

## РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ РЕЦЕПТУР ДЛЯ ЗАЧИСТКИ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА СКГО-10-ЭЭТ ОТ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

*В.С. Григорьев, зам. руководителя Инновационного центра ЭЭТ,  
докт. техн. наук, профессор, А.А. Володина, аспирант  
(ФБГНУ ГОСНИТИ, Москва, 495-989-18-07, 1117731@mail.ru)*

*В.К. Новиков, докт. техн. наук, профессор, академик РЭА, Д.Г. Кожин,  
аспирант (ФБОУ ВПО «Московская государственная академия  
водного транспорта», Москва)*

*А.Я. Фридман, ведущий научный сотрудник, докт. хим. наук,  
профессор (ФБГНУ Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва)*

**Аннотация.** *Статья содержит обоснование возможности разработки новых технических моющих средств на основе натриевых солей аминокислот. Эти средства эффективны для экологически безопасной очистки металлических поверхностей загрязненных хлорсодержащими соединениями, солями тяжелых металлов и нефтепродуктами.*

**Ключевые слов:** *технические моющие средства, загрязняющие вещества, натриевые соли аминокислот, нефтепродукты, хлорсодержащие соединения, тяжелые металлы.*

Зачистка (отмывка) реактора СКГО от коррозионно-опасных хлорсодержащих примесей и тяжелых металлов, образующихся при проведении реакций сверхкритического водного окисления стойких органических загрязнителей и других отходов, содержащих в своем составе тяжелые металлы, является необходимой профилактической стадией технологической эксплуатации оборудования. Её цель – повышение ресурса работы реактора СКГО и подготовка оборудования для последующей работы с другими видами органосодержащих отходов, например, нефтесодержащими продуктами.

Отмывку емкостей проводят с помощью тех или иных технических моющих средств (ТМС):

- растворов одного или нескольких поверхностно-активных веществ (ПАВ) в органических растворителях;
- органических растворов ПАВ с теми или иными добавками (пеногасителями, ингибиторами коррозии, консервантами и др.).

В рассматриваемых случаях это, как правило, смесь ПАВ из оксиэтилированного нонилфенола и моноолеата полиэтиленгликоля в смеси бензина и керосина или смесь ПАВ из оксиэтилированного нонилфенола и оксиэтилированного жирного амина в перхлорэтилене.

Известны ТМС, в которых в качестве растворителя используется вода. Обычно это смесь ПАВ из сульфонолов НП-1 и НП-5 в растворе гидроксида натрия и полифосфата натрия с добавками смачивателей типа моноэталамина и триэтаноламина.

Недостатками указанных и аналогичных ТМС являются токсичность и их бионеразлагаемость, а также образование значительного количества твердых и жидких не утилизируемых отходов. В этой связи разработка экологически безопасных ТМС, использование которых позволит утилизировать отходы после зачистки, сохраняют актуальность.

При подходе к разработке таких ТМС исходим из следующего. Эффективность отмывки поверхностей определяется многими факторами – это полнота удаления загрязнения с поверхности емкостей, безопасность процесса отмывки, направление утилизации и переработки образующихся реакционных смесей, возможность их многократного использования. В этом аспекте оптимальными ТМС являются сложные водные растворы со свойствами смачивателей, диспергирующих и фракционирующих систем. В рецептуре ТМС должны быть совмещены вещества с разным функциональным назначением, которые должны синергетно влиять друг на друга. Одни из них должны иметь большее сродство к металлическим поверхностям, чем загрязнения, проявлять свойства универсальных комплексообразующих реагентов, обладать обезжиривающей способностью. Тогда в динамических условиях ТМС будут внедряться между поверхностью сосуда (реактора) и отложением, растворять минеральные примеси, что и приводит к отторжению загрязнения от поверхности. Другие компоненты должны быть способны сольватировать парафины, смолы и другие загрязнители, вызывая деструкцию и диспергирование отложений с образованием водных суспензий или эмульсий.

Среди известных веществ, имеющих большее сродство к металлическим поверхностям и высокую комплексообразующую и обезжиривающую способность, являются композиции натриевых солей аминокислот (глицина, валина, тирозина, изолейцина, пролина, фенилаланина, серина, треонина, оксипролина, аргинина, лизина, аспарагиновой и глютаминовой кислоты) и композиции солей пептидокомплексов (в частности, пептидные производные моноамино- и полиаминоуксусных кислот).

Цель настоящего исследования – разработка рецептур на основе солей аминокислот и низкомолекулярных пептидов для экологически безопасной малоотходной очистки поверхностей, емкостей загрязненных хлорсодержащими продуктами, тяжелыми металлами, нефтепродуктами.

В качестве источника аминокислот был использован реагент, который представляет собой щелочной гидролизат, получаемый из отходов кожевенного и мехового производства, основная составляющая которого – натриевые соли аминокислот (NaL), представленный Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН.

Серия лабораторных экспериментов по обезвреживанию хлорорганических поллютантов, подобных полихлорированным бифенилам (ПХБ), трихлористому мышьяку, дихлорэтану, а также олигомерам асфальтенов и смол аминокислотным реагентом на искусственно загрязненных металлических пластинах из стали – 3 размерами 40x40 мм с толщиной 2 мм, показала существенное уменьшение концентраций загрязнителей.

Эффект деструкции хлорсодержащих соединений оценивали несколькими методами: высвобождение хлорид-ионов аргенометрическим методом по Мору; структурные изменения молекул ПХБ методом Фурье спектроскопии; содержание суммы хлорсодержащих веществ методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

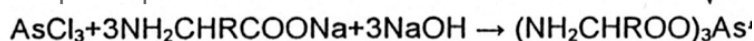
В качестве основных компонентов (реагентов) для составления ТМС выбраны концентрат натриевых солей аминокислот HC-14A и концентрат натриевых солей низкомолекулярных пептидов – продукты щелочного гидролиза белоксодержащих отходов. Густая жидкость, проявляющая свойства комплексообразующего реагента и ПАВ, как смачивателя и эмульгатора. Проявляют

щелочную реакцию, активны к хлорорганическим соединениям. Относятся к веществам четвертого класса опасности.

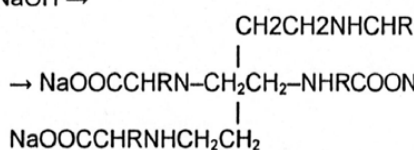
Образцы смывов с загрязненных пластин до обработки реагентом и после, исследованные методом ИК-Фурье – спектроскопии позволяют предположить, что между БХБ и NaL произошли взаимодействия, в результате которых основная часть атомов хлора в ПХБ заместились на радикалы –NH-CHR-COONa. Состав продукта отвечает формуле:  $C_{12}H_{10-n}Cl_{n-m}(NH-CHR-COONa)_m$ , где n – число атомов хлора в исходной молекуле ПХБ, m – число –NH-CHR-COONa радикалов в продукте.

При обработке технологического оборудования жидкими рецептурами натриевых солей и гидроксида натрия токсичные вещества превращаются в нетоксичные, при этом отработанная рецептура также безопасна. Действие рецептуры основано на следующих реакциях.

Треххлористый мышьяк:



Дихлорэтан:



Указанные реакции проходят при комнатной температуре или при повышенной температуре. Продукты превращения хлорсодержащих веществ характеризуются значениями средней смертельной дозы при этеральном введении LD(50) = 12-20 г/кг и относятся к четвертому классу опасности. Они не оказывают раздражающего и общего токсического действия, практически не влияют на жизнедеятельность микрофлоры (таблица 1).

Таблица 1

**ЭФФЕКТИВНЫЕ ЛЕТАЛЬНЫЕ ДОЗЫ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ МИКРООРГАНИЗМОВ ГИДРОФЛОРЫ**

Комплекс	LD(50), комп/тело	Соль металла	LD(50), комп/тело
CoL <sub>2</sub>	(2,3±0,8) 10 <sup>9</sup>	CoL <sub>2</sub>	(1±0,4) 10 <sup>6</sup>
CrL <sub>3</sub>	(1,0±0,4) 10 <sup>10</sup>	CrL <sub>3</sub>	(1±0,2) 10 <sup>7</sup>
NiL <sub>2</sub>	(1,4±0,4) 10 <sup>9</sup>	NiL <sub>2</sub>	(4±1,2) 10 <sup>7</sup>
CuL <sub>2</sub>	(3,0±1,1) 10 <sup>9</sup>	CuL <sub>2</sub>	(2,2±0,9) 10 <sup>6</sup>
ZnL <sub>2</sub>	(2±0,8) 10 <sup>10</sup>	ZnL <sub>2</sub>	(4,1±1,2) 10 <sup>6</sup>
PbL <sub>2</sub>	(2,5±1) 10 <sup>10</sup>	PbL <sub>2</sub>	(5,5±0,4) 10 <sup>8</sup>

Обезвреживание тяжелых металлов (железо, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий, свинец и т.п.) и солей жесткости воды происходит в результате образования их катионами с анионами аминокислот устойчивых комплексов состава ML, ML<sub>2</sub> и ML<sub>3</sub> (где M – металл, L - аминокислота). Анионы аминокислот, связанные в комплексе с тяжелыми металлами (ТМ), неспособны к реакциям дезаминирования, декарбоксилирования, к превращениям в биохимических циклах, к конденсации с образованием пептидов и белков.

Эффективные произведения растворимости (ПР) и растворимость аминокислотных комплексов (S) металлов приведены в таблице 2.

Таблица 2

**ЭФФЕКТИВНЫЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ И РАСТВОРИМОСТИ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ**

Комплекс	ПР	S, моль/л	[M <sup>2+</sup> ], моль/л
CoL <sub>2</sub>	1,4·10 <sup>-14</sup>	4,2·10 <sup>-5</sup>	8,6·10 <sup>-8</sup>
NiL <sub>2</sub>	9,3·10 <sup>-15</sup>	3,2·10 <sup>-4</sup>	6,5·10 <sup>-8</sup>
CdL <sub>2</sub>	7,5·10 <sup>-16</sup>	2,7·10 <sup>-5</sup>	1,6·10 <sup>-8</sup>
CuL <sub>2</sub>	9·10 <sup>-20</sup>	1,2·10 <sup>-5</sup>	8,5·10 <sup>-8</sup>
ZnL <sub>2</sub>	2,4·10 <sup>-16</sup>	4,1·10 <sup>-5</sup>	1,8·10 <sup>-8</sup>
PbL <sub>2</sub>	3·10 <sup>-17</sup>	2,5·10 <sup>-7</sup>	7,4·10 <sup>-9</sup>
CrL <sub>3</sub>	5·10 <sup>-23</sup>	3·10 <sup>-6</sup>	2,4·10 <sup>-8</sup>

Учитывая свойства комплексообразующего реагента как буфера, смягчителя воды и реагента для растворения накипи и солей жесткости, целесообразно было оценить эффективности очистки металлических поверхностей, например, от нефтепродуктов.

При проведении эксперимента металлические пластины предварительно выдерживали в сырой нефти в течение суток, извлекались, подвешивались и выдерживались до прекращения стекания нефти с поверхности. Доминирующими компонентами ТМС были соли пептидов и аминокислот, взятые в концентрациях  $C_{\text{пепт}}$  (моль/л) и  $C_{\text{ак}}$  (моль/л), согласно данным табл. 3 трех вариантов в ТМС.

Защитка образцов проводилась в проходной моечной машине, используемой в производстве миниатюрных печатных плат фирмы Сименс. После обработки одной стороны пластины обрабатывалась вторая сторона, что исключало возможность вторичного загрязнения в процессе отмывки. Обработанные пластины отмывали водой до pH раствора около 7 и сушили.

Таблица 3

СОСТАВ МОДЕЛЬНЫХ РЕЦЕПТУР

№	вариант I		вариант II		вариант III	
	$C_{\text{пепт.}}$ моль/л	$C_{\text{ак}}$ моль/л	$C_{\text{пепт.}}$ моль/л	$C_{\text{ак}}$ моль/л	$C_{\text{пепт.}}$ моль/л	$C_{\text{ак}}$ моль/л
1	0,27	0,053	0,26	0,065	0,25	0,083
2	0,41	0,08	0,39	0,1	0,38	0,12
3	0,54	0,106	0,52	0,13	0,5	0,16
4	0,68	0,13	0,65	0,16	0,63	0,21
5	0,81	0,16	0,78	0,2	0,75	0,25

В каждом растворе обрабатывались 4 пластины. Две из них использовали для первичной оценки эффективности отмывки путем обтирания поверхности отбеленной бязью. Поверхность считалась чистой, если на бязи не появляются темные и жировые пятна. Для партий, прошедших первичные испытания, проводится съемка ИК и КР-спектров поверхности оставшихся двух пластин.

При контроле чистоты поверхности методом ИК-Фурье и КР-Фурье спектроскопии в качестве критерия были выбраны полосы  $3000-2800 \text{ см}^{-1}$  и  $1470-1360 \text{ см}^{-1}$  (С-Н валентных колебаний и С-Н деформационных колебаний в алифатических цепях), а также  $1600-1550 \text{ см}^{-1}$  и  $1520-1480 \text{ см}^{-1}$  (С=С валентных колебаний в ароматических системах), съемку спектров проводили на спектрометрах Перкин-Элмер.

Пластины считались чистыми, если в спектре поверхности отсутствовали полосы в указанных областях. Перед испытаниями образцы сушили и хранили в эксикаторе над хлористым кальцием.

Результаты испытаний приведены в таблице 4.

Таблица 4

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ РЕЦЕПТУР ТМС

№	вариант I		вариант II		вариант III	
	Первич. оценка	Спектр. оценка	Первич. оценка	Спектр. оценка	Первич. оценка	Спектр. оценка
1	пятна	-	пятна	-	пятна	-
2	пятна	-	пятна	-	отс	загр.
3	отс	загр.	отс	загр.	отс	следы
4	отс	следы	отс	отс	отс	отс
5	отс	отс	отс	отс	отс	отс

Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 4, показывает, что растворы 4-II, 4-III, 5-I, 5-II и 5-III обеспечивают практически 100-процентную отмывку загрязненной поверхности.

**Выводы.** Показана возможность создания эффективных технических моющих средств для очистки металлических поверхностей от хлорсодержащих веществ, тяжелых металлов и нефтепродуктов на основе аминокислотных и пептидных натриевых солей.

## Литература

1. Фридман А.Я., Шемякина Е.В., Ким Ю.Н. и др. Детоксикация ипри-та натриевыми солями аминокислот в растворах // Научно-технический сборник «Боеприпасы» №1, 2004. С. 47-50.
2. Фридман А.Я., Шемякина Е.В., Чупис В.Н. и др. Теория и практика детоксикации строительных конструкций при разрушении зданий или их фрагментов, содержащих токсичные хлорорганические соединения, соединения тяжелых металлов и мышьяка // Научно-технический сборник «Боеприпасы» №1, 2004. С. 50-53.
3. Смирнов А. М. Промывочные жидкости на водной основе. Факторы, влияющие на качество отмывки // Производство электроники: технологии, оборудование, материалы. 2010. № 8.
4. Новиков В.К., Фридман А.Я., Юдина Т.А. Исследование по разработке экологически безопасных рецептур для зачистки (отмывки) поверхностей, емкостей, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Отчет о НИР №229 – М.: МГАВТ, 2009. – 70 с.

## References

1. Friedman A.J., Shemyakina E.V., Kim Yu. et al. Detoxification mustard sodium salts of amino acids in solution. // Scientific and technical collection "Ammunition" №1, 2004. pp 47-50.
2. Friedman A.J., Shemyakina E.V., Chupis V.N. and others. The theory and practice of detoxification of building structures in the destruction of buildings or their fragments containing toxic organochlorine compounds, heavy metals and arsenic. // Scientific and technical collection "Ammunition" №1, 2004. pp 50-53.
3. Smirnov A.M. Flushing water-based liquid. Factors affecting the quality of the wash // Electronics: Technology, Machinery, Materials. 2010. № 8.
4. V.K. Novikov, Friedman A.J., Yudin T.A. Study on the development of environmentally friendly formulations for cleaning (washing) surfaces, containers, oil-polluted. Research report №229 - M.: MGAVT, 2009. - 70 p.

## DEVELOPMENT OF ECOLOGICALLY SAFE COMPOUNDINGS FOR CLEANING OF THE INTERNAL SURFACE OF THE SKGO-10-EET REACTOR FROM CHLORINE-CONTAINING IMPURITY AND HEAVY METALS

**V.S. Grigoriev, deputy head of the EET Innovative center, doc. of technical sciences, professor, A.A. Volodina, graduate student (FGBNU GOSNITI, Moscow, (495)989-18-07, 1117731@mail.ru)**

**B.K. Novikov, doc. of technical sciences, professor, academician of REA, D. G. Kozhin, graduate student (FBOU VPO "Moscow State Academy of Water Transport")**

**A.Ya. Friedman, leading researcher, doc. of technical sciences, professor (FBGNU Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry A.N. Frumkin, RAS)**

**Annotation.** The article provides a rationale for the development of new technical detergents based on sodium salts of amino acids. These tools are effective for environmentally safe cleaning metal surfaces contaminated with chlorinated compounds, salts of heavy metals and petroleum products.

**Keywords:** industrial detergents, pollutants, sodium salts of amino acids, petroleum products, chlorinated compounds, heavy metals.