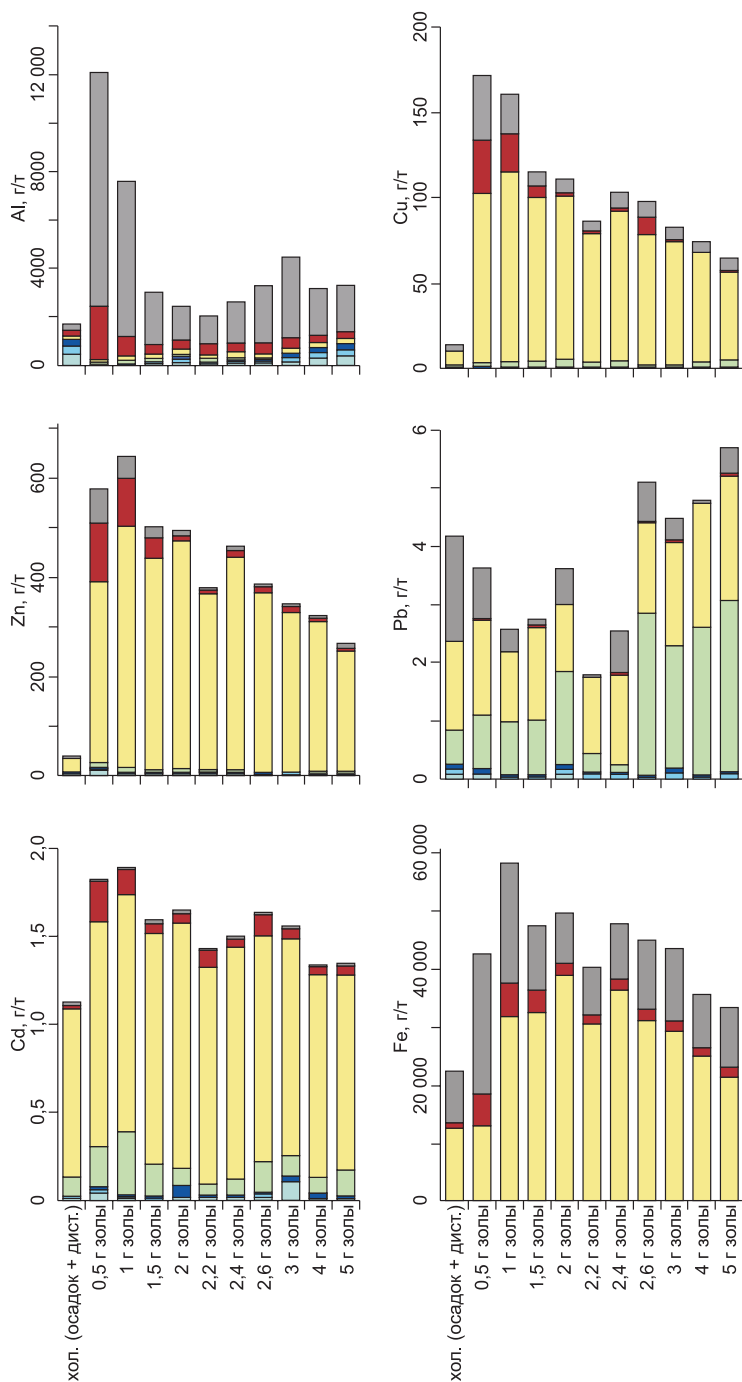
Рис. 3.19. Основной ионный состав в вытяжках из осадка, формирующегося при нейтрализации кислого дренажного раствора Урского хвостохранилища золой Березовской ГРЭС: М – минерализация.

Согласно литературным данным [Gagliano et al., 2004; Herrera et al., 2007], осадок, образующийся при подобных экспериментах, неустойчив и под воздействием текущих потоков может разрушаться и переотлагаться как кислым раствором, так и при контакте с раствором умеренной кислотности (pH 4,5–6,5). В настоящей работе показано распределение элементов между фракциями ступенчатого выщелачивания, что и отражает надежность фиксации элементов.

Доля водорастворимых соединений Cd , Zn , Pb и Cu в осадке, сформированном при нейтрализации, очень низкая (рис. 3.20). Однако оказывается, что значительная часть Ca , K , Na и Mg представлена в осадке водорастворимыми соединениями, доля которых для калия не зависит от исходного соотношения зола/КДР, для кальция и магния снижается с увеличением навески золы, а для натрия увеличивается.

Высока доля ионообменной фракции кальция, калия, натрия и магния. Но, кроме этого, высоко содержание ионообменной фракции свинца, и достаточно заметно – кадмия. Элементы, выходящие в раствор на стадии извлечения ионообменной фракции как слабо адсорбированные катионы, удерживаются за счет слабых электростатических взаимодей-

ИНТЕГРАЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ



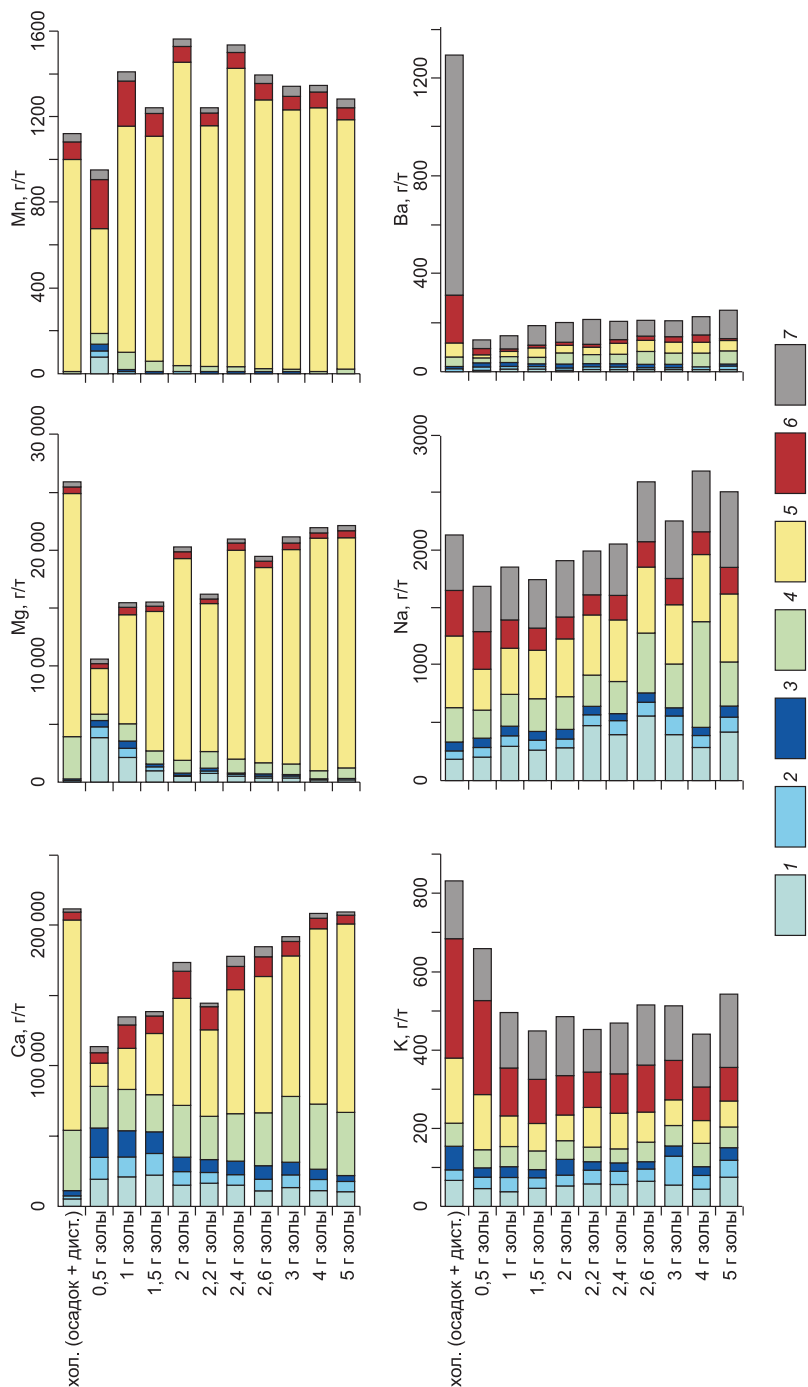


Рис. 3.20. Формы нахождения в осадке, формирующемся при нейтрализации кислого дренажного раствора золой Березовской ГРЭС.

1–3 – водорастворимая стадия; 4 – ионообменная стадия; 5 – кислоторастворимая стадия; 6 – восстанавливаемая стадия; 7 – стадия разложения минерального остатка.

ИНТЕГРАЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ

ствий и зависят от процессов ионного обмена. При изменении ионного состава и pH среды элементы высвобождаются в виде обменных ионов [Горбатов, Зырин, 1987; Ладонин, 2002; Федотов, Спиваков, 2008]. Также элементы, выходящие в раствор при постепенном растворении новообразованного осадка, оказываются захваченными при его формировании в виде изоморфных примесей либо в виде частиц собственных соединений. Что касается основных элементов (Na, K, Ca, Mg), то, вероятнее всего, в ионообменную стадию растворяются некоторые соединения, например сульфаты, которые оказались более устойчивы в водном растворе.

Основная часть изученных элементов (Ca, Mg, Cd, Zn, Fe, Cu и Mn) выщелачиваются из осадка на стадии извлечения кислоторастворимой фракции аммонийно-ацетатным буфером при pH = 5, что согласуется с результатами других исследователей [Ладонин, 2002; Arunachalam et al., 1996; Tessier et al., 1979]. Высокая доля калия и натрия также связана с этой фракцией. Очевидно, что на данной стадии разрушаются основные соединения, слагающие осадок, высвобождая потенциально-токсичные элементы.

Установлено, что с гидроксидами железа и минеральной частью осадка связана очень незначительная часть всех элементов за исключением алюминия, калия и натрия. Даже для железа восстанавливаемая и минеральная части совсем не доминируют. Следовательно, формирующиеся охры в свежееобразованном осадке весьма неустойчивы.

Данные ступенчатого выщелачивания отражают состав осадка, формирующегося при нейтрализации, и также согласуются с данными рентгенофазового анализа. Используя последний метод, выявили, что осадок состоит из двух главных фаз. Первая — это гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), что вполне ожидаемо, исходя из состава золы и КДР, и согласуется с литературными данными [Gitari et al., 2005]. Вторая фаза более сложная по составу и по своим структурным параметрам, полученным с помощью рентгенофазового анализа, ближе всего к гидроглаубериту ($\text{Na}_{10}\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). В качестве изоморфных примесей в его составе могут присутствовать K и Mg. Количество этого соединения увеличивается с увеличением навески золы, используемой для нейтрализации.

В составе осадка также присутствуют рентгеноаморфные гидроксиды Fe (швартманит, гетит), гидроксиды Al (гиббсит), гидратированные сульфаты кальция и кальций-натрия, и другие (сульфаты Fe (III)) [Bigham, 1994; Gitari et al., 2005; Herrera et al., 2007; Madzivire et al., 2011]. Для формирования вторичных фаз алюминия основополагающими процессами являются нейтрализация и гидролиз (pH ~ 4,5), для железа — окисление (pH от 1,5 до 4) [Seal, Hammarstrom, 2003].

* * *

Исходя из полученных результатов по изучению влияния ТГП, а также смеси ТГП с содой, с известняком на высокоминерализованные дренажные растворы предлагаются довольно простые способы очистки сточных вод, который можно использовать как на предприятиях горно-обогатительной промышленности, так и на старых отвалах. Таким спо-

собом можно добиться снижения концентраций потенциально токсичных элементов до очень низких значений (степень очистки превышает 90 %). Также предложен способ снижения пыления высокосульфидных отходов производства. Показано, что обработка материала отвалов торфогуминовым препаратом с добавкой соды или известняка изменяет их гранулометрический состав, увеличивая долю крупных слипшихся частиц (составляют примерно 50–80 %), менее подверженных ветровому уносу. При таком методе обработки отходов в поверхностном слое образуется органоминеральный комплекс. При повышении pH, обусловленном добавкой щелочного ТГП и известняка, из поровых растворов выпадают гидроксиды железа, которые могут связываться с гуминовыми веществами ТГП, а формирующийся гипс цементирует вещество.

В ходе наших исследований воздействия золы ГРЭС на кислый дренажный раствор установлено, что при взаимодействии кислого дренажного раствора Урского хвостохранилища с золой Березовской ГРЭС за счет растворения и гидролиза слагающих золу компонентов происходит нейтрализация дренажного раствора. Нейтральные значения pH ($\text{pH} = 7\text{--}7,5$) достигаются при навеске в 2–2,5 г золы на 100 мл дренажного раствора. При этом концентрации тяжелых металлов (Cd, Zn, Fe, Cu, Pb) не превышают ПДК для вод культурно-бытового водопользования. Однако, за счет высокого содержания щелочных и щелочноземельных элементов в золе раствор насыщается кальцием и стронцием. Подобная ситуация обусловлена тем, что в растворе недостаточно гидрокарбонат-иона, который мог бы эффективно связать оба элемента. Решить эту проблему можно было бы, используя некоторое количество природной воды. Но значительно большая проблема состоит в том, что в течение эксперимента наблюдается обильное формирование осадка, который состоит, согласно нашим исследованиям, из гипса, соединения, близкого гидроглаубериту ($\text{Na}_{10}\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), и рентгеноаморфных соединений железа, алюминия и т. д. Помимо того, что объем формируемого осадка составляет от 1/4 до 1/3 от объема нейтрализуемого раствора, он еще и весьма неустойчив. Большинство элементов переходит в раствор в виде водорастворимой, ионообменной и кислоторастворимой фракций, и только небольшая часть элементов связана с гидроксидами железа и остаточной минеральной частью. Следовательно, осадок очень неустойчивый и может легко растворяться при смене условий. Кроме того, маленькая плотность охр дает им возможность покрывать большие площади и для их отстаивания нужен водоем значительных размеров [Gagliano et al., 2004].

Согласно полученным нами данным, применение одной золы, без добавления каких-либо других реагентов либо использования дополнительных методик обработки, является неэффективным. Более того, в случае небольшого хвостохранилища, подобного Урскому, затраты на нейтрализацию и постоянное обслуживание могут оказаться нерентабельными и, возможно, намного эффективнее провести вторичную превентивную рекультивацию и постараться снизить формирование дренажного раствора, перемешав вещество отходов с нейтрализующими реагентами.

Глава 4

ПРОБЛЕМЫ БОРЬБЫ С НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЯМИ

4.1. КОМПЛЕКСНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ГРУНТОВ

Добыча нефти и сопутствующего газа, как правило, сопровождается высокой техногенной нагрузкой на все компоненты экосистемы: на почву, воду, лесные массивы и атмосферу. Комплекс объектов нефтепромысла оказывает многофакторное воздействие на окружающую среду, обуславливая разнообразные изменения природных компонентов. На территории нефтедобывающих комплексов примерно 3 % от всей добытой нефти попадает в окружающую среду и становится источником ее загрязнения (рис. 4.1).

Суммируя все формы загрязнения окружающей среды в результате аварийных ситуаций, следует выделить основные группы экологических нарушений:

- трансформацию растительного покрова вплоть до его полного уничтожения;
- физическое и морфологическое преобразование почв;
- изменение гидрохимического режима и других процессов в ландшафтах.

Попадая в почву, нефть нарушает сложившийся баланс в экосистемах, меняет экологическую обстановку: пропитывает почву, обволакивает корни, листья, стебли растений, проникает сквозь мембраны клеток, нарушает водно-воздушный баланс среды и организмов, обмен веществ и трофические связи. Концентрация и химический состав загрязняющих веществ будут влиять на то, приспособится ли экосистема к новым условиям и начнет восстанавливать свои функциональные звенья или она



Рис. 4.1. Нефтяные разливы.

перейдет от метастабильного состояния к полной деградации [Андерсон и др., 1980].

Геохимическая трансформация природной среды начинается уже на стадии бурения скважин. Загрязняющие вещества (нитраты, свинец, кадмий) обнаруживаются в пробах снега, отобранных на расстоянии 2 км от буровой. Основные потоки загрязнения связаны с буровыми растворами и шламами выбуренных пород. В их состав и формирующиеся на их основе техногенные потоки входит значительное количество химических компонентов: термостабилизаторы, эмульгаторы, разжижители, бактерициды, утяжелители и др. Кроме того, в процессе бурения используются другие группы химреагентов: для обработки призабойной зоны, для борьбы с асфальтосмолистыми и парафиновыми отложениями [Оборин и др., 2008]. Локальными объектами нефтяного загрязнения на нефтепромыслах являются нефтешламы.

Самоочищение почвенных экосистем, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, является стадийным биогеохимическим процессом трансформации загрязняющих веществ, где микробное окисление углеводородов (УВ) — ведущий фактор процесса элиминации нефти [Hyun et al., 2012]. Большинство микроорганизмов, утилизирующих углеводороды нефти, — аэробные, т. е. они окисляют нефтяные углеводороды только в присутствии кислорода [Debin et al., 2009]. Окисление осуществляется группой оксигеназных ферментов, отвечающих за включение кислорода в концевую метильную группу углеводородов. В результате деятельности микроорганизмов происходит трансформация нефти до простых соединений и, тем самым, включение углеводородных компонентов в общий круговорот углерода. Промежуточными продуктами утилизации углеводородов нефти являются кислородные соединения: спирты, жирные кислоты, альдегиды, которые частично входят в почвенный гумус, частично растворяются в воде и удаляются из почвенного профиля; частично окисляются до CO_2 и воды [Андреев и др., 1958].

В конечном счете, окисление УВ заканчивается обычным гетеротрофным обменом веществ, достаточно общим для всех микроорганизмов и ведущим к биосинтезу белков, углеводов, липидов и других компонентов клеток. Для разных природных зон длительность этого процесса различна, что связано с различными почвенно-климатическими условиями. В соответствии с этапами биodeградации УВ происходит постепенная регенерация биоценозов [Андерсон и др., 1994].

В зависимости от характера и степени загрязнения биоценоза для его восстановления требуются различные методы: физические (сбор разлитой нефти насосами и сорбентами, выжигание), химические (экстракция растворителями, отмыв поверхностно-активными веществами), биологические (стимуляция аборигенной почвенной углеводородоокисляющей микрофлоры и/или интродукция в почву углеводородоокисляющих бактерий извне) [Ибатулин и др., 2006; Романцева, Ликсутина, 2003; Хайдаров, 2003; Gentili et al., 2006; Schafer et al., 2001].

Одними из самых сложных объектов для восстановления являются нефтешламы. Нефтешламовые амбары были образованы на нефтепро-



Рис. 4.2. Нефтешламовые амбары.

мыслах фактически с самого начала освоения и эксплуатации нефтяных месторождений, и в настоящее время вопрос об их ликвидации стоит особенно остро. На сегодня на территории Российской Федерации в отстойниках образуется около 3 млн т в год нефтешламов (рис. 4.2).

Основные источники образования нефтешламов — отложения на нефтепромыслах, аварии трубопроводов, отходы бурения и нефтепереработки. Нефтешламы также могут образовываться в результате очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты, и при чистке резервуаров и другого оборудования [Мингулов, Миникаев, 2004]. Исторически наибольшее количество нефтешламов образовывалось в регионах с развитой нефтедобычей, сначала это было Поволжье, а с 1970-х гг. — Западная Сибирь. На данный момент основные объемы загрязнений нефтешламами в РФ образуются в Западной Сибири, Татарстане, Башкортостане и Оренбургской области.

Решающими факторами, определяющими загрязняющие свойства шламов, а также направления их утилизации и нейтрализации вредного воздействия на объекты природной среды, являются состав и физико-химические свойства. По составу нефтяные шламы чрезвычайно разнообразны и представляют собой сложные системы, состоящие из нефтепродуктов, воды и минеральной части (песок, глина, ил и т. д.), соотношение которых колеблется в очень широких пределах. Состав шламов может существенно различаться, так как зависит от типа и глубины перерабатываемого сырья, схем переработки, оборудования, типа коагулянта и др. В основном шламы представляют собой тяжелые нефтяные остатки, содержащие в среднем (по массе) 10–56 % нефтепродуктов, 30–85 % воды, 1,3–46 % твердых примесей. Как следствие столь значительной разницы состава нефтешламов, диапазон их физико-химических характеристик тоже очень широк [Ибатулин и др., 2006]. Плотность нефтешламов колеблется в пределах 830–1700 кг/м³, температура застывания от –3 до +80 °С. Температура вспышки лежит в диапазоне от 35 до 120 °С.

Зачастую предприятия вынуждены накапливать и хранить на своей территории нефтешламы из-за недостаточного количества полигонов промышленных отходов, их принимающих, или из-за отсутствия установок по переработке нефтесодержащих отходов, соответственно оплачи-

вая их хранение. Скапливание нефтеотходов на производственных территориях может привести к интенсивному загрязнению почвы, воздуха и грунтовых вод. Накопление нефтешламов, как правило, осуществляется на специально отведенных для этого площадках или в бункерах без какой-либо сортировки или классификации. В шламонакопителях происходят естественные процессы — накопление атмосферных осадков, развитие микроорганизмов, протекание окислительных и других процессов, т. е. идет самовосстановление, однако в связи с наличием большого количества солей и нефтепродуктов при общем недостатке кислорода процесс самовосстановления протекает десятки лет. Состав нефтяного шлама, хранящегося в шламонакопителях в течение нескольких лет, отличается от состава свежего. Нефтяной шлам, образующийся в резервуарах для хранения нефтепродуктов, по составу и свойствам также отличается от нефтяного шлама очистных сооружений.

Выбор способа переработки зависит от качества шлама и состава содержащихся в нем нефтепродуктов и механических примесей. В качестве основных методов обезвреживания и утилизации нефтеотходов выделяют следующие:

- термические;
- химические;
- физико-химические;
- биологические.

Унифицированного способа переработки нефтешламов в целях обезвреживания и утилизации не существует. Каждый метод обезвреживания отходов и технология на его основе имеют определенную нишу, т. е. существует совокупность физико-химических параметров отходов и возможностей метода, оптимальное сочетание которых позволяет достичь наибольшей прибыли или минимальных затрат на обезвреживание определенного вида отходов при наименьшем экологическом ущербе [Нагорнов, 2002].

В настоящее время широко применяются следующие методы (и их комбинации) обезвреживания и переработки нефтяных шламов:

- сжигание нефтяных шламов в виде водных суспензий и эмульсий с утилизацией выделяющихся тепла и газов;
- обезвоживание или сушка нефтяных шламов с возвратом нефтепродуктов в производство, а сточных вод — в оборотную циркуляцию с последующим захоронением твердых остатков;
- отверждение нефтешламов специальными консолидирующими составами с последующим использованием в других отраслях народного хозяйства либо захоронением на специальных полигонах;
- переработка нефтяных шламов в газ и парогаз, в нефтепродукты;
- использование нефтешламов как сырья в других отраслях народного хозяйства;
- физико-химическое разделение нефтяного шлама с помощью растворителей, деэмульгаторов, ПАВ и др. на составляющие фазы с последующим использованием.

Наиболее эффективным, хотя и не всегда экономически рентабельным, считается термический метод обезвреживания шлама — сжигание во

вращающихся барабанных печах, в печах с кипящим слоем теплоносителя, в объеме топки с использованием форсунок, в топке с барботажными горелками. Термический метод позволяет совместно с нефтешламами сжигать загрязненные фильтры, промасленную ветошь, твердые бытовые отходы. Объем вторичных отходов по сравнению с первоначальным уменьшается до 10 раз, но они относятся к 4 классу опасности и подлежат вывозу на полигоны захоронения. Для сжигания шлама разработаны такие установки, как «Факел 1 М, 2 М», «Форсаж-2 М», «Фактор-500» и др.

Продукт, полученный в результате рекультивации нефтешламов химическим методом, пригоден для использования в строительстве, при прокладке дорог, отсыпке земляных насыпей и может быть реализован сторонним потребителем. Химическое обезвреживание нефтеотходов зачастую экономически и технологически более выгодно, возможна даже организация передвижных участков, не требующих строительства специальных зданий.

Одностадийного процесса при обработке шламов достичь удастся не всегда, так как только механические или физико-химические методы зачастую не могут дать эффективного разделения и обезвреживания из-за высокой стабилизации дисперсии шлама. В таких случаях обычно применяют комплексные схемы переработки, включающие в себя отстаивание, флотацию, дегазацию, кондиционирование, осушку, обработку коагулянтами и флокулянтами, уплотнение, разделение [Ксенофонтов, Дуплина, 2004]. Заключительными стадиями обработки могут быть размещение на специальных полигонах с применением биотехнологий, сжигание, использование в строительстве и других отраслях промышленности.

Биологический метод обезвреживания является наиболее экологически чистым, но область его применения ограничивается рядом условий: концентрацией нефтезагрязнения, наличием солей тяжелых металлов, температурой, аэрацией, кислотностью [Киреева и др., 2004; Сваровская, Алтунина, 2004]. В России для очистки почв от нефтепродуктов используют бактериальные препараты «Деворойл» (РАН), «Биоприн (Олеоворин)» (ВНИИСинтезбелок), «Путидойл» (ЗапСибНИГНИ), «Руден» (НИИгенетики), «Сойлекс» (фирма «Полиинформ», Санкт-Петербург).

В качестве сырья нефтешламы используются в дорожном строительстве как добавка к связующим, повышающая качество асфальтной смеси, а также в качестве конструктивных элементов автодорог, гидропрерывающих и дополнительных слоев земляного полотна автодорог. Второй областью по объему использования нефтешлама в качестве сырья является изготовление строительных материалов. Нефтешламы могут быть использованы также для получения битумных вяжущих материалов. Экологический и экономический эффект достигается за счет того, что при производстве такой продукции не требуется специального оборудования и дополнительной энергии. Отрицательный аспект — это необходимость и сложность транспортировки шлама к месту потребления.

Коллектив Института химии нефти СО РАН разработал научные основы комплексного метода восстановления нефтешламов и очистки нефтезагрязненных грунтов с применением моющих композиций на ос-

нове поверхностно-активных веществ и углеводородокисляющих микроорганизмов [Алтунина и др., 2009; Лихолобов и др., 2008].

Механизм моющего действия ПАВ можно рассмотреть как сочетание работы поверхностных сил, стягивающих пленку нефтяного загрязнения в каплю с конечным краевым углом смачивания, и механической работы в виде энергичного перемешивания почвы с моющим раствором, необходимой для окончательного отрыва капель от отмываемой поверхности. Некоторые ПАВ даже в очень малых концентрациях способны снижать поверхностное натяжение растворителя. Характерное свойство ПАВ — их адсорбция на поверхности раздела фаз твердое тело—жидкость. Адсорбированные ПАВ со временем подвергаются биологическому разложению до углекислого газа и воды.

Кроме того, соединения азота и фосфора, входящие в состав буферной системы композиции, играют роль минерального питательного субстрата для углеводородокисляющей микрофлоры, участвующей в процессах деструкции остаточного нефтяного загрязнения после отмыва. Следовательно, отработанный, нефтезагрязненный, разбавленный раствор композиции представляет собой азотистый питательный субстрат для роста микроорганизмов — деструкторов углеводородов (УВ) в процессе рекультивации водной фазы.

В Институте химии нефти в течение ряда лет проводились исследования, направленные на разработку методов очистки почвы и воды от нефтяных загрязнений: была исследована биodeградация широкого спектра нефтей в разных концентрациях в водной среде и в почве. Изучено влияние ряда минеральных субстратов на рост и активность аборигенной углеводородокисляющей микрофлоры, изучены процессы утилизации загрязняющих углеводородов при интродукции в почву активной микрофлоры в виде готового биопрепарата, содержащего углеводородокисляющую микрофлору. Исследованы изменения группового и индивидуального состава углеводородов после биодеструкции.

Целью данной работы было разработать схему восстановления нефтешламов и грунтов от нефтезагрязнения с применением моющей композиции и биодеструкции загрязнения в твердой и/или жидкой фазе, в зависимости от характера и степени загрязнения.

Экспериментальные методы исследования и восстановления нефтезагрязнений

Объектами исследования служили пробы, загрязненные легкой и вязкой нефтью, отобранные из шламонакопителей на месторождениях: Советское, Вахское, Нижневартовское, Крапивинское, Лас-Еган, Тамсагбулаг (Монголия) и Усинское. Концентрация нефтезагрязнения варьировала в пределах 5–56 %.

В настоящее время, в связи с непрерывно возрастающим производством и потреблением ПАВ, одним из основных требований к применению моющих средств является их экологическая безопасность, в частности, биоразлагаемость. Биоразлагаемость — это способность моле-

кул подвергаться деструкции (вплоть до углекислого газа, минеральных солей и воды) под воздействием микрофлоры, присутствующей в биологических очистных сооружениях и водоемах [Бочаров, 2004]. В настоящее время приняты законы, разрешающие производство и применение ПАВ, биоразлагаемость которых не менее 80 %. Хорошей биоразлагаемостью (80–98 %) обладают некоторые из анионоактивных ПАВ, например, алкилсульфонаты (волгонат). Но 100%-й биоразлагаемостью обладают некоторые неионогенные ПАВ, например, синтанол.

В состав моющих композиций входили следующие поверхностно-активные вещества:

- Волгонат — анионоактивное, синтетическое ПАВ, состоящее из смеси изомерных натриевых солей алкилсульфоновых кислот. Содержание натриевых солей в продукте не менее 60 %. Представляет собой пасту желтого цвета. Биоразлагаемость — 80–98 %.

- Синтанол — смесь полиэтиленгликолевых эфиров синтетических первичных спиртов фракции C_{10} – C_{18} , получаемых гидратированием метиловых эфиров синтетических жирных кислот. Представляет собой пасту белого цвета. Биоразлагаемость — 100 %.

- Неонол АФ₉₋₁₂ — оксиэтилированный нонилфенол со степенью оксиэтилирования 12, высокоэффективное неионогенное ПАВ. Представляет собой прозрачную маслянистую жидкость от бесцветной до желтоватого цвета. Полная степень биоразложения Неонола АФБ-12 составляет 79 ± 3 %.

Все они являются реагентами отечественного крупнотоннажного промышленного производства, обладающими хорошей или полной биоразлагаемостью (за исключением неонола АФ₉₋₁₂).

Схема восстановления нефтешлама в лабораторных условиях включала в себя отмыв композицией в соотношении 1:1 при тщательном перемешивании и отстаивании в течение 10–12 ч для извлечения нефти и водорастворимых нефтяных компонентов. После отстаивания жидкую фазу декантировали, твердую фазу повторно отмывали водопроводной водой также в соотношении 1:1 при перемешивании. Время рекультивации нефтешлама, в зависимости от объема, занимало от 1 до 3 сут. Дальнейшие исследования проводили с отработанной жидкой фазой, представляющей собой разбавленную композицию с остаточным нефтезагрязнением, а также с образцами отмытого грунта. Жидкую фазу, после удаления нефтепродуктов и биодеструкции остаточного загрязнения, возвращали в рецикл (рис. 4.3).

Оценку моющих свойств композиций проводили по изменению рН и величины оптической плотности водорастворимых компонентов нефти после отмыва пробы нефтешлама. Оптическую плотность (D) образцов жидкой фазы, которая зависела от концентрации водорастворимой части нефтепродуктов, определяли экспресс-методом на фотоколориметре. По величине оптической плотности и рН отбирали композиции с лучшими моющими свойствами.

Концентрацию загрязняющей нефти в образцах отмытого грунта определяли гравиметрическим методом. Нефтепродукты экстрагировали

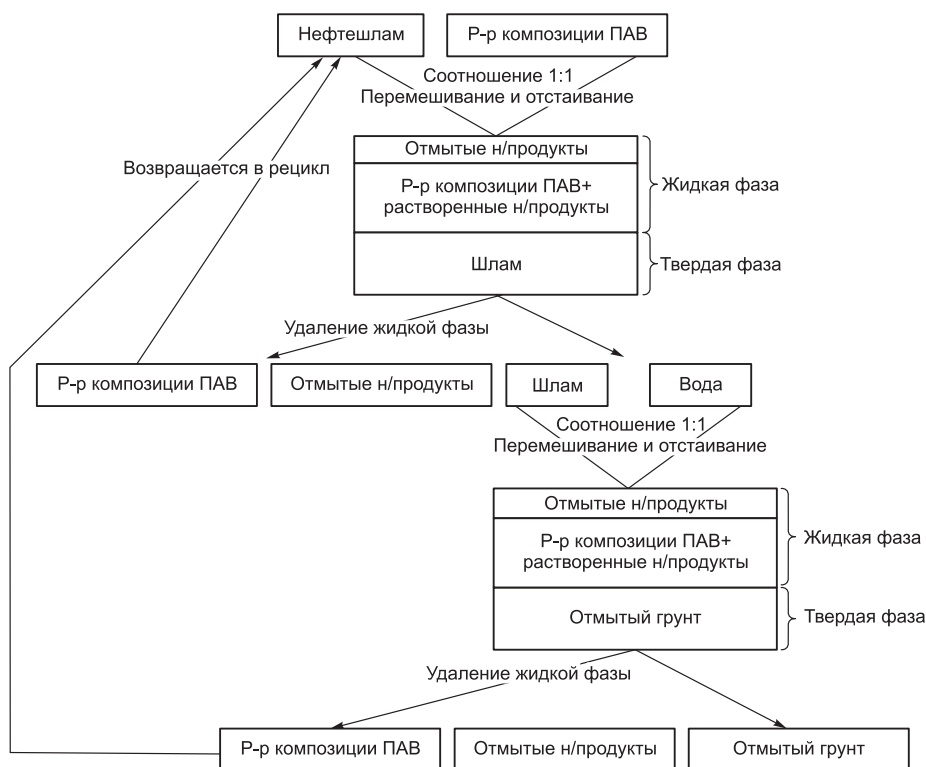


Рис. 4.3. Схема отмыва нефтешлама.

хлороформом в аппарате Сокслета, затем хлороформ отгоняли на ротном испарителе. Экстрагируемую нефть взвешивали, анализировали методом ИК-спектроскопии и хроматографии. Подготовка пробы для хроматографического анализа заключалась в осаждении смол и асфальтенов по стандартной методике [Микеша, 1982]. Анализ подготовленной пробы нефтепродуктов проводили по схеме (рис. 4.4).

Из отработанной жидкой фазы, после отмыва нефтешлама, остаточную нефть экстрагировали хлороформом и исследовали по той же схеме (см. рис. 4.4).

Методом ИК-спектроскопии на ИК-фурье-спектрометре Nicolet 5700 исследовали оптические плотности полос поглощения основных функциональных групп углеводородов в области от 500 до 4000 см⁻¹ [Большаков, 1986; Кесслер, 1964]. Изменения структурно-группового состава оценивали по набору спектральных коэффициентов:

$C_1 = D_{1610}/D_{720}$ – коэффициент ароматичности, отношение содержания алкилбензолов к содержанию нормальных алканов;

$C_2 = D_{750}/D_{720}$ – коэффициент относительной интенсивности поглощения полициклических аренов и нормальных алканов;

$C_3 = D_{720}/D_{1380}$ – коэффициент относительной интенсивности поглощения метиленовых и метильных групп;



Рис. 4.4. Схема подготовки и исследования хлороформенных экстрактов.

$A_1 = D_{825}/D_{750}$ – коэффициент относительного содержания три- и полиаренов;

$A_2 = D_{875}/D_{720}$ – коэффициент относительного содержания триаренов и алканов;

$A_3 = D_{825}/D_{875}$ – коэффициент относительной интенсивности поглощения три- и биаренов;

D_{1710}/D_{1380} – коэффициент относительного содержания кислородсодержащих структур;

$(D_{720} + D_{1380})/D_{1610}$ – коэффициент, показывающий отношение содержания н-алканов и алкилбензолов.

Распределение н-алканов и ациклических изопренов на пробах нефти изучали методом ГЖХ на хроматографе Hewlett Packard 5890 с пламенно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой HP5 (30 м·0,32 мм, неподвижная фаза – 5 % дифенил-+95 % диметилсилоксан, толщина 0,25 мкм), в режиме линейного программирования температуры от 40 до 290 °С, гелием и водородом в качестве газа-носителя. Идентификация индивидуальных соединений осуществлялась с привлечением компьютерной системы GC ChemStation.

Остаточную нефть контрольных и опытных образцов исследовали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Модуль 3700» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной кварцевой колонке 25 м·0,22 мм с неподвижной фазой SF-52.

Хромато-масс-спектрометрические исследования ароматических УВ проводили на приборе НЕРМАГ R10-10а с кварцевой капиллярной ко-

лонкой 30 м·0,32 мм с неподвижной хроматографической фазой DB-5. Молекулярно-массовое распределение моно-, би-, триароматических и серосодержащих УВ рассчитывали по хроматограммам, полученным при анализе на хромато-масс-спектрометре.

Очистку отработанной воды, содержащей остаточные нефтепродукты, проводили разными способами: стимулируя аборигенную микрофлору минеральными субстратами либо внося углеводородокисляющую микрофлору извне в виде биопрепаратов. Биодеструкцию остаточных нефтепродуктов в жидкой фазе осуществляли методом периодического культивирования при температуре 25–30 °С при перемешивании в течение 15–30 сут. Численность микрофлоры определяли посевом на плотную агаровую среду [Романенко, Кузнецов, 1974]. Видовой состав доминирующей микрофлоры определен в Институте цитологии и генетики (ИЦИГ) СО РАН, г. Новосибирск. После биодеструкции остаточные нефтепродукты экстрагировали хлороформом, который отгоняли на роторном испарителе и исследовали по схеме (см. рис. 4.4).

Отмытую часть шлама (грунта), содержащую остаточные нефтепродукты в концентрации более 2 %, также подвергали биодеструкции аборигенной либо интродуцированной микрофлорой. В грунте поддерживали постоянную влажность (25 %) и температуру (25–30 °С) в течение 15–30 сут. Контроль численности микрофлоры осуществляли посевом разведений водной вытяжки из грунта на плотную агаровую среду [Романенко, Кузнецов, 1974]. После биодеструкции анализ остаточного нефтезагрязнения проводили по выше указанной схеме (см. рис. 4.4).

Опыты по биодеструкции нефтезагрязнения в почве проводили в зависимости от концентрации загрязнения и численности аборигенной микрофлоры [Сваровская, Алтунина, 2004]. Деструкцию нефти, загрязняющей почву, проводили аборигенной почвенной микрофлорой. Численность микроорганизмов определяли по трем основным группам почвенного биоценоза: аммонифицирующие бактерии, актиномицеты и микромицеты [Красильников, 1966].

Навески почвы по 300 г, с исходным числом микроорганизмов, помещали в стеклянные емкости и вносили нефть в концентрации 5 и 10 % массы почвы соответственно. Контрольная проба почвы оставалась чистой и служила для сравнительной динамики численности микрофлоры с опытными пробами. Загрязненную почву тщательно перемешивали и отбирали пробы для определения исходной концентрации насыщенных углеводородов нефти. Контрольные и опытные образцы выдерживали в термостате 60 сут при 27 °С.

Для интенсификации процессов жизнедеятельности микроорганизмов в емкости с загрязненной почвой вносили 1%-й раствор минеральных солей азота и магния на 10-е и 20-е сутки термостатирования.

В процессе термостатирования из контрольных и опытных образцов периодически отбирали навески почвы по 10 г для микробиологического контроля и динамики накопления альдегидов, продуктов метаболизма при биоокислении углеводородов. Содержание альдегидов определяли аналитическим методом по Файгелю [1962] с измерением оптической

плотности анализируемой пробы на фотоколориметре при длине волны 570 нм.

Исходное и остаточное содержание насыщенных углеводов, после 60 суток контакта с почвенной микрофлорой, определяли методом хроматографии. Подготовку проб для хроматографического анализа проводили по схеме (см. рис. 4.4). По данным хроматографического анализа строили гистограммы молекулярно-массового распределения насыщенных углеводов нефти. Степень деструкции рассчитывали по формуле $(Pr + Ph)/(nC_{17} + nC_{18})$.

Каталазную активность микрофлоры определяли газометрическим методом, основанным на измерении скорости распада перекиси водорода, выраженной в мл O_2 на 1 мл среды за минуту [Хазиев, 2005].

Дегидрогеназную активность определяли по реакции с бесцветным 2,3,5-трифенилтетразолия хлоридом (ТТХ), который, акцептируя мобилизованный дегидрогеназой водород, превращается в 2,3,5-трифенилформазан (ТФФ), имеющий красную окраску. Количество ТФФ определяли фотоколориметрическим методом по оптической плотности при 540 нм. Активность выражали в мг ТФФ, образовавшегося при инкубации 1 мл среды с 1 мл 1%-го раствора ТТХ в течение 24 ч [Инишева и др., 2003].

Опытно-промышленные испытания по отмыву нефтешлама проводили на Малореченском месторождении Томской области. Шламо-накопители (карты) вмещают в себя от 100 до 300 т нефтешлама. Для испытаний моющих свойств композиции был выбран шламонакопитель, вмещающий около 125 т нефтешлама. Из безводного концентрата композиции приготовили 25 т (20 м^3) рабочего раствора нефтеотмывающей композиции ПАВ. Рабочий раствор композиции в воде готовили порциями, в разборной емкости на 2 м^3 из прорезиненной ткани. Воду брали из пожарного водоема с помощью мотопомпы. Перемешивание состава и его последующую подачу в шламонакопитель осуществляли также с помощью мотопомпы. Приготовленный рабочий раствор композиции в количестве 25 т перекачивали в шламонакопитель и добавляли 100 т воды при перемешивании. После отстаивания нефть с поверхности собирали с помощью насоса в специальные емкости, а водную фазу с остаточным загрязнением перекачивали в специальный амбар для проведения микробиологической очистки.

Определение степени загрязнения и численности микрофлоры в нефтешламах Советского и Вахского месторождений Томской области

Образцы шлама, отобранные в шламонакопителях Советского и Вахского месторождений, содержат: нефтепродуктов — 25–308 г/кг, асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) Советского месторождения — 514 г/кг. Гранулометрический состав шламов отличался: основу Вахского шлама составлял песок, Советского — глина, АСПО со смесью песка и глины. Влажность шламов варьировала в пределах 0,5–2,0 %

Таблица 4.1

Характеристика образцов нефтяных шламов

Параметр	Нефтешламы		АСПО со смесью песка и глины Советского месторождения
	Вахский	Советский	
Содержание нефтяного загрязнения, г/кг	25,5–67	96–308	514
Влажность, %	0,48	0,84	1,91
Численность микрофлоры, тыс. клет./г	1,2	3,1	1,9–2,5

(табл. 4.1). Численность гетеротрофной микрофлоры в шламе Вахского месторождения достигала 1,2 тыс. клет./г, в шламе Советского месторождения – до 3 тыс. клет./г, в АСПО со смесью песка и глины Советского месторождения – 2,0–2,5 тыс. клет./г (см. табл. 4.1).

Для сравнения: численность микрофлоры в естественных условиях почвы определяется в пределах от десятков тысяч до нескольких миллионов на грамм, в зависимости от содержания питательных веществ и влажности. Низкая численность микрофлоры в исследуемых шламах объясняется высокой степенью загрязнения нефтепродуктами, их токсичностью и низкой влажностью почвы. Как показали предыдущие исследования, нефтяное загрязнение от 10 % и выше оказывает угнетающее действие на почвенную микрофлору [Сваровская, Алтунина, 2004].

Для рекультивации таких шламов с низкой численностью аборигенной микрофлоры недостаточно применения минеральных питательных субстратов для стимуляции аборигенной микрофлоры. Необходимы дополнительные меры – отмыв нефтяного загрязнения до приемлемого уровня (5 % и ниже) и внесение специализированной углеводородокисляющей микрофлоры.

Состав моющих композиций на основе ПАВ с разными буферными системами и исследование их моющих свойств по отношению к нефтешламам

Для отмыва нефтешламов предложено 23 варианта композиций на основе ПАВ отечественного промышленного производства – волгоната, синтанол, неолола АФ9-12 – и аммиачной, фосфатной или боратной буферной систем. Щелочные буферные системы обеспечивают оптимальный для работы ПАВ уровень pH – 9–10, так как большинство ПАВ имеют максимум активности в щелочной среде. Как экспресс-метод определения моющих свойств композиции проводили фотокolorиметрический анализ смывной жидкости после отмыва нефтешлама с определением концентрации водорастворимых нефтепродуктов по оптической плотности. В зависимости от экстракции водорастворимых нефтепродуктов отработанная жидкая фаза имела разную окраску и, соответственно, оптическую плотность (рис. 4.5).

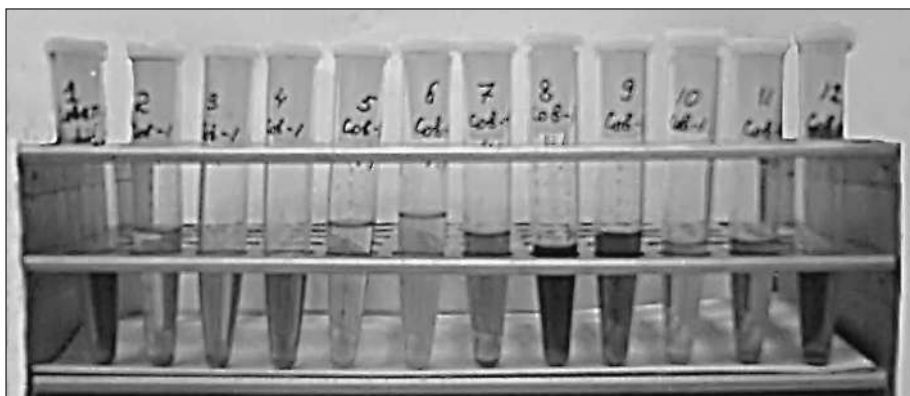


Рис. 4.5. Экстракция водорастворимых нефтепродуктов при отмыве нефтешлама Советского месторождения композициями разного состава.

Эффективность композиций оценивали визуально — по наличию или отсутствию пленки нефтепродуктов на поверхности после отстаивания, по внешнему виду грунта после отмыва, по оптической плотности раствора, которая зависела от интенсивности экстракции водорастворимых компонентов из нефтешлама, а также по изменению pH.

Исследовали моющие свойства растворов ПАВ (синтанол, волгонат, неонол) в воде (табл. 4.2). Как следует из таблицы, растворы ПАВ № 1–3 имели низкие значения pH и невысокие моющие свойства: грязноватый грунт, нефть почти не вымывалась, водный экстракт растворимых соединений нефти характеризовался низкой оптической плотностью.

Добавление в состав композиций буры (№ 4–6) повысило их моющие свойства. Значения pH увеличились до 9,2, нефтешлам отмывался с выделением нефти (кроме композиции № 9), но оптическая плотность экстрактов оставалась невысокой (табл. 4.3).

Введение в состав композиций (№ 7–11) селитры ухудшило их моющие свойства: значения pH и оптической плотности растворимых соединений нефти понизились (табл. 4.4).

В состав композиций вводили селитру как питательный субстрат для стимуляции аборигенной микрофлоры в процессах деструкции нефти в водной фазе после отмыва нефтешлама.

Таблица 4.2

Оценка моющих свойств растворов ПАВ при отмыве нефтешлама

Номер композиции	Состав композиции	pH	Визуальная оценка моющих свойств композиций		Оптическая плотность экстракта (D)
			грунт	нефть	
1	Волгонат — 2,5 %, вода — 97,5 %	4,6	Без изменений	Следы	0,040
2	Синтанол — 2,5 %, вода — 97,5 %	3,4	Без изменений	Следы	0,035
3	Неонол — 2,5 %, вода — 97,5 %	3,6	Без изменений	Следы	0,035

Таблица 4.3

Моющие свойства композиций на основе ПАВ и буры при отмыве нефтешлама Вахского месторождения

Номер композиции	Состав композиции	pH	Визуальная оценка моющих свойств композиции		Оптическая плотность экстракта (D)
			грунт	нефть	
4	Волгонат – 2,5 %, бура – 2,5 %, вода – 95 %	9,2	Чистый	+	0,270
5	Синтанол – 2,5 %, бура – 2,5 %, вода – 95 %	9,25	Чистый	+	0,230
6	Неонол – 2,5 %, бура – 2,5 %, вода – 95 %	9,15	Грязный	Следы	0,190

Таблица 4.4

Моющие свойства композиций на основе ПАВ с добавлением буры и селитры (NH_4NO_3) при отмыве нефтешлама Вахского месторождения

Номер композиции	Состав композиции	pH	Визуальная оценка моющих свойств композиции		Оптическая плотность экстракта (D)
			грунт	нефть	
7	Волгонат – 2,5 %, бура – 2,5 %, NH_4NO_3 – 2,5 %, вода – 92,5 %	8,7	Грязный	Следы	0,130
8	Волгонат – 2,5 %, бура – 2,5 %, NH_4NO_3 – 5 %, вода – 90 %	8,4	Грязный	Следы	0,100
9	Неонол – 2,5 %, бура – 2,5 %, NH_4NO_3 – 2,5 %, вода – 92,5 %	8,6	Грязный	Следы	0,125
10	Синтанол – 2,5 %, бура – 2,5 %, NH_4NO_3 – 2,5 %, вода – 92,5 %	8,5	Грязный	Следы	0,150
11	Неонол – 12,5 %, селитра – 25 %, аммиачная вода – 62,5 % (композиция ИХН-60)	10,6	Чистый	Нефть	0,270

Для повышения моющих свойств в составе композиций (№ 12–14) селитру заменили на карбамид, который стабилизирует значение pH и также играет роль азотистого питательного субстрата для аборигенной микрофлоры. Получили более высокие показатели визуальной оценки моющих свойств композиций, но оптическая плотность растворимых соединений нефти оставалась низкой (табл. 4.5).

В составе следующих композиций (№ 15–17) с целью повышения моющих свойств карбамид заменили триполифосфатом (ТПФ) (табл. 4.6).

Для разработки комплексного химического и микробиологического метода очистки нефтешлама и сливной воды, содержащей извлеченную нефть и разбавленную композицию, необходимо ввести питательные азотистые компоненты. С этой целью в состав композиций № 18–20 дополнительно ввели селитру как азотистый субстрат, стимулирующий рост и ферментативную активность углеводородокисляющей группы.

Таблица 4.5

Моющие свойства композиций на основе ПАВ с добавлением буры и карбамида при отмыве нефтешлама Вахского месторождения

Номер композиции	Состав композиции	рН	Визуальная оценка моющих свойств композиции		Оптическая плотность экстракта (D)
			грунт	нефть	
12	Волгонат – 2,5 %, бура – 2,5 %, карбамид – 2,5 %, вода – 92,5 %	9,3	Чистый	+	0,160
13	Синтанол – 2,5 %, бура – 2,5 %, карбамид – 2,5 %, вода – 92,5 %	9,3	Чистый	+	0,280
14	Неонол – 2,5 %, бура – 2,5 %, карбамид – 2,5 %, вода – 92,5 %	9,3	Чистый	+	0,260

Таблица 4.6

Моющие свойства композиций на основе ПАВ с добавлением буры и триполифосфата (ТПФ) при отмыве нефтешлама Вахского месторождения

Номер композиции	Состав композиции	рН	Визуальная оценка моющих свойств композиции		Оптическая плотность экстракта (D)
			грунт	нефть	
15	Волгонат – 2,5 %, бура – 2,5 %, ТПФ – 2,5 %, вода – 92,5 %	9,2	Чистый	+	0,330
16	Синтанол – 2,5 %, бура – 2,5 %, ТПФ – 2,5 %, вода – 92,5 %	9,2	Чистый	+	0,430
17	Неонол – 2,5 %, бура – 2,5 %, ТПФ – 2,5 %, вода – 92,5 %	9,2	Чистый	+	0,390

Таблица 4.7

Моющие свойства композиций на основе ПАВ с добавлением буры, триполифосфата и селитры при отмыве нефтешлама Вахского месторождения

Номер композиции	Состав композиции	рН	Визуальная оценка моющих свойств композиции		Оптическая плотность экстракта (D)
			грунт	нефть	
18	Волгонат – 2,5%, бура – 2,5 %, NH_4NO_3 – 2,5%, ТПФ – 2,5 %, вода – 90 %	8,7	Грязный	+	0,160
19	Синтанол – 2,5%, бура – 2,5 %, NH_4NO_3 – 2,5 %, ТПФ – 2,5 %, вода – 92,5 %	8,6	Грязный	+	0,175
20	Неонол – 2,5%, бура – 2,5 %, NH_4NO_3 – 2,5 %, ТПФ – 2,5 %, вода – 92,5 %	9,1	Чистый	+	0,360

Таблица 4.8

Моющие свойства композиций на основе ПАВ с добавлением буры, триполифосфата и карбамида при отмыве нефтешлама Вахского месторождения

Номер композиции	Состав композиции	pH	Визуальная оценка моющих свойств композиции		Оптическая плотность экстракта (D)
			грунт	нефть	
21	Волгонат – 2,5 %, бура – 2,5 %, карбамид – 2,5 %, ТПФ – 2,5 %, вода – 90 %	9,3	Чистый	+	0,410
22	Синтанол – 2,5 %, бура – 2,5 %, карбамид – 2,5 %, ТПФ – 2,5 %, вода – 90 %	9,2	Чистый	+	0,450
23	Неонол – 2,5 %, бура – 2,5 %, карбамид – 2,5 %, ТПФ – 2,5 %, вода – 90 %	9,3	Чистый	+	0,480

Моющие свойства понизились: уменьшились значение pH и оптическая плотность извлеченных растворимых нефтепродуктов (табл. 4.7).

Для повышения экстракции водорастворимых компонентов нефти в составе композиций азотистый субстрат (селитру) заменили карбамидом (табл. 4.8).

Композиции № 21–23 на основе ПАВ, буры, ТПФ и карбамида при отмыве нефтешламов показали лучшие результаты в сравнении со всеми предыдущими. Высокие значения pH 9,2–9,3 улучшили моющие свойства композиций, экстракция растворимых соединений нефти сопровождалась высокими показателями оптической плотности (D) от 0,410 до 0,480 (см. табл. 4.8).

Для дальнейших экспериментов нами выбрана композиция № 23 в составе, %: неонол – 2,5, бура – 2,5, карбамид – 2,5, ТПФ – 2,5, имеющая высокие моющие свойства.

Выбранной композицией проводили отмыв нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов с разной концентрацией загрязняющих нефтепродуктов.

Объектами испытания моющих свойств композиции послужили модели нефтешламов, представленные грунтом, загрязненным легкой нефтью Крапивинского и вязкой нефтью Усинского месторождений, нефтешламы, отобранные на территории аварийных разливов нефти Советского, Вахского, Нижневартовского месторождений, а также месторождения Тамсагбулаг (Монголия).

Отмыв нефтешламов отобранной композицией № 23 проводили в два этапа: раствором композиции ПАВ в соотношении 1:1, затем водой в том же соотношении. Процесс отмыва шлама включает обязательное перемешивание и отстаивание.

Перемешивание нефтешлама при отмыве композицией ПАВ проводится для десорбции загрязняющих нефтепродуктов и их локализации на поверхности водной фазы, откуда они удаляются с помощью насоса или другим способом. Время рекультивации нефтешлама, в зависимости от

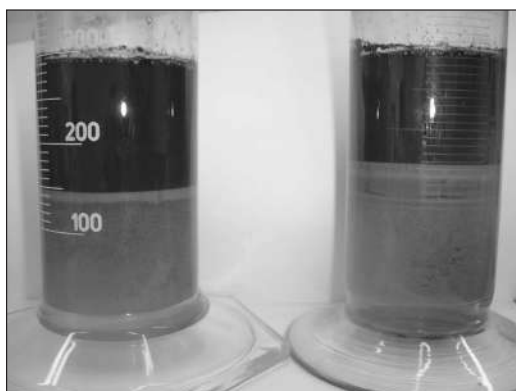


Рис. 4.6. Отмыв шлама.

объема, занимает от 1 до 3 сут. Схема отмыва представлена на рис. 4.3 и описана выше.

Отмыв модели грунта, загрязненного легкой нефтью Крапивинского месторождения с концентрацией 195 г/кг, и грунта, загрязненного вязкой нефтью Усинского месторождения с концентрацией 155 г/кг, проводили моющей

композицией № 23. В результате отмыва образуется три слоя: верхний — нефтепродукты, средний — разбавленный раствор композиции ПАВ, загрязненный остаточными нефтепродуктами после их сбора и удаления, и третий — отмывтый грунт (рис. 4.6).

Концентрация загрязнения после отмыва понизилась до 12 г/кг и 18 г/кг соответственно (табл. 4.9).

Из полученных результатов следует, что снижение количества загрязняющих нефтепродуктов для исследованных месторождений составило 88,4–94,0 %.

Исходное загрязнение нефтешлама Советского, Нижневартковского и Вахского месторождений составило 100, 60 и 70 г/кг соответственно. После отмыва шлама раствором композиции концентрация загрязнения значительно понизилась (табл. 4.10).

Таблица 4.9

Изменение концентрации нефтезагрязнения в нефтезагрязненных грунтах после отмыва

Грунт, загрязненный нефтью	Концентрация загрязнения			
	г/кг		%	
	исходная	после отмыва	исходная	после отмыва
Крапивинского месторождения	195±1,9	12±0,6	19,5	1,2
Усинского месторождения	155±1,5	18±0,7	15,5	1,8

Таблица 4.10

Изменение концентрации нефтезагрязнения после отмыва нефтешламов

Нефтешлам месторождений Западной Сибири	Концентрация загрязнения			
	г/кг		%	
	исходная	после отмыва	исходная	после отмыва
Советского	100±1,1	9,3±0,5	10,0	0,93
Нижневартковского	60±0,9	4,5±0,3	6,0	0,45
Вахского	70±1,9	8±0,4	7,0	0,8

Таблица 4.11

Изменение концентрации нефтезагрязнения после отмыва АСПО со смесью песка и глины

Нефтешлам Советского месторождения Западной Сибири	АСПО со смесью песка и глины	
	исходная	после отмыва
Концентрация загрязнения, г/кг	514±10,9	129±4,0
Концентрация загрязнения, %	51,4	12,9

Таблица 4.12

Результаты испытаний по отмыву нефтешлама месторождения Тамсагбулаг

Исследуемая проба	Шлам	
	исходный	после отмыва
Концентрация загрязнения, г/кг	105±1,5	17±0,8
Концентрация загрязнения, %	10,5	1,7

Из полученных результатов следует, что нефтешламы с исходным загрязнением от 60 до 100 г/кг после отмыва содержат от 4,5 до 9,3 г/кг остаточных нефтепродуктов. Снижение количества загрязняющих нефтепродуктов составило 88–93 %.

Нефтешлам Советского месторождения, загрязненный асфальто-смолопарафинистыми отложениями в концентрации 514 г/кг, отмывали также по вышеуказанной схеме. Деструкция АСПО составила 75 %. Результаты представлены в табл. 4.11.

Исходная концентрация нефтепродуктов в шламе, отобранном на месторождении вязкой нефти Тамсагбулаг, составила 105 г/кг. После отмыва раствором композиции и водой концентрация загрязнения снизилась до 17 г/кг (табл. 4.12). Деструкция составляет 84 %.

Величина остаточного загрязнения после отмыва композицией и водой в большей степени зависит от концентрации исходного загрязнения. Нефтешлам после отмыва с концентрацией остаточного загрязнения до 2 % визуально чистый, не требует дополнительной обработки и может использоваться в качестве технического грунта для отсыпки дорог, ликвидации оврагов или для создания газонов (рис. 4.7).

Рис. 4.7. Исходный нефтешлам и после отмыва композицией и водой.



Биодеструкция остаточного нефтяного загрязнения в жидкой среде

Концентрация нефтепродуктов, загрязняющих жидкую фазу, после цикла отмыва нефтешлама раствором композиции и водой составляет от 8 до 20 г/л. Жидкая фаза представлена разбавленным раствором композиции, содержащей азотистый субстрат, и служит питательной средой для аборигенной микрофлоры нефтешламов.

В результате отмыва 1,5 кг нефтешлама получили 3 литра отработанной воды, содержащей 83,0 г нефтепродуктов. В отработанной воде содержатся компоненты композиции, разбавленные в 2 раза. Следовательно, концентрация загрязняющих нефтепродуктов в отработанной воде 28 г/л, что составляет 3 %.

Численность микрофлоры в отработанной жидкой фазе после отмыва нефтешлама определяли по трем основным физиологическим группам методом посева на селективные среды: мясопептонный агар (МПА), крахмало-аммиачный агар (КАА) и агар Чапека (рис. 4.8).

Посев на МПА проводили для определения численности аммонифицирующей группы микроорганизмов, на КАА – для определения актиномицетов, на агар Чапека – для определения численности грибковых и дрожжевых культур. Представители этих групп микроорганизмов по

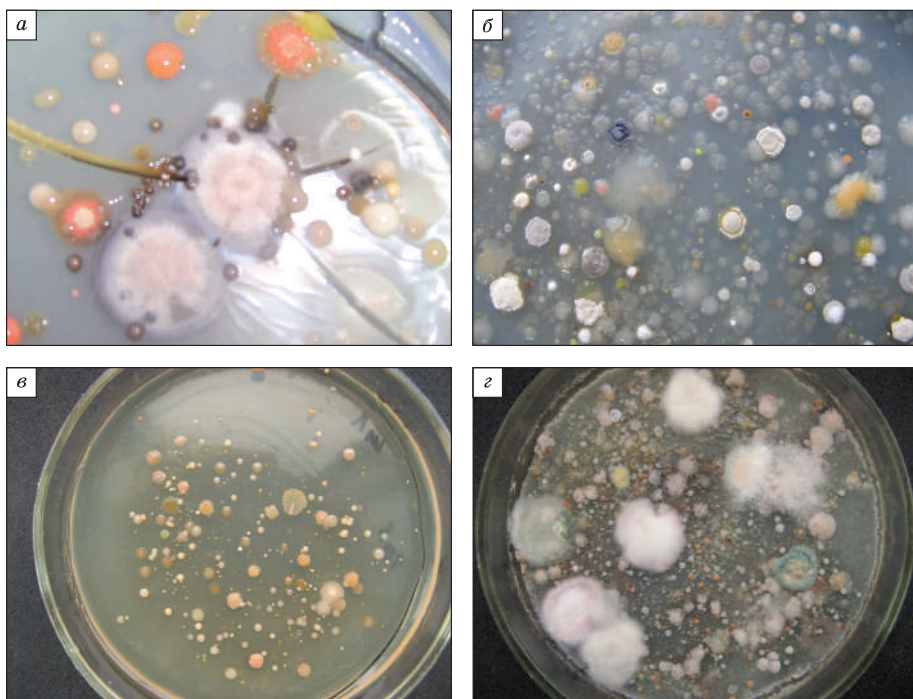


Рис. 4.8. Микрофлора, выделенная из нефтешлама с применением селективных сред.

а – среда Чапека, б – крахмало-аммиачный агар, в, г – мясопептонный агар.

Таблица 4.13

Влияние концентрации селитры, введенной в отработанную воду, на динамику роста аборигенной микрофлоры

Концентрация селитры, %	Исходное число клеток	Количество микроорганизмов, клет./см ³						
		1 сут	3 сут	5 сут	7 сут	10 сут	12 сут	15 сут
Контроль	2,5·10 ⁶	31·10 ⁶	440·10 ⁶	150·10 ⁶	270·10 ⁶	40·10 ⁶	10·10 ⁶	10·10 ⁶
Опыт:								
25	5·10 ⁶	3,5·10 ⁶	0	0	0	0	0	0
10	5·10 ⁶	25·10 ⁶	80·10 ⁶	70·10 ⁶	25·10 ⁶	35·10 ⁶	14·10 ⁶	0,2·10 ⁶
5	4,5·10 ⁶	50·10 ⁶	160·10 ⁶	150·10 ⁶	45·10 ⁶	44·10 ⁶	43·10 ⁶	40·10 ⁶
1	4·10 ⁶	80·10 ⁶	180·10 ⁶	440·10 ⁶	500·10 ⁶	400·10 ⁶	130·10 ⁶	100·10 ⁶
0,5	5·10 ⁶	150·10 ⁶	200·10 ⁶	1450·10 ⁶	3100·10 ⁶	1950·10 ⁶	460·10 ⁶	250·10 ⁶
0,2	2,3·10 ⁶	150·10 ⁶	490·10 ⁶	900·10 ⁶	1700·10 ⁶	1100·10 ⁶	800·10 ⁶	185·10 ⁶
0,1	4·10 ⁶	135·10 ⁶	400·10 ⁶	800·10 ⁶	1200·10 ⁶	1300·10 ⁶	500·10 ⁶	41·10 ⁶
0,05	5·10 ⁶	115·10 ⁶	400·10 ⁶	150·10 ⁶	250·10 ⁶	180·10 ⁶	70·10 ⁶	40·10 ⁶

типу питания относятся к гетеротрофам и принимают самое активное участие в процессах деструкции углеводов нефти и нефтепродуктов.

Общая численность гетеротрофной группы микроорганизмов в воде после отмыва нефтешлама по отработанной схеме составила 4,5 млн клет./мл. Среди многочисленной микрофлоры доминировали представители родов: *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Mycobacterium*, *Flavobacterium*, *Actynomices* и *Micrococcus*. Среди представителей рода *25* выделены четыре штамма, которые способны продуцировать биополимеры и биоПАВ в процессе окисления углеводов нефти. Перечисленные продукты метаболизма способствуют эмульгированию нефти, что ускоряет процесс ее утилизации микроорганизмами.

Для разработки метода очистки отработанной воды, содержащей загрязняющие нефтепродукты в концентрации 28,0 г/л и 4,5 млн клет./мл микроорганизмов, применяли метод стимуляции углеводородоксилюющей активности аборигенной микрофлоры. В качестве стимулирующего фактора в загрязненную отработанную воду дополнительно вводили селитру и азотнокислый калий в концентрации от 25 до 0,05 %.

Высокие концентрации селитры 5–25 % угнетают рост микрофлоры. Максимальный рост численности получен при введении селитры в концентрации 0,2–0,5 %. Результаты эксперимента представлены в табл. 4.13.

Результаты роста микрофлоры при введении в отработанную воду 4.9. Как следует из рисунка, добавление в жидкую фазу KNO₃ в концентрации 0,1–1 % стимулирует численность микрофлоры на 1–2 порядка, что значительно ниже, чем при добавлении селитры. Повышение концентрации KNO₃ до 5 % угнетает рост микрофлоры. В дальнейшем, при отработке метода утилизации нефтепродуктов, в качестве дополнительного питательного субстрата использовали селитру в концентрации 0,2 %.

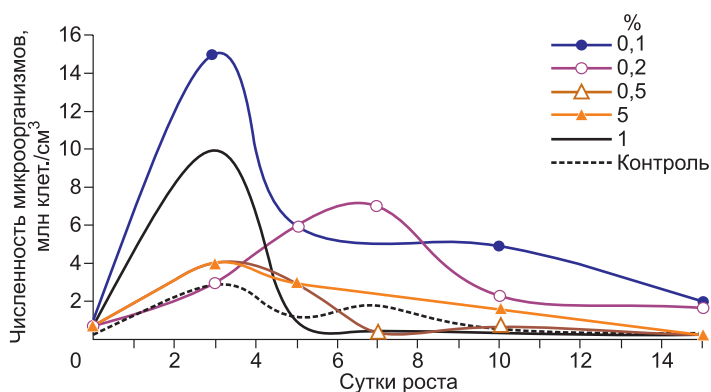


Рис. 4.9. Влияние концентрации KNO_3 на динамику роста микрофлоры в отработанной воде после отмыва нефтешлама.

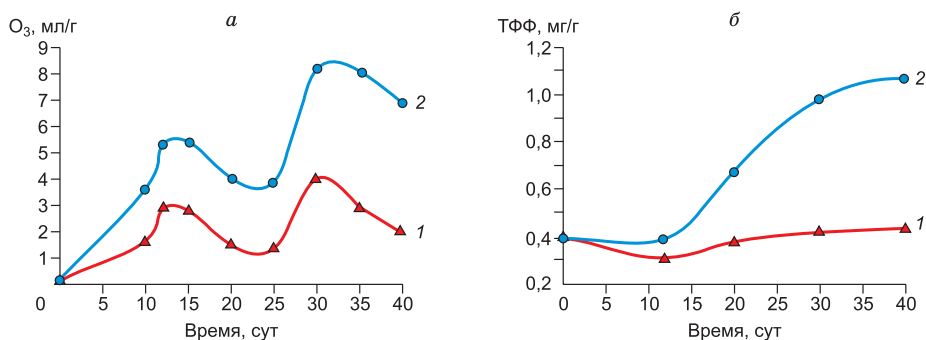


Рис. 4.10. Активность каталазы (а) и дегидрогеназы (б) при культивировании микроорганизмов в нефтезагрязненной отработанной воде (1, контроль) и с добавлением селитры (2).

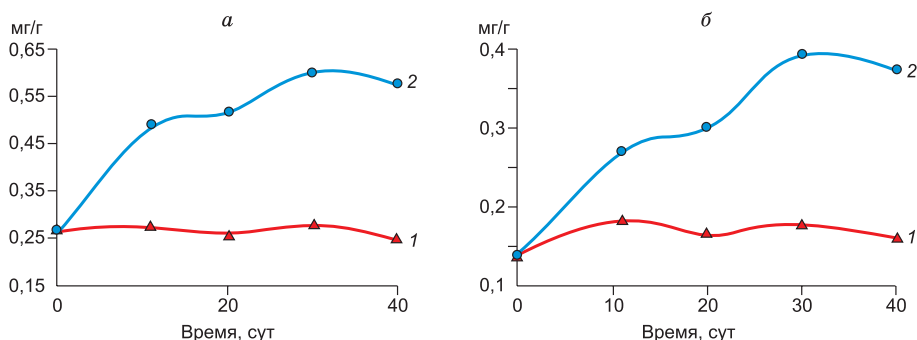


Рис. 4.11. Пероксидазная (а) и полифенолоксидазная (б) активность аборигенной микрофлоры в нефтезагрязненной отработанной воде (1, контроль) и с добавлением селитры (2).

Ряд экспериментов по моделированию процессов роста микрофлоры позволил сделать вывод о максимальной активности ферментных систем клетки во время экспоненциальной фазы роста. Эта фаза характеризуется быстрым накоплением биомассы и активной работой каталитических центров микробной клетки. На рис. 4.10 и 4.11 представлена динамика накопления оксигеназной группы ферментов: каталазы, дегидрогеназы, пероксидазы и полифенолоксидазы при биодеструкции остаточных нефтепродуктов в водной фазе аборигенной микрофлорой, стимулированной добавлением селитры.

Способность микроорганизмов к биодеградации углеводов определяется их ферментативной активностью и зависит от скорости роста и размножения.

Процессы биодеградации остаточной нефти в жидкой фазе после отмыва нефтешлама проводили при культивировании аборигенной микрофлоры с добавлением 0,2 % селитры в течение 15 сут. Концентрация нефтепродуктов в отработанной воде — 28 г/л. Контрольные колбы с нефтезагрязненной отработанной водой без добавления селитры термостатировали в условиях, идентичных опытным. В процессе биодеградации численность микрофлоры на 7–10-е сутки термостатирования в опытном варианте увеличилась на 3–4, в контроле — на 1 порядок. В конце эксперимента, на 15-е сутки, остаточную нефть опытных и контрольных образцов трижды извлекали хлороформом. Хлороформные вытяжки нефти из культуральной среды объединяли и освобождали от хлороформа на ротаторном испарителе. Количество остаточной нефти определяли гравиметрическим методом. Концентрация остаточной нефти в опытном варианте составила 3,6 г/л, т. е. деструкция нефти, активизированной микрофлорой, равна 87 %. В контроле утилизация нефти аборигенной микрофлорой без дополнительной азотистой подкормки не превышала 26 %, концентрация остаточной нефти составила 21 г/л.

Следовательно, процесс биодеградации углеводов нефти находится в зависимости от вводимых питательных субстратов, стимулирующих размножение и ферментативную активность микробных клеток.

Применение физико-химических методов для анализа степени очистки воды от нефтяного загрязнения.

Исследование изменений индивидуального состава насыщенных и ароматических УВ в процессе биодеструкции

После биодеградации остаточную нефть контрольных и опытных образцов исследовали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Модуль 3700» с пламенно-ионизационным детектором с применением капиллярной кварцевой колонки 25 м×0,22 мм с неподвижной фазой SF-52. Режим программирования температуры от 50 до 300 °С, скорость нагрева 4 °С/мин. На рис. 4.12 представлена хроматограмма насыщенных углеводородов (н-алканов) нефтепродуктов исходного загрязнения (а) и после биодеструкции (б) активизированной микрофлорой.

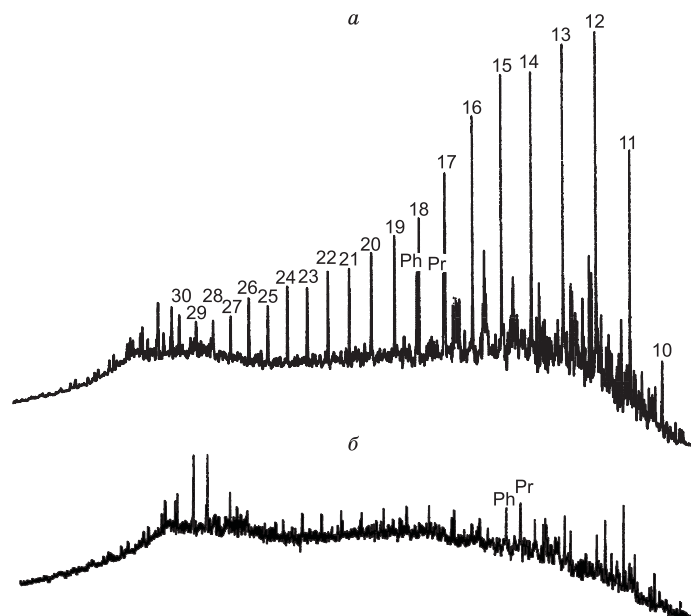


Рис. 4.12. Хроматограммы н-алканов исходного (а) загрязнения отработанной воды и после биодegradации (б) активизированной микрофлорой.

Из данных хроматограммы на рис. 4.12, б следует, что в процессе биодegradации произошло окисление н-алканов $C_{10}-C_{30}$. Относительная концентрация изо-алканов пристана и фитана осталась без изменений. Пики фитана и пристана служат маркерами при определении степени биодеструкции углеводородов загрязняющей нефти. Коэффициент биодеструкции, определяемый отношением $(Pr + Ph)/(nC17 + nC18)$, для биодegradированной нефти равен 9,8. Для исходного загрязнения — 0,5.

Хромато-масс-спектрометрические исследования ароматических углеводородов проводили на приборе марки НЕРМАГ R10-10а с использованием кварцевой капиллярной колонки $30 \times 0,32$ мм с неподвижной хроматографической фазой DB-5. Молекулярно-массовое распределение моно-, би-, триароматических и серосодержащих УВ представлено на рис. 4.13.

На рисунке гомологи бензола представлены соединениями с молекулярными массами 106, 120, 134 и 148, которые определялись только для исходного нефтезагрязнения и полностью элиминировали при биодеструкции. Концентрация углеводородов ряда нафталина — с молекулярными массами 128, 142, 156, 170 и 184 в процессе биодеструкции понизилась на 70–90 %, триаренов с молекулярной массой 178, 192 и 206 — на 45–50 %. В процессе биодegradации значительно уменьшилась концентрация серосодержащих углеводородов — дибензтиофенов с молекулярной массой 184, 198.

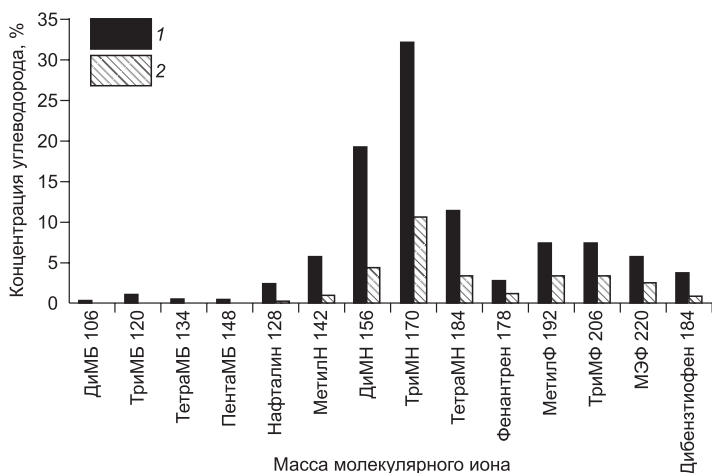


Рис. 4.13. Молекулярно-массовое распределение ароматических УВ исходного загрязнения отработанной воды (1) и после биодegradации, стимулированной микрофлорой (2).

Хроматограммы полиароматических углеводородов (ПАУ) исходного образца нефтезагрязнения и после биодegradации, полученные с помощью анализа на хромато-масс-спектрометре, представлены на рис. 4.14–4.19.

Пробы экстрагированных нефтепродуктов до и после биодegradации анализировали методом ИК-спектроскопии для определения оптической плотности полос поглощения основных функциональных групп углеводородов в области от 500 до 4000 см⁻¹. ИК-спектрометрический метод анализа нефтепродуктов позволяет быстро оценить степень деструктив-

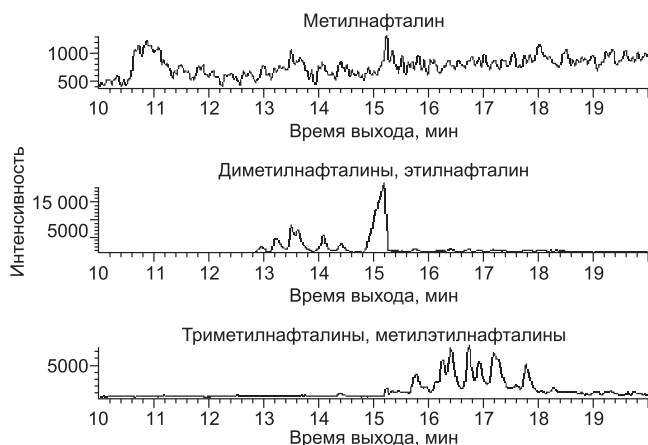


Рис. 4.14. Хроматограмма алкилнафталинов исходного загрязнения воды нефтепродуктами по селективным ионам 142, 156, 170 (сверху вниз).

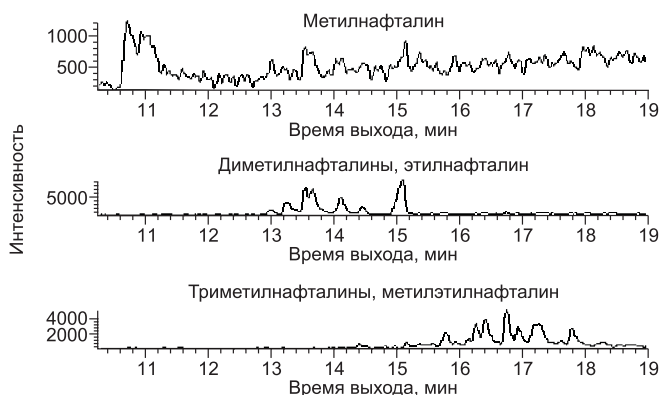


Рис. 4.15. Хромотограмма алкилнафталинов остаточного загрязнения воды нефтепродуктами после биodeградации, стимулированной микрофлорой, по селективным ионам 142, 156, 170 (сверху вниз).

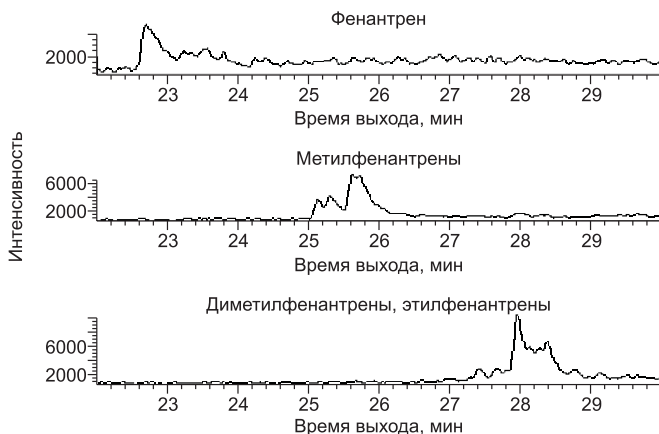


Рис. 4.16. Хромотограмма триаренов (фенантронов) исходного загрязнения воды нефтепродуктами по селективным ионам 178, 192, 206 (сверху вниз).

ных изменений. Полоса поглощения при длине спектра $1605\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ характеризует количество ароматических структур связи $\text{C}=\text{C}$, полосы поглощения при $1700\text{--}1710\text{ см}^{-1}$ — интенсивность кислородсодержащих карбонильных групп связи $\text{C}=\text{O}$, при $723\text{--}725\text{ см}^{-1}$ — интенсивность алкановых структур $(\text{CH}_2)_n$, при 820 и 870 см^{-1} — интенсивность поглощения нафто-ароматических функциональных групп.

В результате биодеструкции в составе спектра нефти оптическая плотность полос поглощения изменяется, появляются новые полосы поглощения многоатомных органических молекул, определяющих структуру продуктов метаболизма (рис. 4.20).

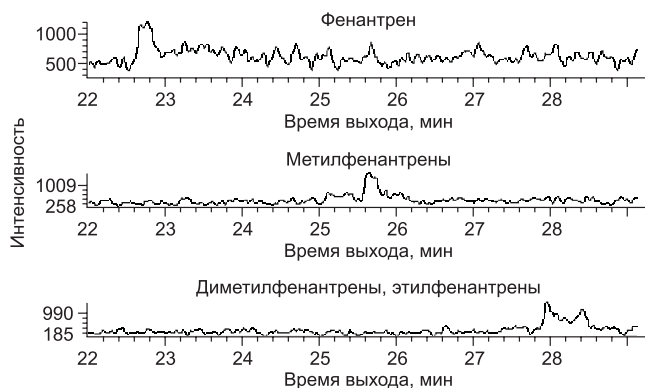


Рис. 4.17. Состав триаренов (фенантренов) остаточного загрязнения воды нефтепродуктами после биodeградации, стимулированной микрофлорой, по селективным ионам 178, 192, 206 (сверху вниз).

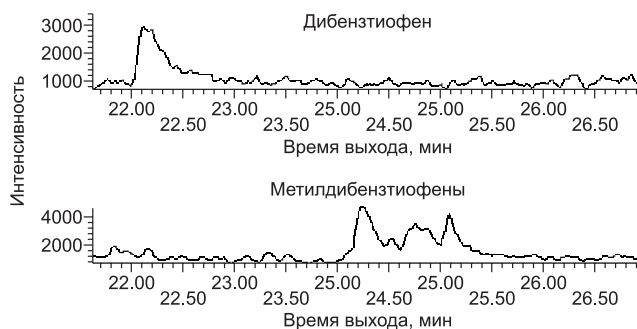


Рис. 4.18. Хроматограмма дибензтиофенов исходного загрязнения воды нефтепродуктами по селективным ионам 184, 198 (сверху вниз).

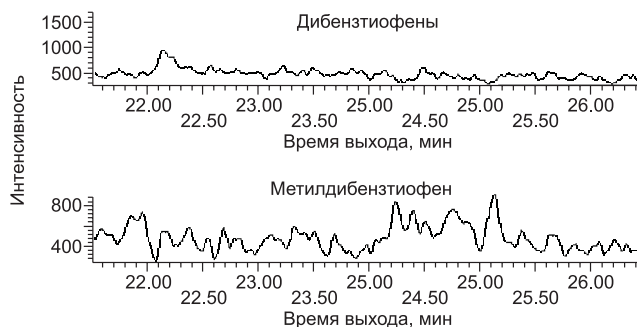


Рис. 4.19. Хроматограмма дибензтиофенов остаточного загрязнения воды нефтепродуктами после биodeградации, стимулированной микрофлорой, по селективным ионам 184, 198 (сверху вниз).

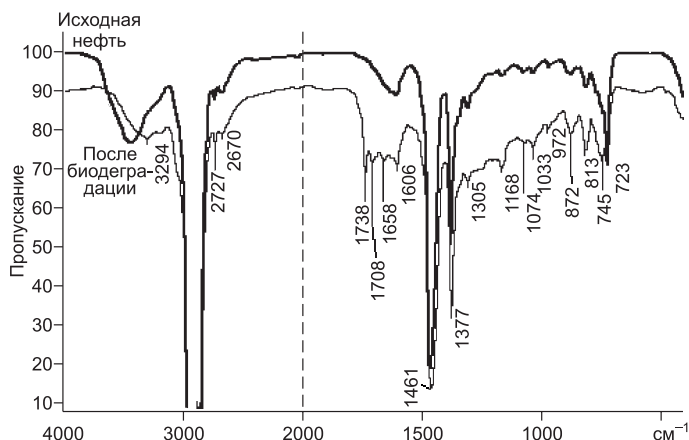


Рис. 4.20. ИК-спектры исходной и биодegradированной нефти, экстрагированной из отработанной воды после отмыва нефтешлама (сверху вниз).

Данные ИК-спектроскопического анализа позволили по интенсивности оптической плотности полос поглощения рассчитать спектральные коэффициенты, определяющие изменение степени алифатичности (C_1), разветвленности (C_2) и окисленности (C_3) нефти в процессе биодеструкции (табл. 4.14).

По данным, приведенным в таблице, коэффициент окисленности C_3 , определяемый отношением интенсивности образования продуктов окисления $C=O$ и связей $C=C$ ароматических структур, в процессе деструкции нефти увеличивается в 16 раз, что подтверждает активность окислительных процессов и накопление кислородсодержащих соединений (альдегидов, карбоновых кислот, сложных эфиров и др.), которые являются промежуточными продуктами метаболизма при биоокислении углеводородов нефти. Увеличение относительного содержания полициклических аренов (A_1 , A_2) и уменьшение относительной интенсивности бициклических ароматических углеводородов (A_3) в биодegradированной нефти связаны с изменением концентрации аренов различного строения, что свидетельствует о возрастании степени ароматичности нефти и

Таблица 4.14

Изменение спектральных характеристик в процессе биодegradации нефтепродуктов в отработанной воде после отмыва нефтешлама

Объект	Спектральные коэффициенты					
	C_1 D_{1610}/D_{720}	C_2 D_{1380}/D_{720}	C_3 D_{1710}/D_{1610}	A_1 D_{815}/D_{750}	A_2 D_{875}/D_{750}	A_3 D_{815}/D_{875}
Исходная нефть	0,33	2	0,01	0,53	0,16	1,57
После биодеструкции	1,1	4	0,16	0,83	0,65	1,36

снижении содержания нормальных парафинов в результате их окисления (см. табл. 4.14).

ИК-спектрометрический анализ позволяет быстро по оптическим данным рассчитать спектральные коэффициенты и определить изменения полос поглощения основных функциональных групп на любой стадии процессов биодеструкции нефтезагрязнений в воде.

Проведение опытно-промышленных испытаний моющих свойств композиции

Опытно-промышленные испытания проводили на Малореченском месторождении Томской области. Шламонакопители (карты) вмещают в себя от 100 до 300 т нефтешлама (рис. 4.21, 4.22).

Для проведения опытно-промышленных испытаний отмыва нефтешламов была приготовлена опытная партия композиции в количестве 1250 кг (с содержанием основных веществ 100 %). Состав безводного концентрата моющей композиции, мас. %:

алкилсульфонат волгонат	— 32,
синтанол	— 16,
карбамид	— 20,
триполифосфат натрия	— 20,
бура	— 12.



Рис. 4.21. Шламонакопители Малореченского месторождения Томской области, загруженные нефтешламом.



Рис. 4.22. Шламонакопитель Малореченского месторождения Томской области до проведения опытно-промышленных испытаний моющих свойств композиции.



Рис. 4.23. Установка специальной емкости для приготовления рабочего раствора моющей композиции.



Рис. 4.24. Забор воды с помощью мотопомпы для приготовления рабочего раствора композиции для отмыва нефтешлама и его подача в шламонакопитель.

Концентрат представляет собой гомогенную пасту светло-желтого цвета тестообразной консистенции, расфасованную в 25 канистр по 50 кг каждая. Для испытаний моющих свойств композиции отобрали карту, вмещающую около 125 т нефтешлама. Из безводного концентрата композиции приготовили 20 м³ рабочего раствора композиции с содержанием основных веществ 5 %, в том числе ПАВ – 2,5 %. Рабочий раствор нефтеотмывающей композиции в воде готовили порциями, в разборной емкости объемом 2 м³ из прорезиненной ткани (рис. 4.23).

Таблица 4.15

Результаты опытно-промышленных испытаний по отмыву нефтешлама Малореченского месторождения

Исследуемая проба	Нефтешлам		
	исходный	после отмыва композицией	после отмыва композицией и водой
Концентрация загрязнения, г/кг	400 ± 5	$250,9 \pm 1,8$	$150,2 \pm 0,7$
Концентрация загрязнения, %	40	25,0	15,0

Воду брали из пожарного водоема с помощью мотопомпы. Перемешивание состава и его последующую подачу в шламонакопитель осуществляли также с помощью мотопомпы (рис. 4.24).

Приготовленный рабочий раствор композиции в количестве 25 т с помощью мотопомпы перекачивали в шламонакопитель и добавляли 100 т воды при перемешивании. После отстаивания нефть с поверхности собирали с помощью насоса в специальные емкости, а загрязненную водную фазу перекачивали в специальный амбар для проведения микробиологической очистки. Отмыв нефтешлама проводили композицией и дважды водой. После каждого отмыва отбирали пробу нефтешлама для определения остаточных нефтепродуктов (в лабораторных условиях с помощью аппарата Сокслета). Данные отмыва нефтешлама приведены в табл. 4.15.

В результате отмыва композицией нефтешлама Малореченского месторождения, загрязненного в концентрации 400 г/кг, содержание загрязняющих нефтепродуктов снизилось до 250,9 г/кг. После дополнительного отмыва водой концентрация нефтепродуктов понизилась до 150,2 г/кг. В результате отмыва нефтешлама по предлагаемой схеме отмечается снижение уровня загрязнения на 63 %. Исходное загрязнение 40 %, конечное — после отмыва композицией и водой — 15 %. Такой нефтешлам нуждается в дополнительной очистке на полях биodeградации с применением микробиологических методов деструкции.

Рекультивацию нефтешлама на полях биodeградации проводят комплексно с применением микробиологических и агротехнических методов. Агротехнические методы включают: равномерное распределение нефтешлама, поддержание постоянной влажности и рыхление для аэрации и дополнительного доступа кислорода, который используют микроорганизмы в процессах окисления нефти. С помощью агротехнических приемов стимулируется процесс самоочищения нефтешлама путем создания оптимальных условий для проявления ферментативной окислительной активности углеводородокисляющих микроорганизмов. Важным фактором, определяющим интенсивность микробиологического окисления углеводородов нефти, является обеспеченность биогенными элементами — азотом, фосфором и калием. Необходимость внесения в нефтешламы биогенных элементов обуславливается как повышением численности микроорганизмов на 2–3 порядка, так и значительным соотношением C/N.



Рис. 4.25. Исходный шлам Малореченского месторождения и после отмыва и биодеструкции.

мов с высокой углеводородокисляющей активностью. В качестве стимулирующей подкормки применяли раствор композиции, содержащей многокомпонентный азотистый субстрат. При внесении биопрепарата «Дестройл» в концентрации 1 г/кг шлама через 30 суток биодеструкции при 20–25 °С концентрация загрязняющей остаточной нефти составила 2 %. Грунт, очищенный от нефти, визуально чистый и может быть использован для хозяйственных целей (рис. 4.25).

Хроматографический анализ остаточных нефтепродуктов в очищенном грунте показал, что процессы биодеструкции затронули низкомолекулярные, высокомолекулярные насыщенные углеводороды и ароматические соединения нефти, что очень важно для экологической безопасности. По данным хроматографического анализа построено молекулярно-массовое распределение н-алканов нефти в исходном шламе и после отмыва и биодеструкции с добавлением «Дестройла» (рис. 4.26).

Из данных хроматографического анализа следует, что в процессе биодеструкции содержание н-алканов понизилось на 60–70 % по сравнению с исходным загрязнением. Коэффициент биодеструкции, рассчитанный для н-алканов по формуле $(Pr + Ph)/(nC_{17} + nC_{18})$, равен 8,0, величина этого соотношения для исходного загрязнения – 0,9.

ИК-спектрометрический анализ остаточного нефтезагрязнения после отмыва и биодеструкции показал значительные различия в области окисленных битумов (полоса поглощения – 3350–3604 см⁻¹), нафтено-

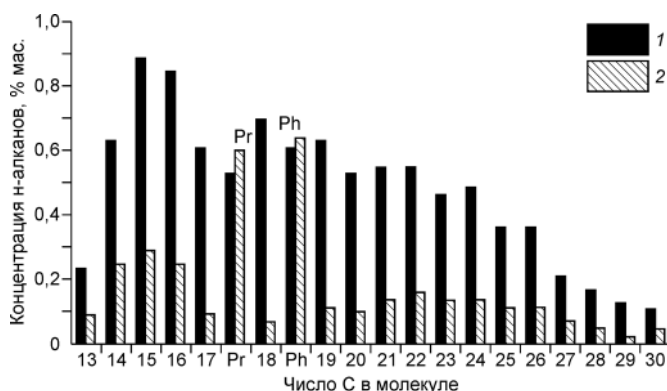


Рис. 4.26. Молекулярно-массовое распределение н-алканов нефти в исходном шламе (1) и после отмыва композицией с добавлением «Дестройла» (2).

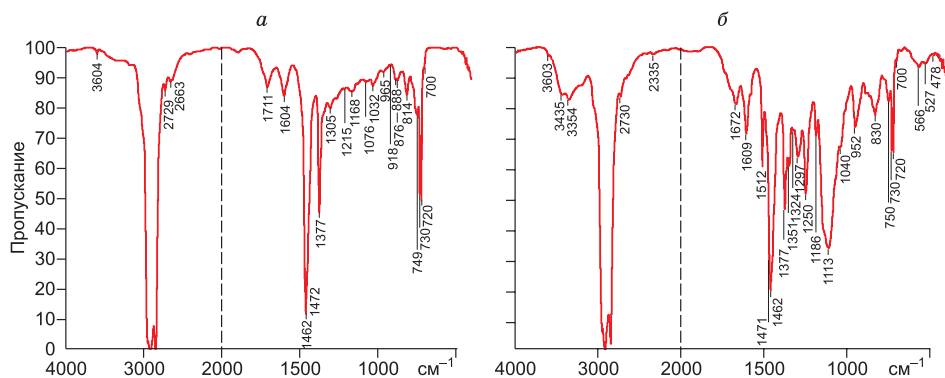


Рис. 4.27. ИК-спектры исходного загрязнения нефтешлама (а) и после отмыва (б) композицией ПАВ с добавлением биопрепарата «Дестройл».

ароматических структур ($814\text{--}876\text{ см}^{-1}$) и ароматических структур ($1168\text{--}1610\text{ см}^{-1}$) (рис. 4.27).

Более подробную информацию дают коэффициенты относительной интенсивности основных полос поглощения, рассчитанных по их оптической плотности (табл. 4.16). Значения коэффициентов даны в разделе «Объекты и методы».

Рост коэффициентов C_1 и C_2 после биodeградации свидетельствует о снижении содержания нормальных алканов (D_{720}) в составе нефти, загрязняющей шлам. Снижение коэффициента C_3 подтверждает деструкцию этих соединений. Коэффициенты относительного содержания ароматических соединений (A_1 и A_2) увеличиваются в соответствии с изменением содержания аренов и алканов.

Следовательно, хроматографические и ИК-спектрометрические методы анализа подтверждают глубокие биодеструктивные процессы углеводородов загрязняющей нефти с добавлением биопрепарата «Дестройл» в концентрации 1 г/кг.

Таблица 4.16

Спектральные коэффициенты исходного загрязнения нефтешлама и после отмыва композицией ПАВ с последующей биодеструкцией препаратом «Дестройл»

Спектральные коэффициенты	Оптическая плотность (D)	
	исходное загрязнение	после отмыва и биодеструкции
$C_1 = D_{1610}/D_{720}$	0,250	0,780
$C_2 = D_{750}/D_{720}$	0,358	0,460
$C_3 = D_{720}/D_{1380}$	0,892	0,565
$A_1 = D_{815}/D_{750}$	0,680	1,275
$A_2 = D_{875}/D_{720}$	0,464	0,480
$A_3 = D_{815}/D_{875}$	1,467	1,422
$CH_3/CH_2 = D_{1380}/D_{720}$	1,120	1,769

Таким образом, при отмыве застарелых нефтешламов с высокой концентрацией загрязняющих нефтепродуктов (выше 20 %) необходимо применение комплексного физико-химического и микробиологического метода.

* * *

Разработан оптимальный состав моющей композиции на основе взаимозаменяемых ПАВ (волгонат, неонол, синтанол), которая имеет высокие моющие свойства при восстановлении нефтезагрязненного грунта и нефтешлама и является питательным субстратом для углеводородоокисляющей микрофлоры, участвующей в процессах деструкции нефтезагрязнений. Состав, мас. %: ПАВ – 2,5; ТПФ – 2,5; бура – 2,5; карбамид – 2,5; вода – 90; pH – 9,2.

Разработана схема отмыва нефтезагрязненных грунтов и нефтешламов, которая включает однократный отмыв композицией на основе ПАВ в соотношении 1:1 и водой в том же соотношении.

Проведены лабораторные испытания моющих свойств композиции. Доля остаточных нефтепродуктов после отмыва нефтешламов, загрязненных легкой нефтью Нижневартовского, Вахского и Советского месторождений в концентрации от 60 до 100 г/кг, составляет менее 1 % (0,45, 0,8 и 0,9 % соответственно).

При отмыве нефтешламов, загрязненных вязкой нефтью месторождений Тамсагбулаг, Усинского и Крапивинского в концентрации 105, 155 и 195 г/кг соответственно, остаточное загрязнение составило 1,7, 1,8 и 1,2 % соответственно. При концентрации остаточного загрязнения до 2 % грунт визуально чистый, не требует дополнительной очистки и может быть переработан в строительные материалы или использоваться для подсыпки кустовых площадок и дорог.

При биодеструкции остаточной нефти, загрязняющей жидкую фазу после отмыва нефтешлама, стимулированной аборигенной микрофлорой, утилизация нефти за 15 суток составила 87 %. В контроле – не превышала 26 %.

Для проведения опытно-промышленных испытаний в Институте химии нефти СО РАН на базе опытно-химического производства выпущена опытная партия концентрата моющей композиции на основе ПАВ в количестве 1250 кг (с содержанием основных веществ 100 %).

Опытно-промышленные испытания по отмыву нефтешлама по отработанной схеме проведены на Малореченском месторождении Томской области. Отмыв нефтешлама массой 125 т с исходным загрязнением нефтепродуктами 400 г/кг проводили в шламонакопителе. Концентрация остаточного нефтезагрязнения составила 150,2 г/кг (15 %), что требует дополнительных мероприятий по снижению уровня загрязнения. Для снижения уровня загрязнения до предельно допустимой нормы проводили биодеструкцию остаточной нефти с применением препарата «Дестройл» в концентрации 1 г/кг. Через 30 суток биодеградации уровень загрязнения понизился до 2 %.

Создание высокопроизводительной и эффективной технологии позволит решить проблему очистки нефтешламов с возвратом земель пользователю, уменьшить загрязнение окружающей среды и дать возможность рационально использовать органическое сырье из отходов.

4.2. ПРИМЕНЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ МОНИТОРИНГЕ СОСТОЯНИЯ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ И ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОРЕМЕДИАЦИОННЫХ РАБОТ

В связи с постоянным ростом потребления нефти в мире резко возрастает техногенная нагрузка на окружающую среду, что со всей очевидностью подтверждают разливы нефти, достигающие масштаба экологических катастроф. В связи с этим особую актуальность приобретают задачи мониторинга территорий на загрязнение нефтью и нефтепродуктами (НП) и научного сопровождения реабилитации нефтезагрязненных территорий. В их решении все большую роль играют методы органической геохимии, что позволяет говорить о научном направлении — экологической геохимии нефти.

Один из ключевых моментов мониторинга — наличие информативных и надежных параметров для оценки загрязнения почв и донных отложений нефтью и НП. При попадании нефти в почву легкие углеводороды испаряются, более тяжелые сорбируются почвенным гумусом. Вследствие этого возникает сложная экологическая задача разделения техногенного органического вещества (нефтезагрязнения) и природного. Как показала практика экологических исследований, существующие методики определения нефти и НП в почвах методами флуориметрии и ИК-спектроскопии [Методика выполнения..., 1998.; Количественный анализ..., 1998] не учитывают вклад природного органического вещества (ОВ) почв. Это приводит в ряде случаев к ошибочному определению уровня нефтезагрязнения исследуемых территорий [Другов, Родин, 2007; Другов и др., 2005]. Вследствие этого указанные методики следует рассматривать как экспрессные при массовом анализе большого количества проб для выявления участков с возможным загрязнением в случае свежих разливов. Однако они не отвечают задачам многолетнего мониторинга нефтезагрязненных территорий, недостаточно эффективны для оценки результатов реабилитационных работ и определения уровня загрязнения при разливах тяжелых НП.

Как показали наши [Глязнецова и др., 2010; Зуева и др., 2009] и зарубежные [Bioremediation..., 2008; White, Irvine, 1996; White et al., 2004] исследования, бесценным оказался опыт геохимического изучения ОВ пород и нафтидов. В органической геохимии содержатся детальные сведения о битуминозной составляющей ОВ современных осадков, методах их изучения и особенностях состава, в том числе различных типов почв и донных осадков. Большие вариации в содержании битуминозной составляющей в ОВ современных осадков и разнообразие состава со всей очевидностью ставят вопрос о необходимости изучения природного фона в экологических исследованиях. С другой стороны, в органической гео-

химии сконцентрирована обширная информация о составе конденсатов и нефтей, особенностях индивидуального состава УВ. Все эти данные в каждом конкретном случае могут быть весьма полезны для определения уровня и характера нефтезагрязнения, идентификации того или иного типа загрязнителя. И, наконец, именно в нефтяной геохимии с большой степенью детальности изучены вопросы деградации нефти как в условиях залежей, так по результатам многочисленных экспериментов. Эти данные дают представления о деградации нефтезагрязнения во времени, об избирательности и стадийности процессов трансформации нефтяных УВ, что может быть использовано для разработки способов восстановления нефтезагрязненных территорий и контроля качества проведенных рекультивационных работ.

Методика исследований

Для проведения экологических исследований был применен геохимический подход с использованием инструментальных методов анализа [Руководство..., 1966; Современные методы..., 1984]. Комплекс аналитических исследований включал: извлечение экстрактов — хлороформенных битумоидов (ХБ) из проб почв и донных отложений методом холодной хлороформенной экстракции; изучение структурно-группового состава экстрактов и их фракций методом ИК-фурье-спектроскопии; определение группового состава экстрактов методом жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии; определение индивидуального состава насыщенных УВ методом хромато-масс-спектрометрии.

Предлагаемый комплекс аналитических методов позволяет выделять техногенную составляющую на фоне природного ОВ современных осадков, определять уровень нефтезагрязнения, получать детальную информацию об его составе и процессах его трансформации.

Метод хлороформенной экстракции. Для концентрирования нефтезагрязнения был использован метод холодной хлороформенной экстракции, поскольку хлороформ наиболее полно извлекает битуминозные вещества, включая асфальтово-смолистые компоненты многолетних загрязнений.

Метод ИК-фурье-спектроскопии. Исследования проводились на ИК-фурье-спектрометре Protege 460 фирмы Nicolet. Спектральный диапазон прибора 7400–350 см⁻¹. Разрешение 1 см⁻¹ и 0,5 см⁻¹ для специальных задач. Экстракты помещали в разъемные кюветы с окошками NaCl или KBr, толщина поглощающего слоя составляла 33 мкм для ХБ и 50 мкм для нефтей и фракций углеводородов (УВ). Расшифровка спектров проведена по атласам ИК-спектров и таблицам волновых чисел [Беллами, 1963; Большаков, 1986].

Метод ИК-фурье-спектроскопии использован для выяснения геохимического своеобразия экстрактов проб почв природного фона и нефтезагрязненных территорий. ИК-спектры ХБ были проанализированы в широком диапазоне волновых чисел от 600 до 4000 см⁻¹, где различные классы органических соединений имеют четко выраженные полосы по-

глошения (п.п.). Отличия в характере ИК-спектров ХБ проб почв, при-
сущих природному фону, от ИК-спектров НП-загрязнителей были ис-
пользованы для установления присутствия техногенной составляющей в
составе ХБ проб, взятых на загрязненных территориях.

Метод колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии. Из
хлороформенных битумоидов избытком петролейного эфира осаждались
асфальтены. Выделенная мальтеновая часть разделялась на УВ, бензоль-
ные и спиртобензольные смолы методом колоночной жидкостно-ад-
сорбционной хроматографии на силикагеле АСК [Руководство..., 1966;
Успенский и др., 1975]. Метод дает информацию о групповом составе
ХБ. В случае свежих разливов в составе ХБ проб доминируют фракции
УВ. В старых загрязнениях в процессе окислительной деструкции УВ
возрастает содержание смол и асфальтенов. ХБ фоновых проб характе-
ризуются доминированием в их составе смол и асфальтенов.

Метод хромато-масс-спектрометрии. Хромато-масс-спектрометри-
ческие исследования насыщенных УВ проводились на системе, включа-
ющей газовый хроматограф Agilent 6890, имеющий интерфейс с высоко-
эффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. Хроматограф
снабжен кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м, диаметром 0,25
мм, импрегнированной фазой HP-5MS. Газ-носитель — гелий со скоро-
стью потока 1 мл/мин. Температура испарителя 320 °С. Температура ко-
лонки 100–300 °С со скоростью подъема 6 °С в минуту. Ионизирующее
напряжение источника — 70 эВ. Хроматограммы УВ получены по обще-
му ионному току и фрагментным ионам. Идентификация соединений
осуществлялась сравнением полученных индивидуальных масс-спектров
с уже имеющимися спектрами в библиотеке системы, а также с опубли-
кованными данными.

Метод дает информацию об особенностях индивидуального углево-
дородного состава ХБ в пробах почв и донных отложений. Это позволяет
в зависимости от конкретной поставленной задачи определить тип неф-
тезагрязнителя, проследить процессы трансформации нефтезагрязнения,
контролировать качество очистных работ.

Особенности природного геохимического фона

Фоновые пробы почв были отобраны в районе объектов исследо-
вания на незагрязненных территориях на значительном расстоянии от
источника загрязнения. Установлено, что содержание ХБ в составе почв
варьирует в широких пределах от следов до 419–7000 мг/кг. По данным
ИК-спектроскопии, состав экстрактов соответствует природному ОВ
почв и не несет в своем составе следов нефтезагрязнения. На рис. 4.28
приведены ИК-спектры экстрактов почв, отобранных в разное время,
которые идентичны по конфигурации п.п. и соответствуют ОВ совре-
менных осадков (в данном случае почв).

В ИК-спектрах экстрактов фоновых проб преобладают п.п. кис-
лородсодержащих групп и связей по сравнению с п.п. алифатических
структур и ароматических циклов. Доминирующая в спектре п.п. в об-

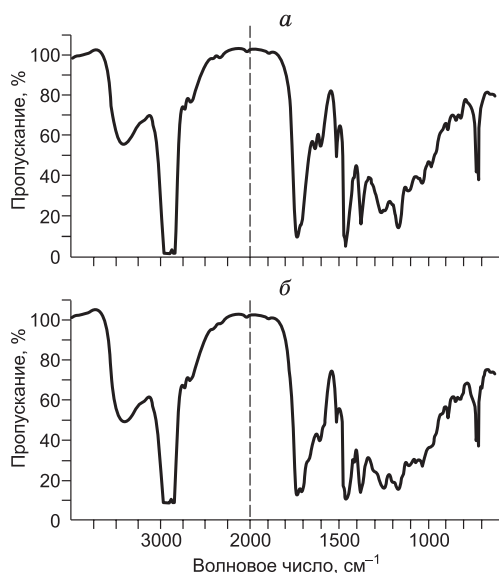


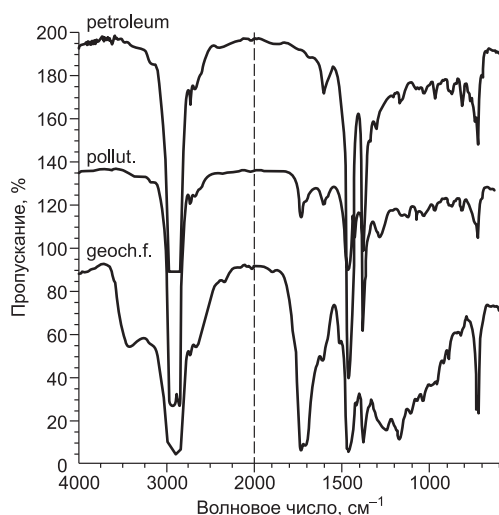
Рис. 4.28. ИК-спектры ХБ фоновых проб почв.

а — выход ХБ 419 мг/кг, *б* — выход ХБ 4202 мг/кг.

ласти $1700\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ указывает на высокое количество карбонильных групп, а сильное поглощение в области 1170 см^{-1} — на высокое количество эфирных связей, поглощение в области $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ — на участие гидроксильных групп в экстрактах проб. В химической структуре значительно участие длинных метиленовых цепей (дублет 720 и 730 см^{-1}) и низкое — соединений с ароматическими циклами (750 и 1600 см^{-1}).

На рис. 4.29 для примера приведены ИК-спектры отбензиненной нефти, ХБ нефтезагрязненной почвы и природного фона. В ИК-спектрах нефти и ХБ нефтезагрязненной почвы, в отличие от природного фона, доминируют п.п. углеводородных компонентов в области $650\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, 1380 , 1460 и 1600 см^{-1} по сравнению с кислородсодержащими фрагментами молекул $1700\text{--}1740$ и 1170 см^{-1} .

Указанные отличия в характере ИК-спектров ХБ фоновых проб почв от ИК-спектров НП-загрязнителей были использованы для установления присутствия техногенной составляющей в составе ХБ проб, взятых на загрязненных территориях. Следует отметить, что тип спектров указывает на вклад нефтяных УВ в состав изученных экстрактов даже в



пробах с низкими выходами ХБ, что можно рассматривать как одно из преимуществ метода ИК-спектроскопии. Выгодным преимуществом данного метода является и то, что он позволяет быстро получить необходимую информацию, четко ограничивая круг проб, требующих более детальных и дорогостоящих исследований.

Рис. 4.29. ИК-спектры нефти (petroleum), ХБ нефтезагрязненной пробы почвы (pollut.), ХБ фоновой пробы (geoch.f. — фон).

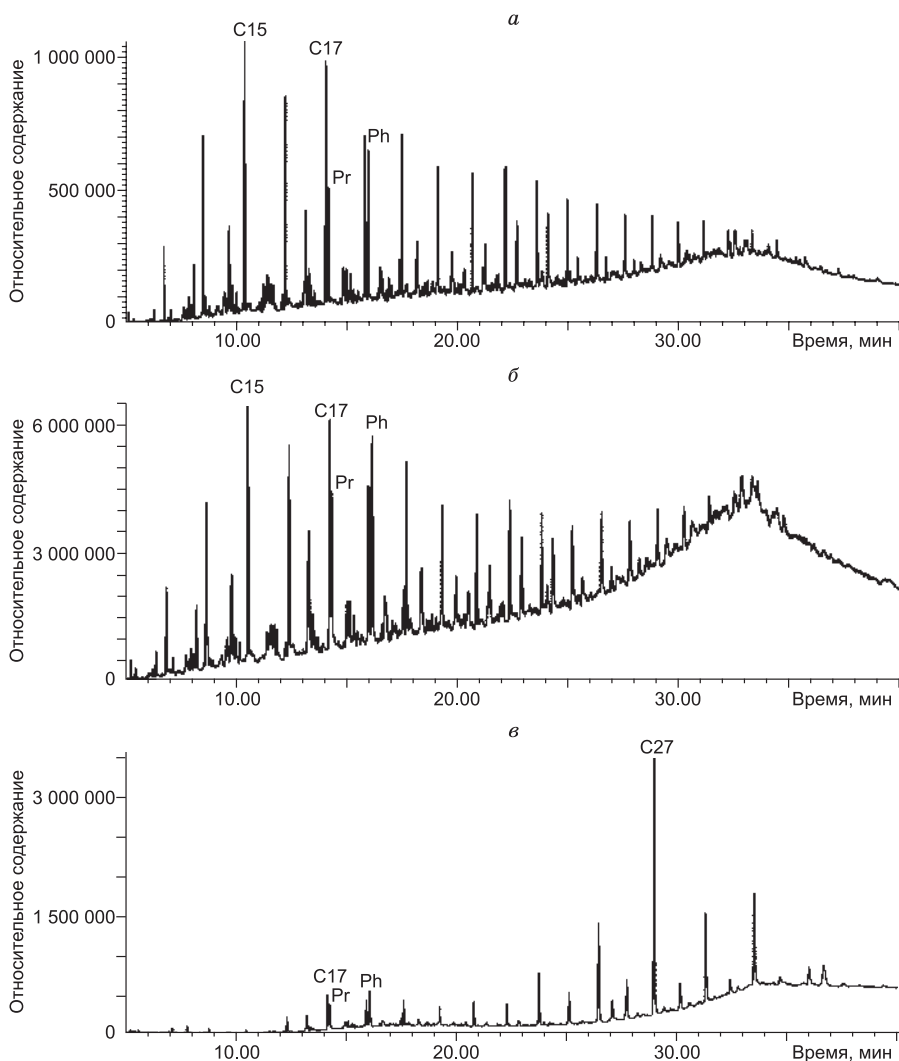


Рис. 4.30. Хроматограммы по общему ионному току углеводородных фракций: нефти (*a*), ХБ загрязненной почвы (*б*) и ХБ фоновой пробы почвы (*в*).

В групповом составе экстрактов фоновых проб установлено преобладание асфальто-смолистых компонентов (смола 46,9–57,6 %, асфальтенов 24,8–49,7 %) над углеводородными компонентами (маслами 3,4–17,6 %). Выраженное преобладание асфальто-смолистых компонентов над углеводородами характерно для органического вещества современных осадков.

На рис. 4.30 приведены хроматограммы углеводородных фракций отбензиненной нефти, ХБ нефтезагрязненной почвы и природного фона.

Основную долю в составе насыщенных УВ природного фона (см. рис. 4.30, *в*) составляют алканы нормального строения, в составе ко-

Таблица 4.17

Аналитические показатели для идентификации нефтезагрязнения и оценки эффективности восстановительных работ

Аналитический показатель	Почвы, характеризующие природный фон	Почвы, загрязненные НП
Тип ИК-спектров ХБ	Высокая интенсивность п.п. кислородсодержащих групп: 1170, 1700–1740 и 3400–3600 см^{-1} ; характерный дублет в области 720–730 см^{-1}	Углеродородный тип спектра: 720, 750, 810, 880, 1600 см^{-1} ; низкое поглощение кислородсодержащих групп: 1170, 1700–1740; 3400–3600 см^{-1}
Групповой состав ХБ	Преобладание асфальтово-смолистых компонентов	Преобладание УВ
Индивидуальный состав масляных фракций ХБ: максимум н-алканов	В высокомолекулярной области на н- C_{27-31}	В низкомолекулярной области на н- C_{15-17}
коэффициент нечет/чет	Выше 1,8	0,8–1,2
12-, 13-метилалканы	Отсутствие	Присутствие*
Σ н.к. – н- C_{20}/Σ н- C_{21} – к.к.	< 1	Близко к 1 или > 1
изопrenoиды/н-алканы	$n10^{-2}$ – $n10^{-3}$	$n10^{-1}$

* Для нефтей венд-кембрийских отложений Восточной Сибири и их НП.

торых преобладают относительно высокомолекулярные гомологи с положением максимума н-алканов в высокомолекулярной области на н- C_{25} –н- C_{31} . УВ с нечетным числом атомов углерода в молекуле преобладают над УВ с четным числом, что типично для незрелового ОВ. В составе насыщенных УВ практически отсутствуют изоалканы. В целом характер распределения насыщенных УВ типичен для ОВ современных осадков континентальных фаций, характерен для ОВ почв и соответствует естественному природному фону.

На хроматограмме углеводородной фракции ХБ почвенной пробы с нефтезагрязненного участка (рис. 4.30, б) отмечается равномерное распределение алканов нормального строения от н- C_{12} до н- C_{31} с преобладанием относительно низкомолекулярных гомологов и положением максимума на н- C_{15} –н- C_{17} , значительное содержание алканов изостроения. В составе насыщенных УВ присутствуют реликтовые структуры ряда 12- и 13-метилалканов. Подобным распределением насыщенных УВ характеризуются нефти из древних отложений востока Сибирской платформы (рис. 4.30, а).

Установленные различия в характере распределения насыщенных УВ учитывались при идентификации нефтезагрязнения почв и оценке вклада природного фона. В фоновых пробах содержание природных углеводородных соединений может варьировать в широких пределах от следов до 7000 мг/кг. Высокие содержания экстрактов типичны для тундровых и тундрово-болотных почв, содержание экстракта в этих пробах может составлять до 12,5–17,7 % или 125000–177000 мг/кг [Другов, Ро-

дин, 2007; Другов и др., 2005]. Результаты наших исследований показали, что для некоторых разновидностей торфов Якутии содержание ХБ составляет от 1,02 до 1,48 % или 10200–148000 мг/кг.

Такие большие вариации в содержании природных УВ в составе фоновых проб указывают на необходимость изучения состава и химической структуры выделенных экстрактов для диагностики нефтезагрязнения почв. Это позволит избежать ошибочных заключений о нефтезагрязнении почв, повысить точность оценки уровня загрязнения и границ его распространения, которые неизбежны без учета влияния особенностей природного фона. Данные по количественному содержанию извлекаемых экстрактов без изучения их химического состава изначально не рассчитаны на дифференцированную оценку техногенной (загрязнение) и природной (ОВ почв) составляющих.

Проведенные исследования особенностей состава и химической структуры нефтезагрязнителей, ХБ образцов природного фона и нефтезагрязненных почв позволили выявить информативные аналитические показатели для идентификации нефтезагрязнения, ведения мониторинга нефтезагрязненных территорий и оценки эффективности восстановительных работ (табл. 4.17).

Изучение способности мерзлотной почвы Якутии к самовосстановлению при загрязнении ее нефтью

Известно, что биodeградации почвенной микрофлорой преимущественно подвергаются относительно низкомолекулярные УВ [Пиковский, 1988; Сваровская, 2004]. При невысоких концентрациях компонентов нефти и НП в прикорневом слое почвы (ризосфере) растения способны включать в свой обмен часть химических соединений, а также повышать свою устойчивость к действию токсичных компонентов нефтезагрязнителей [Гарифулин, 1979; Русанова, 2000; Шадрина, 2001]. Благодаря сложной системе биоценоза (прежде всего содержанию гидролизующих и окислительных ферментов, включая полифенолоксидазы и пероксидазы), почвы сами способны утилизировать часть попадающих НП посредством биохимической деградации и окислительной деструкции, вплоть до превращения части компонентов нефти и НП в органические вещества — низкомолекулярные метаболиты, которые способны усваиваться растениями. Вместе с тем, если уровень загрязнения превышает допустимый, почвенно-растительный покров теряет способность к восстановлению, возникает необходимость проведения рекультивационных работ.

Допустимый уровень загрязнения нефтью и НП не является постоянной величиной и зависит от типа почв и видового состава растительного покрова, геолого-географического ландшафта и, в первую очередь, по-видимому, от вхождения исследуемого региона в ту или иную климатическую зону. Для изучения способности мерзлотной почвы Якутии к восстановлению при загрязнении ее нефтью, исследования способности растений к адаптации в условиях нефтезагрязнения, определения ориен-

Таблица 4.18

Характеристика супесчаной мерзлотной почвы

Параметр	Количество, наименование
Гидровлага	0,75%/100 г _{почв}
Удельный вес	2,61 г/см ³
Частицы диаметром, мм	%
1–0,25	8,9
0,25–0,05	88,8
0,05–0,01	1,0
0,01–0,005	0,2
0,005–0,001	0,2
<0,001	0,9
Сумма частиц <0,01	1,3
Подвижные формы азота, фосфора и калия, мг/100г _{почв}	
N–NH ₄	1,7
N–NO ₃	2,0
P ₂ O ₅	6,1
K ₂ O	6,5

тировочно допустимого уровня загрязнения нефтью мерзлотных почв Якутии был поставлен многофакторный камеральный эксперимент совместно с Институтом биологических проблем криолитозоны СО РАН [Лифшиц и др., 2006, 2008].

Для проведения эксперимента была отобрана типичная для Центральной Якутии супесчаная почва (контроль) (табл. 4.18).

Равные количества почвы (200 см³) помещали в вегетационные сосуды, куда добавляли нефть Талаканского месторождения в количестве от 0,07 до 1,95 об.% и тщательно перемешивали. В подготовленную поч-

ву высевали семена одуванчика рогаосного (*Taraxacum ceratophorum* (Ledeb), по 50 шт. в четыре повторностях. Физиологические характеристики растения определяли по энергии прорастания (на 7-й день), всхожести (на 14-й день) семян и выживаемости проростков (на 60-й день, окончание эксперимента).

Образцы почв по окончании эксперимента высушивали, просеивали через сито (1 мм) и делили на две части. Одна часть использовалась для определения активности участвующих в утилизации ряда компонентов нефти почвенных энзимов: полифенолоксидазы, каталазы, уреазы и инвертазы. Другая часть почв исследовалась с применением комплекса геохимических методов анализа.

Содержание битумоидов в образцах в зависимости от количества добавленной в почву нефти приведено в табл. 4.19. Там же представлены физиологические характеристики растений и активность почвенных энзимов. Видно, что как физиологические характеристики одуванчика, так и активности почвенных энзимов изменяются нелинейно в зависимости от количества внесенной нефти. При этом нефть в ряде опытов оказывала стимулирующее воздействие. Наибольший стимулирующий эффект в сравнении с контрольной группой наблюдался при добавлении нефти до 0,40–0,46 об.%. Более высокие концентрации нефти (до 1,30 об.%) еще продолжали оказывать стимулирующее воздействие на физиологические характеристики растений, включая повышение степени выживаемости взошедших растений (выживаемость/энергия прорастания). Однако активность почвенных энзимов необратимо уменьшалась и была ниже, чем в контроле.

Изучение битумоидов проб почв методом ИК-фурье-спектроскопии показало, что внесение нефти меняло характер ИК-спектров, придавая

им углеводородный характер. Групповой компонентный состав битумоидов, определенный методом жидкостно-адсорбционной хроматографии, показал: битумоид контрольного образца почвы (*K*) содержал низкое количество углеводородов (9,3 %), высокое – смол (65,1 %) и асфальтенов (25,6 %), что типично для ОВ современных осадков (табл. 4.20). В этой же таблице представлены результаты по содержанию углеводородных веществ и асфальтово-смолистых компонентов для трех образцов почв, в которые было добавлено одинаковое количество нефти, по 0,20 об.%. При этом образец *A* был проанализирован через 7 сут, образец *B* – через 60 сут. после загрязнения нефтью, растения на них не высевались. На образце почвы *C* высевались семена одуванчика рогаоносного и почва анализировалась по окончании эксперимента (через 60 сут. после загрязнения) наряду с другими почвенными образцами, где произрастали растения.

Таблица 4.19

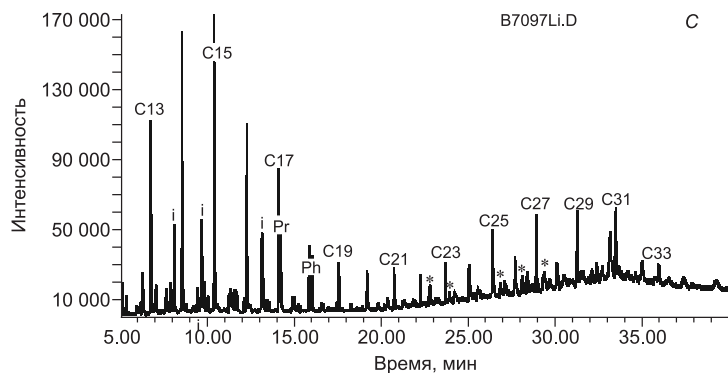
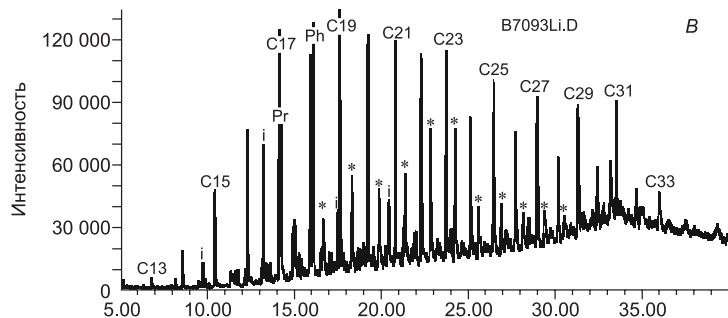
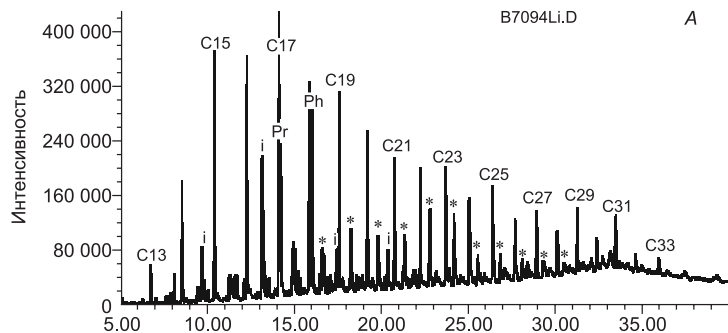
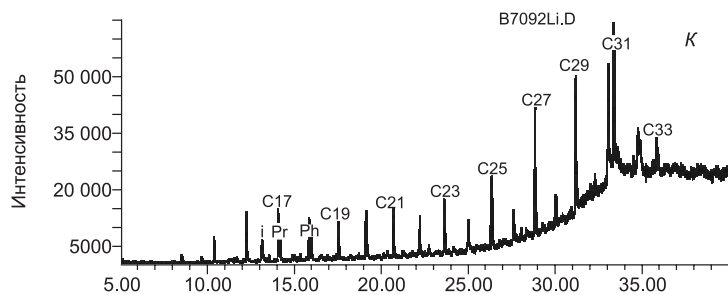
Изменение выхода битумоидов, физиологических параметров одуванчика рогаоносного и активности почвенных энзимов от количества внесенной в почву нефти

Номер п/п	Объемная доля нефти, %	Выход битумоида, мас. %	Энергия прорастания на 7-е сутки, %	Всхожесть на 14-е сутки, %	Выживаемость на 60-е сутки, %	Активность энзимов			
						Инвертаза мг глюкоз/ (г почвы · ч)	Уреаза, мг NH ₄ ⁺ / (г почвы · 24 ч)	Полифенол- оксидаза, мг бензол/ (10 г почвы · ч)	Каталаза мл O ₂ / (г почвы · мин)
1	0	0,025±0,001	39±4	29±3	5±1	3,8±0,2	2,5±0,1	1,8±0,1	6,5±0,3
2	0,07±0,01	0,024±0,001	52±5	39±4	7±1	3,7±0,2	2,4±0,1	1,2±0,1	8,3±0,4
3	0,13±0,01	0,033±0,001	47±5	49±5	20±2	4,5±0,3	2,3±0,1	1,6±0,1	8,5±0,4
4	0,20±0,01	0,049±0,001	42±4	39±4	13±1	4,6±0,3	2,4±0,1	1,6±0,1	8,6±0,4
5	0,26±0,01	0,050±0,001	33±3	31±3	14±1	4,4±0,3	2,3±0,1	1,5±0,1	8,4±0,4
6	0,33±0,01	0,082±0,001	55±5	53±5	18±2	5,1±0,3	2,8±0,1	1,5±0,1	7,5±0,4
7	0,40±0,01	0,078±0,001	49±5	41±4	17±2	3,8±0,2	3,1±0,2	1,2±0,1	7,3±0,4
8	0,46±0,01	0,08±0,001	41±4	41±4	16±2	3,4±0,2	3,2±0,2	1,4±0,1	7,4±0,4
9	0,52±0,01	0,118±0,001	50±5	19±2	7±1	3,2±0,2	2,2±0,2	1,3±0,1	6,8±0,3
10	0,59±0,01	0,149±0,001	39±4	38±4	14±2	3,4±0,2	2,3±0,2	1,2±0,1	5,4±0,3
11	0,65±0,01	0,169±0,001	35±4	33±3	8±1	2,4±0,2	1,8±0,2	1,0±0,1	5,3±0,3
12	1,30±0,01	0,250±0,001	36±4	29±3	6±1	2,1±0,2	1,9±0,2	1,0±0,1	5,5±0,3
13	1,95±0,01	0,428±0,001	35±4	16±2	1±1	2,0±0,2	1,5±0,2	1,1±0,1	5,3±0,3

Таблица 4.20

Групповой компонентный состав битумоидов почвенных образцов

Образец	Объемная доля добавленной нефти, %	Выход битумоида, мас. %	Продолжительность загрязнения, сут.	Произрастание одуванчика	Состав битумоида, мас. %		
					УВ	Смолы	Асфальтены
<i>K</i>	0	0,025±0,001		Да	9,3±0,5	65,1±3,2	25,6±1,3
<i>A</i>	0,20±0,01	0,078±0,001	7	Нет	43,1±0,4	47,3±2,4	9,6±0,7
<i>B</i>	0,20±0,01	0,061±0,001	60	Нет	33,7±1,7	47,8±2,4	18,5±1,1
<i>C</i>	0,20±0,01	0,049±0,001	60	Да	33,9±1,7	53,8±2,7	12,3±0,9



Видно, что наибольший выход битумоида у семидневного образца *A*. Этот образец характеризуется и наиболее высоким содержанием углеводородных веществ в составе битумоида. В образце *B* в сравнении с образцом *A* выход битумоида уменьшился на 22 %, на столько же уменьшилось и содержание углеводородной фракции. То есть в почвах, загрязненных нефтью, в первую очередь преобразовывалась углеводородная часть нефтяного загрязнения. Это может быть связано как с процессами биodeградации углеводородов почвенной микрофлорой, так и с их испарением. Образец *C* характеризуется еще меньшим выходом битумоида, на 20 % в сравнении с образцом *B*, что, по-видимому, связано с трансформацией ОВ нефтяной природы элементами почвенно-растительной системы, включая ризосферу. Следует отметить, что в почвенных образцах с высеиванием растений, где внесение нефти не превышало 0,46 об.%, доля углеводородных веществ в составе битумоидов колебалась в пределах 20–34 %. Дальнейшее увеличение загрязнения почвы нефтью вело к быстрому росту содержания углеводородной фракции. Так, в пробах с максимальным количеством внесенной нефти (1,30–1,95 об.%) содержание УВ в битумоидах составляло 55,1–62,7 %, что близко составу отбензиненной нефти [Чалая и др., 2001]. Вероятно, при добавлении нефти до 0,46 об.% (что соответствовало загрязнению 0,098 мас.%, или приблизительно 1 г на 1 кг почвы) элементы почвенно-растительной системы более активно справлялись с загрязнением, чем при более высоких содержаниях нефти. Углеводородную составляющую битумоидов позволяют охарактеризовать состав и особенности распределения индивидуальных УВ. С этой целью был проведен хромато-масс-спектрометрический анализ углеводородных фракций битумоидов. На рис. 4.31 представлена масс-фрагментограмма (m/z 71) контрольного образца почвы *K*. Видно, что алкановые УВ характеризуются преобладанием гомологов нормального строения (92,0 % от суммы идентифицированных алканов), максимумом *n*-алканов в области n -C₃₁, низкой долей изопреноидов (6,7 %), следами 2- и 3-метилалканов (1,3 %) и отсутствием 12- и 13-метилалканов. Добавление нефти в почву полностью меняло характер распределения УВ (см. рис. 4.31, *A*). Распределение УВ в образце *A* практически идентично соответствующей фракции добавленной нефти [Чалая и др., 2001]. В сравнении с контрольным образцом почвы (см. рис. 4.31, *K*) отмечается уменьшение доли *n*-алканов до 55,7 %, сдвиг их максимума в более низкомолекулярную область n -C₁₇, повышение доли изопреноидов до 16,6 %, 2- и 3-метилалканов до 11,1 %, появление 12- и 13-метилалканов (16,6 %). Из сопоставления масс-фрагментограмм образцов *A* и *B*

Рис. 4.31. Масс-фрагментограммы $m/z = 71$ углеводородных фракций битумоидов почвенных образцов.

K – контрольный образец почвы, *A*, *B*, *C* – образцы почв, в которые было добавлено одинаковое количество нефти, 0,20 об.%. На образцах *K* и *C* произрастал одуванчик, на образцах *A* и *B* – нет. Длительность загрязнения для образцов *B* и *C* – 60 суток, для образца *A* – 7 суток. C₁₃–C₃₃ – нормальные алканы, Pr – пристан, Ph – фитан, *i* – изопреноиды, * – 12- и 13-метилалканы.

(см. рис. 4.31) следует, что в образце *B* почти в два раза уменьшилось содержание относительно низкомолекулярных *n*-алканов $n\text{-C}_{12}\text{--}n\text{-C}_{18}$: 11,1 % против 21,2 %.

Потеря относительно низкомолекулярных *n*-алканов вряд ли связана только с испарением их из почвы, так как температуры кипения указанных УВ лежат в области 214–317 °С. По-видимому, основная убыль *n*-алканов произошла за счет процессов биodeградации, осуществляемых почвенной микрофлорой. То есть в отсутствие растительности при загрязнении почв нефтью биodeградации почвенной микрофлорой подвергались в первую очередь относительно низкомолекулярные *n*-алканы $n\text{-C}_{12}\text{--}n\text{-C}_{18}$. При этом характер распределения алкановых УВ оставался близким добавленной нефти. В пробе почвы *C*, загрязненной тем же количеством нефти, на которой высевали одуванчик рогоносный, изменилось распределение насыщенных УВ (см. рис. 4.31, *C* в сравнении с *B*). В углеводородном составе уменьшилась концентрация *n*-алканов $n\text{-C}_{18}\text{--}n\text{-C}_{25}$ с 29,3 до 14,8 %. Практически полностью исчезли легкие гомологи ряда 12- и 13-метилалканов, в результате чего общая доля 12- и 13-метилалканов уменьшилась вдвое. Для алканов нормального строения, составляющих 64,0 %, отмечалось бимодальное распределение с двумя максимумами: в низкомолекулярной области ($n\text{-C}_{15}$) и высокомолекулярной ($n\text{-C}_{31}$). Количество изопреноидов составило 14,7 %, 2- и 3-метилалканов – 13,1 %, 12- и 13-метилалканов – 8,2 %. Подобный характер распределения насыщенных УВ в присутствии растительного покрова сохранялся до внесения в почву нефти 0,46 об.%, что соответствовало уровню загрязнения 0,098 мас.%, или приблизительно 1 г на 1 кг почвы. По-видимому, полученное значение 1 г/кг почвы следует принять как ориентировочно допустимое содержание нефтезагрязнения для мерзлотной почвы Якутии. При добавлении нефти в почву в количествах 0,59 об.% и выше в составе углеводородных фракций битумоидов стал заметен вклад алканов нормального строения $n\text{-C}_{18}\text{--}n\text{-C}_{25}$ и легких гомологов 12- и 13-метилалканов.

Из сопоставления представленных на рис. 4.31 масс-фрагментограмм углеводородных фракций образцов *A*, *B*, *C* и *K* можно сделать вывод, что состав и распределение насыщенных УВ в почвах, загрязненных нефтью, под воздействием элементов почвенно-растительного покрова, включая ризосферу, изменялись в сторону, характерную для ОВ почв современных осадков, т. е. природного геохимического фона.

Таким образом, результаты многофакторного камерального эксперимента по изучению способности мерзлотной почвы Якутии к восстановлению при загрязнении ее нефтью показали: добавление нефти в почву нелинейно влияло на физиологические показатели роста растений и ферментативную активность почв. При добавке нефти до 0,40–0,46 об.% наблюдался совокупный стимулирующий эффект по показателям всхожести семян, выживаемости проростков одуванчика рогоносного и активности большинства из изученных почвенных энзимов.

Исследование почвенных битумоидов с применением геохимического комплекса методов анализа показало, что под влиянием почвен-

ных ферментов и энзимов ризосферы преимущественно преобразовывалась углеводородная составляющая нефти. Даже небольшие добавки нефти (0,20 об.%) в почву изменяли состав битумоидов, придавая им углеводородный характер, типичный для отбензиненной нефти. В отсутствие растительности биodeградации почвенной микрофлорой подвергались относительно низкомолекулярные n -алканы $n\text{-C}_{12}\text{--}n\text{-C}_{18}$. В случае выращивания одуванчика рогоносного под воздействием ферментов ризосферы в первую очередь трансформировались n -алканы $n\text{-C}_{18}\text{--}n\text{-C}_{25}$, а также легкие гомологи 12- и 13-метилалканов. То есть под влиянием элементов почвенно-растительного покрова наблюдались изменения в составе почв в направлении восстановления природного геохимического фона. Наиболее активно нефтезагрязнение трансформировалось при добавке нефти до 0,46 об.%.

Таким образом, геохимические исследования почв, а также данные по изучению активности почвенных энзимов и физиологических характеристик одуванчика рогоносного к действию нефтяных токсикантов в лабораторном эксперименте на мерзлотной почве Якутии, в образцы которой добавлялась нефть в количествах от 0,07 до 1,95 об.%, показали, что допустимым уровнем загрязнения, при котором почвы способны к восстановлению, является приблизительно 1 г на 1 кг почвы.

Очистка нефтезагрязненных территорий методом биоремедиации и оценка эффективности восстановительных работ

Как было показано выше, при нефтезагрязнениях свыше 1 г на 1 кг почвы почвенно-растительная система уже не справляется с загрязнением, а потому необходимо проведение восстановительных работ. В экстремальных климатических условиях Якутии процессы биodeградации нефти протекают очень медленно. В связи с этим особое значение приобретают исследования по разработке технологий для ликвидации нефтезагрязнений. В настоящее время большое распространение приобретают биологические способы очистки как наиболее экологичные и эффективные. К таким методам очистки относится метод биоремедиации почв с использованием микроорганизмов-нефтедеструкторов.

На исследуемой территории было заложено несколько опытных участков, на которых проводились биоремедиационные работы: обработка биопрепаратом на основе аборигенных углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ). Результаты определения уровня нефтезагрязнения до и после проведения биоремедиационных работ приведены в табл. 4.21.

Содержание нефти перед проведением биоремедиационных работ достигало 44319 мг/кг, что соответствовало высокому уровню загрязнения по классификации [Гольдберг и др., 2001]. Через 100 дней после начала проведения очистных работ четко прослеживается снижение содержания НП в пробах, что свидетельствует о протекающих процессах биodeградации нефтезагрязнения. Для оценки уровня биodeгра-

Таблица 4.21

Уровень нефтезагрязнения почвогрунтов до и после проведения биоремедиационных работ

Номер опытного участка	Содержание НП*, мг/кг		Коэффициент деградации, %
	До очистки	После (через 100 дней)	
У-7** контроль	3446	2949	14,4
У-2	12558	5072	59,6
У-6	8314	2289	72,5
У-8	12752	7081	44,5
У-11	8765	2551	70,9
У-13	12470	6377	48,9
У-16	19440	10310	47,0
У-17	18148	5944	67,2
У-18	44319	10339	76,7

* Содержание НП оценивалось по выходу хлороформенного экстракта (ХБ) из почвенной пробы.

** Контроль, на данном участке почвы не обрабатывались био-препаратом.

дации нефтезагрязнения был введен коэффициент, рассчитываемый по формуле

$$[(ХБ_{исх} - ХБ_{через\ 100\ дн}) / ХБ_{исх}] \cdot 100 \%. \quad (4.1)$$

Как следует из табл. 4.21, на участках, обработанных биопрепаратом, коэффициент биodeградации составлял от 44,5 до 76,7 %, в то время как на участке, не обработанном препаратом, его значение составило лишь 14,4 %.

В контрольной пробе (участок У-7) через 100 дней уровень загрязнения снизился с 3446 до 2949 мг/кг, оставаясь умеренным. В химической

структуре экстракта не отмечено существенных изменений как в конфигурации п.п. (рис. 4.32), так и в величине коэффициента поглощения карбонильных групп К1700, рассчитанного по отношению D_{1700}/D_{1600} и равного 1,67 (см. рис. 4.32).

На участках, обработанных биопрепаратами, о процессах биodeградации нефтезагрязне-

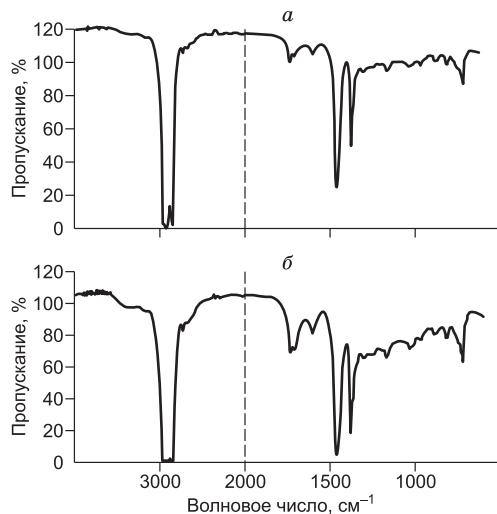


Рис. 4.32. ИК-спектры ХБ почвенных проб, отобранных с контрольного участка У-7 без внесения УОМ в начале (а) и в конце (б) эксперимента.

Рис. 4.33. ИК-спектры ХБ почвенных проб участка У-11 до (а) и после (б) проведения биоремедиационных работ (средний уровень загрязнения).

ния можно судить по изменению структурно-группового состава ХБ, в котором увеличилась доля кислородсодержащих соединений (п.п. 1700, 1740, 3300 см^{-1}). На рис. 4.33–4.36 приведены ИК-спектры ХБ проб участков У-6 и У-11 со средним уровнем загрязнения и участков У-16 и У-18 с высоким уровнем. После проведения биоремедиационных работ уровень нефтезагрязнения на участках снизился соответственно до умеренного и среднего (см. табл. 4.21). В ИК-спектрах ХБ всех почвенных проб, отобранных до обработки, доминируют п.п. углеводородных компонентов по сравнению с кислородсодержащими фрагментами молекул. В пробах, отобранных через 100 дней после обработки, преобладают п.п. кислородсодержащих групп и связей по сравнению с п.п. алифатических структур и ароматических циклов. Доминирующая в спектре полоса в области 1700–1740 см^{-1} указывает на высокое количество карбонильных групп, а сильное поглощение в области 1170 см^{-1} — на высокое количество эфирных связей, поглощение в области 3300–3400 см^{-1} — на участие гидроксильных групп в составе экстрактов данных проб. В химической структуре значительно участие длинных метиленовых цепей (дублет 720 и 730 см^{-1}) и низкое — соединений с ароматическими циклами (750 и 1600 см^{-1}).

В химической структуре экстрактов возросло количество кислородсодержащих групп и

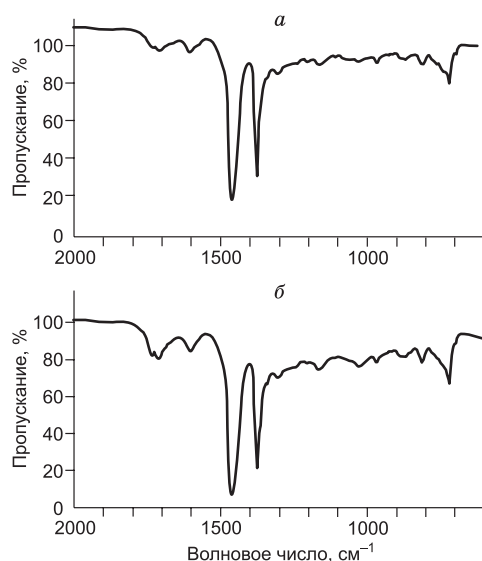
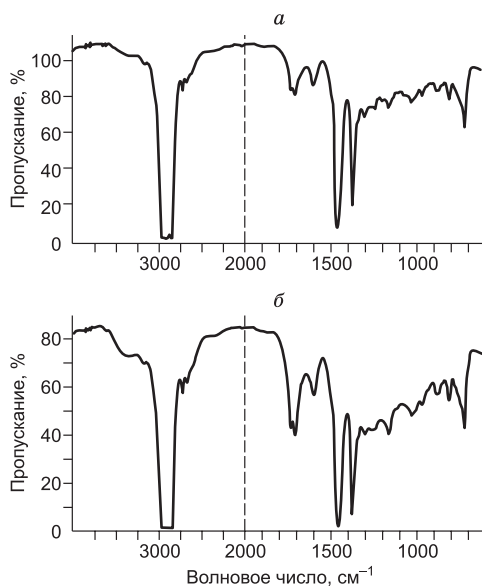


Рис. 4.34. ИК-спектры ХБ почвенных проб участка У-6 до (а) и после (б) проведения биоремедиационных работ (средний уровень загрязнения).

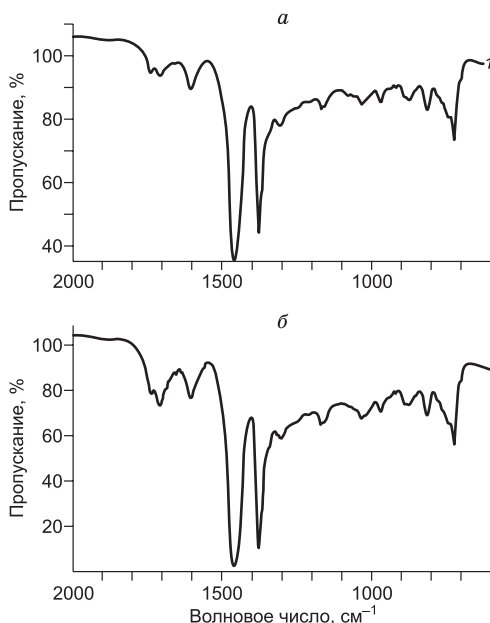


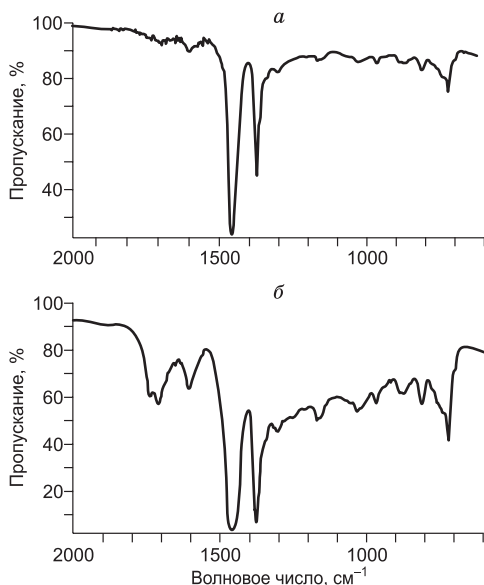
Рис. 4.35. ИК-спектры ХБ почвенных проб участка У-16 до (а) и после (б) проведения биоремедиационных работ (высокий уровень загрязнения).

связей, на что указывает, например, увеличение коэффициента поглощения карбонильных групп K_{1700} (рис. 4.37).

Установленные изменения в химическом составе почвенных проб после внесения микроорганизмов-нефтедеструкторов на основе аборигенных УОМ в направлении уменьшения доли нефтяных углеводородов и увеличения кислородсодержащих соединений указывают на интенсивно протекающие процессы биodeградации нефтезагрязнения.

Высокий коэффициент деградации (до 76,7 %) даже в пробах с высоким уровнем загрязнения при биоремедиации почв свидетельствует об эффективности примененных микроорганизмов-нефтедеструкторов.

В табл. 4.22 приведен групповой компонентный состав нефтезагрязненных проб, отобранных с опытных участков с высоким и средним уровнем загрязнения (У-11 и У-18).



Соотношение в групповом составе углеводородных и смолистых компонентов является одним из показателей как для диагностики нефтезагрязнения, так и для определения процессов деструкции нефти. В процессе биodeградации (за 100 дней) изменился групповой состав экстрактов: содержание углеводородных компонентов уменьшилось, а количество неуглеводородных компонентов — смол и асфальтенов увеличилось.

Рис. 4.36. ИК-спектры ХБ почвенных проб участка У-18 до (а) и после (б) проведения биоремедиационных работ (высокий уровень загрязнения).

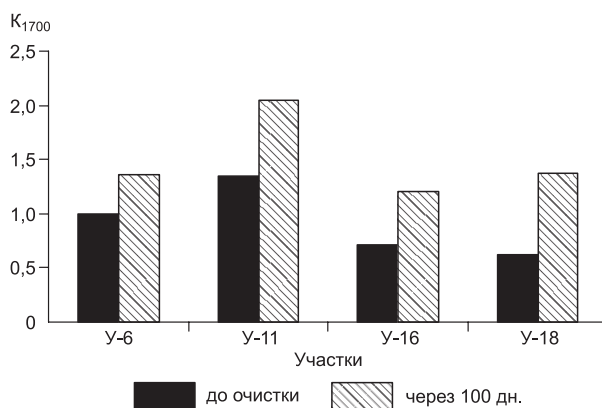


Рис.4.37. Изменение относительного коэффициента поглощения кислородсодержащих (карбонильных) групп K_{1700} в ИК-спектрах ХБ проб опытных участков.

Таблица 4.22

Групповой компонентный состав ХБ нефтезагрязненных проб с опытных участков

Номер участка	Характеристика пробы	Коэффициент деструкции, %	Групповой компонентный состав хлороформенных экстрактов, %		
			УВ	Смолы	Асфальтены
У-18	До очистки	76,7	76,85	22,39	0,76
	Через 100 дн.		67,97	30,13	1,90
У-11	До очистки	70,9	71,67	27,70	0,63
	Через 100 дн.		60,91	36,48	2,61

Наряду с увеличением доли смолистых компонентов отмечены изменения в их структурно-групповом составе (рис. 4.38, 4.39). Заметно возросло количество карбонильных групп. Для бензольных смол коэффициент поглощения K_{1700} увеличился с 1,00 до 1,45, а для спиртобензольных — с 1,30 до 1,90.

Это указывает на то, что процессами биодegradации затрагивается как углеводородная, так и смолистая часть нефти. Таким образом, в процессе трансформации нефти наряду с остаточным накоплением асфальто-смолистых компонентов за счет химической деструкции УВ происходит химическое окисление самих смол и асфальтенов.

Изменения в индивидуальном составе насыщенных УВ также свидетельствуют о протекающих процессах биодegradации нефтезагрязнения. Так, в составе насыщенных УВ произошло перераспределение содержания гомологов нормального и изостроения (рис. 4.40).

Незначительно уменьшилось содержание н-алканов, а в их составе — относительно низкомолекулярных гомологов. Происходит сдвиг максимума н-алканов с н- C_{15} на н- C_{17} и н- C_{17} на н- C_{18} . Возросли соотношения отдельных изопреноидов к н-алканам: $i-C_{20}/n-C_{18}$ и $(i-C_{19}+i-C_{20})/$

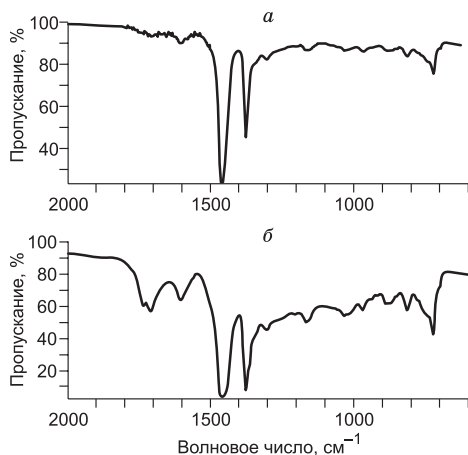


Рис. 4.38. ИК-спектры бензольных смол ХБ проб с участка У-18 до (а) и после (б) очистки.

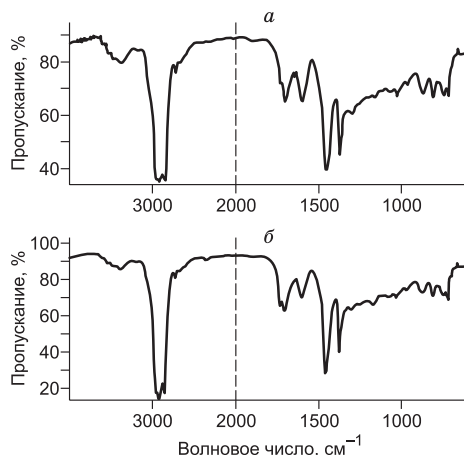


Рис. 4.39. ИК-спектры спирто-бензольных смол ХБ проб с участка У-18 до (а) и после (б) очистки.

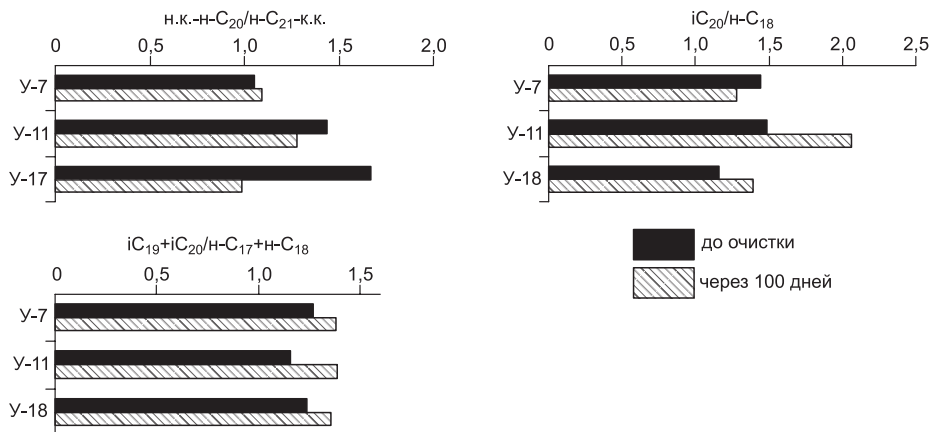


Рис. 4.40. Изменения в составе алкановых углеводородов ХБ проб с участков У-7, У-11 и У-18 до и после очистки: н.к. - н-C₂₀/н-C₂₁-к.к. — отношение относительно изомолекулярных н-алканов к высокомолекулярным; i-C₂₀/н-C₁₈ — отношение фитана к н-октадекану; i-C₁₉+i-C₂₀/н-C₁₇+н-C₁₈ — отношение суммы пристана и фитана к сумме рядом элюирующихся н-алканов.

(н-C₁₇+н-C₁₈). В работах [Зуева и др., 2011; Сваровская и др., 2004] степень деструкции предлагают рассчитывать по соотношению (i-C₁₉+i-C₂₀)/(н-C₁₇+н-C₁₈), увеличение которого по отношению к исходному указывает на протекающие процессы биодegradации нефтезагрязнения.

Таким образом, в результате проведения биоремедиационных работ с применением микроорганизмов-нефтедеструкторов на основе аборигенных УОМ биодegradация нефтезагрязнения за 100 дней эксперимента составила 44,5–76,7 % по сравнению с 14,4 % на контрольном участ-

ке без применения УОМ. Изменения в химическом составе почвенных проб, отобранных после очистных работ, характеризуются уменьшением доли нефтяных УВ, увеличением количества гетероорганических соединений — смол и асфальтенов и более высокой степенью их окисленности. Эти изменения указывают на интенсивно протекающие процессы биodeградации нефтезагрязнения и восстановление природного фона.

Полученные результаты указывают на эффективность биопрепаратов на основе аборигенных УОМ, использованных при биоремедиации нефтезагрязненных почв.

Ведение мониторинга на нефтезагрязненных территориях

Ускоренное развитие нефтегазового комплекса Якутии, эксплуатация магистрального нефтепровода Восточная Сибирь—Тихий океан и участвовавшие случаи разлива нефти и НП обусловили необходимость ведения мониторинга на территориях, несущих высокую техногенную нагрузку.

В холодных регионах процессы деструкции разлитых нефти и НП протекают чрезвычайно медленно, что предопределяет более низкую способность мерзлотных почв к самоочищению и сохранение нефтезагрязнения на долгие годы [Гольдберг и др., 2001; Зуева и др., 2009]. Вследствие этого мониторинговые исследования в холодных регионах должны носить пролонгированный характер в отличие от регионов с благоприятными климатическими условиями.

Институт проблем нефти и газа СО РАН проводит многолетние исследования состояния почв на нефтезагрязнение вдоль трассы нефтепровода Талакан—Витим.

В период с 2001 по 2005 г. экологическая обстановка на этой территории в целом оценивалась как удовлетворительная. Отклонения были выявлены на нескольких локальных участках с превышением природного фона по содержанию НП за счет небольших капельных утечек на стыках труб нефтепровода [Глязнецова и др., 2010].

Ситуация резко изменилась после аварии 2006 г., в результате которой десятки тонн нефти попали в окружающую среду, концентрация нефти в почвенных пробах достигала 850 г/кг, что соответствовало очень высокому уровню загрязнения. На выявленных загрязненных участках в летнее время в 2006 и 2007 г. были проведены модельные эксперименты по очистке земель от нефтезагрязнения [Зуева и др., 2011].

Оценка эффективности выполненных рекультивационных работ с применением биологических методов очистки показала, что за этот период было достигнуто снижение содержания нефти до 20 г/кг, а в отдельных пробах — до 1 г/кг. О процессах деградации нефтезагрязнения под действием биопрепаратов свидетельствуют изменения в структурно-групповом и индивидуальном составе экстрактов (рис. 4.41, 4.42).

Как видно из рисунка 4.41, в структурно-групповом составе экстрактов почвенных проб (1, 2 и 3) по сравнению с исходной нефтью отчетливо прослеживается нарастание количества карбонильных и ги-

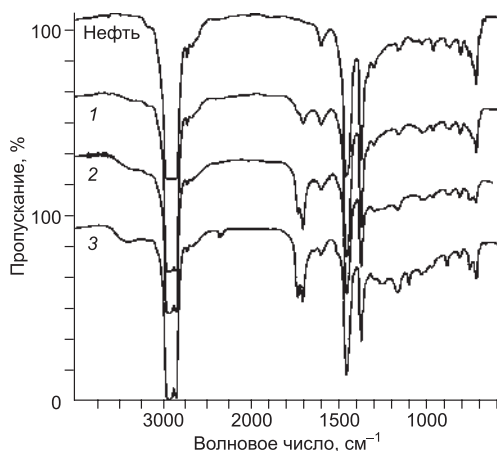


Рис. 4.41. ИК-спектры талаканской нефти; ХБ почвенных проб, не обработанных биопрепаратом (1), с внесением биопрепарата на основе аборигенных УОМ (2), промышленного биопрепарата «Дестройл» (3).

дроксильных групп от пробы 1 с необработанного участка к пробам 2 и 3 с участков, обработанных биопрепаратом на основе аборигенных УОМ (проба 2) и промышленным биопрепаратом «Дестройл» (проба 3). Оба биопрепарата содержат в своем составе микроорганизмы-нефтедеструкторы. По конфигурации п.п. в ИК-спектрах проб можно сделать вывод о том, что особенности химической структуры экстракта пробы 1 обусловлены доминированием процессов химического окисления и потерей легких фракций в естественных условиях. В результате ИК-спектр загрязненной пробы 1 становится практически идентичным ИК-спектрам смолистой части нефтей, особенностью химической структуры которых является присутствие карбонильных групп, что вызывает появление интенсивного максимума поглощения в области 1700 см^{-1} . Под воздействием микроорганизмов-нефтедеструкторов происходит более глубокая деградация нефти, сопровождающаяся химической деструкцией нефтяных компонентов. В результате в химической структуре экстрактов в пробах 2 и 3 отчетливо прослеживается присутствие углеродсодержащих соединений природного вещества почв, т. е. происходят изменения в направлении приближения к природному фону. Признаком этого стало появление в ИК-спектрах проб 2 и 3

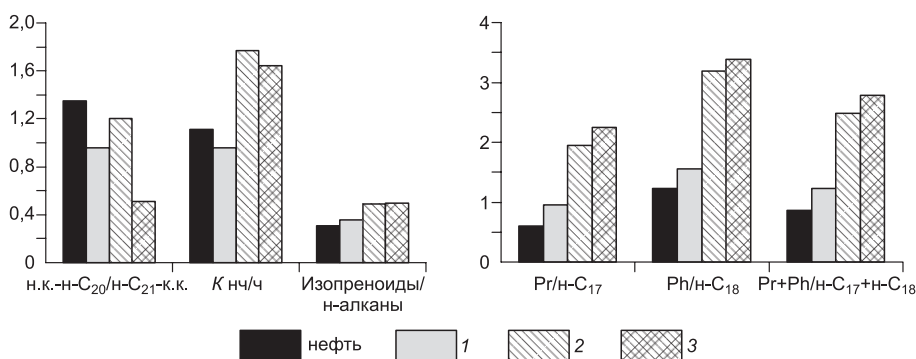


Рис. 4.42. Изменение состава алкановых УВ по данным хромато-масс-спектрометрии. Проба без внесения биопрепарата (1), с внесением биопрепарата на основе аборигенных УОМ (2), промышленного биопрепарата «Дестройл» (3).

дополнительного максимума около 1740 см^{-1} , вызванного поглощением карбонильных групп сложных эфиров, кетонов и предельных кислот, присущих ОВ современных осадков. В составе смолистых компонентов увеличивается доля кислородсодержащих групп и связей.

В процессе биodeградации нефтезагрязнения трансформации в первую очередь подвергаются алкановые УВ. Происходит перераспределение в составе нормальных алканов и алканов изостроения (см. рис. 4.42).

Таким образом, после проведения рекультивационных работ к августу 2007 г. уровень нефтезагрязнения снизился, установлена выраженная тенденция к уменьшению содержания нефти в пробах как с расстоянием от места прорыва нефтепровода, так и с распространением по глубине.

Вместе с тем, даже спустя 4 года после аварии, на отдельных локальных участках содержание нефти в пробах остается достаточно высоким. Локальные участки с очень высоким уровнем загрязнения — до 378 г/кг были выявлены уже на следующий год (2008) после проведения рекультивационных работ. В последующие годы также были обнаружены участки с очень высоким уровнем загрязнения до 250 г/кг в 2009 г., до 266 г/кг в 2010 г. Среднее значение остаточного содержания нефти на этих участках от 66 до 48 г/кг также многократно превышает ориентировочно допустимую концентрацию.

Мониторинговые исследования на изученной территории, выполненные после аварии 2006 г. с привлечением комплекса физико-химических методов, показали, что по составу и химической структуре выделенные экстракты из почвенных проб разнообразны, но для всех проб обнаружены выраженные признаки деградации нефтезагрязнения.

На рис. 4.43 приведены ИК-спектры экстрактов почвенных проб, отобранных в 2010 г. спустя 4 года после аварии. Наиболее глубоко деградированной оказалась проба 3 с низким выходом экстракта 510 мг/кг , не превышающим безопасного уровня нефтезагрязнения (до 1000 мг/кг), которая по особенностям химической структуры

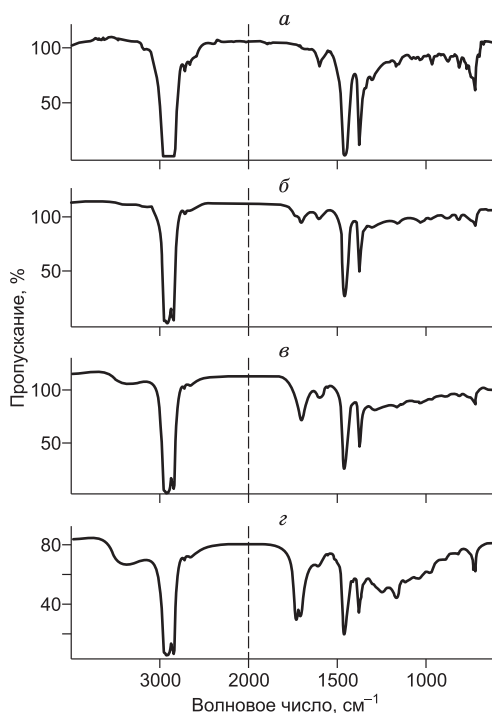


Рис. 4.43. ИК-спектры талаканской нефти и ХБ почвенных проб спустя 4 года после аварии.

a — нефть, *б* — средний уровень загрязнения 4755 мг/кг , *в* — высокий уровень загрязнения 199267 мг/кг , *г* — следы нефтезагрязнения 510 мг/кг .

приближается к природному ОВ почв, т. е. соответствует природному фону. Две другие пробы (1 и 2) – типично нефтезагрязненные. В их составе четко выражены следы деградации нефтезагрязнения, на что указывает увеличение количества кислородсодержащих групп и связей, идентифицируемое по появлению поглощения в области 1700 и 3300 см⁻¹. Остаточное содержание нефти в них соответствует очень высокому уровню загрязнения и составляет 85 и 199 г/кг.

Таким образом, на выявленных локальных участках спустя 4 года после аварийного разлива нефти остаточное содержание нефти не только превышает безопасный уровень, но и в отдельных точках достигает очень высокого уровня нефтезагрязнения. На этих участках требуется проведение рекультивационных работ, чтобы предотвратить распространение загрязнения на менее загрязненные участки и снизить негативное воздействие на окружающую среду в целом.

На примере рассмотренного выше объекта и ряда других изученных объектов нефтегазового комплекса доказано, что в условиях вечной мерзлоты нефтезагрязнение в почвах и грунтах обладает способностью к миграции, расширению границ и сохранению на долгие годы. Поэтому в холодных регионах необходим многолетний мониторинг нефтезагрязненных территорий, проведение рекультивации до достижения безопасного уровня загрязнения и контроль качества выполненных работ.

* * *

Таким образом, проведенные исследования особенностей природного геохимического фона, уровня и характера нефтезагрязнения на территориях нефтегазового комплекса и природных объектов, ориентировочного предельно допустимого содержания нефти в почве, процессов биodeградации нефтезагрязнения благодаря собственной почвенной микрофлоре и под влиянием внесенных биопрепаратов на основе аборигенных УОМ, ведение мониторинга на загрязненных нефтью территориях показали высокую эффективность использования геохимического подхода в экологических исследованиях на загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами.

На основе комплекса аналитических методов органической геохимии: ИК-фурье-спектроскопии, жидкостно-адсорбционной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, геохимического подхода для учета специфики состава загрязнителей и органического вещества природного фона разработан комплекс информативных показателей, позволяющий выявлять нефтезагрязнения почв, вести мониторинг нефтезагрязненных территорий, производить оценку эффективности восстановительных работ.

В связи с увеличением экологической нагрузки на окружающую среду, обусловленной возрастающими темпами развития нефтяной отрасли, полученные результаты будут полезны для оценки изменения регионального природного фона, выявления формирующихся техногенных аномальных углеводородных полей, проведения работ по очистке нефтезагрязненных территорий.

4.3. ДЕТАЛЬНЫЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЙ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТАДИЙ МИКРОБИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

В современном мире остро стоит проблема загрязнения окружающей среды нефтями, битумами и продуктами их переработки. В практике очистки природных объектов от нефтезагрязнений широко применяются биохимические методы, основанные на способности микроорганизмов к аэробной утилизации нефтяных компонентов. Соответственно, вполне очевидна необходимость разработки комплекса критериев, позволяющих оценивать эффективность воздействия микробных сообществ на нефтезагрязнения. В качестве таких критериев успешно используется информация по составу углеводородных компонентов нефтей, который закономерно изменяется при биодеградациии. Кроме того, особенности в составе нефтепродуктов позволяют выявлять источники нефтезагрязнений (наличие углеводородов-биометок) и определять характер их токсического воздействия на окружающую среду.

Как известно, нефть и ее производные (природные битумы, продукты нефтепереработки) являются сложными смесями органических соединений. Соотношение различных компонентов в составе нефтезагрязнения обуславливает токсическое воздействие последнего на природные объекты, устойчивость к физико-химическому и биохимическому воздействию и, следовательно, выбор методов очистки. На основе лабораторных экспериментов по биодеградациии индивидуальных углеводородов, смесей углеводородов и предварительно выделенной смолисто-асфальтеновой части нефтей установлен порядок устойчивости нефтяных компонентов к биоокислению: смолы → асфальтены → арены → цикланы → изопреноидные алканы → изоалканы → н-алканы (в порядке уменьшения устойчивости) [Кодина, 1988; Суржко и др., 1995; Тютюнова, 1987; Douglas et al., 1996; Peters et al., 2005; и др.]. Однако в экспериментах с нативными смесями (нефти, битумы, экстракты нефтезагрязнений и т. д.) зачастую наблюдаются отклонения от этой последовательности [Сазыкин и др., 2011; Туров, Гузняева, 2004; Туров и др., 2000; Leachy, Golwell, 1990].

Наиболее подвижной частью нефтезагрязнений являются их легкие фракции ($T_{н.к}$ 200 °С) — смесь низкомолекулярных метановых, нафтеновых и ароматических соединений, которые оказывают сильное наркотическое и токсическое воздействие на живые организмы. Однако именно эти компоненты преобразуются в первую очередь: испаряются, инфильтруются, разлагаются за счет физико-химических и биохимических процессов [James, Burns, 1984].

Наиболее быстро микроорганизмами утилизируются н-алканы состава C_{8-12} , н-алканы с большей и меньшей длиной цепи используются во вторую очередь [Peters et al., 2005]. Промежуточными продуктами биодеструкции н-алканов являются кислородсодержащие органические соединения (альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты). Важное

значение для характеристики нефтезагрязнения имеет информация по содержанию и составу твердых парафинов (главным образом *n*-алканы C_{15+}), которые не токсичны для живых организмов, но в наземных условиях легко переходят в твердое состояние, становятся малоподвижными, поэтому способны закрывать поры в почве, нарушая воздушный и водный обмен, что негативно сказывается на соответствующих природных биоценозах. Высокомолекулярные *n*-алканы (C_{35+}) с трудом разрушаются и селективно накапливаются в процессе биodeградации [Heath et al., 1997], а в некоторых случаях могут быть продуктами метаболизма бактериальной биомассы [Connan, 1984].

Разветвленные алканы более устойчивы к биodeградации, чем *n*-алканы. Однако монометилалканы, за исключением легких углеводородов C_{4-7} , зачастую разрушаются быстрее по сравнению с соответствующими *n*-алканами [Петров, 1984; Connan, 1984; Peters et al., 2005]. Устойчивость к микробиальной атаке для изоалканов усиливается в ряду: монометилалканы > полиметилалканы > изоалканы с этильными или более высокомолекулярными заместителями [Peters et al., 2005]. Ациклические изопреноиды обычно деградируют после того, как в нефти исчезают *n*-алканы, соответствующие им по времени элюирования на хроматограммах ГЖХ [Петров, 1984; Peters et al., 2005; Pirnik et al., 1974]. Именно поэтому отношения изопреноидов к *n*-алканам (например, пристан/ *n*- C_{17} , фитан/ *n*- C_{18}) используют в исследованиях ранних стадий биodeградации нефтей. Восприимчивость ациклических изопреноидов ($C_{10}-C_{20}$) к биodeградации уменьшается с увеличением числа атомов углерода в молекуле.

Циклические углеводороды (циклогексановые и циклопентановые) являются важными компонентами нефтей и их производных. Они в целом более устойчивы к биоокислению, чем *n*-алканы. Однако моноцикланы, алкилированные длинной углеводородной цепью, деградируют примерно так же, как и разветвленные алканы. Более устойчивыми к биodeградации считаются циклогексаны по сравнению с циклопентанами, а цикланы с разветвленной боковой цепью — по сравнению с *n*-алкилированными цикланами [Peters et al., 2005]. Исходя из наблюдений за биodeградацией нефтяных разливов, алкилированные моноцикланы обычно утилизируются после почти полного исчезновения *n*-алканов, а до этого момента их относительная концентрация увеличивается [Hostettler, Kvenvolden, 2002; Stout, Lundegard, 1998].

Биоокисление стерановых и терпановых углеводородов обычно начинается после утилизации изопреноидных алканов [Peters et al., 2005]. Сведения о порядке деградации гопанов и стеранов довольно противоречивы. В одних работах показано, что гопановые структуры деградируют раньше, чем стераны [Peters, Moldovan, 1991; Bost et al., 2001], а другие представляют информацию о наличии гопанов в нефтях, в составе которых стераны отсутствуют [Seifert et al., 1984]. В целом относительная устойчивость гопанов и стеранов обуславливается типом биodeградации, условиями окружающей среды, микробиальной популяцией. Среди сте-

реоизомеров стеранов наиболее чувствительны к биodeградации биологические структуры ($\alpha\alpha\alpha$ 20R), а наиболее устойчивы диастераны. В зависимости от числа атомов углерода в молекуле устойчивость стеранов с одинаковой конфигурацией растёт в ряду: $C_{27} < C_{28} < C_{29} < C_{30}$ [Chosson et al., 1991; McKirdly et al., 1981; Seifert, Moldovan, 1979; и др.]. Отличительным, но не обязательным признаком сильно биodeградированных нафтидов считается наличие в них 25-норгопанов [Каширцев, 2003; Каширцев и др., 2001; Peters et al., 2005; Rullkotter, Wendisch, 1982; Seifert, Moldovan, 1979]. Было обнаружено [Bost et al., 2001], что лабораторная аэробная биodeградация нефти может привести к деградации гопанов без образования 25-норгопанов или деградации стеранов. Считается, что селективность биodeградации гопанов и гомогопанов разного молекулярного веса зависит от способа их утилизации (окисление боковой алкильной цепи, разрушение циклического ядра) и, следовательно, от типа бактериальной популяции [Peters et al., 2005].

Влияние биodeградации отражается и на распределении ароматических углеводородов [Peters et al., 2005]. В первую очередь деградируют менее конденсированные ароматические структуры. Для аренов с алкильными заместителями (например, алкилбензолы, алкилнафталины) устойчивость к биodeградации усиливается с увеличением числа алкильных заместителей и разветвленностью. Алкилбензолы обычно окисляются в промежутке между полным исчезновением *n*-алканов и изопреноидов. Алкилированные нафталины и, далее, алкилфенантрены более устойчивы к биоокислению, чем алкилбензолы. Деградация фенантронов начинается практически одновременно с гопанами [Cassani, Eglinton, 1991]. При этом фенантрен и метилфенантрены преобразуются раньше, чем диметилфенантрены. В измененных нефтях селективно накапливаются ароматические стероиды, причем триароматические структуры более устойчивы к биodeградации по сравнению с моноароматическими.

Смолы и асфальтены — самая тяжелая и малоподвижная часть нефтей, в которой сконцентрирована основная масса гетероциклических элементов (S, N, O) и металлов (Ni, V и др.). Смолисто-асфальтеновые компоненты с большим трудом утилизируются микроорганизмами, поэтому они обычно селективно накапливаются в составе продуктов биodeградации.

В исследованиях, посвященных анализу методов идентификации и мониторинга нефтезагрязнений, немаловажную роль играет разработка комплекса критериев для оценки биodeградируемости нафтидов. С этой целью комплексом физико-химических методов (элементная хроматография, ГЖХ, ГХ-МС) проведено аналитическое исследование углеводородных компонентов хлороформенных экстрактов исходных и биodeградированных нефтей и нефтезагрязнений. На основе сравнительного анализа результатов исследований была получена информация об уровне микробного окисления исследованных проб, а также выявлен набор показателей — основа для объективной оценки степени биodeструкции.

Аналитическое исследование нефтезагрязнений

В лаборатории геохимии нефти и газа ИНГГ СО РАН проведено аналитическое исследование проб хлороформенных экстрактов, полученных при экспериментах по моделированию процессов биodeградации (16 проб, табл. 4.23). Эксперименты по биodeградации и горячую экстракцию нефтепродуктов хлороформом проводили коллеги из ИХН СО РАН (см. раздел 4.1).

Состав хлороформенных экстрактов определялся комплексом физико-химических методов исследования по схеме, принятой в ИНГГ СО РАН (рис. 4.44) [Современные методы..., 1984]. Информация о структур-

Таблица 4.23

Объекты исследования

Номер пробы	Проба
<i>Эксперимент 1. Модель шлама</i>	
Биodeградация механической части шлама	
I ₁	Хлороформенный экстракт исходного нефтезагрязнения
I ₂	Хлороформенный экстракт нефтезагрязнения после биodeградации аборигенной микрофлорой. Контроль
I ₃	Хлороформенный экстракт нефтезагрязнения после биodeградации аборигенной микрофлорой. Диаммофоска
Биodeградация жидкой части шлама	
I _{1a}	Хлороформенный экстракт исходного нефтезагрязнения
I _{2a}	Хлороформенный экстракт нефтезагрязнения после биodeградации аборигенной микрофлорой. Контроль
I _{3a}	Хлороформенный экстракт нефтезагрязнения после биodeградации аборигенной микрофлорой. Диаммофоска
<i>Эксперимент 2. Шлам Вахского месторождения (биodeградация в жидкой части шлама)</i>	
II ₁	Хлороформенный экстракт исходного нефтезагрязнения
II ₂	Хлороформенный экстракт нефтезагрязнения после биodeградации аборигенной и интродуцированной углеводородокисляющей микрофлорой. Нитрат калия
II ₃	Хлороформенный экстракт нефтезагрязнения после биodeградации аборигенной и интродуцированной углеводородокисляющей микрофлорой
II ₄	Хлороформенный экстракт нефтезагрязнения после биodeградации аборигенной углеводородокисляющей микрофлорой
<i>Эксперимент 3. Шлам Советского месторождения</i>	
III ₁	НШ № 1 (исходное нефтезагрязнение)
III ₂	НШ № 3 (биodeградирующая проба)
<i>Эксперимент 4. Нефть Вахского месторождения</i>	
IV ₁	Хлороформенный экстракт исходной нефти, загрязняющей почву
IV ₂	Хлороформенный экстракт нефти, загрязняющей почву, после биodeградации
<i>Эксперимент 5. Нефть месторождения Тосон-Ула (Тамсагбулагский бассейн, Монголия)</i>	
V ₁	Хлороформенный экстракт исходной нефти, загрязняющей почву
V ₂	Хлороформенный экстракт нефти, загрязняющей почву, после 30 суток биodeградации

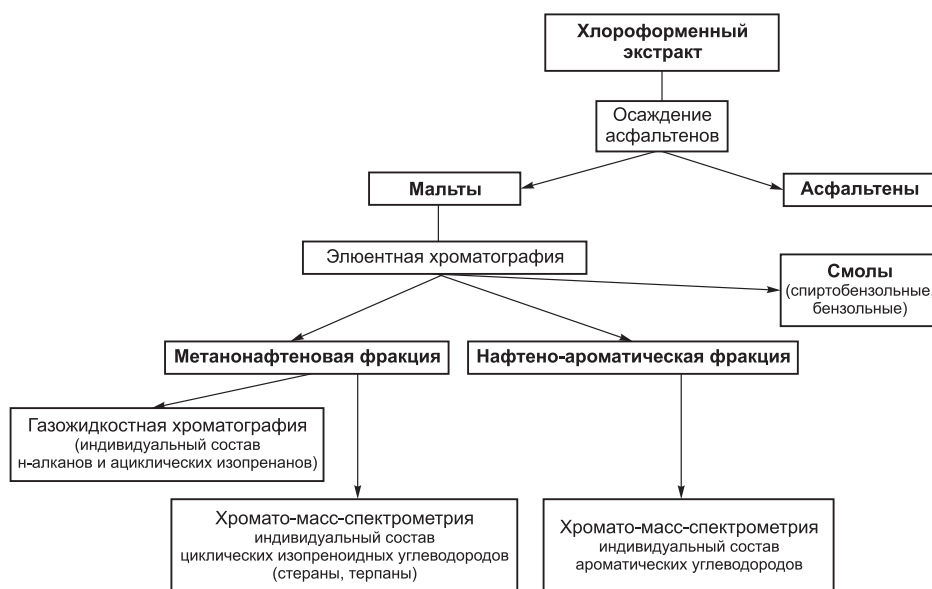


Рис. 4.44. Схема исследования хлороформенных экстрактов.

но-групповом составе исследованных проб и соответствующие фракции получены методом элюентной жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЭЖАХ) с предварительным осаждением асфальтенов.

Для высаживания асфальтенов навеску исследуемой пробы растворяли в небольшом количестве хлороформа, а осаждение асфальтенов проводили 40-кратным количеством петролейного эфира (температура кипения до 60 °С) по отношению к сумме навески пробы с хлороформом. Раствор оставляли в темном месте на 24 часа, после чего через бумажный фильтр отфильтровывали выпавшие из раствора асфальтены. Фильтр с асфальтенами отмывали на воронке петролейным эфиром до бесцветного раствора. Фильтр высушивали и промывали хлороформом для растворения асфальтенов, растворители отгоняли на водяной бане, а перенесенные в стаканчики асфальтены высушивали до постоянного веса. Методом ЭЖАХ деасфальтезированные экстракты были разделены на фракции: метанонафтеновую (Me–Nn), нафтено-ароматическую (Nn–Ar), смолы. Для разделения использовалась адсорбционная колонка, заполненная силикагелем и (носик колонки) окисью алюминия. В качестве десорбентов применялись: для углеводородных компонентов – петролейный эфир, для смол – бензол и спиртобензольная смесь (1:1). Скорость вытекания жидкости из колонки – 2 мл/с. Корректность разделения определялась по показателю преломления: метанонафтеновая фракция – $n_D^{20} < 1,50$, а нафтено-ароматическая – $n_D^{20} > 1,50$.

Данные о распределении n-алканов и ациклических изопренов получены методом ГЖХ на хроматографе Hewlett Packard 5890 с пламенно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой HP5

(длина — 30 м, диаметр — 0,32 мм, неподвижная фаза — 5 % дифенил- + 95 % диметилсилоксан, толщина — 0,25 мкм), в режиме линейного программирования температуры (начальная температура — 40 °С, конечная — 290 °С), гелием и водородом в качестве газа-носителя. Для проведения анализа проба растворялась в пентане (5 мг/1 мл), использовался шприцевой ввод пробы. Идентификация индивидуальных соединений осуществлялась с привлечением компьютерной системы GC ChemStation.

Хромато-масс-спектральный анализ (ХМС) индивидуального состава высокомолекулярных углеводородов-биомаркеров (стераны и терпаны в насыщенной фракции, ароматические углеводороды — в нафтно-ароматической фракции) проведен на хроматографе Hewlett Packard 5890 — масс-спектрометре (MSD 5972A) с компьютерной системой (ChemStation) регистрации и обработки информации HP G1034. Для проведения анализа проба растворялась в пентане (5 мг/1 мл). Для ввода и дозировки проб применялось автоматическое устройство (автосамплер) AS 7673; ввод проб при ГЖХ проводился при делении потока 1:50; в GC-MS в режиме splits. Для деления использовались капиллярные кварцевые колонки HP-5 (длина — 30 м, внутренний диаметр — 0,25 мм, неподвижная фаза — 5 % дифенил- + 95 % диметилсилоксан, толщина — 0,25 мкм). Газ-носитель — гелий. Температура инжектора составляла 320 °С. Температурная программа: начало — изотерма при 100 °С длительностью 4 мин с последующим нагревом до 290 °С со скоростью 4 °С/мин и выдержкой при этой температуре 30 мин. Ионизирующее напряжение составляло 70 эВ, температура источника 250 °С. Идентификация соединений осуществлялась по временам удерживания путем сравнения полученных масс-фрагментограмм со спектрами из библиотеки системы (NIST-05) и с опубликованными данными. Масс-фрагментограммы углеводородов получены по общему ионному току (TIC) и сканированием по характерным фрагментным ионам.

Особенности структурно-группового и углеводородного состава исследованных проб

В табл. 4.24 приведена информация о структурно-групповом составе исследованных хлороформенных экстрактов. В экспериментах 1 и 2 не наблюдается существенных различий в структурно-групповом составе исходных и биodeградированных проб: во всех пробах углеводородов существенно больше, чем смолисто-асфальтеновых компонентов, а смолы преобладают над асфальтенами. Незначительные различия в относительных концентрациях углеводородных и гетероциклических компонентов отдельных проб, вероятнее всего, обусловлены потерями при пробоподготовке и проведении элюэнтной хроматографии, что укладывается в пределы допустимых ошибок анализа. Низкая относительная концентрация асфальтенов в биodeградированных пробах I_2 и I_3 (0,91 и 0,75 % соответственно) по сравнению с исходной пробой I_1 (2,54 %) (эксперимент 1), с одной стороны может быть следствием их утилизации микроорганизмами, что маловероятно, но такие наблюдения описыва-

Таблица 4.24

Структурно-групповой состав исследованных проб

Номер пробы	Групповой состав, % на хлороформенный экстракт							Me-Nn/ Nn-Ar	Смолы/ асфальтены
	углеводороды			смолы			асфальтены		
	Me-Nn	Nn-Ar	сумма	бензольные	спирто-бензольные	сумма			
Эксперимент 1. Модель шлама									
Биодеградация механической части шлама									
I ₁	40,96	36,53	77,49	5,30	14,67	19,97	2,54	1,12	7,86
I ₂	41,82	33,74	75,56	11,31	12,22	23,53	0,91	1,24	25,86
I ₃	63,45	15,91	79,36	9,28	10,61	19,89	0,75	3,99	26,52
Биодеградация жидкой части шлама									
I _{1a}	67,58	11,03	78,61	7,10	11,46	18,56	2,83	6,13	6,56
I _{2a}	63,51	14,18	77,69	5,42	11,26	16,68	5,63	4,48	2,96
I _{3a}	52,20	21,54	73,74	11,64	10,69	22,33	3,93	2,42	5,68
Эксперимент 2. Шлам Вахского месторождения (биодеградация в жидкой части шлама)									
II ₁	44,47	24,91	69,38	12,22	11,51	23,73	6,88	1,79	3,45
II ₂	45,57	23,68	69,25	11,67	11,68	23,35	7,40	1,92	3,16
II ₃	41,32	27,73	69,05	11,99	12,16	24,15	6,80	1,49	3,55
II ₄	47,48	22,65	70,13	11,58	11,58	23,16	6,71	2,10	3,45
Эксперимент 3. Шлам Советского месторождения									
III ₁	35,71	35,94	71,65	11,61	13,62	25,23	3,12	0,99	8,09
III ₂	24,60	35,32	59,92	12,07	19,13	31,20	8,88	0,70	3,51
Эксперимент 4. Нефть Вахского месторождения									
IV ₁	43,25	33,87	77,12	21,28			1,60	1,28	13,30
IV ₂	7,41	16,84	24,25	60,72			15,03	0,44	4,04
Эксперимент 5. Нефть месторождения Тосон-Ула (Тамсагбулагский бассейн, Монголия)									
V ₁	65,21	19,71	84,92	14,50			0,58	3,31	25,00
V ₂	13,52	13,52	27,04	56,58			16,38	1,00	3,45

ются [Сазыкин, Сазыкина, 2011]. С другой стороны, малые количества асфальтенов в этих пробах могут быть связаны с проблемами экстракции из модельного шлама. Если выход асфальтенов при экстракции нефтяных компонентов до и после биодеградации не зависит от условий ее проведения, то уменьшение их концентрации в составе экстракта, полученного после эксперимента, может быть обусловлено усилением сорбционной связи минеральной матрицы шлама и асфальтенов за счет потери ими алкильных заместителей во время биодеградации.

В экспериментах 3–5 проявилось классическое распределение структурных групп в составе нефтепродуктов, исследованных до и после биодеградации. В исходных пробах (III₁, IV₁ и V₁) существенно преобладает углеводородная фракция (71,65, 77,12 и 84,92 соответственно). В пробе III₁ метанонафтеноты и нафтеноты-ароматические углеводороды находятся в близких концентрациях, а в пробах IV₁ и V₁ метанонафтеноты углеводородов (43,25 и 65,21 % соответственно) существенно больше,

чем нафтено-ароматических (33,87 и 19,71 % соответственно). В исходных пробах смол и асфальтенов значительно меньше, чем углеводов. В экстрактах из биodeградированных проб относительные концентрации смолисто-асфальтеновых компонентов увеличиваются: от 28,35 до 40,08 % в эксперименте 3; от 22,88 до 75,75 % в эксперименте 4; от 15,08 до 72,96 % в эксперименте 5. Причем одновременно уменьшается отношение смолы/асфальтены. Таким образом, в результате проведенных экспериментов в биodeградированных пробах произошло селективное накопление смолисто-асфальтовых компонентов, причем скорость накопления асфальтенов существенно выше по сравнению со смолами.

Сравнительный анализ результатов аналитического исследования показал, что насыщенные фракции исследованных хлороформенных экстрактов нефтезагрязнений (данные ГЖХ), полученные до и после проведения экспериментов по моделированию биodeградации, различаются по характеру распределения *n*-алканов и ациклических изопренов. Распределение *n*-алканов в исследованных хлороформенных экстрактах исходных нефтезагрязнений имеет общую тенденцию – концентрации *n*-алканов резко возрастают от *n*-алканов C_{12-13} до *n*-алканов C_{16-20} , а затем по мере увеличения молекулярной массы происходит равномерное уменьшение содержания соответствующих углеводов (рис. 4.45).

В исходных пробах экспериментов 1, 4 и 5 (I_1 , IV_1 , V_1) высокомолекулярные *n*-алканы C_{35+} идентифицируются в следовых количествах или отсутствуют, а в пробах экспериментов 2 и 3 (II_1 , III_1) их концентрации существенно меньше по сравнению с *n*-алканами средней молекулярной массы. В эксперименте 1 биodeградация аборигенной микрофлорой не привела к изменениям в распределении *n*-алканов (пробы I_2 , I_{2a}), а добавление диамофоски (пробы I_3 , I_{3a}) лишь немного изменило распределение *n*-алканов в среднемoleкулярной области (см. рис. 4.45).

В эксперименте 2 (пробы II_{2-4}) помимо изменений в среднемoleкулярной области произошло незначительное увеличение содержаний высокомолекулярных *n*-алканов. В эксперименте 3 в биodeградированной пробе (III_2) на фоне существенного снижения концентраций *n*-алканов C_{15-28} стало значительно больше *n*-алканов C_{29-38} , соответственно сместился концентрационный максимум (с $n-C_{19}$ на $n-C_{37}$).

В экспериментах 4 и 5 в биodeградированных пробах (IV_2 , V_2) стало значительно больше высокомолекулярных *n*-алканов (C_{21-38}) при уменьшении концентраций среднемoleкулярных гомологов (C_{16-20}). Следует отметить четко выраженный «пилообразный» характер распределения *n*-алканов C_{22-34} в пробах IV_2 и V_2 и, соответственно, значительное повышение индекса СРІ (концентрационное соотношение нечетных и четных *n*-алканов) по сравнению с исходными пробами (IV_1 , V_1) (табл. 4.25). «Пилообразный» вид кривой распределения *n*-алканов C_{22-34} и незначительное увеличение СРІ намечается в пробе I_3 (эксперимент 1). Такое распределение обычно характерно для слабозрелого органического вещества современных осадков, на которое воздействуют главным образом микробиальные процессы [Peters et al., 2005].

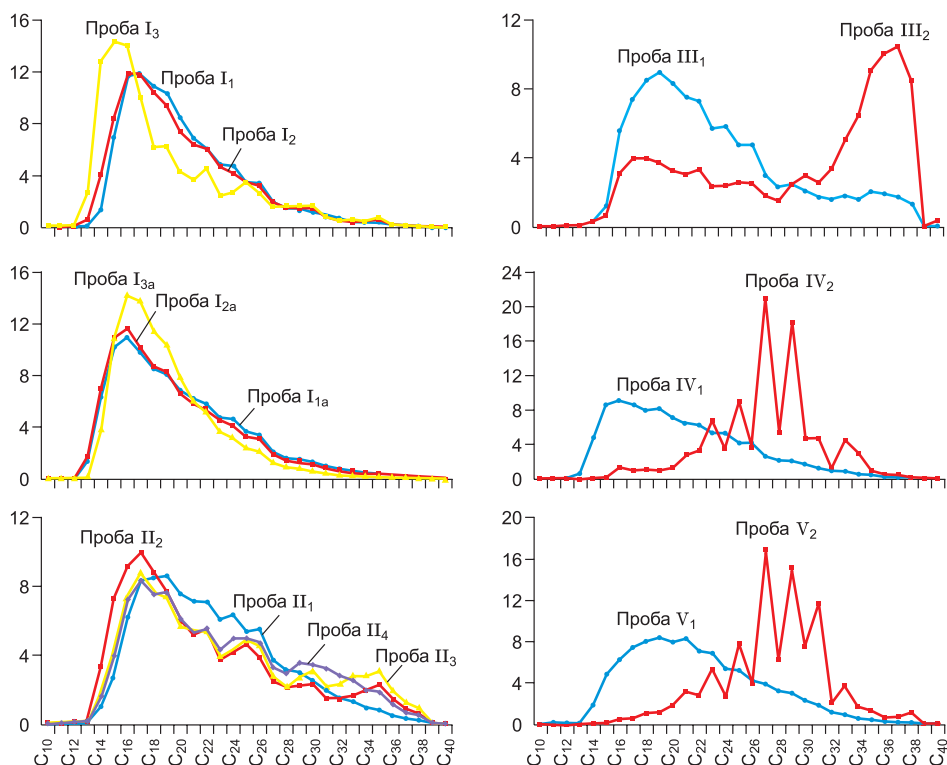


Рис. 4.45. Распределение н-алканов в исследованных пробах (% на сумму; C_{10} – C_{40} – количество атомов углерода в молекуле).

Поскольку на начальных стадиях биodeградации в первую очередь утилизируются н-алканы, в деградированных пробах закономерно уменьшается отношение н-алканы/изопrenoиды. И действительно, для проб экспериментов 1 и 2 наблюдается такая закономерность. Однако в эксперименте 3 отношение н-алканы/изопrenoиды для деградированной пробы (III_2) чуть выше по сравнению с исходной (III_1), а для деградированных проб экспериментов 4 и 5 (IV_2 , V_2) это отношение в несколько раз больше, чем для исходных загрязнений (пробы IV_1 , V_1). По-видимому, в трех последних случаях деградировали не только н-алканы со средней длиной цепи, но и идентифицированные при ГЖХ ациклические изопренаны (C_{14-25}). Вместе с тем высокомолекулярные н-алканы, не участвующие в биodeградации, начали селективно накапливаться, что вызвало повышение отношений н-алканы/изопrenoиды в биodeградированных пробах.

Влияние биodeградации не отразилось на концентрационных распределениях изопrenoидов в пробах экспериментов 1–3. В биodeградированных пробах экспериментов 4 и 5 (IV_2 , V_2) стало меньше по сравнению с исходными экстрактами (IV_1 , V_1) изопrenoидов C_{14-20} и, одновременно, больше высокомолекулярных гомологов (C_{21-25}) (рис. 4.46), вероятно, за счет их селективного накопления.

Таблица 4.25

Соотношения между н-алканами и ациклическими изопренанами

Номер пробы	Пристан/ фитан	Пристан/ н-С ₁₇	Фитан/ н-С ₁₈	н-Алканы/ изопреноиды	CPI	н-С ₂₇ / н-С ₁₇
<i>Эксперимент 1. Модель шлама</i>						
Биодеградация механической части шлама						
I ₁	1,22	0,75	0,67	3,78	0,94	0,16
I ₂	1,09	1,30	1,33	2,14	0,97	0,16
I ₃	1,02	4,35	7,00	0,73	1,03	0,15
Биодеградация жидкой части шлама						
I _{1a}	1,26	0,74	0,68	3,98	0,98	0,22
I _{2a}	1,30	0,72	0,64	3,89	0,97	0,18
I _{3a}	1,31	0,70	0,65	3,42	0,97	0,09
<i>Эксперимент 2. Шлам Вахского месторождения (биодеградация в жидкой части шлама)</i>						
II ₁	1,13	1,30	1,14	3,32	0,97	0,44
II ₂	1,24	6,57	6,00	0,54	0,98	0,25
II ₃	1,16	5,46	5,46	0,70	0,99	0,31
II ₄	1,21	2,99	2,75	1,37	1,02	0,39
<i>Эксперимент 3. Шлам Советского месторождения</i>						
III ₁	0,88	1,20	1,17	3,37	0,98	0,41
III ₃	0,76	1,79	2,37	3,83	1,00	0,46
<i>Эксперимент 4. Нефть Вахского месторождения</i>						
IV ₁	1,31	0,80	0,67	4,38	0,97	0,31
IV ₂	1,05	1,03	0,83	15,74	3,12	22,19
<i>Эксперимент 5. Нефть месторождения Тосон-Ула (Тамсагбулагский бассейн, Монголия)</i>						
V ₁	2,16	0,30	0,13	15,72	1,10	0,52
V ₂	1,08	1,04	0,49	25,84	2,51	31,50

Примечание. CPI = ((н-С₂₅+н-С₂₇+н-С₂₉+н-С₃₁+н-С₃₃)/(н-С₂₆+н-С₂₈+н-С₃₀+н-С₃₂+н-С₃₄)+(н-С₂₅+н-С₂₇+н-С₂₉+н-С₃₁+н-С₃₃)/(н-С₂₄+н-С₂₆+н-С₂₈+н-С₃₀+н-С₃₂))/2 (индекс нечетности по [Bray, Evans, 1961]).

Считается [Петров и др., 1984; Peters et al., 2005; Pirnik et al., 1974], что ациклические изопренаны деградируют после того, как в нефтидах исчезают н-алканы (или их становится слишком мало), соответствующие им по времени элюирования на хроматограммах ГЖХ. Поэтому отношения изопреноидов к н-алканам (например, пристан/н-С₁₇, фитан/н-С₁₈) используют для оценки ранних стадий биодеградации. Опираясь на эти отношения, рассчитаны следующие коэффициенты степени биодеградированности нефтепродуктов (табл. 4.26): K₁ = пристан/н-С₁₇ биодеградированной пробы/ пристан/н-С₁₇ исходной пробы; K₂ = фитан/н-С₁₈ биодеградированной пробы/ фитан/н-С₁₈ исходной пробы. Наиболее высоки эти параметры для проб I₃ (эксперимент 1), II₂ и II₃ (эксперимент 2), что должно свидетельствовать о более интенсивном воздействии на них бактериального окисления по сравнению с другими пробами. Менее

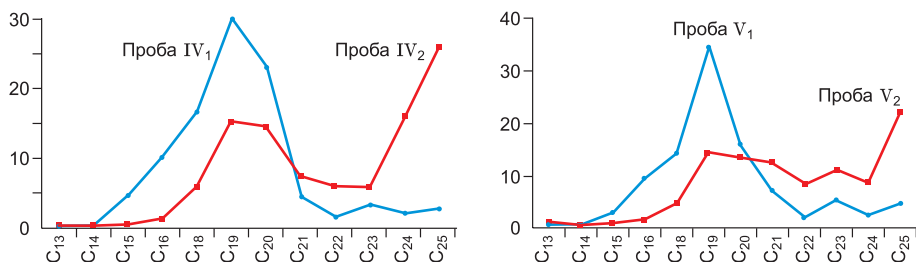


Рис. 4.46. Распределение ациклических изопренов в исследованных пробах (% на сумму; C_{13} – C_{25} – количество атомов углерода в молекуле).

окисленными или вовсе неизменными в ходе экспериментов 1 и 2 в соответствии с данными коэффициентами являются пробы I_2 , I_{2a} , I_{3a} , II_4 . Учитывая условия проведения экспериментов 1 и 2, следует отметить, что стимуляция микрофлоры азот- и фосфорсодержащими минеральными субстратами (здесь нитрат калия и диаммофоска) усилила микробальное окисление нефтезагрязнений. В экспериментах 3–5 (пробы III_2 , IV_2 , V_2) коэффициенты биodeградации невысоки (см. табл. 4.26), что могло бы указывать на низкую степень бактериальной окисленности этих проб. Однако анализ данных ГЖХ показывает, что интенсивность биodeградации проб III_2 , IV_2 , V_2 выше, чем в пробах экспериментов 1 и 2, так как в них произошло существенное перераспределение концентрационных соотношений *n*-алканов и изопреноидов (см. выше). Следовательно, коэффициенты K_1 и K_2 целесообразно использовать лишь на ранних стадиях биodeградации, пока не произошло перераспределения концентраций ациклических изопреноидов.

Сравнительный анализ распределения стеранов и терпанов (масс-фрагментограммы по m/z 217, 218 для стеранов и m/z 191, 177 для терпанов) в насыщенных фракциях экстрактов из экспериментов 1 и 2 показал, что биodeструкция не отразилась на их составе: масс-фрагментограммы стеранов и терпанов исходных и биodeградированных проб практически идентичны; 25-норгопаны не идентифицируются; соотношения по составу стеранов и терпанов, в том числе и те, что используются для оценки степени биodeградации нефтей, также близки (табл. 4.27).

Исходные и биodeградированные пробы экспериментов 3–5 различаются по соотношениям в составе стеранов и терпанов.

Таблица 4.26

Коэффициенты биodeградированности исследованных проб

Номер эксперимента	1				2			3	4	5
Исходная проба	I_1		I_{1a}		II_1			III_1	IV_1	V_1
Биodeградированная проба	I_2	I_3	I_{2a}	I_{3a}	II_2	II_3	II_4	III_2	IV_2	V_2
K_1	1,73	5,79	0,96	0,94	5,07	4,22	2,31	1,50	1,28	3,53
K_2	1,99	10,43	0,93	0,95	5,28	4,80	2,42	2,02	1,25	3,87

Таблица 4.27

Соотношения по составу стеранов и терпанов в исследованных хлороформенных экстрактах

Номер пробы	Стераны C_{29}/C_{27}	Перегруппированные (диа-) стераны/ регулярные стераны				Стераны C_{29}^*			T_s/Tm^{**}	Гопаны C_{33}/C_{34}	Трицикловый индекс $2\Sigma C_{19-20} / \Sigma C_{23-26}$
		C_{27}	C_{28}	C_{29}	C_{30}	20S/20S+20R	$\beta\beta(20S+20R)/\alpha\alpha 20R$	$\beta\beta/ \alpha\alpha+\beta\beta$			
Эксперимент 1. Модель шлама (биодеградация аборигенной микрофлорой в жидкой и механической части)											
Биодеградация механической части шлама											
I_1	0,84	0,70	0,47	0,50	0,46	0,46	3,62	0,55	0,72	0,85	0,31
I_2	0,84	0,71	0,46	0,51	0,41	0,46	3,64	0,55	0,76	0,85	0,30
I_3	0,80	0,71	0,51	0,52	0,36	0,48	3,27	0,51	0,74	0,84	0,28
Биодеградация жидкой части шлама											
I_{1a}	0,78	0,76	0,36	0,53	0,23	0,49	3,06	0,49	0,78	0,91	0,27
I_{2a}	0,91	0,96	0,47	0,47	0,33	0,47	3,13	0,53	0,74	0,88	0,28
I_{3a}	0,80	0,71	0,48	0,52	0,41	0,47	3,54	0,54	0,79	0,90	0,31
Эксперимент 2. Шлам Вахского месторождения (биодеградация в жидкой части шлама)											
II_1	0,81	0,78	0,51	0,58	0,44	0,47	3,86	0,56	0,78	0,84	0,27
II_2	0,84	0,81	0,53	0,59	0,45	0,48	3,68	0,55	0,77	0,88	0,28
II_3	0,80	0,83	0,50	0,60	0,46	0,48	3,62	0,53	0,79	0,87	0,26
II_4	0,82	0,83	0,62	0,57	0,41	0,47	3,99	0,57	0,79	0,83	0,27
Эксперимент 3. Шлам Советского месторождения											
III_1	0,75	0,58	0,48	0,30	0,07	0,38	2,28	0,46	0,63	0,90	0,31
III_2	1,37	0,42	0,34	0,31	0,15	0,46	4,91	0,64	0,63	0,87	0,17
Эксперимент 4. Нефть Вахского месторождения											
IV_1	0,69	0,78	0,65	0,50	0,35	0,47	3,24	0,51	0,89	0,84	0,31
IV_2	5,06	0,30	0,95	0,76	0,17	0,56	3,26	0,42	1,03	0,50	0,23
Эксперимент 5. Нефть месторождения Тосон-Ула (Тамсагбулагский бассейн, Монголия)											
V_1	1,88	0,48	0,44	0,20	0,58	0,49	3,73	0,52	1,45	0,42	1,93
V_2	4,80	0,55	0,72	0,29	0,33	0,61	4,68	0,41	2,37	0,38	0,72

* Показатели биодеградации по [Peters et al., 2005].

** T_s – 18α (H) триснорнеогопан, Tm – 17α (H) трисноргопан.

В составе стеранов биodeградированных проб (III_2 , IV_2 , V_2), по сравнению с исходными (III_1 , IV_1 , V_1), почти вдвое меньше холестанов (C_{27}) при увеличении относительной концентрации стигматанов (C_{29}), а содержание эргостанов (C_{28}) и пропилхолестанов (C_{30}) практически не изменяется. Соответственно, существенно изменяется отношение стераны $\text{C}_{27}/\text{C}_{29}$ (см. табл. 4.27). Распределение регулярных ($\alpha\alpha$ -, $\beta\beta$ -) и диастеранов в исследованных пробах изменяется, но общих закономерностей этого изменения не наблюдается, что, по-видимому, обусловлено различиями условий экспериментов (продолжительность, температуры, набор микроорганизмов и др.). В составе стигматанов (C_{29}) биodeградированных проб повышается относительная концентрация стереоизомеров с 20S конфигурацией и, соответственно, растет отношение $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ (см. табл. 4.27). На масс-фрагментограмме стеранов (m/z 217) пробы III_2 фиксируются пики гопанов C_{29} – C_{32} , которых нет на масс-фрагментограмме пробы III_1 . По-видимому, это связано с увеличением общей концентрации гопанов по сравнению со стеранами в насыщенной фракции деградированной пробы III_2 .

Несмотря на то, что в составе исследованных экстрактов 25-норгопаны не обнаружены, в биodeградированных пробах по сравнению с исходными изменилось распределение терпанов. В пробе III_2 относительные концентрации гопанов и гомогопанов практически не изменились. В пробе IV_2 по сравнению с исходной (IV_1) незначительно увеличились концентрации углеводов C_{28} , C_{29} , C_{31} при очень сильном снижении содержаний гомогопанов C_{34} и C_{35} . В пробе V_2 по сравнению с исходной (V_1) стало меньше углеводов C_{29} , C_{31} , C_{35} , а гопана C_{30} , норгопанов C_{28} и гомогопанов C_{33} и C_{31} — больше. В целом в пробах экспериментов 4 и 5 уменьшилось отношение гопаны $\text{C}_{35}/\text{C}_{34}$ и увеличилось отношение Ts/Tm (см. табл. 4.27). В биodeградированных пробах III_2 , IV_2 и V_2 по сравнению с исходными изменилось соотношение в составе трицикланов — уменьшились концентрации низкомолекулярных трицикланов (C_{19-20}), что отразилось в снижении трицикланового индекса.

Распределение аренов в нафтенно-ароматической фракции хлороформенных экстрактов. На хроматограммах по общему ионному току биodeградированных проб в отличие от исходных в экспериментах 1, 2 фиксируются высокие пики, характеризующие повышенные концентрации в них метилфенантронов и диметилфенантронов, а в биodeградированных пробах экспериментов 3–5 эти углеводороды не идентифицируются. В биodeградированных пробах отсутствуют алкилированные бензолы, которые хорошо идентифицируются в исходных образцах (рис. 4.47).

В составе нафталинов в биodeградированных пробах по сравнению с исходными образцами не идентифицируются алкилнафталины и диметилнафталины. В биodeградированных пробах экспериментов 1, 2 существенно снижены концентрации триметилнафталинов (рис. 4.48), а в биodeградированных пробах экспериментов 3–5 эти углеводороды отсутствуют.

ИНТЕГРАЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ

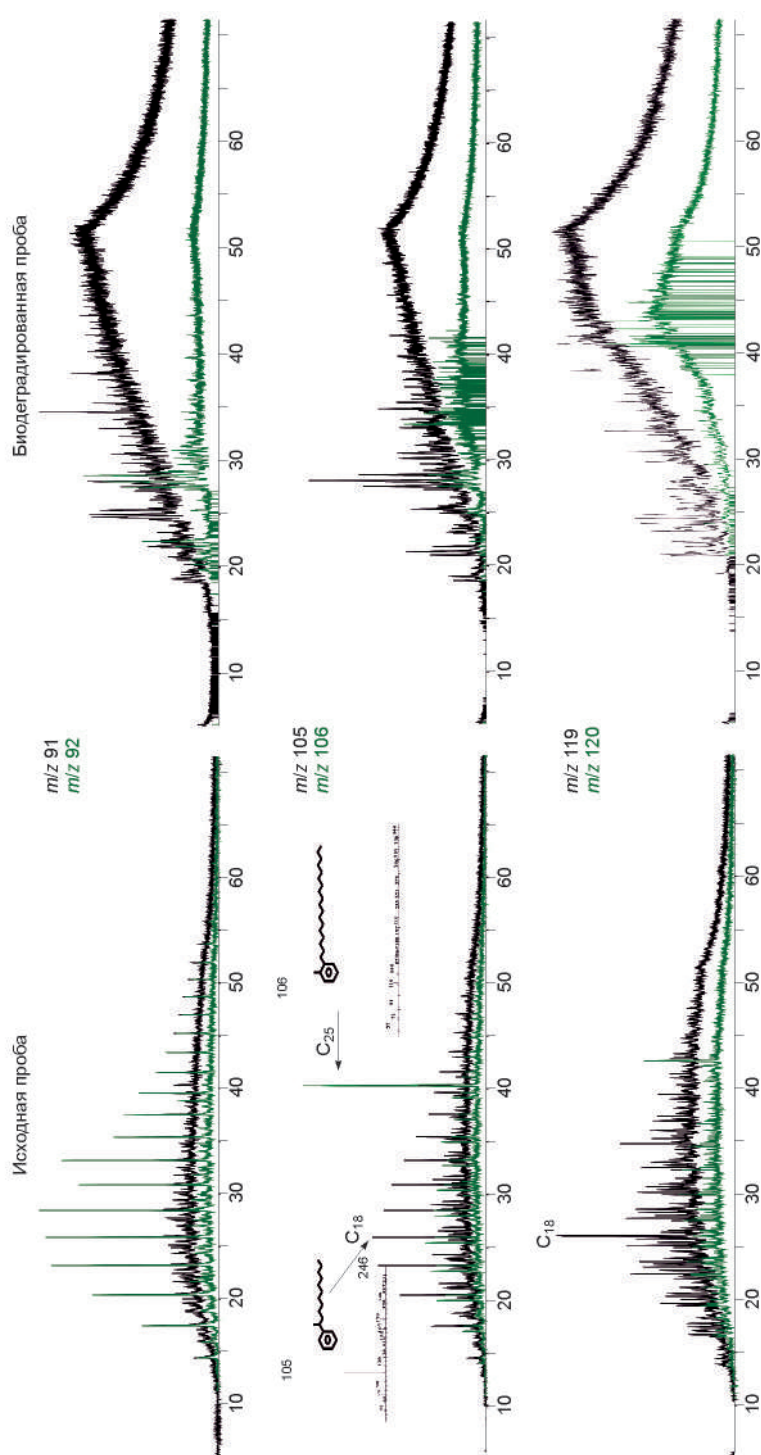


Рис. 4.47. Масс-фрагментогаммы алкилбензолов (m/z 91, 92), метилалкилбензолов (m/z 105, 106), диметилалкилбензолов (m/z 119, 120).

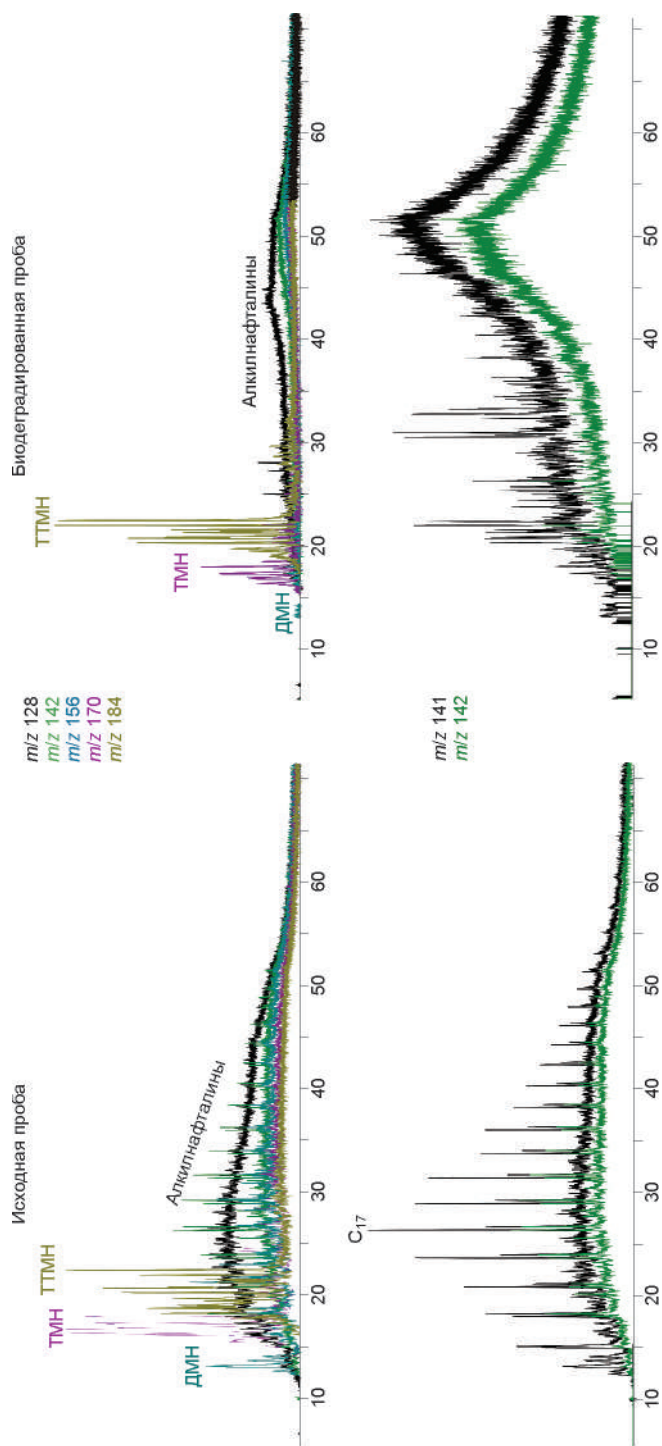
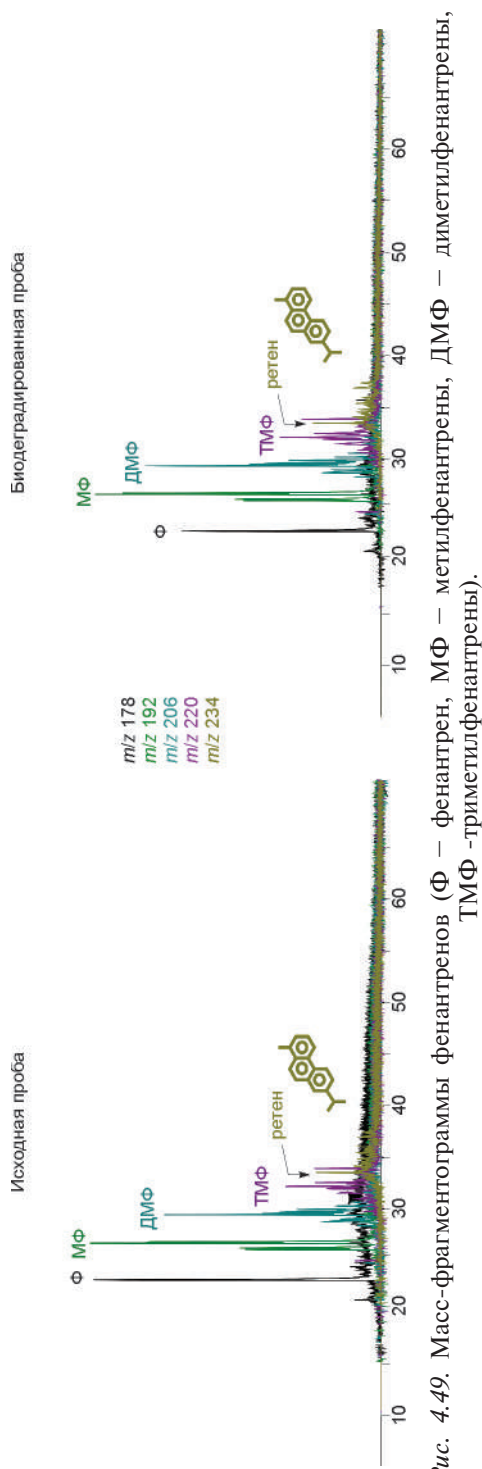


Рис. 4.48. Масс-фрагментограммы нафталинов (ДМН – диметилнафталины, ТМН – триметилнафталины, ТТМН – тетраметилнафталины).



В экспериментах 1, 2 биодеградация существенно не повлияла на распределение фенантронов (рис. 4.49). Кроме того, на масс-фрагментограммах фенантронов (m/z 234) как биодеградированной, так и исходной пробы (эксперимент 1) идентифицируется ретен – углеводород-биометка, предшественником которого являются полициклические терпены хвойных растений [Peters et al., 2005; и др.]. Вместе с тем в экспериментах 3–5 биодеградация изменила концентрационные соотношения фенантронов – в биодеградированных пробах не идентифицируются алкилзамещенные фенантрены.

В экспериментах 1, 3–5 в биодеградированных пробах I_3 , III_2 , IV_2 , V_2 по сравнению с исходными пробами I_1 , III_1 , IV_1 , V_1 существенно возросла концентрация метилтриароматических стероидов и диностеранов (биометки динофлагелят) [Pratt et al., 1991; Summons, Walter, 1990] (рис. 4.50). При биодеградации жидкой части модели шлама и шлама Советского месторождения (эксперименты 1а и 2) концентрация метилтриароматических стероидов и диностеранов не изменяется. По-видимому, эти углеводороды не разрушаются аэробными микроорганизмами, что позволяет использовать их в качестве биологических маркеров для определения источника нефтезагрязнения.

* * *

Сравнительный анализ результатов исследования показал, что насыщенные фракции исследованных хлороформенных

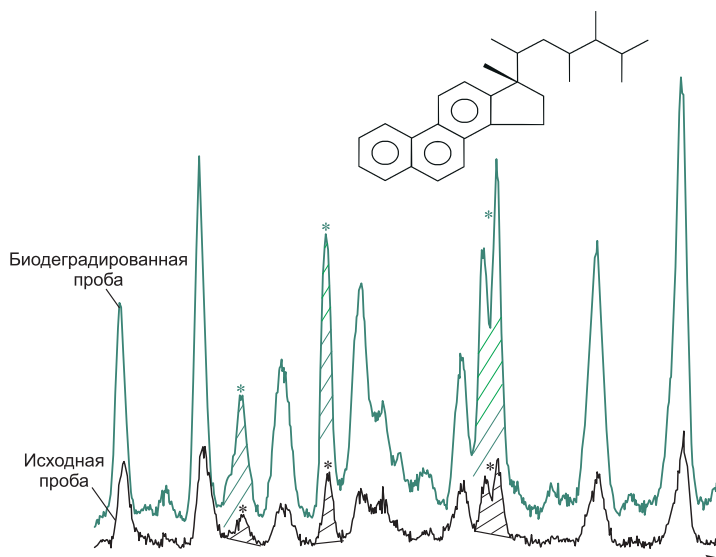


Рис. 4.50. Масс-фрагментогаммы метилтриароматических стероидов и (*) диностеранов (m/z 245).

экстрактов нефтезагрязнений (данные ГЖХ и ХМС), полученные до и после проведения экспериментов по моделированию биодеградации, существенно различаются по характеру распределения n -алканов и ациклических изопреноанов. В исследованных пробах экспериментов 1 и 2 n -алканов больше, чем изопреноидов, среди которых преобладают пристан (i - C_{19}) и фитан (i - C_{20}). В биодеградированных экстрактах пристан и фитан становятся доминирующими углеводородами, а концентрация n -алканов C_{17} и C_{18} , которые элюируются чуть раньше пристана (C_{17}) и фитана (C_{18}), существенно снижается. Следовательно, при диагностике биодеградации эффективным является использование отношений пристан/ n - C_{17} и фитан/ n - C_{18} . На основе этих отношений для оценки интенсивности процесса рекомендуется использовать следующие коэффициенты степени биодеградированности нефтепродуктов:

K_1 = пристан/ n - C_{17} биодеградированной пробы/ пристан/ n - C_{17} исходной пробы;

K_2 = фитан/ n - C_{18} биодеградированной пробы/ фитан/ n - C_{18} исходной пробы.

Однако, когда в биодеградацию вовлекаются не только n -алканы, но и другие компоненты нефти, включая изопреноиды и высокомолекулярные полициклические углеводороды (эксперименты 3, 4), использование коэффициентов K_1 и K_2 становится нецелесообразным.

В. А. Каширцевым [2003] была разработана стадийная шкала биодеградации нафтидов на востоке Сибирской платформы:

- слабая биодеградация (уничтожение части n -алканов);
- умеренная (полное уничтожение n -алканов, частичное — изопреноидов);

- сильная (уничтожение алканов и изопреноидов, частичное — стеранов и деметилирование гопанов, главным образом молекул, близких по строению к «биологической» конфигурации);
- интенсивная (полное бактериальное деметилирование гопанов и трициклоалканов).

В соответствии с этой шкалой биodeградация исследованных нефтезагрязнений и нефтей достигла слабой стадии в экспериментах 1 и 2, и сильной — в экспериментах 3, 4 и 5.

При слабой биodeградации в углеводородной части хлороформенных экстрактов практически не изменяется ряд параметров, которые можно рекомендовать в качестве меток для выявления источников нефтеезагрязнения:

- пристан/ фитан;
- данные по составу терпанов (соотношения по составу трицикланов, гопанов, присутствие в пробах углеводородов-биометок — гаммацеран, олеанан и др.);
- данные по составу полиароматических углеводородов (соотношения по составу фенантронов, присутствие в пробах углеводородов-биометок — ретен и др.).

Учитывая, что гаммацеран, олеанан, ретен, ароматические стероиды, диностераны и др. специфичные углеводороды-биометки устойчивы к биodeградации, их присутствие в биodeградированных пробах можно использовать для идентификации источников загрязнения вплоть до сильной стадии биodeградации. На высоких стадиях биodeградации малоэффективны стерановые и терпановые соотношения, так как происходит селективная утилизация некоторых групп изомеров и/или гомологов.

Сравнительный анализ информации по составу ароматических углеводородов исходных и окисленных продуктов показал, что уже на начальных стадиях биodeградации происходит полная редукция алкилбензолов и алкилнафталинов, частично деградируют диметил- и триметилнафталины и практически не изменяются фенантроновые и, вероятно, более конденсированные структуры. Однако к сильной стадии биodeградации проявляются кардинальные изменения в распределении всех исследованных ароматических углеводородов, включая полиароматические соединения.

Глава 5

БИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ КАК МЕТОД КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ОЧИСТКИ ВОД

5.1. ОСНОВЫ БИОТЕСТИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОД

Одно из важных направлений прикладной экологии — разработка эффективных биологических методов оценки состояния гидросферы, загрязнение которой токсичными веществами в настоящее время приобрело комплексный характер. Даже если бы было возможно определить содержание всех загрязняющих веществ в поверхностных водах, такая информация была бы недостаточна для каких-либо прогнозов, поскольку токсикометрические параметры установлены лишь для незначительной части этих веществ. Кроме того, результат комбинированного действия двух и более токсичных веществ, имеющихся в исследуемом образце в небольших количествах, предсказать достаточно сложно. Соединения, не токсичные при изолированном действии, могут вызывать значительный патологический эффект при комбинированном влиянии [Пети, 1999]. Поэтому для оценки токсичности природных вод, в том числе и питьевых, используют тесты на различных животных и растительных организмах. Предоставляя мало информации о природе поллютанта, в отличие от химических и физико-химических методов анализа, биотестирование дает возможность с большой степенью достоверности определить степень интегральной токсичности объекта исследования [Гончарук, 2007].

Методы биотестирования обладают высокой чувствительностью, экспрессностью, надежностью, универсальностью и малой себестоимостью. Они просты в проведении, поддаются инструментализации и автоматизации, а их результаты легко интерпретируемы. Еще одно преимущество этих методов заключается в том, что по сравнению с биотестами на высших теплокровных животных они обладают значительными преимуществами в этической сфере [Архипчук, 2005].

В настоящее время в Украине действуют одновременно два нормативных документа, которые регламентируют качество питьевой воды: ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством» и ГСанПиН 136/1940 «Вода питьевая. Гигиенические требования и качество воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения». ГСанПиН действует с 1996 г., количество нормативов в нем увеличено до 56 (в ГОСТе — 28), для некоторых показателей они стали более жесткими, появились своевременные рекомендации относительно оценки физиологической полноценности минерального состава питьевой воды. На наш взгляд, измерить физиологическую полноценность химического состава воды можно только биологическими методами, и

в первую очередь методами биотестирования на клеточном уровне. Однако современная мировая нормативная база качества питьевой воды не затрагивает этот аспект, поэтому она требует дальнейшего совершенствования [Архипчук, 2005] .

Способы оценки качества водной среды с помощью биологических подходов подразделяют на методы биоиндикации и биотестирования. Биотестирование предполагает целенаправленное использование стандартных тест-организмов или их тест-функций для определения степени токсичности водной среды (сточных, природных и питьевых вод). В широком понимании биотестирование представляет собой методический прием, основанный на оценке влияния фактора среды на организм в целом, его отдельную функцию или систему организмов [Воронова, 2003; Методы..., 1989]. Процедура биотестирования предполагает проведение экспериментов в лабораторных условиях, и в этом ее отличие от биоиндикации, которая о качестве воды судит по наличию или отсутствию тех или иных видов гидробионтов в природных поверхностных водах.

Естественно, что биотестирование, особенно при использовании одиночных биотестов, должно применяться совместно с методами аналитической химии, а в случаях оценки риска для здоровья человека изучаемых водных проб — с результатами стандартных санитарно-гигиенических методик. Однако перспективность и эффективность биологического подхода для экспресс-анализа качества различных типов вод, а также оценки токсичности растворенных веществ не вызывают сомнений.

С целью наиболее эффективного анализа качества природных вод различного происхождения методами биотестирования подбираются тест-организмы, как правило, гидробионты, которые отвечают определенным требованиям. Критерии отбора, оптимальные для конкретных условий и в то же время простые для использования набора биотестов, следующие:

- тест-организмы не менее двух трофических уровней, например, ракообразные и рыбы, которые обеспечат необходимый спектр чувствительности к воздействиям исследуемых проб воды;
- биотесты из набора должны обладать высокой чувствительностью на действие широкого набора токсических веществ, видоспецифичность тестов по чувствительности к действию различных агентов должна дополнять друг друга;
- материальные расходы на биотестирование должны быть низкими, с использованием недорогих материалов, реактивов, оборудования, с учетом выполнения определенных экспериментов;
- тест-организмы, материалы и необходимое оборудование для проведения процедур биотестирования должно быть в наличии или легко получаемыми;
- выполняемые анализы должны быть безопасными и не допускать загрязнения окружающей среды;
- методы биотестирования должны быть стандартизированными и легко воспроизводимыми;

- биотесты должны быть универсальными, т. е. иметь широкое применение, не ограничиваясь каким-либо регионом или экосистемой;
- время, затраченное на биотестирование и обработку полученных данных, хотя и не считается решающим фактором, не должно превышать пяти суток. Результаты биотестов желательно получать оперативно, в противном случае утрачивается возможность быстрого реагирования.

В Украине восемь методик аттестованы для определения острой и хронической токсичности природных и сточных вод. Они включают тест-организмы разных трофических уровней и систематических групп, в частности: бактерию *Photobacterium phosphoreum* [Методика..., КНД 211.1.4.060-97], представителя простейших — инфузорию *Tetrahymena pyriformis* [Методика..., КНД 211.1.4.059-97], водоросль *Scenedesmus quadricauda* [Методика..., КНД 211.1.4.058-97], ракообразных *Daphnia magna* и *Ceriodaphnia affinis* [Методика..., КНД 211.1.4.054-97; Методика..., КНД 211.1.4.055-97, Методика..., КНД 211.1.4.056-97], рыбу *Poecillia reticulata* [Методика..., КНД 211.1.4.057-97], а также плодовую мушку *Drosophila melanogaster* для анализа генотоксичности окружающей среды [Методика..., 1999].

Агентство по охране окружающей среды (США) в качестве основного набора для определения качества водных проб использует тесты по выживаемости и росту рыб, например *Pimephales promelas* на ранних стадиях развития, по выживаемости и темпам размножения цериодафнии *Ceriodaphnia dubia*, по росту клеток водоросли *Selenastrum capricornutum* [Short-term..., 1994]. Перечисленный набор биотестов используется для оценки токсичности загрязненных природных и сточных вод.

В Канаде для оценки токсичности сточных вод рекомендован следующий набор: бактериальный тест, оценивающий изменения в свечении клеток у *Vibrio fischeri* (Microtox-тест), микроводорослевый тест, фиксирующий темпы роста культуры *Selenastrum capricornutum*, тест по скорости размножения и смертности у представителя ракообразных *Ceriodaphnia dubia* и так называемый SOS-тест на генотоксичность с использованием бактерии *Escherichia coli* [Costan et al., 1993].

Приведем еще несколько наборов тест-организмов, применяемых в европейских странах. Во Франции мониторинг острой токсичности водной среды осуществляется с помощью дафний, дополнительно используют Microtox-тест и стандартный тест на мутагенность [Vassuer et al., 1991]. В Германии основным тест-организмом является рыба, в частности язь *Leuciscus idus* [Biologische..., 1992], дополнительно анализируют данные по дафниям, водорослям и люминесцентным бактериям. Первичный скрининг в Англии осуществляют с применением бактерий (Microtox-тест) и определением смертности у рачков *Daphnia*; дальнейшее тестирование включает оценку ростовых процессов у водоросли *Selenastrum*, а также регистрацию смертности у лососевых и карповых рыб.

В целом практический выбор экотоксикологических тестов относительно тест-организмов, тест-функций и тестируемых условий достаточно большой. Например, в литературе описано более 120 биотестов для

анализа токсичности природных вод [Keddy et al., 1995]. Многие исследователи продолжают предлагать новые методы, оценивающие специфические аспекты экотоксичности водной среды, не уделяя внимания оценке качества питьевых вод методами биотестирования.

Из стандартизованных биотестов для оценки качества питьевых вод рекомендуется применение методов биотестирования с помощью ветвистоусых рачков: дафнии (*Daphnia magna*) и цериодафнии (*Ceriodaphnia affinis*), которые утверждены как национальные стандарты Украины: ДСТУ 4173:2003 и ДСТУ 4174:2003 [Heddele, 1991; Keddy et al., 1995]. Украинские стандарты соответствуют в модифицированной форме международным стандартам – ISO 6341:1996 и ISO 10706:2000 [Архипчук, 2005; Гончарук, 2007]. Сущность методов заключается в регистрации разницы между выживаемостью или плодовитостью дафний и цериодафний в исследуемых питьевых водах и водной средой, в которой тест-организмы культивируются (контроль). Критерием острой летальной токсичности является гибель 50 % и более особей дафний или цериодафний в опыте по сравнению с контрольными показателями. Критерием хронической токсичности для дафний является достоверное уменьшение численности самок или плодовитости в опыте по сравнению с контролем за 21 сутки; для цериодафний – достоверное снижение выживаемости или плодовитости за период 6–8 суток до появления у 60 % самок трех последовательных пометов. Методики относительно просты, не требуют дорогостоящего специального оборудования, достаточно информативны и экспрессивны. Существуют более ранние (1997) нормативные документы, разработанные и утвержденные Министерством охраны окружающей среды и ядерной безопасности Украины, recommending метод биотестирования на цериодафниях для определения качества питьевых вод [Методика..., КНД 211.1.4.059-97; Методика..., КНД 211.1.4.058-97; Методика..., КНД 211.1.4.054-97].

Продолжительное время в нашей лаборатории практикуется использование биотеста на кишечноротовых (пресноводная гидра *Hydra attenuata*). При этом оцениваются морфологические изменения (сублетальные эффекты) у пресноводной гидры и ее выживаемость (летальные эффекты) вследствие влияния токсичных образцов [Trottier et al., 1997]. А также тест на гуппи, острую токсичность водной среды оценивают по выживаемости аквариумных рыб – гуппи *Poecillia reticulata*, культивируемых в исследуемой воде в течение 96 ч [Методика..., КНД 211.1.4.055-97].

При тестировании сточных и загрязненных природных вод не возникает трудностей с получением четкого и достоверного ответа тест-организмов на токсичность водной среды. А определить качество вод с низким уровнем загрязнения или питьевых вод возможно только с подключением чувствительных тест-функций, изменения которых при действии неблагоприятных факторов начинаются задолго до гибели тест-объекта. В этом аспекте применяются физиологические показатели (поведенческие и метаболические), биохимические, генетические (например, хромосомные aberrации) и цитологические (например, изме-

нение формулы крови) [Методика..., КНД 211.1.4.060-97; Short-term..., 1994; Лугаськова, 2001]. При этом исследования на клеточном уровне развиваются в двух направлениях. Во-первых, проводится цитологический анализ изменений клеток крови при влиянии токсических проб воды или растворов веществ, во-вторых — исследования генотоксичности при помощи микроядерного теста [Верголяс и др., 2009].

Кровеносная система и клетки крови прямо или опосредованно реагируют на воздействия различных физико-химических факторов среды. Функцией крови является снабжение всех органов и тканей организма питательными веществами и кислородом для обеспечения обменных процессов в клетках. Таким образом, кровеносная система участвует в интеграции организменного ответа наряду с центральной нервной системой и гуморальными регуляторами, от ее функционального состояния зависят клеточный гомеостаз и возможность организма к устойчивости при повреждающих воздействиях среды, а также способность и скорость восстановительных процессов [Гончарук, Верголяс, 2008].

Многочисленные исследования показали перспективность использования гематологических показателей водных тест-организмов (в большинстве случаев рыб) в биотестировании [Верголяс и др., 2009; Гончарук и др., 2010a, 2010b; Лугаськова, 2001].

Многими исследованиями показано, что при токсическом влиянии на организм рыб происходят изменения лейкоцитарной формулы их крови. А именно, наблюдается увеличение доли сегментоядерных нейтрофилов, эозинофилов, базофилов и моноцитов. Отмечено, что степень выраженности этих изменений зависит от степени токсического воздействия [Верголяс и др., 2009].

Для характеристики структурных и количественных изменений важнейших компонентов клеточного ядра (хромосом и генов), являющихся носителями генетической информации, наиболее часто используют следующие цитогенетические методы: определения частоты хромосомных aberrаций, сестринских хроматидных обменов, микроядер, повреждений ДНК (аддукты, разрывы нити ДНК, COMET-тест); а также изменений флуоресценции при гибридизации *in situ* (FISH-метод) [Там же].

Указанные выше методы удовлетворяют современным требованиям, предъявляемым к исследованиям качества водных образцов: они определяют их биологические свойства на (суб-) клеточном уровне, регистрируют изменения в наследственном аппарате, объективно характеризуют отдаленные последствия их воздействия [Гончарук и др., 2010a].

Микроядерный тест является одним из наиболее распространенных методов выявления веществ с генотоксическими свойствами [Milosevic-Djordjevic, 2007]. Этот тест превышает по информативности и оперативности тест на хромосомные aberrации и имеет ряд других преимуществ — меньшее число артефактов, возможность лучшего учета. Кроме того, он менее трудоемок и более продуктивен [Inoue et al., 1997; Heddele, 1991].

Микроядра представляют собой небольшие округлые внеядерные тельца, которые формируются при конденсации ацентрических хромосомных фрагментов или целых хромосом, не включенных в основное

ядро по завершении клеточного деления. Образование микроядер может быть обусловлено нарушениями различных клеточных механизмов. Так, микроядра, несущие хромосомные фрагменты, возникают после прямых разрывов нити ДНК, репликации на поврежденной ДНК-основе, репрессии синтеза ДНК (кластогенные повреждения). Микроядра, включающие целые хромосомы, образуются вследствие нарушений веретена деления, кинетохора или других частей митотического аппарата (анеугенные повреждения). Следовательно, повышенная частота клеток с микроядрами является биомаркером генотоксических эффектов, которые могут возникнуть вследствие влияния кластогенных или анеугенных агентов [Al-Sabti, Metcalfe, 1995; Inoue et al., 1997].

До настоящего времени вопрос о том, играет ли формирование микроядер какую-либо особую роль в канцерогенезе, остается открытым. В любом случае наличие микроядер в клетке указывает на геномную нестабильность [Al-Sabti, Metcalfe, 1995].

Использование клеточных биомаркеров самих по себе или же в сочетании с традиционными методами на организменном уровне крайне необходимо на современном этапе биотестирования природных, в том числе и питьевых, вод. Универсальность клеточной организации открывает широкие возможности для токсикологических исследований с применением различных групп животных и растений и последующей экстраполяцией полученных результатов на клетки и организм человека.

В зависимости от целей исследования и технических возможностей лаборатории применяют минимально необходимый, оптимальный или имеющий дополнительные возможности набор для биотестирования. На основе полученных нами результатов рассмотрим несколько конкретных примеров.

В минимально необходимом наборе для биотестирования можно объединить тесты с дафниями или цериодафниями (как представителями животных), лук, салат или пшеницу (как представителями растений). В другом варианте возможно сочетание двух биотестов с беспозвоночными (дафния/цериодафния) и позвоночными (рыба) животными. Эти тест-организмы используют для определения токсичности водных проб по химическим загрязнениям. Для тестирования биологического загрязнения следует использовать тест на бактериальное загрязнение (например, сероводородный).

Оптимальный набор для биотестирования может включать дафнию или цериодафнию, а также гидру (представителей беспозвоночных животных, различающихся по своим реакциям на токсичные вещества); лук, салат и пшеницу (как представителей одно- и двудольных растений с дифференцированной реакцией на химические субстанции), рыбу (как представителя позвоночных животных) и показатели на клеточном уровне.

Для формирования набора биотестов с дополнительными возможностями к оптимальному комплексу добавляют цитотоксические исследования на лейкоцитах (формула крови) и микроядерный тест (определение структурных изменений геномов клеток у тест-организмов из

оптимального набора: лука и рыбы) с целью углубленного анализа водных образцов, а также детальной характеристики последствий их воздействия на живой организм.

Для практического применения исследовательские учреждения и отдельные ученые формируют собственные наборы биотестов, наиболее целесообразные в соответствии с их техническими возможностями, имеющегося опыта работы, например с животными или растениями, культурами организмов, а также исходя из поставленных задач.

5.2. ВЫБОР СИСТЕМЫ БИОТЕСТОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ И ДРЕНАЖНЫХ ВОД И РАСТВОРОВ МОДЕЛЬНЫХ ТОКСИКАНТОВ

В настоящее время оценка степени экологической опасности традиционно осуществляется путем определения в окружающей среде отдельных потенциально опасных веществ или воздействий и сравнения полученных результатов с законодательно установленными для них предельно допустимыми величинами [Мелехова и др., 2007]. Результаты, полученные с помощью химико-аналитического контроля, биоиндикации и биотестирования, успешно дополняют друг друга и являются важными для оценки экологического неблагополучия экосистемы [Биотестовый анализ..., 2007; Беднаржевский и др., 2010]. В качестве объектов для биотестирования применяются разнообразные организмы, как эукариотические, так и прокариотические [Кабиров, 2010; Маячкина, Чугунова, 2009].

Природные воды и воды, имеющие антропогенное происхождение, являются весьма специфической средой, в которой состояние токсикантов и проявление их химических свойств и биологической активности существенно отличаются от более простых экспериментальных моделей, на которых обычно проводятся лабораторные исследования их химических, биологических, токсических и других свойств. Нормальная жизнедеятельность гидробионтов, а, следовательно, и уровень их устойчивости к различным повреждающим агентам, в частности к токсическим веществам, а также степень токсичности различных групп веществ в значительной степени определяются такими абиотическими факторами водной среды, как: минерализация, жесткость, pH, соотношение ионов, наличие комплексонов, содержание кислорода, температура и т. д. [Толкачева, 2004].

Методика биотестирования

Для оценки токсичности исследуемых образцов (сточных вод, очищенных и неочищенных химических растворов, дренажных вод и других экспериментальных образцов) в данной работе была подобрана трехкомпонентная тест-система, состоящая из организмов различных трофических уровней. Тест-система состояла из прокариотических и эукариотических организмов, хорошо растущих в лабораторных условиях и

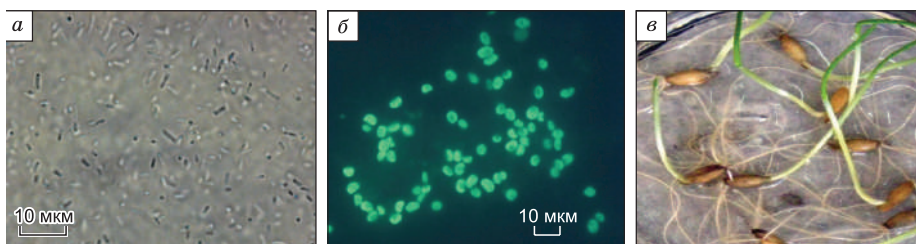


Рис. 5.1. Морфология использованных в опыте тест-организмов: *Escherichia coli* (а), *Chlorella vulgaris* (б), *Avena sativa* (в).

обладающих высокой чувствительностью к наиболее распространенным загрязнителям природной среды.

Все перечисленные компоненты давно и достаточно широко применяются для биотестирования [Методика определения токсичности..., 2007; Шеховцова, 2000; Arkhipchuk et al., 2000; Aquatic Toxicity Testing..., 2001; Kaza et al., 2007 и др.; Methods..., 1991].

Escherichia coli относится к прокариотам, гетеротрофам. В работе использован штамм DH 5 alpha, который широко используется в качестве санитарно-показательного организма (рис. 5.1, а).

Chlorella vulgaris (Хлорелла обыкновенная) относится к низшим растениям, эукариотам, автотрофам, продуцентам (рис. 5.1, б). Используется во многих лабораториях мира, поэтому результаты биотестирования, полученные с ее помощью, можно сравнивать с имеющимся мировым банком данных.

Avena sativa (Овес посевной) относится к высшим растениям, эукариотам, автотрофам, продуцентам (рис. 5.1, в). Является наиболее часто используемым для биотестирования организмом с хорошо изученной биологией и экологией.

Для оценки степени токсичности исследуемых образцов были использованы специальные методы, учитывающие особенности биологии и физиологии тест-организмов.

Определение токсической активности исследуемых растворов по отношению *E. coli* проводили диско-диффузионным методом [Практикум..., 2005], для семян овса использовали методику [Кабилов, 1997]. Тест на хлорелле проводили по [Методика..., 2007]. Для проведения тестирования рН некоторых образцов был доведен до нейтральных или близких к нейтральным значений, чтобы исключить токсичность пробы из-за величины рН. Все эксперименты проводили в трехкратной повторности с соблюдением стерильности.

Для получения сопоставимых результатов по итогам тестирования рассчитывали индекс токсичности (ИТФ) оцениваемого фактора для каждого тест-организма:

$$\text{ИТФ} = \text{ТФ}_o / \text{ТФ}_k, \quad (5.1)$$

где ТФ_o – значение регистрируемой тест-функции в опыте, ТФ_k – в контроле.

Величина ИТФ изменяется от 0 до М, где М — любая положительная величина. По полученному среднему значению ИТФ определяли класс токсичности каждого исследуемого раствора [Кабилов, 1997].

5.3. ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ СТОЧНЫХ ВОД, ПОСТУПАЮЩИХ В НОВОСИБИРСКОЕ ВОДОХРАНИЛИЩЕ, И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ОЧИСТКИ

Новосибирское водохранилище, расположенное на юге Западной Сибири, — природно-техногенная система, созданная в середине XX в. в бассейне Верхней Оби. Новосибирское водохранилище на р. Обь (рис. 5.2) — самый крупный искусственный водоем на территории Западной Сибири. Проблема качества воды в водохранилище стала особенно актуальна в последние годы, когда возросла его роль как источника питьевого водоснабжения. Это потребовало не только весьма серьезного анализа рационального количественного распределения воды, но и глубокого изучения ее качественного состава [Савкин, 2000]. Среди источников поступления химических веществ в Новосибирское водохранилище особую обеспокоенность вызывают сточные воды предприятий, расположенных в его бассейне. Это связано с возможным влиянием загрязняющих токсичных веществ на экосистему водоема. Именно поэтому особое значение приобретают исследования качества воды Новосибирского водохранилища и источников поступления в него химических веществ.

В последнее время все большее значение приобретают методы прямой оценки токсичности водной среды, т. е. биотестирование качества воды с помощью чувствительных гидробионтов. Возможности биотестов в этой области исключительно велики. Есть все основания полагать, что по мере обработки и унификации биотестов (особенно на основе использования наиболее удобных и доступных для работы в любой лаборатории мелких видов и форм гидробионтов) они прочно войдут в арсенал средств контроля загрязнения и существенно сократят объем трудоемких и дорогостоящих анализов сточных вод химическими и аппаратурными методами. При этом будет решена одна из главных задач борьбы за чистоту водоемов — контроль источников загрязнения по биологическим показателям.

Очистные сооружения г. Камень-на-Оби и пос. Ордынск принимают хозяйственно-бытовые и промышленные сточные воды, которые после биологической очистки сбрасываются в Новосибирское водохранилище. В случае сброса недостаточно очищенных стоков содержащиеся в них загрязняющие вещества могут привести к ухудшению экологического состояния водоема, снижению его способности к самоочищению. В связи с этим целью данной работы явилась оценка степени очистки сточных вод, поступающих в Новосибирское водохранилище с очистных сооружений г. Камень-на-Оби и пос. Ордынское, методами биотестирования.

Пробы воды отбирались на очистных сооружениях на входе и на выпуске. Химико-аналитические работы по определению основных гид-

рохимических параметров выполнялись в аккредитованном отделе по контролю качества природных и сточных вод ФГУ «ВерхнеОбье-водхоз» Минприроды РФ по стандартным методикам анализа пресных вод, т. е. по официально издаваемым методикам выполнения измерений (МВИ) для целей государственного и производственного контроля в области природопользования и охраны окружающей среды в соответствии с ПНД Ф (Перечень нормативной документации, Федеральный) согласно Перечню методик, внесенных в государственный реестр методик количественного химического анализа [Перечень..., 2009]. Анализ содержания тяжелых металлов проведен в Институте геологии и минералогии СО РАН атомно-абсорбционным методом.

Метод биотестирования, информация о тест-объектах и регистрируемых тест-функциях приведены в разделе 5.2.

Характеристика объекта исследований

Основное питание водохранилища происходит через входной створ р. Обь в районе г. Камень-на-Оби (более 95 %) (рис. 5.2).

На боковую приточность в пределах самого водоема приходится менее 5 % годовой величины притока. Химический состав воды в Новосибирском водохранилище формируется, в основном, также за счет основного притока р. Обь. Поступление химических веществ с водой р. Обь в приходной статье баланса является преобладающим (93–95 %) [Подлипский, 1985]. Нами проанализированы основные источники поступления химических веществ в воды водохранилища [Двуреченская, 2012]. Показано, что даже самый крупный приток Новосибирского водохранилища — р. Бердь, не вносит ощутимого вклада в формирование химического состава воды водохранилища. Столь же невелики и гидрогеохимические потоки, ибо подземный годовой водообмен Новосибирского водохра-

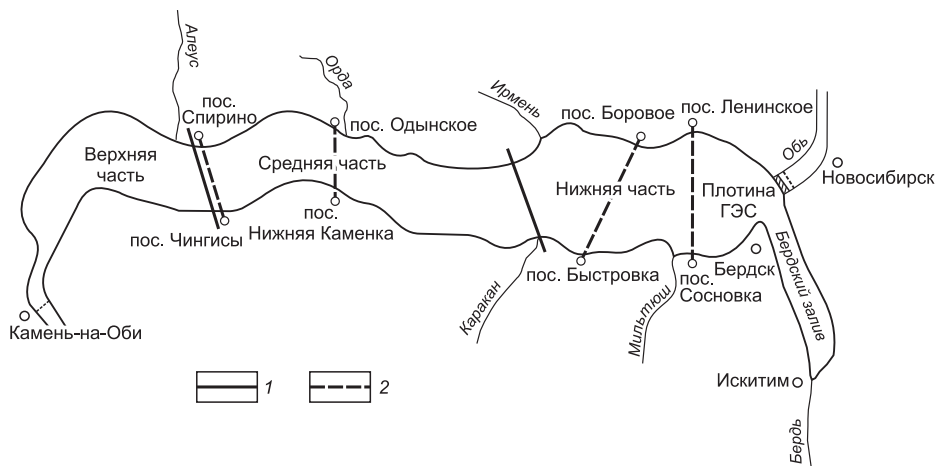


Рис. 5.2. Схема Новосибирского водохранилища.

1 — границы между частями водохранилища; 2 — створы отбора проб.

нилища составляет не более 1 % от полного его объема. Еще одним источником поступления химических веществ в воды Новосибирского водохранилища может быть обрушение берегов. Сравнительный анализ проб воды, отобранных в местах наиболее заметной абразии – в районе пос. Сосновка и в районе с укрепленными берегами – пос. Ленинское (рассматриваемом как фоновый, где берегозащитные сооружения были введены в эксплуатацию в 2006 г.), за период 2006–2010 гг. показал, что химический состав воды различается незначительно [Там же]. Оценка поступления такого приоритетного для Новосибирского водохранилища загрязняющего вещества, как нефтепродукты, показала, что приток нефтепродуктов с берегов вряд ли превысит 4–4,5 т в год, тогда как через створ Камень-на-Оби поступает в год более 800 т, что также говорит об относительной малости и этого источника загрязнений [Булычева и др., 2011]. Также не вносят ощутимого вклада в загрязнение воды Новосибирского водохранилища сбросы предприятий на основании данных 2-ТП (водхоз).

Результаты биотестов

По отношению к прокариотам тестируемые пробы очистных сооружений г. Камень-на-Оби (вход) являлись стимулирующими, пробы очистных пос. Ордынское (вход) – ингибирующими. Пробы, прошедшие очистку, давали эффект в пределах нормы (табл. 5.1). Пробы очистных систем г. Камень-на-Оби (вход) оказывали стимулирующее действие на все компоненты тест-системы. Пробы очистных систем пос. Ордынское (вход) стимулировали рост высших растений, но при этом угнетали рост бактерий и водорослей. В данном эксперименте прокариоты оказались чувствительны к комплексу веществ, имеющихся в пробах (см. в табл. 5.1).

В табл. 5.2 представлены результаты химических анализов проб воды по тем химическим показателям, по которым выявлены существенные различия.

Таблица 5.1

Значения ИТФ и общая токсичность образцов с очистных сооружений

Проба	ИТФ по <i>Escherichia coli</i>	ИТФ по <i>Chlorella vulgaris</i>	ИТФ по <i>Avena sativa</i>	Общая токсичность (ИТФ _{ср})	Класс токсичности	pH
К	1,0	1,0	1,0	1,0	V – норма	
2	1,0	1,03	0,9	0,98	V – норма	7,5
5	1,0	0,95	0,95	0,97	V – норма	7,1
6	1,1	1,72	1,05	1,29	VI – стимуляция	7,9
7	0,6	0,22	1,05	0,62	III – средняя	7,5

Примечание. 2 – Очистные пос. Ордынское (выход); 5 – Очистные г. Камень-на-Оби (выход); 6 – Очистные г. Камень-на-Оби (вход); 7 – Очистные пос. Ордынское (вход).

Таблица 5.2

Результаты химических анализов проб воды

Проба	БПК ₅ , мг/дм ³	ХПК, мг/дм ³	Нефтепродукты, мг/дм ³	ПВА, мг/дм ³	Zn, мкг/дм ³
Очистные г. Камень-на-Оби (вход)	23,1	109,2	0,37	0,317	50
Очистные г. Камень-на-Оби (выход)	7,7	19,6	0,104	0,076	12
Очистные пос. Ордынское (вход)	42,7	170,9	1,11	1,86	276
Очистные пос. Ордынское (выход)	14,35	76,0	0,183	0,125	35

Известно, что углеводороды влияют на рост и некоторые функции тест-организмов. Так, всхожесть семян овса при биотестировании сред с содержанием нефти 0,5, 5 и 10 % уменьшается в 1,3–1,5 раза, всхожесть семян редьки — в 2,0–2,6 раза [Пермяков, 2012]. По данным [Беднаржевский и др., 2010] для хлореллы установлена статистически значимая линейная зависимость между результатами биотестирования экологического состояния поверхностных вод и результатами физико-химических методов анализов. Выявлена зависимость от концентрации нефти в почве таких параметров, как всхожесть семян, вес и длина проростков, развитие корневых волосков. Отмечено, что при массовой доле нефти 1 % фитотоксический эффект практически незаметен. В то же время при более высоких концентрациях наблюдалось значительное отставание всхожести семян и развития растений от контрольных параметров. Наиболее выраженный фитотоксический эффект наблюдался при использовании почвы, недавно подвергшейся нефтяному загрязнению [Киреева и др., 2007]. Несмотря на то, что в нашем эксперименте каждый из перечисленных тест-объектов достаточно стабильно реагировал на изменение концентрации загрязняющих веществ и теоретически позволял нам достаточно точно определить степень загрязнения, часто реакции разных тест-объектов не совпадали. Вероятно, это связано с тем, что одни и те же вещества могут быть более токсичны для одних организмов и менее или нетоксичны для других [Маячкина, Чугунова, 2009].

Согласно исследованиям изменения интегральной токсичности водной среды, в процессе биодеструкции загрязняющих ее нефтепродуктов с помощью ассоциации штаммов-деструкторов экспресс-методы, как правило, выявляют первичную негативную реакцию клеток тест-культуры на анализируемую среду. Более длительный ростовой бактериальный тест не дает столь однозначных результатов. В опытах наблюдается как стимулирующее, так и ингибирующее влияние среды после биодеструкции на тест-культуру. Это свидетельствует о сложности процессов, происходящих при биодеструкции, и о возможной адаптации (выживание и размножение) бактериальных клеток к таким средам. Апробация методики оценки интегральной токсичности загрязненной почвы с использованием высших растений на модельном загрязнении

почвы нефтью и дизельным топливом, проведенная группой В. П. Холоденко, показала, что по чувствительности к таким загрязнениям ряд огородных культур (горчица, салат, укроп) превосходит злаковые (овес, рожь, ячмень). Причем токсичность поллютантов проявляется как в уменьшении всхожести семян, так и в снижении длины проростков и корней, а также сухой массы наземной части растений. При использовании в качестве тест-организма горчицы наблюдали заметное снижение токсичности почвы после биодеструкции загрязняющего ее дизельного топлива [Холоденко и др., 2001].

В результате проведенных экспериментов установлено, что пробы сточных вод, прошедшие очистку, по ИТФ каждого тест-объекта и по среднему ИТФ относились к V классу токсичности (норма). Пробы, поступающие в очистные г. Камень-на-Оби, во всех случаях оказывали стимулирующий эффект (VI класс токсичности). При этом данная проба воды до очистки стимулировала рост хлореллы интенсивнее, чем после очистки. Средний ИТФ проб очистных сооружений пос. Ордынское на выходе соответствовал норме, на входе — средней токсичности. Сопоставление данных по биотестированию и химическому составу исследуемых проб (см. табл. 5.1 и 5.2) позволяет сделать вывод, что наибольшая токсичность воды на входе на очистные сооружения в пос. Ордынское может быть обусловлена большими, по сравнению с другими пробами, содержаниями легкоокисляемых органических веществ (по величинам БПК₅), нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ, ионов металлов, например, Zn.

5.4. ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ДРЕНАЖНЫХ РАСТВОРОВ УРСКОГО ХВОСТОХРАНИЛИЩА (КЕМЕРОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Основные вопросы, определяющие промышленную и экологическую безопасность хвостохранилищ, связаны с технологическими особенностями эксплуатации, методами контроля безопасности сооружения, обеспечением статической и фильтрационной устойчивости, методами исследований, наблюдений и представлением получаемых результатов. Как правило, оценка воздействий на окружающую среду, типизация и классификация их последствий рассматриваются отдельно, а практические вопросы повышения экологической безопасности связываются с разработкой и внедрением эффективных мероприятий по снижению негативных последствий эксплуатации накопителей отходов рудообогащения [Гулан, 2005]. Старые хвостохранилища, выполненные без учета фильтрации и других факторов, нередко становятся источником экологической опасности, в том числе источником загрязнения почвенных вод и атмосферы.

В настоящее время оценка степени экологической опасности традиционно осуществляется путем определения в окружающей среде отдельных потенциально опасных веществ или воздействий и сравнения полученных результатов с законодательно установленными для них предельно допустимыми величинами [Мелехова и др., 2007]. Однако ана-

литические методы имеют ряд недостатков, в частности, не позволяют оценить уровни биологических эффектов. Поэтому результаты, полученные с помощью химико-аналитического контроля, биоиндикации и биотестирования, успешно дополняют друг друга и являются важными для оценки экологического неблагополучия экосистемы [Биотестовый анализ..., 2007].

Целью работы была оценка токсичности дренажных растворов Урского хвостохранилища до и после их очистки методом биотестирования.

Метод биотестирования, информация о тест-объектах и регистрируемых тест-функциях приведены в разделе 5.1. Подробная информация о кислых дренажных водах Урского хвостохранилища (Кемеровская область), а также о методах нейтрализации их золами ГРЭС и торфогуминовыми препаратами (ТГП) приведена в разделе 3.1.

Результаты тестирования

В экспериментах по изучению воздействия кислых дренажных вод Урского хвостохранилища, нейтрализованных искусственными материалами: зола Березовской ГРЭС и ТГП, на тест-организмы разных трофических уровней были получены следующие результаты.

В первом эксперименте (нейтрализация дренажных вод 0,5–5,0 г золы и 3–6 мл ТГП) шесть из 14 образцов оказывали угнетающее действие на *Escherichia coli* и три образца (холостая проба дренажа и пробы, содержащие 5 г золы) оказывали стимулирующий эффект (табл. 5.3). Большинство проб были сверхтоксичными для хлореллы (рис. 5.3). Стимулирующим действием обладали только дренажные растворы, содержащие 1 г золы (рН 8) и 3 мл ТГП (рН 2).

По отношению к высшим растениям (семена овса) токсичность в пределах нормы имели пробы с высоким содержанием золы (3.1, 6.1 и 6.2), три пробы имели низкую и среднюю токсичность и восемь образцов были сильно токсичными.

В первом эксперименте общая токсичность исследованных образцов во всех случаях была ниже нормы. Дренажные растворы Урского хвостохранилища в чистом виде, а также нейтрализованные ТГП, обладали сверхвысокой токсичностью и вызывали гибель тест-объектов. Однако их нейтрализация золами ГРЭС понижала токсичность проб до средней и низкой (III и IV классы токсичности).

Во втором эксперименте при добавлении золы в количестве 2,0–2,7 г при рН, близком к нейтральному, действие тестируемых растворов на *E. coli* было в пределах нормы. Угнетение роста хлореллы наблюдалось во всех случаях (ИТФ 0,0–0,85), кроме образца, содержащего 2,1 г золы, который оказывал стимулирующий эффект на рост водоросли. Уменьшение энергии прорастания семян овса от 5 до 20 % наблюдалось во всех случаях. В данном эксперименте средний ИТФ составил 0,62–0,98, что соответствует средней и низкой токсичности и в одном случае – норме.

В эксперименте с овсом, так же как и с *E. coli*, отмечалась тенденция уменьшения токсичности при увеличении количества добавляемой золы,

Таблица 5.3

Значения ИТФ и класс токсичности образцов

Номер образца	ИТФ по <i>Escherichia coli</i>	ИТФ по <i>Chlorella vulgaris</i>	ИТФ по <i>Avena sativa</i>	Общая токсичность (ИТФ _{ср})	Класс токсичности	pH
I эксперимент						
1.1	0,95	0,84	0,63	0,81	IV низкая	4,0
2.1	0,9	0,05	0,63	0,53	III средняя	4,0
3.1	1,1	0,0	1,05	0,72	IV низкая	11–12
4.1	0,5	1,55	0,16	0,74	IV низкая	2,0
5.1	0,8	0,0	0,05	0,28	II высокая	2,0
6.1	1,0	0,0	1,0	0,67	III средняя	12
7.1	0,9	0,05	0,1	0,35	II высокая	2,0
1.2	1,0	0,3	0,5	0,6	III средняя	7,5
2.2	1,0	1,2	0,4	0,87	IV низкая	8,0
3.2	1,1	0,31	0,74	0,72	IV низкая	7,5
4.2	1,0	0,23	0,1	0,44	II высокая	8,0
5.2	0,9	0,3	0,21	0,47	II высокая	7,5
6.2	1,0	0,0	1,0	0,67	III средняя	8,0
7.2	1,1	0,52	0,5	0,71	IV низкая	8,0
II эксперимент						
9	1	0,85	0,85	0,90	IV низкая	7–8
10	1	1,15	0,8	0,98	V норма	7–8
11	1	0,55	0,8	0,78	IV низкая	7–8
12	1	0,8	0,8	0,87	IV низкая	7–8
13	1	0,05	0,8	0,62	III средняя	7–8
14	1	0,0	0,85	0,62	III средняя	7–8
15	1	0,0	0,95	0,65	III средняя	7–8
16	1	0,0	0,95	0,65	III средняя	7–8

Примечание. I эксперимент: 1.1 – 100 мл дренажа и 0,5 г золы (pH 4,0); 2.1 – 100 мл дренажа и 1,0 г золы (pH 4,0); 3.1 – 100 мл дренажа и 5,0 г золы (pH 11–12); 4.1 – 100 мл дренажа и 3 мл ТГП (pH 2,0); 5.1 – 100 мл дренажа и 6 мл ТГП (pH 2,0); 6.1 – хол. 1 – дист. 100 мл и 1 г золы (pH 12); 7.1 – хол. 2 – 100 мл дренажа (pH 2,0). 1.2 – 100 мл дренажа и 0,5 г золы (pH 7,5); 2.2 – 100 мл дренажа и 1,0 г золы (pH 8,0); 3.2 – 100 мл дренажа и 5,0 г золы (pH 7,5); 4.2 – 100 мл дренажа и 3 мл ТГП (pH 8,0); 5.2 – 100 мл дренажа и 6 мл ТГП (pH 7,5); 6.2 – хол. 1 – дист. 100 мл и 1 г золы (pH 8,0); 7.2 – хол. 2 – 100 мл дренажа (pH 8,0). II эксперимент: 9 – 2 г золы на 100 мл дренажа; 10 – 2,1 г золы на 100 мл дренажа; 11 – 2,2 г золы на 100 мл дренажа; 12 – 2,3 г золы на 100 мл дренажа; 13 – 2,4 г золы на 100 мл дренажа; 14 – 2,5 г золы на 100 мл дренажа; 15 – 2,6 г золы на 100 мл дренажа; 16 – 2,7 г золы на 100 мл дренажа.

что подтверждается данными, полученными для холостых проб: норма – для золы и токсичность – для дренажа. В эксперименте с хлореллой эффект был противоположным, здесь также было отмечено, что хотя все холостые пробы оказывали выраженный токсический эффект, холостая проба дренажа несколько меньше угнетала тест-функции хлореллы, чем холостая проба золы. Средний ИТФ всего эксперимента изменялся от 0,35 до 0,98. В большинстве случаев наблюдалась низкая и средняя ток-

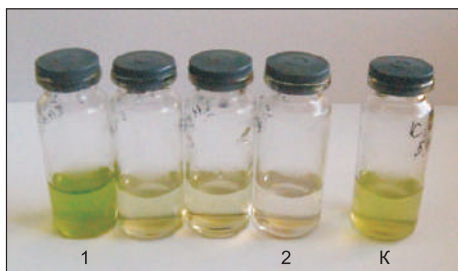


Рис. 5.3. Стимуляция (1) и угнетение (2) роста *C. vulgaris* (К — контроль).

сичность, четыре раза — высокая токсичность и один раз — норма.

В целом дренажные растворы Урского хвостохранилища являются токсичными для гидробионтов. Нейтрализация дренажных рас-

творов золами ТЭЦ приводит к уменьшению токсичности, добавление ТГП на класс токсичности не влияет. Независимо от величины pH и количества добавляемого для нейтрализации вещества наблюдались выраженный биологический эффект и широкий диапазон изменения регистрируемых тест-функций.

5.5. ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ РАСТВОРОВ МОДЕЛЬНЫХ ТОКСИКАНТОВ И СТЕПЕНИ ИХ ОЧИСТКИ МЕТОДАМИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Токсиканты — вещества или соединения, способные оказывать токсическое действие на живые организмы. В зависимости от характера воздействия и степени проявления токсичности, т. е. способности этих веществ оказывать вредное воздействие на живые организмы, они классифицируются на две большие группы: токсичные и потенциально токсичные. Степень токсичности зависит от концентрации веществ. По химической природе вредные вещества, или токсиканты, бывают неорганического происхождения (кадмий, ртуть, свинец, мышьяк, никель, бор, марганец, селен, хром, цинк и др.) и органического (фенолы, полиароматические соединения, текстильные красители, амины, полихлорароматика, нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, пестициды, формальдегид и др.). В данной работе изучалась токсичность растворов органических экотоксикантов.

Водные растворы модельных экотоксикантов очищали методом окислительной деструкции в присутствии катализаторов с использованием пероксида водорода и кислорода воздуха в качестве окислителей. Конечной целью окислительной деструкции является полная минерализация органических соединений с образованием воды, диоксида углерода и азота (для азотсодержащих органических соединений). Хотя часто допустимым считается уменьшение концентрации органических соединений до уровня низкой токсичности для микробиоты, используемой на биологических очистных сооружениях. Степень деструкции токсичной органики после окислительной обработки регистрируют по уменьшению как концентрации исходных соединений, так и по кумулятивным показателям — концентрации общего органического углерода (ООУ) и химического потребления кислорода (ХПК). Однако даже использование такого комплексного подхода не позволяет делать заключение о токсичности полученных в результате окислительной обработки растворов, по-

скольку в ходе каталитического процесса может происходить вымывание неорганических компонентов из катализатора, а также изменение столь важного для живых организмов параметра, как pH среды. Поэтому при выборе каталитических процессов и каталитических систем для очистки промышленных сточных вод необходимо использовать биологическое тестирование [Pintar et al., 2004b].

В качестве модельных органических токсикантов в работе использовались типичные их представители: фенол и анилиновый краситель родамин 6G, устойчивые к биологической деградации соединения. В качестве катализаторов пероксидного окисления использовали наиболее активные из Fe- и Cu-содержащих цеолитов со структурой ZSM-5, а также перовскитоподобные оксидные катализаторы LaFeO_3 и LaCuO_3 . Аэробное жидкофазное окисление фенола кислородом воздуха проводили в присутствии перовскитоподобных катализаторов LaFeO_3 и LaCuO_3 .

Тестировали на токсичность растворы фенола и родамина 6G до и после их каталитического окисления пероксидом водорода или кислородом воздуха. Метод биотестирования, информация о тест-объектах и регистрируемых тест-функциях даны в разделе 5.2. На первом этапе работы для тестирования растворов после пероксидного окисления была использована трехкомпонентная тест-система, в дальнейшем она была дополнена четвертым компонентом — ракообразными. Четырехкомпонентная система была использована для тестирования вод после аэробного окисления.

Трехкомпонентная тест-система для определения токсичности растворов после каталитического пероксидного окисления модельных токсикантов

Пероксидное окисление модельных экотоксикантов в присутствии цеолитных катализаторов 0,5 % Cu/ZSM-5-30, 0,65 % Fe/ZSM-5-30 и 1,5 % Fe/ZSM-5-30 проводили при температуре 50 °C, начальном pH — 4,6, концентрации пероксида водорода — 0,17 М, органического субстрата — 0,1 г/л, что для родамина 6G составляет примерно 0,22 мМ, а для фенола — около 1 мМ. В реакциях в присутствии перовскитоподобных катализаторов LaFeO_3 и LaCuO_3 концентрация фенола была увеличена в 10 раз и составила 0,01 М, пероксида водорода — почти в 6 раз до 0,7 М, а pH раствора снижен до 3. Реакцию проводили до полного исчезновения модельного органического субстрата. Затем нагревание и перемешивание прекращали и оставляли раствор с катализатором на ночь для деструкции пероксида водорода. Подробная информация о цеолитных катализаторах и процессах глубокого пероксидного окисления опасных органических веществ в воде приведена в разделе 1.2, о пероксидном окислении в присутствии перовскитоподобных катализаторов — в нашей работе [Таран и др., 2013]. Пероксидное окисление обычно проводится в кислой среде (в нашем случае 4,6 и 3,0). После реакции растворы имели еще более низкие значения pH (1,9–4,0), и именно поэтому могли ока-

зывать угнетающее действие на тест-объекты. Понижение pH растворов в ходе жидкофазного как пероксидного, так и аэробного окисления происходит в результате образования промежуточных продуктов кислотной природы, среди которых одним из наиболее устойчивых к дальнейшему окислению является уксусная кислота [Kim, Ihm, 2011; Matatov-Meytal, Sheintuch, 1998; Stüber et al., 2005]. Для исключения влияния кислотности, pH растворов было доведено до значений, близких к нейтральным (6,7–7,5).

В результате проведенных исследований по определению токсичности растворов, полученных в результате пероксидного окисления, было установлено (табл. 5.4), что большая часть исследованных образцов по воздействию на *E. coli* соответствовала норме. Однако в двух случаях (см. табл. 5.4, № 9 и 11, катализаторы 1,5 % Fe/ZSM-5-30 и LaFeO₃) из 12 образцы были высокотоксичными: наблюдаемая зона угнетения составила более 1 см отсутствия роста культуры от края диска, пропитанного раствором модельного токсиканта. Сверхвысокая токсичность испытуемых растворов по отношению к хлорелле наблюдалась в 8 случаях из 12 (случай сверхсильной стимуляции, превышающей 30 % от контроля (см. табл. 5.4, № 12, катализатор LaCuO₃), также может представлять собой токсический эффект). В одном случае реакция была в пределах нормы (см. табл. 5.4, № 2, катализатор 0,65 % Fe-ZSM-5-30) и в трех остальных (см. табл. 5.4, № 3, 6, 7, катализатор 0,5 % Cu-ZSM-5-30 при pH 5,4 и 7,4 и исходный раствор фенола) отмечалась высокая и средняя токсичность (см. табл. 5.4).

Высшие растения оказались более, чем водоросли, устойчивы к родамину, фенолу и продуктам их окисления — полного угнетения роста проростков овса не наблюдалось ни в одном случае (см. рис. 5.4, табл. 5.4). В четырех случаях тест-реакции были в пределах нормы (№ 1, 2, 3, 6), в одном случае наблюдалась средняя токсичность (№ 11), в остальных — низкая токсичность.

Хлорелла и овес в эксперименте с модельными растворами токсикантов были наиболее чувствительными компонентами системы. В случае с фенолом и его окисленными растворами токсический эффект наблюдался в 100 % случаев, в случае с родамином и его окисленными растворами — более чем в 80 % случаев.

Индекс токсической функции (ИТФ), рассчитанный в эксперименте с *E. coli* по отношению к родамину и растворам после его окисления составил 1,0 (норма); для фенола и его окисленных растворов диапазон был шире (от полного угнетения до нормы) — ИТФ 0,0–1,0 (см. табл. 5.4). Для растворов родамина ИТФ по хлорелле был от 0,0 до 1,0. Для растворов фенола он варьировал от полного угнетения, которое наблюдалось в большинстве случаев, до сверхсильной стимуляции (6,15). ИТФ, рассчитанный по энергии прорастания семян овса, для растворов родамина был выше (0,8–1,05), чем для растворов фенола (0,55–0,9).

Общая токсичность (ИТФ_{ср}) для фенола составила 0,77 и соответствовала низкой токсичности. Для продуктов его окисления она оказалась в интервале от 0,18 до 2,68, что соответствовало диапазону вы-

Таблица 5.4

Реакции тест-организмов трехкомпонентной системы на действие исходных растворов модельных токсикантов роданина 6G и фенола, и растворов после пероксидного окисления в присутствии различных катализаторов, индексы токсической функции (ИТФ) и классы токсичности

Но- мер	Катализатор	ООУ, мкг/мл	[Me], мкг/мл	pH	Escherichia coli			Chlorella vulgaris			Avena sativa			Класс токсичности
					1	2	3	ИТФ	1	2	3	ИТФ	1	
Родамин 6G														
1	—	70,1	—	4,6	+	+	+	1,00	+	+	+	+	1,05	III средняя
2	0,65 % Fe-ZSM-5-30	37,8	0,15 (Fe)	3,8	+	+	+	1,00	+	+	+	+	0,95	V норма
3	0,5 % Cu-ZSM-5-30	46	1,34 (Cu)	5,4	+	+	+	1,00	+	+	+	+	0,95	IV низкая
4	—	70,1	—	8,0	+	+	+	1,00	+	+	+	+	0,90	III средняя
5	0,65 % Fe-ZSM-5-30	37,8	0,15 (Fe)	7,5	+	+	+	1,00	+	+	+	+	0,80	III средняя
6	0,5 % Cu-ZSM-5-30	46	1,34 (Cu)	7,4	+	+	+	1,00	+	+	+	+	1,00	IV низкая
Фенол														
7	—	76,6	—	8,6	+	+	+	1,00	+	+	+	+	0,85	IV низкая
8	0,65 % Fe-ZSM-5-30	22,47	1,8 (Fe)	3,0	+	+	+	1,00	+	+	+	+	0,90	III средняя
9	1,5 % Fe-ZSM-5-17	36,35	0,5 (Fe)	1,9	+	+	+	0,00	+	+	+	+	0,90	II высокая
10	0,5 % Cu-ZSM-5-30	6,12	5,3 (Cu)	4,2	+	+	+	1,00	+	+	+	+	0,70	III средняя
11	LaFeO ₃	459,8	5,2 (Fe); 17,9 (La)	3,1	+	+	+	0,00	+	+	+	+	0,55	II высокая
12	LaCuO ₃	97,2	21,9 (Cu); 6,2 (La)	3,1	+	+	+	1,00	+	+	+	+	0,90	VI стимуляция

Примечание. Условия каталитического пероксидного окисления в присутствии цеолитных катализаторов: $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_0 = 4,6$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,17\text{ M}$, $[\text{субстрат}] = 0,01\text{ M}$, $C_{\text{кат}} = 3\text{ г/л}$; в присутствии перовскитоподобных катализаторов: $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_0 = 3,0$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,7\text{ M}$, $[\text{PhOH}] = 0,01\text{ M}$, $C_{\text{кат}} = 5\text{ г/л}$. [Me] — концентрация металлов в растворе после реакции. 1 — стимуляция, 2 — норма, 3 — угнетение тест-функций.



Рис. 5.4. Угнетение (1, 2) роста *A. sativa* (К – контроль).

сокая токсичность—стимуляция. В случае с родамином и продуктами его окисления ИТФ_{ср} был для исходного раствора: 0,68 (средняя токсичность); для обработанных проб – от 0,6 до 0,98, что соответствовало низкой, средней токсичности и норме. Подщелачивание растворов до значений pH, близких к нейтральному, приводило к уменьшению токсичности хотя и незна-

чительному (см. табл. 5.4, № 1 и 4, 2 и 5, 3 и 6). Поэтому более низкая токсичность фенола по сравнению с растворами после пероксидного окисления может быть вызвана именно разницей в значении pH.

В целом же растворы, окисленные в присутствии Cu-замещенных цеолитных катализаторов, имели среднюю или низкую токсичность, в присутствии Fe-замещенных цеолитов – высокую, среднюю или были в пределах нормы. Растворы, окисленные в присутствии LaFeO₃, имели высокую токсичность, в присутствии LaCuO₃ – оказывали стимулирующее действие. Исходные растворы имели среднюю (родамин 6G) и низкую (фенол) токсичности.

Четырехкомпонентная тест-система для проверки токсичности вод после аэробного каталитического окисления фенола

Аэробное жидкофазное окисление фенола кислородом воздуха в присутствии перовскитоподобных катализаторов LaFeO₃ и LaCuO₃ проводили при температуре 160 °С, давлении воздуха 50 атм и концентрации катализатора 1,67 г/л. Реакцию проводили в течение 4 ч, после чего раствор анализировали на содержание фенола и общего органического углерода. Для обоих катализаторов было проведено по два цикла окисления. Анализ растворов на содержание ООУ показал существенное уменьшение этого показателя во втором цикле окисления для обоих катализаторов, что свидетельствует об увеличении каталитической активности. Полученные растворы были разделены на две части. Значение pH половины раствора доведено до нейтрального прибавлением щелочи. В результате было приготовлено восемь образцов, являющихся растворами фенола, окисленного в присутствии LaFeO₃, LaCuO₃, и имеющих разное значение pH (табл. 5.5). Более подробно результаты каталитических экспериментов описаны в наших работах [Таран и др., 2011, 2013].

На этом этапе эксперимента в тест-систему был введен еще один компонент, относящийся к низшим ракообразным, отряду ветвистых, – *Daphnia magna* (дафния). Результаты биотестирования приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Реакции тест-организмов четырехкомпонентной системы на действие растворов фенола после аэробного окисления в присутствии различных катализаторов, индексы токсической функции (ИТФ) и классы токсичности

Но- мер	Катализатор (цикл испытания)	ООУ, мкг/мл	[Me]/[La], мкг/мл	pH	Escherichia coli			Chlorella vulgaris			Avena sativa			Daphnia magna			Класс токсичности
					1	2	3	ИТФ	1	2	3	ИТФ	1	2	3	ИТФ	
1	LaFeO ₃ (1)	322,4	2,1/17,9	3,5				1,00							+	0,00	II высокая
2	LaFeO ₃ (1)	322,4	2,1/17,9	7,2				1,00	+						+	0,20	VI стимуляция
3	LaFeO ₃ (2)	235,2	0,6/64,0	3,3				1,00							+	0,00	II высокая
4	LaFeO ₃ (2)	235,2	0,6/64,0	7,3				1,00	+						+	0,40	VI стимуляция
5	LaCuO ₃ (1)	279,0	21,9/4,8	4,0				1,00							+	0,00	II высокая
6	LaCuO ₃ (1)	279,0	21,9/4,8	7,3				1,00							+	0,00	II высокая
7	LaCuO ₃ (2)	190,5	41,0/21,0	3,3				1,00							+	0,00	II высокая
8	LaCuO ₃ (2)	190,5	41,0/21,0	6,7				1,00							+	0,00	III средняя

Примечание. Условия каталитического аэробного окисления: $T = 160^\circ\text{C}$, $P_{\text{воздуха}} = 50 \text{ атм}$, $[\text{PhOH}] = 0,021 \text{ M}$, $C_{\text{кат}} = 1,67 \text{ г/л}$, время 4 ч, 1–3 см. табл. 5.4.

Реакция *Escherichia coli* в данном эксперименте была в пределах нормы, зон угнетения не наблюдалось ни в одном из случаев. В случае с хлореллой в двух случаях (см. табл. 5.5, № 2, 4), когда pH растворов фенола, окисленных в присутствии LaFeO₃, были доведены до значений 7,2 и 7,3, наблюдалась стимуляция роста. Можно предположить, что наблюдаемый эффект обусловлен именно значением pH и/или теми изменениями, которые произошли при подщелачивании данного раствора, в частности, выпадением осадка (вероятно, смешанных гидроксидов железа и лантана), поскольку при начальном pH 3,3 и 3,5 наблюдалась гибель культуры (рис. 5.5). При использовании Cu-содержащего катализатора наблюдалась практически полная гибель хлореллы. И токсический эффект здесь мог быть обусловлен присутствием в растворе меди и лантана.

Влияние pH растворов на их токсичность для высших растений можно проследить, сравнивая значения ИТФ образцов с нечетными и четными номерами (см. табл. 5.5, образцы 1 и 2; 3 и 4; 5 и 6; 7 и 8). Семена овса оказались мало чувствительны к низкому значению pH. Хотя увеличение pH раствора и в этом случае приводит к небольшому снижению токсичности (см. табл. 5.5). Увеличение степени конверсии ООУ немного уменьшает токсичность растворов (см. табл. 5.5, № 2 и 4, 6 и 8). Раствор фенола, окис-

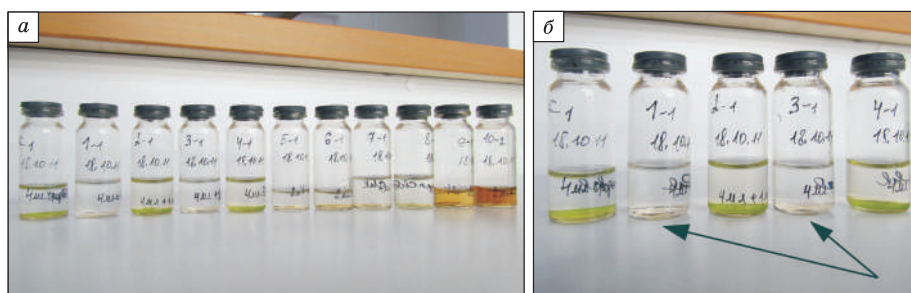


Рис. 5.5. Ряд тестируемых растворов после 24 ч инкубации (а); угнетение и стимуляция роста хлореллы (б), контроль — справа, угнетение роста показано стрелками.

ленный в присутствии LaFeO_3 (pH 7.2) (№ 2) и в присутствии LaCuO_3 (pH 4,0) (№ 5), и раствор фенола, окисленный в присутствии LaCuO_3 (pH 3,3) (№ 7), оказывали слабый угнетающий эффект. В последних двух случаях токсическое действие может быть объяснено низким pH раствора в совокупности с высокими концентрациями меди и лантана. В остальных пяти экспериментах реакция высших растений была в пределах нормы (см. табл. 5.5). Наиболее чувствительным тест-объектом оказалась дафния, отмечался значительный эффект угнетения и часто — гибели культуры.

Таким образом, большей чувствительностью к токсическим веществам исследуемых растворов характеризовались дафния и хлорелла, средней — семена овса и наименьшей — бактерии. Индекс токсической функции для прокариот был 1,0; для хлореллы он сильно варьировал — от 0 до 3,3. Для овса был 0,8–1,0 и для дафнии — 0–0,4. Общая токсичность образцов (ИТФ_{ср}) изменялась от 0,45 до 1,35. Рассчитанные в эксперименте классы токсичности — II, III и VI. Большинство образцов по итогам тестирования были высоко токсичными для компонентов тест-системы. Только два раствора фенола (см. табл. 5.5, № 2, 4), окисленные в присутствии LaFeO_3 , кислотность которых была снижена до значения pH, близкого к нейтральному, в среднем оказывали стимулирующий (или наименее токсичный) эффект на тест-организмы.

Кислые растворы оказались более токсичны, чем нейтральные. Кроме того, обращает на себя внимание меньшая токсичность вод, обработанных в присутствии железосодержащих катализаторов, чем медьсодержащих. Это может быть объяснено либо меньшей токсичностью железа по сравнению с медью, либо большей устойчивостью железосодержащего катализатора к вымыванию металлов в раствор.

В результате работы была создана четырехкомпонентная тест-система, состоящая из прокариотических и эукариотических организмов, хорошо растущих в лабораторных условиях и обладающих высокой чувствительностью к наиболее распространенным загрязнителям природной среды: *Escherichia coli*, *Chlorella vulgaris*, *Avena sativa* и *Daphnia magna*. Тестируемые растворы оказывали выраженный биологический эффект

на организмы всех уровней. При биотестировании растворов модельных токсикантов наблюдался широкий диапазон изменения регистрируемых тест-функций. Анализ результатов показал, что фенол, родамин и их окисленные растворы являются токсичными для всех компонентов тест-системы. Наиболее устойчивыми к их воздействию были прокариоты, а хлорелла и дафния были наиболее чувствительными звеньями системы.

Использование данной тест-системы для проверки токсичности водных растворов модельных токсикантов после их деструкции методами каталитического окисления пероксидом водорода и кислородом воздуха показало, что такие воды требуют дополнительной обработки для нейтрализации и удаления металлов, вымывающихся из катализаторов. Удаление металлов можно осуществлять методами сорбции. С другой стороны, необходимо совершенствовать катализаторы, повышая их устойчивость к воздействию реакционной среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В. А.* Экологическая геохимия: Учебник для вузов по естественно-научным специальностям. М.: Логос, 2000. 627 с.
- Алтунина Л. К., Сваровская Л. И., Овсянникова В. С.* Композиция для отмыва нефтешламов. Пат. РФ № 2412985. 2009 г.
- Андерсон Дж.* Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 482 с.
- Андерсон Р. К., Мукастанов А. Х., Бойко Т. Ф.* Экологические последствия загрязнения почв нефтью // *Экология*. 1980. № 6. С. 21–25.
- Андерсон Р. К., Бойко Т. Ф., Багаутдинов Ф. Я.* Применение биологического метода для очистки и рекультивации нефтезагрязненных почв // *Защита от коррозии и охрана окружающей среды*. 1994. № 2. С. 16–18.
- Андреев П. Ф., Богомолов А. И., Добрянский А. Ф., Карцев А. А.* Превращение нефти в природе. Л.: Гостоптехиздат, 1958. 416 с.
- Архипчук В. В., Гончарук В. В.* Биотестирование качества воды на клеточном уровне // *Химия и технология воды*. 2001. Т. 23. № 5. С. 531–544.
- Архипчук В. В.* Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды. Киев: Наукова думка, 2005. Гл. 10. С. 322–347.
- Беднаржевский С. С., Захариков Е. С., Радченко Н. А. и др.* Системный анализ экологического состояния поверхностных вод в районах нефтедобычи с применением биотестирования // *Вестник новых медицинских технологий*. 2010. № 1. Электронное издание.
- Беллами Л.* ИК-спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
- Берберова Н. Т.* Роль неорганических ион-радикалов в органических и неорганических реакциях // *Соросовский образовательный журнал*, 1999. № 1. С. 28–34.
- Биотестовый анализ* – интегральный метод оценки качества объектов окружающей среды: учебно-методическое пособие / А. Г. Бубнов [и др.]; под общ. ред. В. И. Гриневича; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2007. 112 с.
- Богуш А. А., Маскенская О. М.* Адсорбция цинка, кадмия и свинца на природных и модифицированных глинах // *Девятый международный научный симпозиум им. М. А. Усова / ТПУ. Томск*, 2006. С. 502–504.
- Богуш А. А., Воронин В. Г., Галкова О. Г., Маскенская О. М.* Предотвращение пыления отходов горно-добывающей промышленности // *Вестник КазНУ*. 2007а. № 5 (49). С. 140–143.
- Богуш А. А., Мороз Т. Н., Галкова О. Г., Маскенская О. М.* Применение природных материалов для очистки техногенных вод // *Экология промышленного производства*. 2007б. № 2. С. 63–69.
- Большаков Г. Ф.* Инфракрасные спектры насыщенных углеводов. Ч. 1. Алканы. Новосибирск: Наука, 1986. 177 с.
- Бочаров В. В.* Кинетические характеристики биоразлагаемости ПАВ как основа для отбора их в производство // *Бытовая химия*. 2004. №17. С. 30–35.
- Булычева Т. М., Двуреченская С. Я., Савкин В. М., Тризно А. К.* Влияние абразии берегов на качество воды Новосибирского водохранилища // *Труды*

2-й Международной конференции «Создание и использование искусственных земельных участков на берегах и акватории водоемов», 1–6 августа 2011 г. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С.108–111.

Вайсбергер А., Проскауер Е., Риддик Д., Тупс Е. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.

Васильева Г. К., Стрижакова Е. П. Биоремедиация почв и седиментов, загрязненных полихлорированными бифенилами // Микробиология. 2007. Т. 76, № 6. С. 725–741.

Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. М.: Химия, 1976. С. 403.

Верголяс М. Р., Білий Р. О., Стойка Р. С., Гончарук В. В. Проапоптичні зміни в еритроцитах риби *Danio rerio* за впливу катіонів міді // Біологічні студії / Studia Biologica. Львів. 2009. Т. 3, № 2. С. 15–22.

Визначення гострої летальної токсичності на *Daphnia magna* Straus та *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea). ДСТУ 4173:2003. Київ: Держспоживстандарт України, 2004. 17 с.

Визначення хронічної токсичності хімічних речовин та води на *Daphnia magna* Straus і *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea). ДСТУ 4174:2003. Київ: Держспоживстандарт України, 2004. 22 с.

Воробьев А. Е. Геохимические барьеры и корректирование биогеохимического круговорота атомов // Труды Международного симпозиума «Геохимические барьеры в зоне гипергенеза». М.: Изд-во МГУ, 1999. С. 186–189.

Воронова Г. Л., Адамчик Г. Г., Куцко Л. А. Экспериментальное биотестирование качества воды Днепра // Вопросы рыбного хозяйства Беларуси: сб. науч. тр. Вып. 19 / Инст. рыб. хоз-ва НАН Беларуси. Минск: Технопринт, 2003. 298 с.

Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.

Гарифулин Ф. Ш. Экологические условия и ферментативная активность почв. Уфа: Башкирский филиал академии наук СССР, 1979. 164 с.

Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. 2003а. Электронный ресурс: <http://www.dioxin.ru/doc/gn2.2.5.1313-03.htm>.

Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. 2003б. Электронный ресурс: <http://www.dioxin.ru/doc/gn2.1.5.1315-03.htm>.

Глязнецова Ю. С., Зуева И. Н., Чалая О. Н., Лифшиц С. Х. Нефтезагрязнение почвогрунтов и донных отложений на территории Якутии (состав, распространение, трансформация). Якутск: Ахсаан, 2010. 160 с.

Голубина Е. В., Локтева Е. С., Качевский С. А. и др. Введение неблагородного металла как способ повышения каталитической активности Pd/C в гидродехлорировании экотоксикантов // Зеленая химия. М.: Изд-во МГУ, 2004. С. 215–223.

Гольдберг В. М., Зверев В. П., Арбузов А. И. и др. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. М.: Недра, 2001. 94 с.

Гончарук В. В. Концепция выбора перечня показателей и их нормативных значений для определения гигиенических требований и контроля за качеством питьевой воды в Украине // Химия и технология воды. 2007. Т. 29, № 4. С. 297–356.

Гончарук В. В., Верголяс М. Р. Спосіб визначення цитотоксичності водного середовища. Патент України за заявкою № а 2008 01532, МПК (2006) G 01N 33/18. Заявл.06.02.2008. Рішення про видачу патенту від 24.11.2008.

Гончарук В. В., Верголяс М. Р., Болтіна І. В. Спосіб визначення генотоксичності водного середовища. Патент України за заявкою № 201004569, МПК (2009) G 01 № 33/18. Заява 19.04.2010а.

Гончарук В. В., Болтіна І. В., Верголяс М. Р. Спосіб визначення мутагенної активності питної води і культуральне середовище для його реалізації. Патент України за заявкою № 201000606 МПК (2009) G 01 № 33/18. Заява 22.01.2010б.

Горбатов В. С., Зырин Н. Г. О выборе экстрагента для вытеснения из почв обменных катионов тяжелых металлов // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение, 1987. № 2. С. 22–29.

Горбунова Т. И., Салоутин В. И., Чупахин О. Н. Химические методы превращения полихлорбифенилов // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 6. С. 565–586.

Горбунова Т. И., Первова М. Г., Забелина О. Н. и др. Полихлорбифенилы. Проблемы экологии, анализа и химической утилизации. М.: КРАСАНД, 2011. 400 с.

Горбунова Т. И., Первова М. Г., Салоутин В. И. и др. Особенности реакционной способности конгенов полихлорбифенилов в реакциях нуклеофильного замещения // Журн. общей химии. 2012. Т. 82, вып. 1. С. 142–147.

Гулан Е. А. Оценка воздействий хвостохранилищ на окружающую среду криолитозоны: На примере Норильского промышленного района: дис. ... канд. техн. наук, М., 2005. 153 с.

Гусева Т. В., Молчанова Я. П., Заика Е. А., Винниченко В. Н., Аверочкин Е. М. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды / Справочные материалы. Эколайн, 2000. <http://www.ecoline.ru/mc>.

Густайтис М. А., Лазарева Е. В., Богущ А. А. и др. Распределение ртути и ее химических форм в зоне сульфидного хвостохранилища // Докл. АН. 2010. Т. 432, № 5. С. 655–659.

Данилина А. Е., Куценко В. В. Политика и управление ПХБ в России // Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века: Информационный выпуск. М.: ВИНТИ, 2000. Вып. 5. С. 5–13.

Двуреченская С. Я. Анализ роли различных источников поступления химических веществ в воды Новосибирского водохранилища // Сибир. эколог. журн. 2012. № 4. С. 473–478.

Дончева А. В., Покровский С. Г. Основы экологических технологий производства. М.: Изд-во МГУ, 1999. 108 с.

Другов Ю. С., Родин А. А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство: 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 270 с.

Другов Ю. С., Зенкевич И. Г., Родин А. А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: Практическое руководство. 2-е изд., перераб. и дополн. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. 752 с.

Егорова Д. О., Шумкова Е. С., Демаков В. А. и др. Разложение хлорированных бифенилов и продуктов их биоконверсии штаммом *Rhodococcus* sp. B7a // Прикладная биохимия и микробиология. 2010. Т. 46, № 6. С. 644–650.

Елизарова Г. Л., Матвиенко Л. Г., Пестунова О. П. и др. Каталитическое окисление воздухом 1,1-диметилгидразина в разбавленных водных растворах // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 1. С. 49–55.

Жеско Т. Е., Боярский В. П., Ланина С. А. и др. Способ обезвреживания полихлорбифенилов. Патент РФ №2215729, 2003.

Забелина О. Н., Горбунова Т. И., Первова М. Г. и др. Реакционная способность конгенов технической смеси полихлорированных бифенилов «Совол» с метоксидом натрия // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, вып. 9. С. 1533–1538.

Забелина О. Н., Ятлук Ю. Г., Кириченко В. Е. и др. Исследование алкокси-производных полихлорированных бифенилов методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2005. Т. 2, № 2. С. 139–144.

Забелина О. Н., Кириченко В. Е., Первова М. Г. и др. Изучение гидролиза полихлорированных бифенилов методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10, № 1. С. 32–38.

Занавескин Л. Н., Аверьянов В. А. Полихлорбифенилы: проблема загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // Успехи химии. 1998. Т. 67, №. 8. С. 788–800.

Зосин А. П., Приймак Т. И., Куценко Н. В., Маслова А. Н. Получение и использование сорбентов на основе медно-никелевых шлаков для очистки стоков предприятий цветной металлургии. Тез. докл. конф. «Безотходная технология переработки полезных ископаемых». М., 1979. С. 130–133.

Зуева И. Н., Глянцева Ю. С., Лифшиц С. Х. и др. Методы исследования поверхностных углеводородных геохимических полей природного и техногенного происхождения // Наука и образование. 2009. № 1. С. 50–51.

Зуева И. Н., Чалая О. Н., Глянцева Ю. С., Лифшиц С. Х. Оценка эффективности рекультивационных работ при ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов // Сб. Междунар. конф. по проблемам предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций в Арктике, включая последствия радиоактивного загрязнения. Якутск, 2011. С. 29–30.

Ибатулин Р. Р., Мутин И. И., Исхакова М. Н., Сахабутдинов К. Г. Исследование свойств нефтешламов и способы их утилизации // Нефтяное хозяйство. 2006. № 11. С. 116–118.

Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов: Кн. 5: Редкие элементы. Справочник: В 6 кн. / Под. ред. Э.К. Буренкова. М.: Экология. 1997. 576 с.

Ильин В. И., Колесников В. А. Модульная система для комплексной очистки сточных вод промышленных предприятий // Экология промышленного производства. 2007. Вып. 2. С. 60–63.

Инишева Л. И., Ивлева С. Н., Щербаков Т. А. Руководство по определению ферментативной активности почв и торфов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. 122 с.

Кабилов Р. Р. Использование универсальных критериев при оценке экологического состояния почвенных альгоценозов / Кабилов Р.Р., Гайсина Л.А., Сафиуллина Л.М. // Экология. 2010. № 4. С. 266–270.

Кабилов Р. Р., Сагитова А. Р., Суханова Н. В. Разработка и использование многокомпонентной тест-системы для оценки токсичности почвенного покрова городской территории // Экология. 1997. № 6. С. 408–411.

Каширцев В. А. Органическая геохимия нафтидов Сибирской платформы. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. 160 с.

Каширцев В. А., Конторович А. Э., Филп Р. П. и др. Биodeградация насыщенных циклических хемофоссилий // Геология и геофизика. 2001. Т. 42, № 11–12. С. 1792–1800.

Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М.: Мир, 1964. 286 с.

Киреева Н. А., Тарасенко Е. М., Онегова Т. С. Комплексная биоремедиация нефтезагрязненных почв для снижения токсичности // Биотехнология. 2004. № 6. С. 63–70.

Киреева Н. А., Кабилов Р. Р., Дубовик И. Е. Комплексное биотестирование нефтезагрязненных почв // Теоретическая и прикладная экология. 2007. № 1. С. 65–69.

Кириченко В. Е., Первова М. Г., Промышленникова Е. П. и др. Идентификация изомерных полихлорированных бифенилов в техническом продукте «Совол» // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, № 1. С. 41–44.

Климова Г. М., Тарасевич Ю. И. Поглощение из воды ионов тяжелых металлов сорбентами слоистых силикатов, модифицированных полифосфатами // Химия и технология воды. 1992. Т. 14, № 12. С. 929–934.

Клюев Н. А., Бродский Е. С. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте // Суперэкоотоксиканты XXI века. Полихлорированные бифенилы. Информ. вып. № 5. М.: ВИНТИ, 2000. С. 31–63.

Ковалев Н. А., Сорокина Н. М., Цизин Г. И. Выбор эффективного сорбента для динамического концентрирования тяжелых металлов из растворов // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41, № 5. С. 309–314.

Кодина Л. А. Геохимическая диагностика нефтяного загрязнения почвы // Восстановление загрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 112–122.

Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии. ПНДФ 16.1:2.2.22-98. М.: Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1998. 16 с.

Красильников Н. А. Методы изучения почвенных микроорганизмов и их метаболитов. М.: Изд-во МГУ, 1966. 215 с.

Ксенофонов Б. С., Дуплина Н. Г. Очистка грунтов от нефтезагрязнителей флотацией // Безопасность жизнедеятельности. 2004. № 2. С. 34–37.

Кузубова Л. И., Шуваева О. В., Аношин Г. Н. Метилртуть в окружающей среде (распространение, образование в природе, методы определения) Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН. Институт неорг. химии. Аналит. центр. Объедин. ин-та геологии, географии и минералогии СО РАН. Новосибирск, 2000. 82 с.

Ладонин Д. В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. № 6. С. 682–692.

Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.

Лифшиц С. Х., Чалая О. Н., Зуева И. Н. и др. Способность мерзлотных почв Якутии к самовосстановлению при загрязнении их нефтью // Наука и образование. 2006. № 4. С. 69–74.

Лифшиц С. Х., Кершенгольц Б. М., Чалая О. Н. и др. Изучение способности модельной системы мерзлотная почва Якутии – растения к восстановлению при загрязнении нефтью // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16, № 5. 2008. С. 537–545.

Лихолобов В. А., Раздьяконова Г. И., Алтунина Л. К. и др. Способ очистки земель от нефти и нефтепродуктов и рекультивации почв сельскохозяйственного назначения. Пат. РФ № 2414313, 2008.

Лугаськова Н. В., Насыров Р. А. Адаптивные особенности системы крови окуны и линя в условиях загрязнения и эвтрофикации водоемов // Сиб. экол. журн. 2001. Т. 8, № 6. С. 735–739.

Маячкина Н. В., Чугунова М. В. Особенности биотестирования почв с целью их экотоксикологической оценки // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2009. № 1. С. 84–93.

Мелехова О. П., Егорова Е. И., Евсеева Т. И. и др. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Под ред. О. П. Мелеховой и Е. И. Егоровой М.: Издательский центр «Академия», 2007. 288 с.

Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». ПНД Ф 16.1.21-98. Госкомитет РФ по охране окружающей среды. Методика допущена для целей государственного экологического контроля. М., 1998.

Методика визначення гострої токсичності води на ракоподібних *Daphnia magna* Straus. // КНД 211.1.4.054-97.

Методика визначення гострої летальної токсичності води на ракоподібних *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg // КНД 211.1.4.055-97.

Методика визначення хронічної токсичності води на ракоподібних *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg // КНД 211.1.4.056-97.

Методика визначення гострої летальної токсичності води на рибах *Poecilia reticulata* Peters // КНД 211.1.4.057-97.

Методика визначення гострої токсичності води на водоростях *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Breb. // КНД 211.1.4.058-97.

Методика визначення токсичності води на інфузоріях *Tetrahymena pyriformis* (Ehrenberg) Schewiakoff. // КНД 211.1.4.059-97.

Методика визначення токсичності води на бактеріях *Photobacterium phosphoreum* (Cohn) Ford // КНД 211.1.4.060-97.

Методика визначення генотоксичності об'єктів довкілля за частотою виникнення домінантних летальних мутацій у мух *Drosophila melanogaster* Mg. (затверджено наказом Мінекобезпеки України від 12.08.1999. № 189).

Методика определения токсичности питьевых, природных и сточных вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer). М., 2007. 45 с.

Методы биотестирования качества водной среды / Под ред. О. Ф. Филенко. М., 1989. 132 с.

Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Справочник. Т. 1 / Клисенко М. А., Калинина А. А., Новикова К. Ф. и др. М.: Колос, 1992а. 567 с.

Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Справочник. Т. 2 / Клисенко М. А., Калинина А. А., Новикова К. Ф. и др. М.: Агропромиздат, 1992б. 416 с.

Микеша О. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам. Ч. II. М.: Мир, 1982. 381 с.

Милюкин М. В. Твердофазная экстракция микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных и питьевых вод из нейтральной и кислой сред // Химия и технология воды. 1996. Т. 18, № 6. С. 606–614.

Милюкин М. В. Аналитические проблемы выделения, концентрирования, идентификации и определения микропримесей органических соединений в водах хроматографическими и масс-спектрометрическими методами // Химия и технология воды. 1998. Т. 20, № 1. С. 92–98.

Милюкин М. В. Твердофазная экстракция микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных вод // Гидробиологический журнал. 2000. Т. 36, № 1. С. 102–112.

Милюкин М. В. Идентификация и определение полихлорированных бифенилов в природных и питьевых водах методом хромато-масс-спектрометрии // Укр. хим. журн. 2003. Т. 69, № 7. С. 43–51.

Милюкин М. В. Твердофазная экстракция в определении ограниченно-летучих органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии // Укр. хим. журн. 2005а. Т. 71, № 10. С. 93–104.

Милюкин М. В. Мониторинг органических соединений природных и питьевых вод // Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / Ред. В.В. Гончарук. Киев: Наукова думка, 2005б. С. 306–321, 388–389.

Милюкин М. В. Аналитическая химия хлорорганических ксенобиотиков водных систем // Перспективы развития фундаментальных и прикладных исследований в области физики, химии и биологии воды / Ред. В. В. Гончарук. Киев: Наукова думка, 2011. С. 311–328, С. 399–401.

Милюкин М. В., Гогоман И. В. Идентификация и определение хлорорганических пестицидов в природной воде бассейна Днепра методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии // Методы и объекты химического анализа. 2011. Т. 6, № 4. С. 214–223.

Милюкин М. В., Пилипенко А. Т. Выделение и концентрирование микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных и питьевых вод из нейтральной и кислой сред методом твердофазной экстракции // Химия и технология воды. 1993. Т. 15, № 6. С. 419–424.

Мингулов Ш. Г., Миникаев Ф. Н. Опыт природоохранной деятельности ООО «НГДУ Туймазанефть» в области биоразложения нефтешламов и улавливания легких фракций углеводородов // Нефтяное хозяйство. 2004. № 8. С. 40–41.

Нагорнов С. А. Повышение эффективности утилизации нефтешламов // Химия и нефтегазовое машиностроение. 2002. № 1. С. 31–32.

Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектах рыбохозяйственного значения (утв. приказом Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20). М., 2010.

Обзор загрязнения природной среды в Российской Федерации за 2006 г. / Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. М., 2007. 162 с.

Оборин А. А., Илларионов С. А., Назаров А. В. и др. Нефтезагрязненные биогеоценозы. Уральское отделение Академии наук. Пермь, 2008. С. 12–21.

Орлов Д. С. Химия почв: Учебник. М.: Изд-во МГУ, 1985. 376 с.

Перечень (на 01.02.2009 г.) методик, внесенных в государственный реестр методик количественного химического анализа. Ч. I. Количественный химический анализ вод (http://www.gosnadzor.ru/about/p_1.doc).

Пермяков Н. Н. Биопрепараты как технология очистки почв при ликвидации нефтяных загрязнений (<http://www.rae.ru/forum2012/pdf/3042.pdf>).

Пестунова О. П., Елизарова Г. Л., Пармон В. Н. Очистка водных растворов от 1,1-диметилгидразина путем его каталитического окисления пероксидом водорода. // Жур. прикладной хим. Т. 72. 1999. № 7. С. 1147–1151.

Петин В. Г., Жураковская А. Г., Пантюхина А. Г., Рассохина А. В. Малые дозы и проблемы синергического взаимодействия факторов окружающей среды // Радиоэкология. 1999. Т. 39, № 1. С. 113–126.

Петров А. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.

Пиковский Ю. И. Трансформация техногенных потоков нефти в почвенных экосистемах // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 7–22.

Питерских И. А., Кириченко В. Е., Первова М. Г. и др. Разработка государственного стандартного образца состава раствора Совола // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67, № 8. С. 63–66.

Плотникова Е. Г., Рыбкина Д. О., Демаков В. А. Штамм бактерий *Rhodococcus ruber* – деструктор полихлорированных бифенилов. Патент РФ № 2262531, 2005.

Плотникова Е. Г., Рыбкина Д. О., Ананьина Л. Н. и др. Характеристика микроорганизмов, выделенных из техногенных почв Прикамья // Экология. 2006. № 4. С. 261–268.

Подлинский Ю. И. К вопросу организации и некоторые итоги комплексных исследований Новосибирского водохранилища // Комплексные исследования Новосибирского водохранилища // Труды Западно-Сибирского регионального научно-исследовательского института, 1985. Вып. 70, С. 3–16.

Практикум по микробиологии / А. И. Нетрусов [и др.]; под ред. А.И. Нетрусова. М.: Академия, 2005. 610 с.

Программа ПРООН-ГЭФ экологического оздоровления бассейна Днепра, Отчет «Состояние окружающей среды в бассейне Днепра», 2002–2003 гг.

Проскуряков В. А., Шмидт Л. И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1979. 480 с.

Романенко В. И., Кузнецов С. И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Лабораторное руководство. Л.: Наука, 1974. 23 с.

Романцева С. В., Ликсутина А. П. О взаимосвязи углеродного состава нефтешламов с методами их утилизации // Вестник Тамбовского университета. Серия естественные и технические науки, 2003. № 1. С. 129–130.

Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. Л.: Недра, 1966. 315 с.

Русанова Г. В. Деградация криогенных почв в районах нефтегазоразведочных работ // Почвоведение. 2000. № 2. С. 252–261.

Рыбкина Д. О., Плотникова Е. Г., Дорофеева Л. В. и др. Новый аэробный грамположительный микроорганизм с уникальными свойствами деструкции орто- и пара-хлорированных бифенилов // Микробиология. 2003. Т. 72, № 6. С. 759–765.

Савкин В. М. Эколого-географические изменения в бассейнах рек Западной Сибири (при крупномасштабных водохозяйственных мероприятиях). Новосибирск: Наука, 2000. 152 с.

Сазыкин И. С., Сазыкина М. А. Утилизация углеводородов, смол и асфальенов нефтеокисляющими микроорганизмами Керченского пролива // Вода: химия и экология. 2011. № 1. С. 29–34.

Сваровская Л. И. Оксигеназная активность почвенной микрофлоры в условиях загрязнения нефтью // Сб. Современные достижения в исследованиях окружающей среды и экологии. Томск: СТТ, 2004. С. 97–100.

Сваровская Л. И., Алтунина Л. К. Активность почвенной микрофлоры в условиях нефтяных загрязнений // Биотехнология. 2004. № 3. С. 63–69.

Сваровская Л. И., Овсянникова В. С., Гузняева М. Ю. Масс-спектрометрия для оценки оксигеназной активности микроорганизмов в процессах деструкции нефти // Тез. докладов VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Новосибирск, 11–16 октября 2004 г, Новосибирск: Изд-во Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 2004. Т. 1. С. 263.

Скринник М. М., Милюкин М. В. Препаративное выделение хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов и диоксинов из экстрактов биоты для определения методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии // Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1, № 2. С. 152–158.

Скринник М. М., Милюкин М. В. Препаративное выделение копланарных полихлорированных бифенилов для определения методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии // Укр. хим. журн. 2007а. Т. 73, № 12. С. 97–104.

Скринник М. М., Милюкин М. В. Определение хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в биоте бассейна Днепра методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии // Там же. 2007б. Т. 73, № 10. С. 105–109.

Скринник М. М., Милюкин М. В. Определение копланарных полихлорированных бифенилов в биоте бассейна Днепра методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии // Там же. 2010. Т. 76, № 7. С. 65–69.

Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие) / Ред. А.И. Богомолов, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцева. Л.: Недра, 1984. 431 с.

Суржко Л. Ф., Финкельштейн З. И., Баскунов Б. П. и др. Утилизация нефти в почве и воде микробными клетками // Микробиология. 1995. Т. 64, № 3. С. 393–398.

Сухенко С. А. Ртуть в водохранилищах: новый аспект антропогенного загрязнения биосферы // Аналитический обзор. Сер. «Экология». Вып. 36 / ГПНТБ СО РАН; Ин-т вод. и экол. проблем. Новосибирск, 1995. 59 с.

Сычев А. Я., Исак В. Г. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации O_2 , H_2O_2 и окисления органических субстратов // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 12. С. 1183–1209.

Таран О. П., Исупова Л. А., Аюшеев А. Б., Пармон В. Н. Перовскитоподобные катализаторы для глубокого жидкофазного окисления фенола в водном растворе участием O_2 и H_2O_2 // Матер. Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 3–7 октября 2011 г. Т. 2. М., 2011. С. 298.

Таран О. П., Аюшеев А. Б., Огородникова О. Л. и др. Перовскитоподобные катализаторы типа $LaBO_3$ ($B = Cu, Fe, Mn, Co, Ni$) для глубокого жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2013. В печати.

Толкачева В. В. Анализ токсичности природных вод методом биотестирования: на примере Нижневартовского района: Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Омск, 2004, 23 с.

Туров Ю. П., Гузняева М. Ю., Белицкая Е. А. и др. Изменение состава нефти при модельной биодеградации/ Материалы IV Международной конференции «Химия нефти и газа». 2–6 октября 2000, г. Томск. Т. 2. Томск, 2000. С. 118–122.

Туров Ю. П., Гузняева М. Ю. Моделирование процесса биодеградации нефти // Нефтехимия. 2004. Т. 44, № 5. С. 393–400.

Тютюнова Ф. И. Гидрогеохимия техногенеза. М.: Наука, 1987. 257 с.

Успенский В. А., Радченко О. А., Горская А. И., Шишкова А. П. Методы битуминологических исследований. Л.: Недра, 1975. 123 с.

Файгель Ф. Капельный анализ органических веществ. М.: Наука, 1962. 803 с.

Федотов П. С., Сиваков Б. Я. Статические и динамические методы фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях // Успехи химии. 2008. № 7. С. 690–703.

Хазиев Ф. Х. Методы почвенной энзимологии. М.: Наука, 2005. 252 с.

Хайдаров Ф. Р. Нефтешламы. Методы переработки и утилизации. Уфа: ООО «Издательство научно-технической литературы “Монография”», 2003. 74 с.

Холоденко В. П., Чугунов В. А., Жиглецова С. К. и др. Разработка биотехнологических методов ликвидации нефтяных загрязнений окружающей среды // Российский химический журнал. 2001. Т. 45, № 5–6. С. 135–141.

Чалая О. Н., Зуева И. Н., Лифшиц С. Х. и др. Состав и свойства нефти Талаканского месторождения //Сб. Малотоннажная переработка нефти и газа в Республике Саха (Якутия). Якутск, 2001. С. 165–170.

Шадрина Е. Г. Влияние горюче-смазочных материалов на ферментативную активность почв // Экологическая безопасность реки Лена. Мониторинг и техногенные катаклизмы. Якутск, 2001. С.119–127.

Шеховцова Т. Н. Биологические методы анализа // Статьи Соросовского образовательного журнала. Биология. 2000. № 5. С. 17–21.

Щербакова И. Н., Густайтис М. А., Лазарева Е. В., Богуш А. А. Миграция тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe, Cd) в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18, № 5. С. 621–633.

Юфит С. С., Беспрозванный М. А., Локтева Е. С. и др. Способ восстановления дехлорирования хлорзамещенных углеводов или их гидроксипроизводных. Патент РФ № 2072340, 1997.

Яшник С. А. Изучение селективного каталитического восстановления NO пропаном и особенностей электронного состояния меди в Cu-ZSM-5 катализаторах: дис. ... канд. хим. наук: ИК им. Г. К. Борескова. Новосибирск, 2004. 186 с.

Achma R. B., Ghorbel A., Dafinov A., Medina F. Copper-supported pillared clay catalysts for the wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of model pollutant tyrosol // Appl. Catal. A. 2008. V. 349, N 1–2. P. 20–28.

Adebusoye S. A., Ilori M. O., Picardal F. W., Amund O. O. Extensive biodegradation of polychlorinated biphenyls in Aroclor 1242 and electrical transformer fluid (Askarel) by natural strains of microorganisms indigenous to contaminated African systems // Chemosphere. 2008. V. 73, N 1. P. 126–132.

Agarwal S., Al-Abed S. R., Dionysiou D. D. Enhanced corrosion-based Pd/Mg bimetallic system for dechlorination of PCBs // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41, N 10. P. 3722–3727.

Akyurtlu J. F., Akyurtlu A., Kovenklioglu S. Catalytic oxidation of phenol in aqueous solutions // Catalysis Today. 1998. N 40. P. 343–352.

Alejandre A., Medina F., Fortuny A., Salagre P. et al. Characterisation of copper catalysts and activity for the oxidation of phenol aqueous solution // Appl. Catal. B. 1998. V. 16, N 1. P. 53–67.

Ali I. O. Preparation and characterization of copper nanoparticles encapsulated inside ZSM-5 zeolite and NO adsorption // Materials Science and Engineering A. 2007. V. 459. P. 294–302.

Alolekar D. B., Bhargava S. K., Shirgoankar I., Prasad J. Catalytic wet oxidation: an environmental solution for organic pollutant removal from paper and pulp industrial waste liquor // Appl. Catal. A. 2002. V. 236, N 1–2. P. 255–262.

Al-Sabti K., Metcalfe C. D. Fish micronuclei for assessing genotoxicity in water // Mutat. Res. 1995. V. 343, N 2-3. P. 121–135.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery // Catal. Today. 1999. V. 53, N 1. P. 51–59.

Aquatic Toxicity Testing: Understanding and Implementing Your Testing Requirement / F. E. Michael, W. G. Ross, A. W. Klimek / North Carolina. N.C. Division of Water Quality, 2001. 10 p.

Aravindhana R., Fathima N. N., Rao J. R., Nair B. U. Wet oxidation of acid brown dye by hydrogen peroxide using heterogeneous catalyst Mn-salen-Y zeolite: a potential catalyst // J. Haz. Mat. 2006. N B138. P. 152–159.

Arena F., Giovenco R., Torre T. et al. Activity and resistance to leaching of Cu-based catalysts in the wet oxidation of phenol // Appl. Catal. B. 2003. V. 45, N 1. P. 51–62.

Aresta M., Dibenedetto A., Fragale C. et al. Thermal desorption of polychlorobiphenyls from contaminated soils and their hydrodechlorination using Pd- and Rh-supported catalysts // Chemosphere. 2008. V. 70, N 6. P. 1052–1058.

Arkhipchuk V. V., Romanenko V. D., Malinovskaya M. V. et al. Toxicity Assessment of Water Samples with a Set of Animal and Plant Bioassays: Experience of Ukrainian Participation in the WaterTox Program // Environmental Toxicology. 2000a. V. 15, N 4. P. 277–286.

- Arunachalam J., Emons H., Krasnodebska B., Mohl C.* Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples // *The Science of the Total Environment*. 1996. N 181. P. 147–159.
- Aube B., Zinck J.* Lime treatment of acid mine drainage in Canada / Barbosa J. P., Moreira P. S., Dixon B., Tisch B. eds. // *Brazil–Canada Seminar on Mine Rehabilitation. Technological Innovations*. Florianopolis, Brazil, 2003. P. 304–316.
- Autenrieth R. L., Bonner J. S., Akgerman A. et al.* Biodegradation of phenolic wastes // *J. Hazard. Mater.* 1991. V. 28, N 1–2. P. 29–53.
- Barbier J., Delanoa F., Jabouille F. et al.* Total oxidation of acetic acid in aqueous solution over noble metal catalysts // *J. Catal.* 1998. V. 177, N 2. P. 378–385.
- Barbier J., Oliviero L., Renard B., Duprez D.* Role of ceria-supported noble metal catalysts (Ru, Pd, Pt) in wet air oxidation of nitrogen and oxygen containing compounds // *Top. Catal.* 2005. V. 33, N 1–4. P. 77–86.
- Barraut J., Bouchoule C., Echachoui K. et al.* Catalytic wet peroxide oxidation (CWRO) of phenol over mixed (Al–Cu)-pillared clays. // *Appl. Catal. B: Environmental*. 1998. V. 15. P. 269–274.
- Barraut J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Majeste A. et al.* Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al–Fe) pillared clays // *Ibid.* 2000. V. 27, N. 4. P. L225–L230.
- Bautista P., Mohedano A.F., Menéndez N., Caas J.A.* Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewater with Fe-bearing catalysts // *Catal. Today*. 2010. V. 151, N 1–2. P. 148–152.
- Ben Achma R., Ghorbel A., Dafinov A., Medina F.* Copper-supported pillared clay catalysts for the wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of model pollutant tyrosol // *Appl. Catal. A: Gen.* 2008. N 349. P. 20–28.
- Besson M., Kallel A., Gallezot P. et al.* Gold catalysts supported on titanium oxide for catalytic wet air oxidation of succinic acid // *Catal. Commun.* 2003. V. 4, N 9. P. 471–476.
- Besson M., Gallezot P.* Stability of ruthenium catalysts supported on TiO₂ or ZrO₂ in catalytic wet air oxidation // *Top. Catal.* 2005. V. 33, N 1. P. 101–108.
- Béziat J.-Ch., Besson M., Gallezot P., Durücu S.* Catalytic wet air oxidation on a Ru/TiO₂ catalyst in a trickle-bed reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38, N 4. P. 1310–1315.
- Bhargava S. K., Tardio J., Prasad J. et al.* Wet oxidation and catalytic wet oxidation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45, N 4. P. 1221–1258.
- Bigham J. M.* Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation // *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-waters: Mineralogical Association of Canada* / Jambor J. L. Blowes D. W. eds. 1994. V. 22. P. 103–132.
- Biologische Testverfahren* / Eds. Steinhauser K. G., Hansen P. D. Stuttgart: Gustav-Fischer Verlag, 1992. 884 p.
- Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons in Cold Regions* / Eds. Den. M. Filler, I. Snape, D. L. Barnes eds. Cambridge: University Press, 2008. P. 109–125.
- Blair R. D., Cherry J. A., Lim T. P., Vityurka A. J.* Groundwater monitoring and contaminant occurrence at an abandoned tailings area, Eliot Lake, Ontario // *Proc. 1st Intl. Conf. Uranium Mine Waste Disposal*. 1980. P. 911–944.
- Blowes D. W., Jambor J. L.* The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada // *Applied Geochemistry*. 1990. V. 5. P. 327–346.
- Blowes D. W., Ptacek C. J., Jambor J. L.* Remediation and prevention of low-quality drainage from tailings impoundments // *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waters: Mineralogical Association of Canada* / J. L. Jambor, D. W. Blowes eds. 1994. V. 22. P. 365–380.

Blowes D., Bain J. G., Smyth D. J., Ptacek C. J. Treatment of mine drainage using permeable reactive materials // Environmental aspects of mine wastes: Mineralogical Association of Canada / J.L. Jambor, D.W. Blowes, A.I.M. Ritchie eds. 2003. V. 31. P. 361–376.

Bogush A. A., Voronin V. G. Application of a peat-humic agent for treatment of acid mine drainage // Mine Water and the Environment. 2011. V. 30. P. 185–190.

Bogush A. A., Lazareva E. V. Behaviour of heavy metals in sulfide mine tailings and bottom sediment (Salair, Kemerovo region, Russia) // Environmental Earth Sciences. 2011. V. 64, N 5. P. 1293–1302.

Bogush A., Voronin V., Galkova O., Ishuk N. Natural and modified materials for mine waste treatment // Abstract book of the William Smith meeting (Environment, Pollution and Human Health), 21–23 September 2009. London: Burlington House, 2009. P. 7.

Bogush A. A., Galkova O. G., Ishuk N. V. Geochemical barriers to element migration in sulfide mine tailings: examples from Western Siberia // Mineralogical Magazine. 2012. V. 76, N 7. P. 2693–2707.

Boonyathumanondh R., Watanabe S., Laovakul W., Tabucanon M. Development of a quantification methodology for polychlorinated biphenyls by using Kanechlor products as the secondary reference standard // Fresenius' J. Anal. Chem. 1995. V. 352, N 1-2. P. 261–267.

Borjia J., Taelon D. M., Auresenia J., Gallardo S. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation // Process Biochemistry. 2005. V. 40, N 6. P. 1999–2013.

Borman R. S., Watson D. M. Chemical processes in abounded sulfide tailings dumps and environmental implication for Northeastern New Brunswick // Canadian Inst. Mining Metall. Bull. 1976. V. 69. P. 86–96.

Bost F. D., Frontera-Suau R., McDonald T. J. et al. Aerobic biodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuelan crude oil // Organic Geochemistry. 2001. N 32. P. 105–114.

Botas J. A., Melero J. A., Martinez F., Pariente M. I. Assessment of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ catalysts for the continuous treatment of phenol aqueous solutions in a fixed bed reactor // Catal. Today. 2010. V. 149, N 3-4. P. 334–340.

Bray E. E., Evans E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds // Geochem. et Cosmochim. Acta. 1961. N 22. P. 2–15.

Burgess R. M., Terletskaia A. V., Milyukin M. V. et al. Concentration and distribution of hydrophobic organic contaminants and metals in the estuaries of Ukraine // Marine Pollution Bulletin. 2009. V. 58, N 8. P. 1103–1115.

Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments // J. Hazard. Mater. 2008. V. 160. P. 265–288.

Castillejos-Lopez E., Maroto-Valiente A., Nevskaja D. M. et al. Comparative study of support effects in ruthenium catalysts applied for wet air oxidation of aromatic compounds // Catal. Today. 2009. V. 143, N 3-4. P. 355–363.

Castro I. U., Stüber F., Fabregat A. et al. Supported Cu(II) polymer catalysts for aqueous phenol oxidation // J. Hazard. Mater. 2009. V. 163, N 2-3. P. 809–815.

Cassani F., Eglinton G. Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy crude oils 2. Molecular assessment of biodegradation // Chemical Geology. 1991. V. 91, N 4. P. 315–333.

Caudo S., Centi G., Genovese G., Perathoner S. Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production // Appl. Catal. B. 2007. V. 70, N 1–4. P. 437–446.

Centi G., Perathoner S. Recycle rinse water: problems and opportunities // Catal. Today. 1999. V 53, N 1. P. 11–21.

Centi G., Perathoner S. Remediation of water contamination using catalytic technologies // Appl. Cat. B: Env. 2003. N 41. P. 15–29.

Centi G., Perathoner S., Torre T., Verduna M. G. Catalytic wet oxidation with H_2O_2 of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts // Catal. Today. 2000. V. 55, N 1-2. P. 61–69.

Chen H., Sayari A., Adnot A., Larachi F. Composition-activity effects of Mn-Ce-O composites on phenol catalytic wet oxidation // Appl. Catal. B. 2001. V. 32, N 3. P. 195–204.

Chockalingam E. Studies on acid production potential of some sulphide minerals and bioremediation of acid mine drainage // A Thesis Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Engineering. Centre for Advanced Study Department of Materials Engineering Indian Institute of Science Bangalore – 560 012. India. 2007 (<http://etd.ncsi.iisc.ernet.in/handle/2005/597>).

Chosson P., Lanau C., Connan J., Dessort D. Biodegradation of refractory biomarkers from petroleum under laboratory conditions // Nature. 1991. V. 35, N 1. P. 340–342.

Chou S., Huang C. Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide // Chemosphere. 1999. V. 38, N. 12. P. 2719–2131.

Connan J. Biodegradation of crude oil in reserves // Advances in Petroleum Geochemistry. London: Academic Press, 1984. P. 299–335.

Costan G., Bermingham N., Blaise C., Ferard J. F. Potential ecotoxic effects probe (peep) – a novel index to assess and compare the toxic potential of industrial effluents // Environ. Toxicol. Water Qual. 1993. V. 8, N 1. P. 381–393.

Costello C. Acid Mine Drainage: Innovative Treatment Technologies / National Network of Environmental Management Studies Fellow for U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office Washington, DC. October 2003 (www.clu-in.org).

Crowther N., Larachi F. Iron-containing silicalites for phenol catalytic peroxidation // Appl. Catal. B. 2003. V. 46, N 2. P. 293–305.

Cuzzola A., Bernini M., Salvadori P. A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H_2O_2 . // Appl. Cat. B: Environmental. 2002. V. 57, N 36. P. 231–237.

Daniels W. L., Stewart B., Haering K., Zipper C. The potential for beneficial reuse of coal fly ash in southwest Virginia mining environments: Virginia Cooperative Extension, Powell River Project, Publication 460–134. 2002. 19 p.

Danielle D. I., Stanley I. D., Donna R. K. Identification of the critical timing of sex determination in *Daphnia magna* (Crustacea, Branchiopoda) for use in toxicological studies // Hydrobiologia. 2011. V. 668. P. 117–123.

Mao D., Lookman Ric., Van De Weghe Hen. et al. Combining HPLC-GCXGC, GCXGC/ToF-MS, and Selected Ecotoxicity Assays for Detailed Monitoring of Petroleum Hydrocarbon Degradation in Soil and Leaching Water // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43, N 20. P. 7651–7657.

De Filippis P., Chianese A., Pochetti F. Removal of PCBs from mineral oils // Chemosphere. 1997. V. 35, N 8. P. 1659–1667.

De Filippis P., Scarsella M., Pochetti F. Dechlorination of polychlorinated biphenyls: A kinetic study of removal of PCBs from mineral oils // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38, N 2. P. 380–384.

DeVor R., Carvalho-Knighton K., Aitken B. et al. Dechlorination comparison of mono-substituted PCBs with Mg/Pd in different solvent systems // Chemosphere. 2008. V. 73, N 6. P. 896–900.

De Vos K. J., Blowes D. W., Robertson W. D., Greenhouse J. P. Delineation and evaluation of a plume of tailings derived water, copper cliff, Ontario // Proceedings at Sudbury'95 Conference 2. 1995. P. 673–682.

Dhaouadi A., Adhoum N. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of paraquat on the presence of modified activated carbon // Appl. Catal. B. 2010. V. 97, N 1-2. P. 227–235.

Dojilido R., Best G. A. Chemistry of waters and water pollution. New York: Ellis Horwood, 1993.

Dold B., Fontbote L. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu–Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile // Chem. Geol. V. 189, N 3-4. 2002. P. 135–163.

Dold B. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste / J. of Geochemical Exploration. 2003. V. 80. P. 55–68.

Douglas G. S., Bence A. E., McMillen S. J. et al. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering rations // Environmental Science and Technology. 1996. N 30. P. 2332–2339.

Douglas G., Degens B. A synopsis of potential amendments and techniques for the neutralization of acidic drainage waters in the Western Australian wheatbelt. Crc Leme Open File Report 209, Csiro Land and water science report 46/06. 2006 (<http://www.clw.csiro.au/publications/science/2006/sr46-06.pdf>).

Dukkanci M., Gunduz G., Yilmaz S., Yaman Y. C. et al. Characterization and catalytic activity of CuFe-ZSM-5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions // Appl. Catal. B. 2010. V. 95, N 3–4. P. 270–278.

Duprez D., Delanoë F., Barbier J. et al. Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media // Catal. Today. 1996. V. 29, N 1-4. P. 317–322.

Engelman M. D., Hutchenson R., Henschied K., Neal R., Cheng I. F. Simultaneous determination of total biphenyl and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) by dechlorination with Fe/Pd and Mg/Pd bimetallic particles and flame ionization detection gas chromatography // Microchem. J. 2003. V. 74, N 1. P. 19–25.

Escobar I. C. Membrane developed systems for water and wastewater treatment // Environ. Prog. 2005. V. 24, N 4. P. 355–357.

Fajerwerg K., Debellefontaine H. Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis Fe-ZSM-5: a promising catalyst //Appl. Catal. B: Environmental. 1996. V. 10. P. 229–235.

Fan B., Li H., Fan W., Jin C. Oxidation of cyclohexane over iron and copper salen complexes simultaneously encapsulated in zeolite Y // Appl. Catal. A: Gen. 2008. N 340. P. 67.

Fang Y., Al-Abed S. R. Dechlorination kinetics of monochlorobiphenyls by Fe/Pd: Effects of solvents, temperature, and PCB concentration // Appl. Catal. B: Environmental. 2008. V. 78, N 3-4. P. 371–380.

Fanfani I., Zuddas P., Chessa A. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering // J. Geochem. Exploration. 1997. V. 58. P. 241–248.

Feng D., Van Deventer J. S. J., Aldrich C. Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical byproduct slags // Separation and Purification Technology. 2004. V. 40. P. 61–67.

Fenton H. J. Oxidation of tartaric acid in presence of iron // J. Chem. Soc. 1894. P. 899.

Field J. A., Sierra-Alvarez R. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls // Environmental Pollution. 2008. V. 155, N 1. P. 1–12.

Frame G. M. A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns 2. Semi-quantitative Aroclor congener distributions // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. V. 357, N 6. P. 714–722.

Gagliano W. B., Brill M. R., Bigham J. M. et al. Chemistry and mineralogy of ochreous sediments in a constructed mine drainage wetland // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68, N 9. P. 2119–2128.

Gallezot P., Laurain N., Isnard P. Catalytic wet-air oxidation of carboxylic acids on carbon-supported platinum catalysts // *Appl. Catal. B.* 1996. V. 9, N 1–4. P. L11–L17.

Gallezot P., Chaumet S., Perrard A., Isnard P. Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported ruthenium catalysts // *J. Catal.* 1997. V. 168, N 1. P. 104–109.

Gao F., Hua R. An efficient polyoxovanadate-catalyzed oxidative mineralization of phenols with 30 % aqueous H₂O₂ // *Catal. Commun.* 2006. V. 7, N 6. P. 391–393.

Garrido-Ramirez E. G., Theng B. K. G., Mora M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions A review // *Applied Clay Science.* 2010. V. 47, N 3–4. P. 182–192.

Gentili A. R., Cubitto M. A., Ferrero M. et al. Bioremediation of crude oil polluted sewerage by a hydrocarbon-degrading bacterial strain immobilized on chitin and chitosan flakes // *Intern. Biodeterioration Biodegradation*, 2006. V. 57, N 4. P. 222–228.

Giordano G., Perathoner S., Centi G. et al. Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of olive oil mill wastewaters using Cu-zeolite and Cu-pillared clay catalysts // *Catal. Today.* 2007. N 124. P. 240.

Gitari M. W., Petrik L. F., Key D. et al. Mineralogy and trace elements partitioning in coal fly ash/acid mine drainage co-disposal solid residues // *World of Coal Ash*, April 2005, Lexington, Kentucky, USA. 21 p. (<http://www.flyash.info/2005/41git.pdf>).

Goncharuk V. V., Milyukin M. V. Evaluation of contamination level of Dnieper river basin by organic and inorganic toxicants // *Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment – Practical Consequences for the Environment* / Eds Ph. Baveye, J.-C. Block, V. V. Goncharuk. Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Acad. Publ., 1999. V. 64 (NATO ASI Series: 2. Environment). P. 35–56.

Gould W. D., Kapoor A. The Microbiology of acid mine drainage // *Environmental aspects of mine wastes: Mineralogical Association of Canada* // J. L. Jambor, D. W. Blowes, A. I. M. Ritchie eds. 2003. V. 31. P. 203–226.

Groudev S., Georgiev P., Spasova I., Nicolova M. Bioremediation of acid mine drainage in a uranium deposit // *Hydrometallurgy*. 2008. V. 94, N 1–4. P. 93–99.

Guelue E., Barrault J., Fournier J., Tatibouet J.-M. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2003. V. 44. P. 1–8.

Guo J., Al-Dahhan M. Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42, N 12. P. 2450–2460.

Hadnagy E., Rauch L. M., Gardner K. H. Dechlorination of polychlorinated biphenyls, naphthalenes and dibenzo-p-dioxins by magnesium/palladium bimetallic particles // *J. Environ. Sci. Health – Part A: Toxic/Hazard. Substances Environ. Eng.* 2007. V. 42, N 6. P. 685–695.

Hadzhieva F. S., Anufrienko V. F., Yurieva T. M. et al. Electron spectroscopic studies of copper in catalysts for methanol synthesis // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1986. N 30. P. 85–92.

Hammarstrom J. M., Sibrell P. L., Belkin H. E. Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania, USA // *Applied Geochemistry*. 2003. V. 18. P. 1705–1721.

Hamoudi S., Larachi F., Sayari A. Wet oxidation of phenolic solutions over heterogeneous catalysts: degradation profile and catalyst behaviour // *J. Catal.* 1998. V. 177. P. 247–258.

Han L., Zhu J., Kang J. et al. Catalytic wet air oxidation of high-strength organic coking wastewater // *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2009. V. 4, N 5. P. 624–627.

He N., Li P., Zhou Y. et al. Degradation of pentachlorobiphenyl by a sequential treatment using Pd coated iron and an aerobic bacterium (H1) // *Chemosphere.* 2009. V. 76, N 11. P. 1491–1497.

Heath D. J., Lewis C. A., Rowland S. J. The use of high temperature gas chromatography to study the biodegradation of high molecular weight hydrocarbons // *Organic Geochemistry.* 1997. N 26. P. 769–785.

Heck K. N., Nutt M. O., Alvarez P., Wong M. S. Deactivation resistance of Pd/Au nanoparticle catalysts for water-phase hydrodechlorination // *J. Catal.* 2009. V. 267. P. 97–104.

Heddele J. A., Cimino M. C., Hayashi M. et al. Micronuclei as an index of cytogenetic damage: past, present, and future // *Environ. and Mol. Mutagenes.* 1991. V. 18, N 4. P. 277–291.

Herrera S. P., Uchiyama H., Igarashi T. et al. Treatment of acid mine drainage through a ferrite formation process in central Hokkaido, Japan: Evaluation of dissolved silica and aluminium interference in ferrite formation // *Minerals Engineering.* 2007. V. 20. P. 1255–1260.

Hillery B. R., Girard J. E., Schantz M. M., Wise S. A. Characterization of three Aroclor mixtures using a new cyanobiphenyl phase // *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1997. V. 357. № 6. P. 723–731.

Hočevár S., Krašovec U. O., Orel B. et al. CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO₂ catalysts // *Appl. Catal. B.* 2000. V. 28, N 2. P. 113–125.

Hostettler F. D., Kvenvolden K. A. Alkylcyclohexanes in environmental geochemistry // *Environmental Forensics.* 2002. N 3. P. 293–301.

Hussain S. T., Sayari A., Larachi F. Novel K-doped Mn-Ce-O wet oxidation catalysts with enhanced stability // *J. Catal.* 2001. V. 201, N 1. P. 153–157.

Hyun Mi Jin, Jeong Myeong Kim, Hyo Jung Lee et al. *Alteromonas* as a key agent of polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation in crude oil-contaminated coastal sediment // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46, N 14. P. 7731–7740.

Imamura S., Hirano A., Kawabata N. Wet oxidation of acetic acid catalyzed by Co-Bi complex oxides // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1982. V 21, N 4. P. 570–575.

Imamura S., Nakamura M., Kawabata N., Yochida J.-I. Wet oxidation of poly(ethylene glycol) catalyzed by manganese-cerium composite oxide // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1986. V. 25, N 1. P. 34–37.

Imamura S., Fukuda I., Ishida S. Wet oxidation catalyzed by ruthenium supported on cerium (IV) oxides // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988. V. 27, N 4. P. 718–721.

Inoue A., Yokomori K., Tanabe H. et al. // *Int. J. Cancer.* 1997. V. 72, N 6. P. 1070–1077.

Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Ismagilov I. Z. et al. Oxidation of unsymmetrical dimethylhydrazine over heterogeneous catalysts. // *Catal. Today.* 2002. V. 75, N 1-4. P. 277–285.

James A. T., Burns B. J. Microbial alteration of subsurface natural gas accumulation // *AAPG Bulletin.* 1984. N 86. P. 957–960.

Jarvis A. P., Rees B. Mine water issues in the United Kingdom // *Contemporary Reviews of Mine Water Studies in Europe. Pt 1. Mine Water and the Environment / C. Wolkersdorfer, R. Howell eds.* 2004. V. 23. P. 162–182.

Jing G., Luan M., Chen T. Progress of catalytic wet air oxidation technology // *Arabian J. Chemistry.* 2012. DOI:10.1016/j.arabjc.2012.01.001.

Johnson D. B., Hallberg K. B. Acid mine drainage remediation options: a review // *Sci. Total Environ.* 2005. V. 338. P. 3–14.

Kaza M., Mankiewicz-Boczek J., Izydorczyk K., Sawicki J. Toxicity Assessment of Water Samples from Rivers in Central Poland Using a Battery of Microbiotests – a Pilot Study // *Polish J. of Environ. Stud.* 2007. V. 16, N 1. P. 81–89.

Keav S., Martin A., Barbier J., Duprez D. Deactivation and reactivation of noble metal catalysts tested in the Catalytic Wet Air Oxidation of phenol // *Catal. Today.* 2010. V. 151, N 1-2. P. 143–147.

Keddy C. J., Greene J. C., Bonnell M. A. // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 1995. V. 30. N 3. P. 221–251.

Keith L. H. Environmental sampling and analysis – a practical guide. Boca Raton (Florida): Lewis Publ., 1991. 143 p.

Kim K.-H., Ihm S.-K. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review // *J. of Hazard. Mater.* 2011. V. 186, N 1. P. 16–34.

Kim S.-C., Lee D.-K. Preparation of Al-Cu pillared clay catalysts for the catalytic wet oxidation of reactive dyes // *Catal. Today.* 2004. V. 97, N 1. P. 153–158.

Kondru A. K., Kumar P., Chand S. Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Congo red) using modified Y zeolite as catalyst // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 166, N 1. P. 342–347.

Korte N. E., West O. R., Liang B. Gu. et al. The effect of solvent concentration on the use of palladized-iron for the step-wise dechlorination of polychlorinated biphenyls in soil extracts // *Waster Management.* 2002. V. 22, N 3. P. 343–349.

Krishnamurti G. S., Huang P. M., Van Rees K. C. J. et al. Speciation of particulate-bound Cd in soils and its bioavailability // *Analyst.* 1995. V. 120. P. 659–665.

Kryszevski M. Nanointercalates – novel class of materials with promising properties // *Synthetic Metals.* 2000. V. 109. P. 47–54.

Kuchеров A. V., Shigapov A. N., Ivanov A. V. et al. Distribution and properties of catalytically active Cu²⁺-sites on a mesoporous MCM-41 silicate modified by Al, Zr, W, B, or P ions // *Catal. Today.* 2005. V. 110, N 2. P. 330–338.

Kume A., Monguchi Y., Hattori K., Nagase H., Sajiki H. Pd/C-catalyzed practical degradation of PCBs at room temperature // *Appl. Catal. Sect. B: Environmental.* 2008. V. 81, N 3-4. P. 274–282.

Kuznetsova E. V., Savinov E. N., Vostrikova L. A., Parmon V. N. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system Fe-ZSM-5/H₂O₂ // *Ibid.* 2004. V 51, N 1. P. 165.

Lajoie C. A., Layton A. C., Sayler G. S. Cometabolic oxidation of polychlorinated biphenyls in soil with a surfactant-based field application vector // *Appl. Environ. Microbiol.* 1994. V. 60, N 8. P. 2826–2833.

Lang V. Polychlorinated biphenyls in the environment // *J. Chromatogr.* 1992. V. 595, N 1-2. P. 1–43.

Larachi F., Levesque S., Sayari A. Wet oxidation of acetic acid by H₂O₂ catalyzed by transition metal-exchanged NaY zeolites // *J. Chem. Techn. Biotechn.* 1998. N 73. P. 127–130.

Leachy J. G., Golwell R. R. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment // *Microbial Rev.* 1990. V. 54, N 3. P. 305–315.

Lee D.-K., Kim D.-S. Catalytic wet air oxidation of carboxylic acids at atmospheric pressure // *Catal. Today.* 2000. V. 63, N 2-4. P. 249–255.

Lee D. K., Cho J. S., Yoon W. L. Catalytic wet oxidation of ammonia: why is N₂ formed preferentially against NO₃? // *Chemosphere.* 2005. V. 61. P. 573–578.

Levec J., Pintar A. Catalytic wet-air oxidation processes: A review // *Catal. Today.* 2007. V. 124, N 3-4. P. 172–184.

Li A., Tai C., Zhao Z. et al. Debromination of decabrominated diphenyl ether by resin-bound iron nanoparticles // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41, N 19. P. 6841–6846.

Li J., Gu J., Liang Y., Hao Y. Synthesis of highly ordered Fe-containing mesoporous carbon materials using soft templating routes // *Microporous Mesoporous Mater.* 2010. V. 128, N 1-3. P. 144–149.

Liotta L. F., Gruttadauria M., Di Carlo G. et al. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalyst activity // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 162. P. 588.

Liou R.-M., Chen Sh.-H., Hung M.-Y. et al. Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution // *Chemosphere.* 2005. V. 59, N 1. P. 117–125.

Liou R.-M., Chen S.-H. CuO impregnated activated carbon for catalytic wet peroxide oxidation of phenol // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 172, N 1. P. 498–506.

Liu Y., Sun D. Effect of CeO₂ doping on catalytic activity of Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of azo dyes // *Ibid.* 2007a. V. 143, N 1-2. P. 448–454.

Liu Y., Sun D. Development of FeO₂-CeO₂-TiO₂/γ-Al₂O₃ as catalyst for catalytic wet air oxidation of methyl orange azo dye under room condition // *Appl. Catal. B.* 2007b. V. 72, N 3-4. P. 205–211.

Lockhart W. L., Muir C. G., Wilkinson P. et al. Chemical contaminants in fish and sediment core samples from the Dnipro river, Ukraine, 1994 // *Water Qual. Res. J. Canada.* 1998. V. 33, N 4. P. 489–509.

Lottermoser B. G. Mine wastes: characterization, treatment and environmental impacts. 2nd Ed. Berlin: Springer, 2007. 277 p.

Lorenc-Grabowska E., Yperman J., Gryglewicz G. et al. Study on hydrodechlorination of polychlorinated biphenyls during pyrolysis in the presence of a catalyst // *Fuel.* 2006. V. 85, N 3. P. 374–381.

Lowry G. V., Johnson K. M. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38, N 19. P. 5208–5216.

Luck F. Wet air oxidation: past, present and future // *Catal. Today.* 1999. V. 53, N 1. P. 81–91.

Lücking F., Köser H., Jank M., Ritter A. Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution // *Water Res.* 1998. V. 32, N. 9. P. 2607–2614.

Ma H., Zhuo Q., Wang B. Characteristics of CuO-MoO₃-P₂O₅ catalyst and its catalytic wet oxidation (CWO) of dye wastewater under extremely mild conditions // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41, N 21. P. 7491–7496.

Maduna Valkaj K., Katovic A. Investigation of the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over different types of Cu-ZSM-5 catalyst // *J. Hazard. Mater.* 2007. N 144. P. 663.

Madzivire G., Gitari W. M., Vadapalli V. R. K. et al. Fate of sulphate removed during the treatment of circumneutral mine water and acid mine drainage with coal fly ash: Modelling and experimental approach // *Minerals Engineering.* 2011. V. 24, N 13. P. 1467–1477.

Makhotkina O. A., Kuznetsova E. V., Preis S. V. Catalytic detoxication of 1,1-dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system // *Appl. Catal. B.* 2006. V. 68, N 1-3. P. 85–91.

Mantavinos D., Hellenbrand R., Livingston A. G., Metcalfe I. S. Catalytic wet oxidation of p-coumaric acid: Partial oxidation intermediates, reaction pathways and catalyst leaching // *Ibid.* 1996. V. 7, N 3-4. P. 379–396.

Massa P., Dafinov A., Cabello F. M., Fenoglio R. Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ and WO_3/CeO_2 catalyst systems // *Catal. Commun.* 2008. V. 9, N. 7. P. 1533–1538.

Matatov-Meytal Y. I., Sheintuch M. Catalytic abatement of water pollutants // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37, N 2. P. 309–326.

McDonald D. M., Webb J. A., Musgrave R. J. The effect of neutralization method and reagent on the rate of Cu and Zn release from acid rock drainage treatment sludges // *Proceedings of the 7th ICARD Conference. St Louis, USA, 2006.* P. 1198–1218.

McGinness S. Treatment of Acid Mine Drainage // *Research Paper. Science and Environment Section. House of Commons Library.* 1999. V. 99/10. 36 p.

McGraw M. G. The PCB problem: separating fact from fiction // *Electrical World.* 1983. V. 197, N 2. P. 49–72.

McKirdly D. M., Aldridge A. K., Ypma P. J. M. A geochemical comparison of some crude oils from Pre-Ordovician carbonate rocks // *Advances in Organic Geochemistry.* New York: John Wiley and Sons, 1981. P. 99–107.

McLaren R. G., Crawford D. W. Studies on soil copper I. The fraction of copper in soils // *Eur. J. Soil Sci.* 1973. V. 4. P. 172–181.

Mei J. G., Yu S. M., Cheng J. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of phenol over delaminated Fe-Ti-PILC employing microwave irradiation // *Cat. Commun.* 2004. V. 5, N 8. P. 437–440.

Melian-Cabrera I., Kapteijn F., Moulijn J. A. Innovations in the synthesis of Fe-(exchanged)-zeolites // *Catalysis Today.* 2005. V. 110. P. 255–263.

Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluations / T. J. Norberg-King, D. I. Mount, E. J. et al. eds. US Environment Protection Agency. EPA/600/6-91/003: Washington DC, 1991. 86 p.

Michaud L., Di Marco G., Bruni V., Lo Giudice A. Biodegradative potential and characterization of psychrotolerant polychlorinated biphenyl-degrading marine bacteria isolated from a coastal station in the Terra Nova Bay (Ross Sea, Antarctica) // *Marine Pollution Bulletin.* 2007. V. 54, N 11. P. 1754–1761.

Milosevic-Djordjevic O., Grujicic D., Arsenijevic S. et al. Micronuclei in cord blood lymphocytes as a biomarker of transplacental exposure to environmental pollutants // *Tohoku J. Exp. Med.* 2007. V. 213, N 3. P. 231–239.

Milyukin M. V. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the natural and drinking waters of Dnieper river basin by GC/ECD and GC/MS // *Proc. and Abstr. Int. Ecological Congress.* 22–28 September 1996, Voronezh, Russia). Section: Science and the Environment / Kansas State University, Manhattan, Kansas, USA, 1996. P. 19–21.

Milyukin M. V. Analytical problems of isolation, concentration, identification and determination of microtraces of semivolatile organic compounds in waters by GC/MS // *Proc. Analytical Russia–Germany–Ukraine Symposium (ARGUS-99), 29 August – 2 September 1999, Odessa. Geesthacht (Germany), 1999.* P. 70–71.

Milyukin M. V. Identification and determination of polychlorinated biphenyls in natural and drinking waters of Dnieper river basin in Kiev region by GC/MS // *Int. J. Ecological Congress (USA).* 2001. V. 5, N 1. P. 37–44.

Milyukin M. V. Determination of isomeric-specific composition of polychlorinated biphenyls in natural and drinking waters of Dnieper river basin in Kiev region using gas chromatography and mass spectrometry // *Role of Interfaces in Environmental Protection* / Ed. S. Barany. Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Acad. Publ., 2003. V. 24 (NATO Science Series: IV. Earth and Environmental Sciences). P. 103–120.

Mojovic Z., Bankovic P., Milutinovic-Nikolic A. et al. Al, Cu-pillared clays as catalysts in environmental protection // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 154, N 1-3. P. 149–155.

Molina C. B., Casas J. A., Zazo J. A., Rodriguez J. J. A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation // *Ibid.* 2006. V. 118, N 1-2. P. 29–35.

Monguchi Y., Ishihara S., Ido A., Niikawa M. et al. Pilot-plant study of the PCB degradation at ambient temperature and pressure // *Org. Process Res. Dev.* 2010. V. 14, N 5. P. 1140–1146.

Moreno N., Querol X., Ayora C. et al. Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 3526–3534.

Motsi T., Rowson N. A., Simmons M. J. H. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite // *Int. J. Miner. Process.* 2009. V. 92. P. 42–48.

Nardello V., Aubry J.-M., De Vos D. E. et al. Inorganic compounds and materials for oxidations with aqueous hydrogen peroxide // *J. Molec. Catal. A.* 2006. V. 251, N 1-2. P. 185–193.

Neamtu M., Zaharia C., Catrinescu C. et al. Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2004. V. 48. P. 287–294.

Neyens E., Baeyens J. A review of classical Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique // *J. Hazard. Mater. B.* 2003. V. 98, N 1-3. P. 33–50.

Nieschlag H. J., Tallent W. H., Wolff I. A. et al. Diester Plasticizers from Mixed Crambe Dibasic Acids // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1967. V. 6, N 4. P. 201–204.

Njiribeako A. I., Hudgins R. R., Silverston P. L. Catalytic oxidation of phenol in aqueous solution over copper oxide // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1978. V. 17, N 3. P. 234.

Noma Y., Ohno M., Sakai S.-I. Pathways for the degradation of PCBs by palladium-catalyzed dechlorination // *Fresenius Environ. Bull.* 2003. V. 12, N 3. P. 302–308.

Noorjahan M., Durga Kumari V., Subrahmanyam M., Panda L. Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2005. V 57, N 2. P. 291–298.

Nordstrom D. K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals // *Acid Sulfate Weathering* / J. S. Kittrick et al. eds. Soil Society of America. 1982. V. 10. P. 37–56.

Nordstrom D. K. Mine waters: acidic to circumneutral // *Elements.* 2011. V. 7, N 6. P. 393–398.

Oliveiro L. C. A., Conzálves M., Guerreiro M. C. et al. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanism // *Appl. Catal. A.* 2007. V. 316, N 1. P. 117–124.

Oliviero L., Barbier J., Duprez D. et al. Catalytic wet air oxidation of phenol and acrylic acid over Ru/C and Ru-CeO₂/c catalysts // *Appl. Catal. B.* 2000. V. 25, N 4. P. 267–275.

Parkhomchuk E. V., Vanina M. P., Preis S. The activation of heterogeneous Fenton-type catalysts Fe-MFI // *Catal. Commun.* 2008. V. 9, N 3. P. 381–385.

Perathoner S., Centi G. Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams // *Top. Catal.* 2005. V. 33, N 1-4. P. 207–224.

Perkas N., Pham Minh D., Gallezot P. et al. Platinum and ruthenium catalysts on mesoporous titanium and zirconium oxides for the catalytic wet air oxidation of model compounds // *Appl. Catal. B.* 2005. V. 59, N 1-2. P. 121–130.

Pestunova O. P., Elizarova G. L., Ismagilov Z. R. et al. Detoxication of water containing 1,1-dimethylhydrazine by catalytic oxidation with dioxygen and hydrogen peroxide over Cu- and Fe-containing catalysts // *Catal. Today.* 2002. V. 75, N 1-4. P. 219–225.

Peters K. E., Moldowan J. M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum // *Organic Geochemistry*. 1991. V. 17, N 1. P. 47–61.

Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. The biomarker guide. 2nd ed. N. Y.: Cambridge University Press, 2005. 1621 p.

Petrik L. F., White R. A., Klink M. J. et al. Utilisation of South African fly ash to treat acid mine drainage, and production of high quality zeolites from the residual solids // *Proc. of the International Ash Utilisation Symposium*, University of Kentucky, USA. 2003. N 61. P. 1–26.

Phu N. H., Hoa T. T. K., Tan N. V. et al. Characterization and activity of Fe-ZSM-5 catalysts for the total oxidation of phenol in aqueous solutions // *Appl. Catal. B*. 2001. V. 34, N 4. P. 267–275.

Pieper D. H. Aerobic degradation of polychlorinated biphenyls // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2005. V. 67, N 2. P. 170–191.

Pintar A., Levec J. Catalytic liquid-phase oxidation of refractory organics in waste water // *Chem. Eng. Sci.* 1992. V. 47, N 9-11. P. 2395–2400.

Pintar A., Besson M., Gallezot P. Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium // *Appl. Catal. B*. 2001. V. 30, N 1-2. P. 123–139.

Pintar A., Berčič G., Besson M., Gallezot P. Catalytic wet-air oxidation of industrial effluents: total mineralization of organics and lumped kinetic modelling // *Ibid.* 2004a. V. 47, N 3. P. 143–152.

Pintar A., Besson M., Gallezot P. et al. Toxicity to *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* of Kraft bleach plant effluents treated by catalytic wet-air oxidation // *Water Research*. 2004b. V. 38. P. 289–300.

Pintar A., Batista J., Tisler T. Catalytic wet-air oxidation of aqueous solution of formic acid, acetic acid and phenol in a continuous-flow trickle-bed reactor over Ru/TiO₂ catalysts // *Appl. Catal. B*. 2008. V. 84, N 1-2. P. 30–41.

Pirkanniami K., Sillanpaa M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review // *Chemosphere*. 2002. V. 48. P. 1047–1060.

Pirnic M. P., Atlas R., Bartha R. Hydrocarbon metabolism by *Brevibacterium erythrogenes*: normal and branched alkanes // *J. of Bacteriology*. 1974. N 119. P. 868–878.

Porta F., Prat L., Rossi M. et al. Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: reinvestigation of a liquid phase oxidation // *Catalysis Today*. 2000. V. 61. P. 165–172.

Potgieter-Vermaak S. S., Potgieter J. H., Monama P., Van Grieke R. Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage // *Minerals Engineering*. 2006. V. 19. P. 454–462.

Pratt L. M., Summons R. E., Hieshima G. B. Sterane and triterpane biomarkers in the Precambrian Nonesuch formation, North American Midcontinent Drift // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1991. V. 55. P. 911–916.

Pulgarin C., Peringer P., Albers P. Effect of Fe-ZSM-5 zeolite on the photochemical and biochemical degradation of 4-nitrophenol // *J. Mol. Cat. A: Chem.* 1995. N 95. P. 61.

Qiu Z., He Y., Liu X., Yu S. Catalytic oxidation of the dye wastewater with hydrogen peroxide // *Chem. Eng. Process*. 2005. V. 44, N 9. P. 1013–1017.

Ramirez J. H., Maldonado-Hydar F. J., Pürez-Cadenas A. F. et al. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts // *Appl. Catal. B*. 2007a. V. 75, N 3-4. P. 312–323.

Ramirez J. H., Costa C. A., Madeira L. M. et al. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay // Appl. Catal. B: Environmental. 2007b. V. 71. P. 44–56.

Rauret G., Rubio R., Lopez-Sanchez J. F. Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river sediments // Int. J. Environ. Anal. Chem. 1989. V. 36. P. 69–83.

Reinhardt C. H. Acid mine drainage in Pennsylvania streams: «Ironing Out» the problem // Restoration and Reclamation Review. Student On-line journal. 1999. V. 5, N 1.

Rey A., Faraldos M., Casas J. A. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: influence of iron precursor and activated carbon surface // Appl. Catal. B. 2009. V. 86, N 1-2. P. 69–77.

Rhos C. A., Williams C. D., Roberts C. L. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites // J. Hazard. Mater. 2008. V. 156, N 1-3. P. 23–35.

Rodriguez J. G., Lafuente A. A new advanced method for heterogeneous catalyzed dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in hydrocarbon solvent // Tetrahedron Lett. 2002. V. 43, N 52. P. 9581–9583.

Rokhina E. V., Virkutyte J. Environmental application of catalytic processes: heterogeneous liquid phase oxidation of phenol with hydrogen peroxide // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2011. V. 41, N 2. P. 125–167.

Rosenblum I., Heights J. Hydroxydiphenyl resin and method of making same. Patent US N 2093481, 1937.

Rullkotter J., Wendisch D. Microbial alteration of 17 α (H)-hopane in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1982. N 46. P. 1543–1553.

Sabhi S., Kiwi J. Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts // Water Research. 2001. N 35. P. 1994–2002.

Salem I. A., El-Maazawi M., Zaki A. B. Kinetics and mechanisms of decomposition reaction of hydrogen peroxide in presence of metal complexes // Int. J. Chem. Kinet. 2000. V. 32, N 11. P. 643–667.

Salomons W., Forstner U. Metals in the Hydrocycle. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1984. 349 p.

Santos A., Yustos P., Quintanilla A. et al. Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalysts: causes and effects // Appl. Catal. B. 2005. V. 61, N 3-4. P. 323–333.

Schafer R. J., Bernard L., Courties C. et al. Microbial community dynamics in Mediterranean nutrient-enriched seawater mesocosms: changes in the genetic diversity of bacterial populations // FEMS Microbiol. Ecol. 2001. V. 34. P. 243–253.

Schwidder M., Kumar M. S., Klementiev K. et al. Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content: I. Relations between active site structure and catalytic performance // J. Catalysis. 2005. V. 231. P. 314–330.

Seal R. R., Hammarstrom J. M. Geoenvironmental models of mineral deposits: examples from massive sulfide and gold deposits // Environmental aspects of mine wastes: Mineralogical Association of Canada / J. L. Jambor, D. W. Blowes, A. I. M. Ritchie eds. 2003. V. 31. P. 11–50.

Seifert W. K., Moldowan J. M. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1979. N 43. P. 111–126.

Seifert W. K., Moldowan J. M., Demaison G. J. Source correlation of biodegraded oils // Organic Geochemistry. 1984. V. 6, N 1. P. 633–643.

Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms. 3rd Ed. / Eds: P. A. Lewis, D. J. Klemm, J. M. Lazorchak et al. EPA/600/4-91/002, 1994.

Shuman L. M. Separating soil iron- and manganese-oxide fraction for microelement analysis // Soil Sci. Soc. Am. J. 1982. V. 46. P. 1099-1102.

Shuvaeva O. V., Gustaytis M. A., Anoshin G. N. Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection // Analytica Chimica Acta. 2008. V. 621. P. 148-154.

Silva A. M. T., Castelo-Branco I. M., Quinta-Ferreira R. M., Levec J. Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry // Chem. Eng. Sci. 2003. V. 58, N 3-6. P. 963-970.

Simagina V. I., Tayban E. S., Grayfer E. D. et al. Liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene by molecular hydrogen: The influence of reaction medium on process efficiency // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81, N 11. P. 2107-2114.

Sivaraman S., Sullivan T. J., Johnson F. et al. Inhibition of the bacterial enoyl reductase fabI by triclosan: A structure-reactivity analysis of FabI inhibition by triclosan analogues // J. Med. Chem. 2004. V. 47, N 3. P. 509-518.

Sjövall H., Olsson L., Fridell E., Blint R. J. Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over Cu-ZSM-5. The effect of changing the gas composition // Appl. Catal. B: Environmental. 2006. V. 64. P. 180-188.

Sotelo J. L., Ovejero G., Martinez F. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over a LaTi_{1-x}Cu_xO₃ perovskite catalyst // Appl. Catal. B. 2004. V. 47, N 4. P. 281-294.

Stolyarova I. V., Kovban' I. B., Prikhod'ko R. V. et al. Relationship between the catalytic behavior of FeZSM-5 zeolites in oxidative degradation of dyes and the nature of their active centers // Russ. J. Appl. Chem. 2007. N 80. P. 746-754.

Stou S. A., Lundergad P. D. Intrinsic biodegradation of diesel fuel in an interval of separate phase hydrocarbons // Appl. Geochem. 1998. N 13. P. 851-859.

Stüber F., Font J., Fortuny A. et al. Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater // Top. Catal. 2005. V. 33, N 1. P. 3-50.

Sturman P. J. Control of acid rock drainage from mine tailings through the addition of dissolved organic carbon // A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in engineering. Montana State University, November 2004 (<http://etd.lib.montana.edu/etd/2004/sturman/SturmanP1204.pdf>).

Suller M. T. E., Russell A. D. Triclosan and antibiotic resistance in *Staphylococcus aureus* // J. Antimicrob. Chemother. 2000. V. 46, N 1. P. 11-18.

Summons R. E., Walter M. R. Molecular fossils and microfossils of prokaryotes and protists from proterozoic sediments // Amer. J. of Science. 1990. V. 290-A. P. 212-244.

Sun Y., Takaoka M., Takeda N. et al. Kinetics on the composition of polychlorinated biphenyls with activated carbon-supported iron // Chemosphere. 2006. V. 65, N 2. P. 183-189.

Taran O. P., Yashnik S. A., Ayusheev A. B. et al. Cu-containing MFI zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of formic acid as model organic contaminant // Appl. Catal. B. 2013. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.04.050.

Tessier A., Cambell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Anal. Chem. 1979. V. 51. P. 844-851.

Timofeeva M. N., Khankhasaeva S. Ts., Talsi E. P. et al. The effect of Fe/Cu ratio in the synthesis of mixed Fe, Cu, Al-clays as catalysts in phenol peroxide oxidation // Appl. Catal. B. 2009. V. 90, N 3-4. P. 618-627.

Trottier S., Blaise C., Kusui T., Johnson E. M. Acute toxicity assessment of aqueous samples using a microplate-based *Hydra attenuata* assay // Environ. Toxicol. Water Qual. 1997. V. 12. P. 265–271.

Ukropec R., Kuster B. F. M., Schouten J. C., van Santen R. A. Low temperature oxidation of ammonia to nitrogen in liquid phase // Appl. Catal. B. 1999. V. 23, N 1. P. 45–57.

Valange S., Gabelica Z., Abdellaoui M. Synthesis of copper bearing MFI zeolites and their activity in wet peroxide oxidation of phenol // Mic. Mes. Mat. 1999. N 30. P. 177.

Valkaj K., Katovic A., Zrnčević S. Investigation of the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over different types of Cu-ZSM-5 catalyst // J. Hazard. Mater. 2007. N 144. P. 663–667.

Varanasi P., Fullana A., Sidhu S. Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles // Chemosphere. 2007. V. 66, N 6. P. 1031–1038.

Vassuer P., Ferard J. F., Babut M. The biological aspects of the regulatory control of industrial effluents in France // Chemosphere. 1991. V. 22, N 5. P. 625–633.

Venkatachalam K., Arzuaga X., Chopra N. et al. Reductive dechlorination 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl (PCB77) using palladium or palladium/iron nanoparticles and assessment of the reduction in toxic potency in vascular endothelial cells // J. Hazard. Mater. 2008. V. 159, N 2-3. P. 483–491.

Walton-Day K. Passive and active treatment of mine drainage // Environmental aspects of mine wastes: Mineralogical Association of Canada / J. L. Jambor, D. W. Blowes, A. I. M. Ritchie eds. 2003. V. 31. P. 335–359.

Wang J., Zhu W., Yang S. et al. Catalytic wet air oxidation of phenol with pelletized ruthenium catalysts // Appl. Catal. B. 2008. V. 78, N 1-2. P. 30–37.

Water quality – Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) – Acute toxicity test. ISO 6341:1996.

Water quality – Determination of long term toxicity of substances *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea). ISO 10706:2000.

Weiss T., Kuckert E., Wiedemeier M. Alkyl benzyl esters of polycarboxylic acids. Patent US N 20080004387, 2008.

White D. M., Collins D. S., Barnes D., Byard H. Effect of crude oil spill on permafrost after 24 years in interior Alaska // Proc. Cold Regions Engineering and Construction Conf. American Society of Civil Engineers. Edmonton. May 16–19, 2004.

White D. M., Irvine R. L. The bituminous material in Arctic peat: implications for analyses of petroleum contamination // J. Hazard. Mater. 1996. V. 49. P. 81–196.

Williams R. E. Waste Production and Disposal in Mining, Milling and Metallurgical Industries // San Francisco: Miller Freeman Publications. 1975. 489 p.

Wu B.-Z., Chen H.-Y., Wang S. J. et al. Reductive dechlorination for remediation of polychlorinated biphenyls // Chemosphere. 2012. V. 88, N 7. P. 757–768.

Wu O., Marshall W. D. Approaches to the determination of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils/sediments by dechlorination to biphenyl // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2001. V. 80, N 1. P. 27–38.

Xia C., Xu J., Wu W., Liang X. Pd/C-catalyzed hydrodehalogenation of aromatic halides in aqueous solutions at room temperature under normal pressure // Catalysis Communications. 2004. V. 5, N 8. P. 383–386.

Xu J., Bhattacharyya D. Membrane-based bimetallic nanoparticles for environmental remediation: Synthesis and properties // Environ. Prog. 2005. V. 24, N 4. P. 358–366.

Xu Y., Zhang W.-X. Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39, N 7. P. 2238–2244.

Yashnik S. A., Ismagilov Z. R., Anufrienko V. F. Catalytic properties and electronic structure of copper ions in Cu-ZSM-5 // Catal. Today. 2005. N 110. P. 310–322.

Younger P. L., Banwart S. A., Hedin R. S. Mine water hydrology, Pollution, Remediation. Dordrecht; New York: Kluwer Academic Publishers. Edition 1. Environmental Pollution Series. V. 5. 2002. 464 p.

Yuranova T., Enea O., Mielczarski E. et al. Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabrics // Appl. Catal. B. 2004. V. 49, N 1. P. 39–50.

Zazo J. A., Casas J. A., Mohedano A. F., Rodriguez J. J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst // Appl. Catal. B. 2006. V. 65, N 3-4. P. 261–268.

Zhang W.-X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview // J. Nanoparticle Res. 2003. N 5. P. 323–332.

Zipper C., Jage C. Passive treatment of acid-mine drainage with Vertical-Flow Systems // Reclamation Guidelines For Surface Mined Land in Southwest Virginia, Powell river project, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia Cooperative Extension. N 460–133. 2001. P. 14.

Zrnčević S., Gomzi Z. CWPO: an environmental solution for pollutant removal from wastewater // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 6110–6114.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ФИО	Степень, звание	Институт	Город
Алтунина Л.К.	д-р техн. наук, профессор	ИХН СО РАН	Томск
Аюшеев А.Б.	канд. хим. наук	ИК СО РАН	Новосибирск
Брянская А.В.	канд. биол. наук	ИЦиГ СО РАН	Новосибирск
Богуш А.А.	канд. геол.-мин. наук	ИГМ СО РАН	Новосибирск
Верголяс М.Р.	канд. биол. наук	ИКХХВ НАНУ	Киев
Глязнецова Ю.С.	канд. хим. наук	ИПНГ СО РАН	Якутск
Гончарук В.В.	академик НАНУ, д-р хим. наук, профессор	ИКХХВ НАНУ	Киев
Горбунова Т.И.	канд. хим. наук	ИОС УрО РАН	Екатеринбург
Густайтис М.А.	канд. геол.-мин. наук	ИГМ СО РАН	Новосибирск
Двуреченская С.Я.	канд. хим. наук, доцент	ИВЭП СО РАН	Новосибирск
Зуева И.Н.	канд. геол.-мин. наук	ИПНГ СО РАН	Якутск
Иванова Е.Н.		ИНГГ СО РАН	Новосибирск
Каширцев В.А.	чл.-корр. РАН, д-р геол.-мин. наук, профессор	ИНГГ СО РАН	Новосибирск
Коваленко В.В.	канд. биол. наук	ИКХХВ НАНУ	Киев
Лазарева Е.В.	канд. геол.-мин. наук	ИГМ СО РАН	Новосибирск
Лифшиц С.Х.	канд. хим. наук	ИПНГ СО РАН	Якутск
Мехаев А.В.		ИОС УрО РАН	Екатеринбург
Милюкин М.В.	канд. хим. наук	ИКХХВ НАНУ	Киев
Мягкая И.Н.	канд. геол.-мин. наук	ИГМ СО РАН	Новосибирск
Овсянникова В.С.	канд. биол. наук	ИХН СО РАН	Томск
Огородникова О.Л.		ИК СО РАН	Новосибирск
Пармон В.Н.	академик РАН, д-р хим. наук, профессор	ИК СО РАН, НГУ	Новосибирск
Пельтек С.Е.	канд. биол. наук	ИЦиГ СО РАН	Новосибирск
Первова М.Г.	канд. хим. наук	ИОС УрО РАН	Екатеринбург
Приходько Р.В.	канд. техн. наук	ИКХХВ НАНУ	Киев
Пузанов А.В.	д-р биол. наук, профессор	ИВЭП СО РАН	Барнаул
Салютин В.И.	д-р хим. наук, профессор	ИОС УрО РАН	Екатеринбург
Саморукова М.А.	канд. хим. наук	ИОС УрО РАН	Екатеринбург
Сваровская Л.И.	канд. биол. наук, доцент	ИХН СО РАН	Томск
Симакова И.Л.	канд. хим. наук	ИК СО РАН	Новосибирск
Таран О.П.	канд. хим. наук, доцент	ИК СО РАН, НГТУ	Новосибирск
Филатов Д.А.	канд. биол. наук	ИХН СО РАН	Томск
Фурсенко Е.А.	канд. геол.-мин. наук	ИНГГ СО РАН	Новосибирск
Чалай О.Н.	канд. геол.-мин. наук	ИПНГ СО РАН	Якутск
Черепивская М.К.		ИКХХВ НАНУ	Киев
Чупахин О.Н.	академик РАН, д-р хим. наук, профессор	ИОС УрО РАН	Екатеринбург
Ятлук Ю.Г.	д-р хим. наук, доцент	ИОС УрО РАН	Екатеринбург
Яшник С.А.	канд. хим. наук	ИК СО РАН	Новосибирск

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ВВЕДЕНИЕ	8
Глава 1. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВОД ОТ ОПАСНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	12
1.1. Каталитические методы очистки вод от опасных и стойких органических веществ. Достижения и проблемы (<i>Таран О.П., Пармон В.Н.</i>)	—
1.2. Железо и медьсодержащие цеолитные катализаторы для глубокого жидкофазного пероксидного окисления опасных органических веществ в воде (<i>Таран О.П., Яшник С.А., Аюшеев А.Б., Приходько Р.В., Гончарук В.В., Пармон В.Н.</i>)	20
1.3. Физико-химические свойства и каталитическая активность CuFeZSM-5 катализаторов окислительной деструкции Родамина 6G в водной среде (Черепивская М.К., Приходько Р.В., Гончарук В.В.)	46
1.4. Очистка вод от несимметричного диметилгидразина методами каталитической окислительной деструкции (<i>Таран О.П., Огородникова О.Л., Яшник С.А., Двуреченская С.Я., Пузанов А.В., Пармон В.Н.</i>)	56
Глава 2. ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	67
2.1. Дехлорирование полихлорированных бифенилов в реакциях с многоатомными спиртами (<i>Первова М.Г., Горбунова Т.И., Салоутин В.И., Чупахин О.Н.</i>)	—
2.2. Гидродехлорирование полихлорбифенилов и родственных соединений с использованием палладиевых катализаторов (<i>Межаев А.В., Пармон В.Н., Таран О.П., Симакова И.Л., Салоутин В.И., Чупахин О.Н., Ятлук Ю.Г., Первова М.Г., Саморукова М.А.</i>)	95
2.3. Идентификация и определение полихлорированных бифенилов в природной воде бассейна р. Днепр методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (<i>Милюкин М.В., Гончарук В.В.</i>)	128
Глава 3. МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ ДРЕНАЖНЫХ РАСТВОРОВ ХВОСТОХРАНИЛИЩ	140
3.1. Способы очистки и нейтрализации кислых дренажных растворов: методы и результаты (<i>Мягкая И.Н., Богущ А.А., Лазарева Е.В.</i>)	—
3.2. Формы нахождения потенциально токсичных элементов в торфяном веществе, контактирующем с отходами переработки высокосульфидных руд (<i>Мягкая И.Н., Густайтис М.А., Богущ А.А., Лазарева Е.В., Таран О.П.</i>)	144
3.3. Утилизация сульфидсодержащих отходов с использованием природных и модифицированных материалов (<i>Богущ А.А., Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., Таран О.П.</i>)	158

Глава 4. ПРОБЛЕМЫ БОРЬБЫ С НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЯМИ	174
4.1. Комплексные физико-химические и микробиологические методы глубокой очистки нефтезагрязненных грунтов (<i>Алтунина Л.К., Сваровская Л.И., Овсянникова В.С., Филатов Д.А., Брянская А.В.</i>)	—
4.2. Геохимические методы мониторинга состояния нефтезагрязненных почв и оценки эффективности биоремедиационных работ (<i>Зуева И.Н., Глязнецова Ю.С., Лифшиц С.Х., Чалая О.Н.</i>)	207
4.3. Углеводородный состав нефтезагрязнений и его применение для оценки эффективности стадий микробиального окисления нефтепродуктов (<i>Каширцев В.А., Фурсенко Е.А., Иванова Е.Н.</i>)	229
Глава 5. БИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ КАК МЕТОД КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ОЧИСТКИ ВОД	247
5.1. Основы биотестирования природных и питьевых вод (<i>Гончарук В.В., Верголяс М.Р., Коваленко В.В.</i>)	—
5.2. Выбор системы биотестов для контроля качества очистки сточных и дренажных вод и растворов модельных токсикантов (<i>Брянская А.В., Пельтек С.Е.</i>)	253
5.3. Оценка токсичности дренажных растворов и степени их очистки (<i>Брянская А.В., Лазарева Е.В., Пельтек С.Е.</i>)	255
5.4. Оценка токсичности сточных вод и эффективность их очистки (<i>Брянская А.В., Двуреченская С.Я., Пузанов А.В., Пельтек С.Е.</i>)	259
5.5. Оценка токсичности растворов модельных токсикантов и степени их очистки методами каталитической окислительной деструкции (<i>Брянская А.В., Таран О.П., Аюшеев А.Б., Пельтек С.Е.</i>)	262
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	270
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	295

Научное издание

**Каталитические, сорбционные,
микробиологические и интегрированные методы
для защиты и ремедиации окружающей среды**

Интеграционные проекты СО РАН
Вып. 45

Редактор *Н.А. Лившиц*
Художественный редактор *Е.Н. Сентябова*
Оператор электронной верстки *Т.Р. Пантюхина*
Корректор *Н.В. Счастлива*

Подписано в печать 28.12.2013.
Уч.-изд. л. 27,0. Усл. печ. л. 23,8. Формат 70×100 1/16.
Печать офсетная. Тираж 380 экз. Заказ № 331.

Издательство СО РАН
630090, Новосибирск, Морской просп., 2
E-mail: psb@sibran.ru
Тел.: (383) 330-80-50
Отпечатано в Издательстве СО РАН
Интернет-магазин Издательства СО РАН
<http://www.sibran.ru>