

ОЦЕНКА КОНТАКТНЫМ МЕТОДОМ ФИТОТЕСТИРОВАНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ОТХОДОВ ОТ ТЕХНОЛОГИИ КАРБОНИТРАЦИИ ДЕТАЛЕЙ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ

Моисеева А.А., Куксанов В.Ф., Чекмарева О.В.

ФГАОУ ВО Оренбургский государственный университет
460018, г. Оренбург, Пр. Победы, д. 13, e-mail: ecology@mail.osu.ru
АО «Завод бурового оборудования», Оренбург, Россия
460026, г. Оренбург, Пр. Победы, 118

Аннотация. В данной работе описаны результаты лабораторных исследований методом контактного фитотестирования отходов от процесса карбонитрации металлической поверхности с последующим нанесением оксидной пленки. Для испытаний были выбраны две тест-культуры: овес (*Avena sativa L.*) и редис (*Raphanus sativus*). Были проведены расчеты индекса прорастания тест-культур, токсичности и определен уровень безопасной концентрации отходов в почве. По результат исследований сделаны выводы.

Ключевые слова: карбонитрация, химическое оксидирование, отходы, биотестирование, контактный метод.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все природные экосистемы испытывают колоссальную нагрузку от техногенного воздействия человека. Существенным источником загрязнения окружающей среды является промышленное производство и в частности, предприятия машиностроительного комплекса. В результате их деятельности происходит загрязнение, как воздушного бассейна, водных объектов так и почвы. Загрязнение почвенного покрова происходит за счет размещения на полигонах отходов различных классов опасности, что приводит к отчуждению пригодных почв.

До сих пор не все отходы, предприятий машиностроительного комплекса идентифицированы, не изучены в полном объеме их опасные свойства и соответственно не внесены в Федеральный классификационный каталог отходов. Следовательно, отсутствуют и технологии по утилизации этих отходов.

ЦЕЛЬ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящее время вопрос утилизации отходов от технологии поверхностного упрочнения металла методом карбонитрации с последующим оксидированием деталей является актуальным. Определение токсичных свойств отходов необходимо для комплексной оценки опасных свойств отходов.

Целью данной работы является определение токсичности отходов карбонитрации и оксидирования металлов контактным методом, что позволит решать проблемы снижения антропогенных нагрузок на среду.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- охарактеризовать отходы химико-термической обработки металлов (карбонитрация с последующим химическим оксидированием);
- провести обоснование выбранного метода фитотестирования;
- провести фитотестирование отходов контактным методом с использованием двух тест-культур;
- дать оценку токсичности отходов от процесса карбонитрации с последующим оксидированием металлов;
- сделать выводы на основании полученных результатов.

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ, МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОВ

Одним из основателей жидкостной карбонитрации является профессор МВТУ им. Н.Э. Баумана Д.А. Прокошкин. Для увеличения прочности и износостойкости деталей, он предложил подвергать нагреву детали машин при температуре 540-600⁰ С в расплаве солей карбоната калия и цианата с различной выдержкой по времени в зависимости от обрабатываемого

металла и необходимой толщины упрочняющего слоя [1, 2]. Детали, подвергшиеся химико – термической обработке – карбонитрации обладают более высокой стойкостью, в среднем этот показатель увеличивается в 2,5 - 3 раза, так же происходит увеличение усталостной прочности,

Преимущества процесса карбонитрации над другими видами химико-термической обработки заключаются в:

- простоте его использования;
- достижении требуемых упрочняющих свойств металла за непродолжительные временные рамки;
- относительно недорогой технологии.

Все вышеперечисленные факторы приводят к тому, что данный вид термической обработки применяют во многих отраслях промышленности, а в частности при производстве газодобывающего, нефтедобывающего и энергетического оборудования [3]. Для повышения коррозионной стойкости деталей, после карбонитрации рекомендовано использовать оксидирование.

На рисунке 1 представлена технология карбонитрации с последующим оксидированием деталей [1].

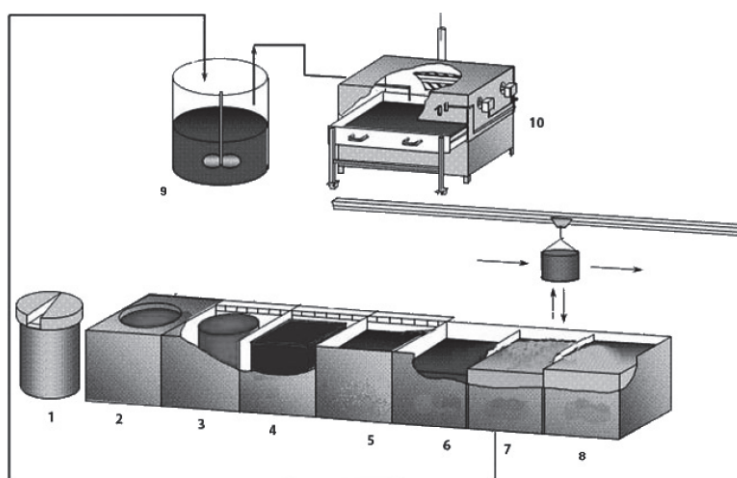


Рис. 1. Схема технологии оксикарбонитрации: 1 – печь подогрева; 2 – ванна карбонитрации; 3 – ванна оксидирования; 4 – ванна охлаждения; 5,6,7 – ванны охлаждения; 8 – ванна промасливания

Наиболее эффективный состав ванны карбонитрации состоит из 15-25% карбоната калия и 75-85 % цианата калия [2].

Технология карбонитрации осуществляется при температуре 560-600 °С в расплаве солей (поташ K_2CO_3 – 2,5 части и мелем $C_3H_3N_5$ – 1 часть, или поташ K_2CO_3 – 2,2 части и меламина $C_3H_6N_6$ – 1 часть) по следующим химическим реакциям:



или



Далее разлагается цианат калия KCNO:



Возможно образование цианидов:



Химические вещества, участвующие в технологии карбонитрации и входящие в состав, образующихся отходов имеют следующие токсикологические характеристики:

- углекислый калий – вещество умеренно опасное, его пыль может вызвать заболевания желудочно-кишечного тракта и дыхательных путей, длительный контакт приводит к поражению кожного покрова [4];

- цианат калия – вещество хорошо растворимое в воде, неядовитое, взрыво- и пожаробезопасное. Токсическое действие проявляется в нарушении окислительного фосфорилирования. Данное вещество – метгемоглобинообразователь. При частичном введении смертельной дозы мышам и крысам оказывает вначале седативное действие, затем развивается повышенная двигательная активность, тремор, судороги [5];

- меламина - слабо токсичен, не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистую глаз.

При испытаниях на мышах канцерогенноопасные свойства не выявлены.

В результате процесса карбонитрации образуются два вида отходов производства:

- отходы при очистке ванн карбонитрации металлических поверхностей (отработанные соли);

- сточные воды от промывки металлических изделий после карбонитрации [6].

После процесса карбонитрации рекомендовано применять технологию оксидирования для защиты от коррозии поверхности металла. Существуют различные способы оксидирования, в результате которых образуется защитные пленки, обладающие защитными антикоррозионными свойствами [7].

В нашей технологии был выбран метод химического оксидирования. Раствор ванны состоит из:

- едкий натр 700-800 г/л;

- нитрит натрия 200-250 г/л;

- нитрат натрия 50-70 г/л. [8, 9].

Химические вещества, входящие в состав ванны химического оксидирования имеют более токсичные свойства. Так, например, едкий натр, при попадании в биологические среды тормозит процессы биохимического характера. [10]. Технический нитрит натрия может приводить к изменениям состава крови, так как при разложении выделяет окислы азота [11]. А при воздействии натрий азотнокислого возможно образование в крови метгемоглобина [12]. В результате технологии оксидирования образуется отработанный жидкий раствор [13].

ОСНОВНОЙ РАЗДЕЛ

Для определения токсичности отходов производства и потребления применяют методы биотестирования. Данный вид исследования эффективен для оценки биологического, физического и химического воздействия, Принцип метода основан на восприимчивости живых организмов к внешнему антропогенному воздействию. Одним из разновидностей биотестирования является фитотестирование с использованием различных тест-культур. Фитотесты подразделяют на три метода:

- микроделяночный;

- вегетационный;

- лабораторный [14, 15, 17].

Для проведения исследовательской работы, нами был выбран лабораторный метод контактного фитотестирования, так как он наиболее доступный, информативный и имеет высокий процент достоверности полученной информации. Преимущество контактного метода биотестирования над элюатным заключается, в том, что тест – культура непосредственно контактирует с исследуемым веществом, а не с его водной вытяжкой. Так же, многие вредные вещества не растворимы в воде и соответственно результаты, полученные на водной вытяжке, могут быть занижены [14, 16].

Исследования проводились согласно международным стандартам ISO 11269-1, ISO 11269-2 [18, 19]. Для оценки токсичности отходов часто применяют растения. В качестве тест-культур рекомендовано применять: редис (*Raphanus sativus* L.), рожь (*Secale cereale* L.), овес (*Avena sativa* L.), райграсс (*Lolium perenne* L.), кресс-салат (*Lepidium sativum* L.) [18, 19].

Для достоверности исследований, эксперимент проводился параллельно с использованием двух тест – культур: овес (*Avena sativa* L.) и редис (*Raphanus sativus* L.). Предварительно семена проростили в чашках Петри, на смоченной водой фильтровальной бумаге, в отсутствии света. Далее в подготовленную для исследований почву (массой по 100гр.) вносили отходы от зачистки ванн процесса карбонитрации и химического оксидирования. Исследования проводились при следующих концентрациях отходов в почве: 1:1; 1:5; 1:10; 1:50; 1:100; 1:1000. Для точности

статистического анализа эксперимента все испытания были проведены в трех параллелях. Так же была подготовлена незагрязненная почва для контроля.

Все подготовленные параллели были увлажнены водой до 70% [18] (данный процент влажности поддерживался на протяжении всего периода инкубации) и внесены пророщенные семена тест – культур по 6 шт. Инкубирование проводилось при одинаковых внешних условиях (температура, освещенность) (рис. 1).



Рис. 1. Тест – культуры после 10-ти суток инкубации.

Через 10 суток инкубации была проведена оценка полученных результатов. Из каждого горшка аккуратно были извлечены проросшие тест – культуры, измерены длины корней и высота бегов, по формуле 1 рассчитан индекс прорастания.

$$GI, \% = \frac{\bar{x}_{он} * \bar{y}_{он}}{\bar{x}_{контр} * \bar{y}_{контр}} * 100 \quad (6)$$

где: $\bar{x}_{контр}$ - среднее арифметическое длины корня в контроле, мм;

$\bar{x}_{он}$ - среднее арифметическое длины корня в опыте, мм;

$\bar{y}_{контр}$ - средняя арифметическая всхожесть семян в контроле, %;

$\bar{y}_{он}$ - средняя арифметическая всхожесть семян в опыте, %. [20].

Полученные результаты длины корней и высоты побегов представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1.

Результаты испытания методом контактного фитотестирования отхода при очистке ванн карбонитрации металлических поверхностей

Концентрация	Средняя длина корня, мм.	Средняя высота побега, мм	Индекс прорастания GI,%
Овес (<i>Avena sativa</i> L.)			
1	0	0	0
5	0	0	0
10	0	0	0
50	20	19	10,58
100	90	49	47,62
1000	186	74	98,41
контроль	189	79	
Редис (<i>Raphanus sativus</i> L.)			
1	0	0	0,00
5	0	0	0,00
10	0	0	0,00
50	0	0	0,00
100	24	20	28,24
1000	80	88	94,12
контроль	85	90	

Таблица 2. Результаты испытания методом контактного фитотестирования отхода обработки металлических поверхностей методом химического оксидирования

Концентрация	Средняя длина корня, мм.	Средняя высота побега, мм.	Индекс прорастания GI,%
Овес (<i>Avena sativa</i> L.)			
1	0	0	0,00
5	0	0	0,00
10	0	0	0,00
50	0	0	0,00
100	0	0	0,00
1000	170	72	89,47
контроль	190	83	
Редис (<i>Raphanus sativus</i> L.)			
1	0	0	0,00
5	0	0	0,00
10	0	0	0,00
50	0	0	0,00
100	0	0	0,00
1000	77	73	86,52
контроль	89	79	

Токсичность рассчитывалась по формуле 7 [21]:

$$T, \% = 100 - \left(\frac{A_{оп}}{A_{контр}} \right) * 100 \quad (7)$$

где:

$A_{оп}$ - значение параметра в опытном образце;

$A_{контр}$ – значение параметра в контрольном образце.

На рисунках 2-5 представлены результаты токсичности исследуемых отходов от их концентрации в почве.

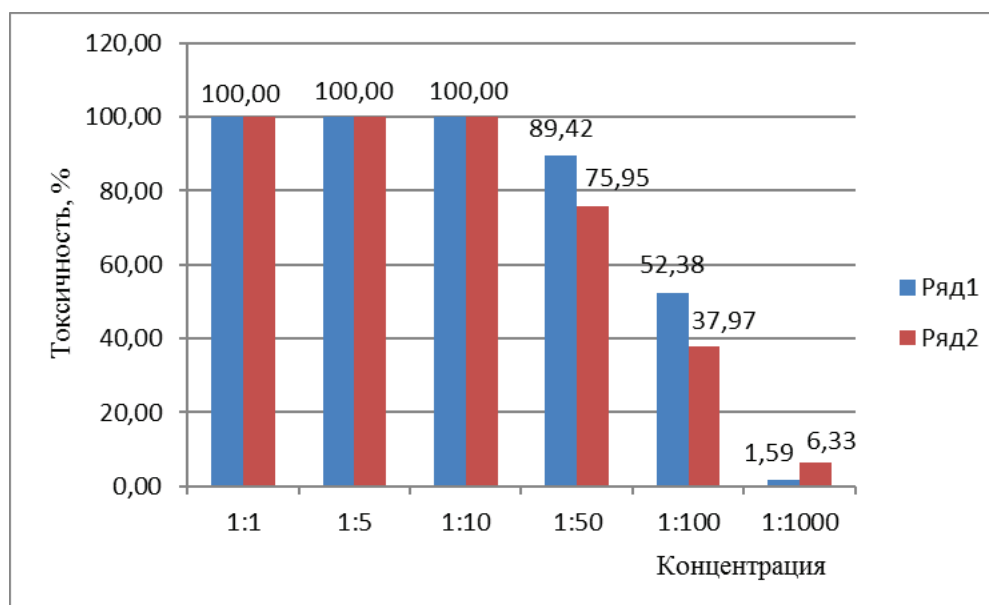


Рис. 2. График токсичности отхода при очистке ванн карбонитрации металлических поверхностей (тест культура Овес (*Avena sativa* L.)): ряд 1 – токсичность по длине корня; ряд 2 – токсичность по длине побега.

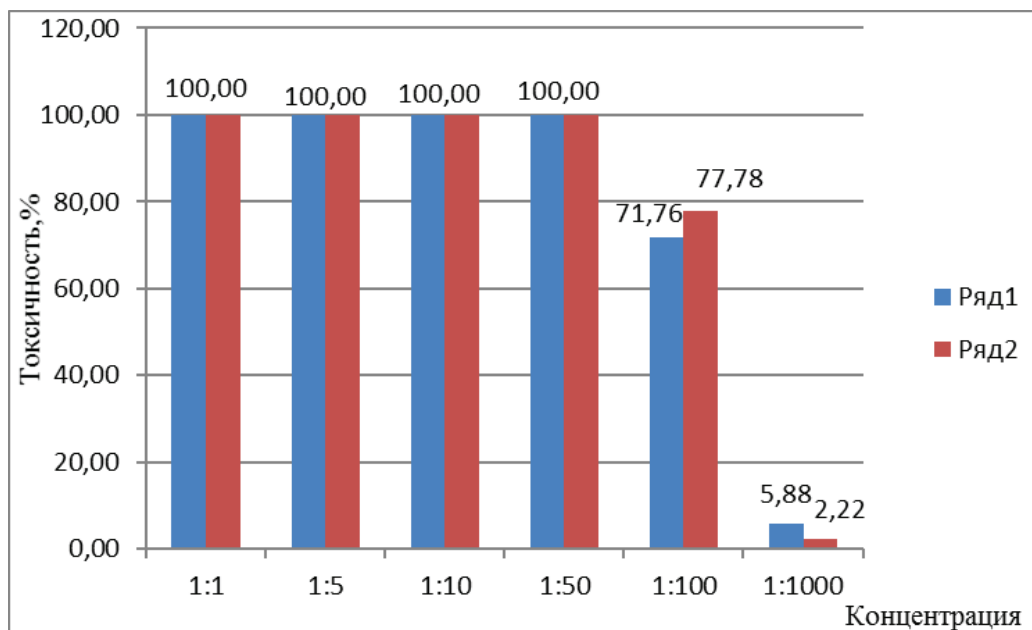


Рис. 3. График токсичности отхода при очистке ванн карбонитрации металлических поверхностей (тест культура Редис (*Raphanus sativus* L.)): ряд 1 – токсичность по длине корня; ряд 2 – токсичность по длине побега.

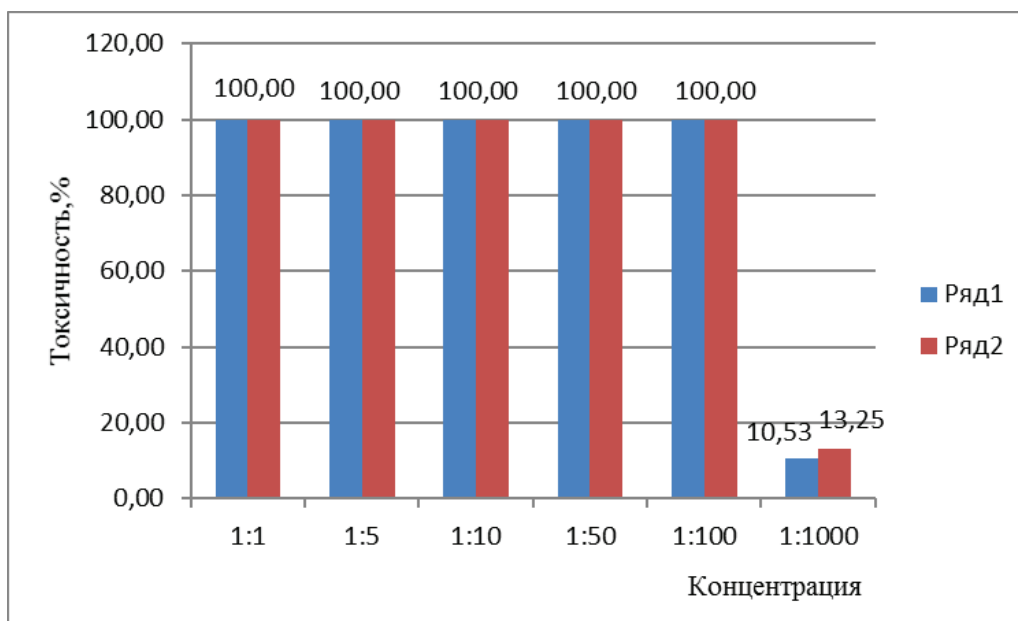


Рис. 4. График токсичности отхода при очистке ванн обработки металлических поверхностей методом химического оксидирования (тест культура Овес (*Avena sativa* L.)): ряд 1 – токсичность по длине корня; ряд 2 – токсичность по длине побега.

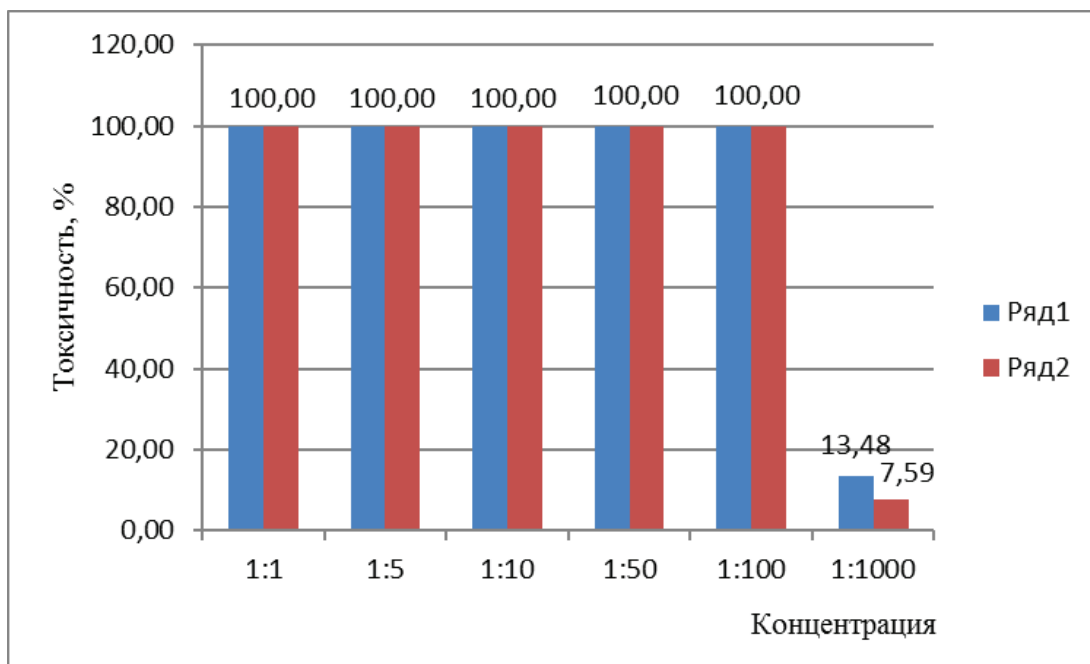


Рис. 5. График токсичности отхода при очистке ванн обработки металлических поверхностей методом химического оксидирования (Редис (*Raphanus sativus* L)): ряд 1 – токсичность по длине корня; ряд 2 – токсичность по длине побега.

Для вычисления безопасной концентрации отходов в почве при контактном фитотестировании (токсичность 10%) были вычислены уравнения регрессии, которые описывают зависимость токсичности от концентрации. Результаты вычислений проиллюстрированы на рисунке 6.

При вычислении уравнений регрессии, полученные коэффициенты корреляции (0,93, 0,89, 0,82, 0,83, 0,74) показывают адекватность математического моделирования.

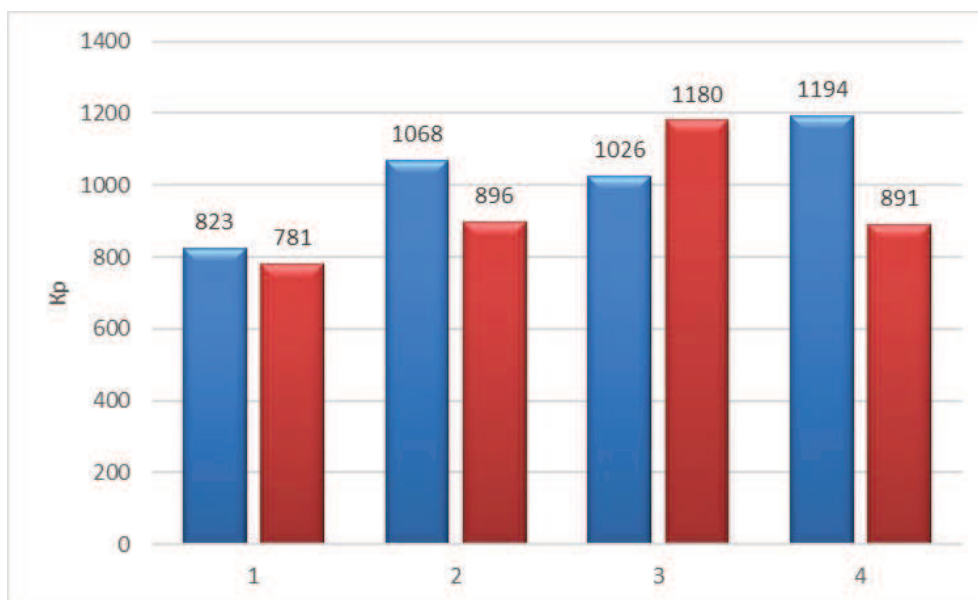


Рис. 6. Безопасная концентрация отходов в почве: 1 - отход при очистке ванн карбонитрации металлических поверхностей (тест культура овес (*Avena sativa* L.)); 2 - отход при очистке ванн карбонитрации металлических поверхностей (тест культура редис (*Raphanus sativus* L.)); 3 - отход при очистке ванн обработки металлических поверхностей методом химического оксидирования (тест культура Овес (*Avena sativa* L.)); 4- отход при очистке ванн обработки металлических поверхностей методом химического оксидирования (тест культура редис (*Raphanus sativus* L.)).

ВЫВОДЫ

В ходе данной работы были проанализированы компонентные составы ванн химико-термической обработки и химического оксидирования металлов. Дана токсикологическая оценка химических веществ, входящих в состав расплава и раствора технологического цикла. Для определения токсичности отходов от данных процессов был выбран метод контактного фитотестирования, как наиболее достоверный и информативный [14, 15, 17].

Полученные результаты лабораторных исследований позволяют сделать следующие выводы:

- внесенные отходы в почву от процесса карбонитрации с последующим химическим оксидированием металла, в различных концентрациях приводят к угнетению развития как корней растений, так и побегов, о чем свидетельствуют рисунки 2, 3, 4, 5, следовательно, образующиеся отходы от данных технологий имеют токсичные свойства;

- динамика к снижению токсичности отходов при очистке ванн карбонитрации металлических поверхностей начинает проявляться при концентрации отхода в почве 1:50 при использовании тест-культуры Овес (*Avena sativa* L.) и 1:100 при использовании тест-культуры Редис (*Raphanus sativus* L.);

- уменьшение токсичности отходов при очистке ванн обработки металлических поверхностей методом химического оксидирования наблюдается при концентрации отхода в почве 1:1000 при использовании двух тест-культур;

- максимальное значение безопасной концентрации отхода в почве при очистке ванн карбонитрации металлических поверхностей составляет 1463 (тест – культура редис (*Raphanus sativus* L)), при лабораторных исследованиях отхода при очистке ванн обработки металлических поверхностей методом химического оксидирования, так же с использованием тест – культуры редис (*Raphanus sativus* L) показана максимальная безопасная концентрация отхода в почве – 1194.

Таким образом, проведенные лабораторные исследования показывают высокий уровень токсичных свойств отходов, образующихся от технологии оксикарбонитрации и необходимость решения вопроса о дальнейшем обращении с данными отходами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цих, С.Г. Современные технологии химико-термической обработки в машиностроении [Текст] / С.Г. Цих, В.Н. Лисицкий, Ю.А. Глебова // Современные технологии химико-термической обработки в машиностроении. – 2010. – №1. – С. 66-70.
2. Прокошкин, Д.А. Химико-термическая обработка металлов – карбонитрация [Текст] / Д.А. Прокошкин - М.: Металлургия, Машиностроение, 1984. – 240 с.
3. Цих, С.Г. Применение карбонитрации при изготовлении энергетической арматуры / С.Г. Цих, В.И. Гришин, В.Н. Лисицкий, Ю.А. Глебова // Технологии производства. – 2009. – № 1. – С. 33-38.
4. ГОСТ 4221-76. Калий углекислый. Технические условия. – Введ. 1977-01-01. М.: Издательство стандартов, 1993. – 15 с.
5. Лазарев, Н.В. Вредные вещества в промышленности том 3. Неорганические и элементоорганические соединения [Текст] / Н.В. Лазарев. – М.: Книга по Требованию, 2013. – 608 с.
6. Kuksanov, V. F. Toxicological evaluation of the waste of carbonitration process at the machine building enterprise [Text] / V.F. Kuksanov, O.V. Chekmareva, A.A. Moiseeva, S.V. Shabanova // Journal of Physics: Conference Series, 2019. - 6 p. doi:10.1088/1742-6596/1353/1/012134
7. Самарцев, А.Г. Оксидные покрытия на металлах [Текст] / А.Г. Самарцев. – М.: Изд-во АН СССР, 1944. – 106 с.
8. Грилихес, С.Я. Оксидирование и фосфатирование металлов [Текст] / С.Я. Грилихес. – Л.: Изд. Машиностроение «Ленинград», 1971. – 119 с.
9. Способ поверхностной обработки стальной детали азотированием или азотонауглероживанием, оксидированием, а затем пропиткой [Текст]: пат. RU 2696662 С2/ Магдинье Пьер-Луи, Дебуш-Жанни Мори-Ноэльль; заявитель и патентообладатель Х.Е. Ф. - № 2017126188; заявл. 15.12.15; опубл. 24.01.19; Бюл. № 3. - 1 с.
10. Натр едкий технический. Технические условия: ГОСТ Р 55064-2012; Введ. 2013-10-01. - М.: Стандартинформ, 2013. – 50 с.

11. Нитрит натрия технический. Технические условия (с Изменениями N 1-5): ГОСТ 19906-74; Введ. 1976-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 21 с.
12. Натрий азотнокислый технический. Технические условия (с Изменениями № 1-5): ГОСТ 828-77; Введ 1979-01-01 – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 22 с.
13. Куksанов, В.Ф. Оценка токсичности отходов от процесса химического окисления металлов / В.Ф. Куksанов, А.А. Моисеева, О.В. Чеkmарева // Экономика строительства и природопользования. – 2019. – № 3(72). – С. 76-82.
14. Лисовицкая О.В. Фитотестирование: основные подходы. Проблемы лабораторного метода и современные решения / О.В. Лисовицкая, В.А. Терехова // Доклады по экологическому почвоведению. – 2010. – № 1. – Вып. 13. – С. 1–8.
15. Селивановская, С.Ю. Теория и методы экологического нормирования: учебное пособие [Текст] / С.Ю. Селивановская, П.Ю. Галицкая – Казань: КГУ, 2006. – 84 с.
16. Selivanovskaya, S.Yu. A comparison of microbial contact bioassay with conventional elutriate assays for evaluation of wastes hazard / S.Yu. Selivanovskaya, P.Yu. Galitskaya, S. Schnell, Y.-T. Hung // Int J. Environ. Waste Manag. – 2010. – №6(1/2). – 14 p. doi.org/10.1504/IJEW.2010.033992
17. Селивановская, С.Ю. Оценка эффективности контактного и элюатного методов биотестирования почв / Галицкая, П.Ю., Латыпова, В.З., Семанов, Д.А. // Учен. зап. Казан. Ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2007. – Т.149, кн. 1 – С. 113-122.
18. ISO 11269-1 Soil quality - Determination of the effects of pollutants on soil flora - Part 1: Method for the measurement of inhibition of root growth. 2012. – 16 p.
19. ISO 11269-2 Soil quality - Determination of the effects of pollutants on soil flora - Part 2: Effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants. 2012. – 19 p.
20. Курынцева, П.А. Совместная переработка органических промышленных, муниципальных и сельскохозяйственных отходов методами анаэробного сбраживания и компостирования [Текст]: дис. канд. биол. Наук / П.А. Курынцева. Казань: КФУ, 2016. – 193 с.
21. Гумерова, Р.Х. Изменение фитотоксичности отхода нефтедобывающего комплекса, содержащего радиоактивные элементы, при их ремедиации / Р.Х. Гумерова, С.Ю. Селивановская, П.Ю. Галицкая // Учен. зап. Казан. Ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2011. – Т.153, кн. 3 – С. 127-136.

CONTACT METHOD OF PHYTOTESTING TOXICITY OF WASTE FROM CARBONITRATION TECHNOLOGY ITEMS WITH FOLLOWING OXIDATION

Moiseeva A.A., Kuksanov V.F., Chekmareva O.V.

Abstract. This paper describes the results of laboratory studies by the method of contact phytotestation of waste from the carbonitration of a metal surface with the subsequent deposition of an oxide film. Two test cultures were selected for testing: oats (*Avena sativa* L.) and radishes (*Raphanus sativus*). Calculations were made of the germination index of test cultures, toxicity and the level of safe concentration of waste in the soil was determined. After research, conclusions are drawn.

Keywords: carbonitration, chemical oxidation, waste, bioassay, contact method.