ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online) https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-3-199-212 УДК 66.096.5-932.2

(cc) BY

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Разработка процесса инкапсуляции токсичных отходов и опасных химических веществ в псевдоожиженном слое

Ю.А. Елеев[®], Ю.С. Богоявленская, Е.Н. Глухан, В.Ф. Головков, В.В. Афанасьев

Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии, Москва, 111024 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: 2553215@gmail.com, dir@gosniiokht.ru

Аннотация

Цели. Исследование процесса инкапсуляции в условиях псевдоожиженного слоя жидких и твердых токсичных отходов, содержащих химические вещества 1–3 классов опасности. **Методы.** Для исследований в качестве затравочного материала использовался грунт, загрязненный гексахлорбензолом и гексахлорциклогексаном. Инкапсулянтом выступал церезин, который при температуре 135 °C распылялся в псевдоожиженный слой через пневматическую форсунку. Эксперименты осуществлялись на модифицированной лабораторной установке GLATT AGT-150. Перед распылением церезина в грунт через пневматические форсунки вводились связующие – плав высокотемпературного каменноугольного пека и сточные воды, содержащие соли натрия, мышьяка, а также оксиды тяжелых металлов.

Результаты. Показано, что механизм гранулообразования носит смешанный характер. Связывание исходных частиц загрязненного грунта осуществляется как пеком, так и за счет высаливания. При этом полости в агломерате частично заполняются отложениями солей, что увеличивает прочность и целостность структуры конечного продукта. Установлены диапазоны значений управляющих параметров процесса, при которых в слое отсутствовала нежелательная агломерация, а пылеобразование не превышало 5%. При отношении массы слоя частиц (гранул) к массе поданного церезина, равном единице, получен влагоустойчивый сыпучий пригодный для транспортировки и длительного хранения продукт 5 класса опасности. Средние диаметры исходных частиц и капсулированных гранул соответственно составляют 0.5 мм и 1.5 мм.

Выводы. Выполненные исследования показали принципиальную возможность проведения в одном аппарате процесса сушки-грануляции-капсулирования токсичных отходов и опасных химических веществ 1–3 классов опасности с образованием сыпучего продукта 5 класса опасности, обладающего влагоустойчивостью, а также пригодного для транспортировки и длительного хранения. Полученные результаты могут быть использованы при разработке промышленного крупнотоннажного процесса инкапсуляции отходов 1–3 классов опасности. **Ключевые слова:** стойкие органические загрязнители, тяжелые металлы, токсичные отходы, сточные воды, инкапсуляция, каменноугольный пек, церезин

Для цитирования: Елеев Ю.А., Богоявленская Ю.С., Глухан Е.Н., Головков В.Ф., Афанасьев В.В. Разработка процесса инкапсуляции токсичных отходов и опасных химических веществ в псевдоожиженном слое. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(3):199–212. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-3-199-212

RESEARCH ARTICLE

Development of an encapsulation process for toxic waste and hazardous chemicals in a fluidized bed

Yuri A. Eleev^a, Yulia S. Bogoyavlenskaya, Elena N. Glukhan, Vladimir F. Golovkov, Vladimir V. Afanasiev

State Research Institute of Organic Chemistry and Technology, Moscow, 111024 Russia @Corresponding author, e-mail: 2553215@gmail.com, dir@gosniiokht.ru

Abstract

Objectives. This paper presents research results on the encapsulation of a fluidized bed of liquid and solid toxic waste containing chemicals with a hazard class of 1-3.

Methods. Soils contaminated with hexachlorobenzene and hexachlorocyclohexane were used as the seed material. Ceresin was selected as the encapsulant, which was sprayed onto the fluidized bed through a pneumatic nozzle at a temperature of 135°C. Before the spraying of the ceresin, binders were introduced into the fluidized bed of the seed material through pneumatic nozzles in the form of a melt of high-temperature coal-tar pitch and wastewater containing sodium and arsenic salts as well as heavy metal oxides. The experiments were carried out using a modified GLATT AGT-150 laboratory unit.

Results. The results demonstrate that the mechanism for granule formation is a mixed mechanism. The binding of the seed material is carried out by both the pitch and salting out. In this case, the cavities in the agglomerates are partially filled with salt deposits, which increases the strength and integrity of the final product's structure. Ranges for the process parameter values were established at the point at which there was no unwanted agglomeration in the fluidized bed, and dust formation did not exceed 5%. When the ratio of the bed mass to the mass of ceresin is equal to unity, a moisture-resistant free-flowing product of hazard class 5 is obtained, which is suitable for transportation and long-term storage. The average diameters of the initial particles and encapsulated granules were 0.5 and 1.5 mm, respectively.

Conclusions. The present study demonstrates a potential process for the granulationencapsulation of toxic waste and hazardous substances with a hazard class of 1-3 in a single fluid-bed apparatus, resulting in the formation of a moisture-resistant hazard class-5 granular product suitable for transportation and long-term storage. The results obtained can be used in the development of an industrial large-scale process for encapsulating waste of hazard classes 1-3.

Keywords: persistent organic pollutants, heavy metals, toxic wastes, wastewater, encapsulation, coal-tar pitch, ceresin

For citation: Eleev Yu.A., Bogoyavlenskaya Yu.S., Glukhan E.N., Golovkov V.F., Afanasiev V.V. Development of an encapsulation process for toxic waste and hazardous chemicals in a fluidized bed. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2021;16(3):199–212 (Russ., Eng.). https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-3-199-212

введение

В настоящее время, только по официальным данным Минприроды, в России насчитывается более 200 объектов накопленного экологического ущерба, представляющих собой места хранения/захоронения токсичных веществ, в том числе 1–2 классов опасности (в частности, стойкие органические загрязнители – CO3), суммарный объем исчисляется миллионами тонн. Также известно о многочисленных несанкционированных свалках и захоронениях промышленных отходов^{1,2}.

Для целей уничтожения токсичных веществ 1–2 классов опасности наибольшую мировую популярность снискал метод термического высокотемпературного обезвреживания. Несмотря на высокую эффективность способа, его главным недостатком является необходимость организации дорогостоящей системы газоочистки. Одновременно приходится решать сопутствующую этому способу проблему утилизации сточных вод [1, 2].

На региональном уровне, как правило, рассматриваемыми вариантами приведения относительно небольших свалок токсичных веществ/отходов в безопасное состояние являются либо организация полигона захоронения соответствующего класса опасности в непосредственной близости от свалки, либо перемещение опасных химических веществ/отходов в специализированную организацию для их дальнейшей переработки, утилизации или захоронения.

Основной задачей, как при длительном хранении, так и при транспортировке токсичных отходов, опасных химических веществ, а также сточных вод, является минимизация вероятности их проникновения в окружающую среду.

Одним из промышленных способов, применяемых для этих целей, является инкапсулирование в твердую матрицу. В качестве инкапсулянтов обычно используются бетоны и битумы [3]. Общим недостатком обеих матриц является значительное увеличение веса и объема инкапсулированных отходов, а также наблюдаемое выщелачивание токсичного содержимого, процент которого зависит как от составов инкапсулированных веществ и инкапсулянта, так и от условий хранения [4]. Например, выщелачивание мышьяка из бетонированных мышьяксодержащих отходов за 406 дней в условиях постоянного воздействия воды (при 10%-ном максимально достижимом содержании мышьяка в бетонной матрице) составило 0.34% [5, 6]. Эксперименты по битумированию золы от сжигания токсичных отходов показали выщелачивание тяжелых металлов за 90 дней на уровне 0.1–0.3% при их концентрации в золе 5–11 мг/кг и содержании золы в битуме до 60% масс. [7]. Выщелачивание полициклических ароматических углеводородов непосредственно из битума может достигать 1×10^{-4} мг/л за 64 дня [8].

В связи с изложенным, представляется интересным использование в качестве альтернативного инкапсулянта церезина, который широко применяется как изоляционный материал в радио- и электротехнике. Церезин – твердая при нормальных условиях, водонерастворимая и инертная к окружающей среде смесь предельных углеводородов. Благодаря относительно низкой температуре плавления, плотности и вязкости церезин может быть достаточно легко распылен через механическую или пневматическую форсунку в псевдоожиженный слой твердого материала с образованием пленки на его поверхности.

Для снижения расхода церезина предполагалось исследовать возможность увеличения размера псевдоожижаемых частиц за счет грануляции, что, в свою очередь, позволит значительно сократить общую площадь инкапсулируемой поверхности. В качестве связующих были выбраны две смеси: высокотемпературный каменноугольный пек; сточные воды, содержащие тяжелые металлы и растворимые соли натрия (включая арсенит). Выбор обусловлен тем, что данные связующие также могут являться отходами, подлежащими утилизации или переработке, и поэтому их использование в качестве сырья экономически оправдано.

Таким образом, целью настоящего исследования являлась разработка процесса капсулирования токсичных отходов и опасных химических веществ с использованием в качестве связующего твердых углеводородных отходов и сточных вод, содержащих тяжелые металлы и растворимые соли, в пригодный для транспортировки и длительного хранения продукт без значительного увеличения исходного веса и объема.

Объекты исследования – загрязненный СОЗ грунт 2 класса опасности, изъятый из свалочного тела полигона «Большие Избищи» (Россия, Липецкая область); реакционная масса 3 класса опасности, полученная лабораторным путем со стадии мокрой очистки дымовых газов при исследовании термического обезвреживания шлама 2 класса опасности,

¹ Минприроды России: Сведения, содержащиеся в государственном реестре объектов накопленного вреда окружающей среде (по состоянию на 13.04.2021) [Ministry of Natural Resources of Russia: The state register of objects of accumulated environmental damage (accessed April 13, 2021) (in Russ.)]. https://www.mnr.gov.ru/docs/docs/svedeniya_soderzhashchiesya_v_gosudarstvennom_reestre_obektov_nakoplennogo_vreda_okruzhayushchey_sr/?special_version=Y

² Росприроднадзор. Росприроднадзор сообщает о незаконных свалках. Россия, Москва; 2019 (дата публикации 09.07.2019 г., дата обращения 08.10.2020 г.) [Rosprirodnadzor. Rosprirodnadzor reports on illegal landfills. Russia, Moscow; 2019 (published July 09, 2020, accessed Oct 8, 2020) (in Russ.)]. https://rpn.gov.ru/news/156/

отобранного с территории бывшего ОАО «Средневолжский завод химикатов» (Россия, г. Чапаевск).

Класс опасности определен методами биотестирования на гидробионтах в соответствии с Р 52.24.566-94³.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Состав загрязненного СОЗ грунта, изъятый из тела полигона «Большие Избищи», представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав загрязненного грунта* **Table 1.** The composition of the contaminated soil*

Наименование компонента Component name	мас. % mass %
Вода Water	17.45
Инертный наполнитель (тальк, пирофиллит, каолин) Inert filler (talc, pyrophyllite, kaolin)	15.37
Гексахлорбензол Hexachlorobenzene	0.004
Гексахлорциклогексан (смесь изомеров, включая линдан)** Hexachlorocyclohexane (mixture of isomers including lindane)**	0.002
Грунт Soil	67.18
Итого: / Total:	100.00

* Средний диаметр частиц 0.5–0.6 мм.

** Линдан относится к 1 классу опасности в соответствии с ГН 2.2.5.3532-18.

* Average particle diameter 0.5–0.6 mm.

** Lindane is classified as hazard class 1.

Состав сточных вод приведен в табл. 2.

В качестве связующего, моделирующего свойства отходов от производства кокса и каменноугольного пека, использовался высокотемпературный каменноугольный пек с температурой плавления ~116–120 °С (САЅ № 65996-93-2)⁴. Перед использованием пек предварительно измельчался в лабораторной шаровой мельнице до размера частиц менее 200 мкм. Инкапсулянт – церезин-75 (по ГОСТ 2488-79)⁵. В качестве псевдоожижающего агента использовался воздух. Принципиальная схема лабораторной установки, разработанной на базе GLATT AGT-150 (*Glatt GmbH*, Германия), представлена на рис. 1.

Основные геометрические параметры установки следующие: диаметр рабочей камеры – 160 мм,

Наименование компонента Component name	мас. % mass %
H ₂ O	77.55
РЬО	0.02
ZnO	0.01
CdO	0.003
СоО	0.001
CuO	0.02
As ₂ O ₃	0.02
Na ₂ CO ₃	0.79
NaCl	20.69
Na ₂ SO ₄	0.50
NaNO ₂	0.33
Na ₃ AsO ₃	0.07
Итого: / Total:	100.00

Таблица 2. Состав сточных вод

Table 2. Wastewater composition

высота цилиндрической части рабочей камеры – 450 мм. Площадь газораспределительной решетки – 0.02 м².

Форсунка распыления пека (7) установлена на высоте 335 мм над газораспределительной решеткой (5), а пневматическая форсунка распыления сточных вод и церезина (6) – на высоте 40 мм (направление сопла вверх).

Конструкцией установки предусмотрена селективная выгрузка продукта в сборник (4) через просеиватель (3), в котором при помощи регулирования расхода восходящего потока воздуха осуществляется сегрегация частиц по весу. Площадь щелевого зазора для подачи распыляющего воздуха в форсунках – 6.28×10^{-6} м².

Установка имеет панель управления для задания и контроля рабочих параметров: расхода «процессного» воздуха и его температуры, давления воздуха в форсунках, расхода и температуры подаваемых веществ, а также давления в просеивателе готового продукта.

Определяющие технологические и конструктивные параметры лабораторной установки:

— расход сточных вод и церезина ($G_{\rm \scriptscriptstyle ww}$ и $G_{\rm \scriptscriptstyle c}$): 0.6–3.0 кг/ч;

— расход псевдоожижающего агента ($G_{\rm FA}$): 40–400 м³/ч;

³ Р 52.24.566-94. Рекомендации. Методы токсикологической оценки загрязнения пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеоиздат; 1994. 136 с. [R 52.24.566-94. Recommendations. Methods for toxicological assessment of pollution of freshwater ecosystems. St. Petersburg: Gidrometeoizdat; 1994. 136 p.]

⁴ CAS № 65996-93-2. Coal-tar pitch, high temperature. Summary risk assessment report (по состоянию на 13.04.2021) [CAS No. 65996-93-2. Coal-tar pitch, high temperature. Summary risk assessment report (accessed April 13, 2021)]. URL: https://echa. europa.eu/documents/10162/13630/trd_rar_env_netherlands_pitch_en.pdf

⁵ ГОСТ 2488-79. Церезин. Технические условия. М.: Изд-во стандартов; 1980. 6 с. [GOST 2488-79. Geresin. Specifications. Moscow: Izd-vo standartov; 1980. 6 р.]



Рис. 1. Принципиальная схема работы лабораторной установки:

1 – емкость со сточными водами; 2 – шнековый дозатор; 3 – просеиватель; 4 – сборник продукта;

5 – газораспределительная решетка; 6 – форсунка подачи раствора и церезина; 7 – форсунка подачи пека;

8 – сушильная камера установки; 9 – циклон; 10 – вентилятор; 11 – барабанный шлюз; 12 – холодильник;

13 – бункер с измельченным пеком; 14 – нагреватель; 15 – насос; 16 – емкость с плавом церезина.

Fig. 1. Schematic diagram of the laboratory unit:

(1) tank with wastewater; (2) screw dispenser; (3) sifter; (4) product collector; (5) gas distribution grid;
(6) nozzle for spraying wastewater and ceresin; (7) pitch feed nozzle; (8) drying-encapsulation chamber; (9) cyclone;
(10) fan; (11) drum gateway; (12) refrigerator; (13) bunker with crushed pitch; (14) heater; (15) pump;

(16) vessel with ceresin melt.

– расход пека (G_p): 0.5 кг/ч;

– температура псевдоожижающего агента ($T_{\rm FA}$): до 260 °C;

давление распылящего воздуха в форсунках (*P*_{AA}): 1.4–3.6 бар;

диаметр распылительного сопла форсунок:
 0.5 мм.

Предусмотрен следующий алгоритм работы установки. В сушильную камеру (8) загружается заданное количество загрязненного грунта. Далее при помощи вентилятора (10) в сушильную камеру (8) через газораспределительную решетку аппарата (5) снизу вверх подается псевдоожижающий агент (воздух) с заданной температурой, который приводит слой загрязненного грунта/гранулята в псевдоожиженное состояние.

Сточные воды (1), при постоянном перемешивании, героторным насосом (15) через пневматическую форсунку (6) распыляются в сушильную камеру установки (8), где происходит испарение влаги и отложение твердой фазы на поверхности загрязненного грунта. Одновременно, из бункера (1) шнековым дозатором (2) в рабочую камеру пневматической форсунки (7) подается измельченный пек. Рабочая камера пневматической форсунки (7) снабжена электрическим нагревательным элементом, переводящим порошкообразный пек в расплавленное состояние (температура ~200–210 °C). Далее встроенным винтовым насосом из рабочей камеры плав пека поступает в сопло форсунки на распыление.

Отработанный воздух выходит из аппарата в его верхней части и после дополнительного пылеотделения в циклоне (9) выводится в систему приточно-вытяжной вентиляции. Отделенные в циклоне мелкодисперсные частицы непрерывно отводятся через ячейковый барабанный шлюз (11) обратно в рабочую зону аппарата.

После накопления в слое гранул заданного размера температура псевдоожижающего агента снижается до комнатной, и с помощью пневматической форсунки (6) осуществляется подача расплавленного церезина из обогреваемой емкости (16) при температуре 135 °C и постоянном перемешивании. По мере распыления в псевдоожиженный слой расплавленного церезина образовавшиеся ранее гранулы формируют капсулы, покрытые инертной твердой оболочкой.

Время работы установки (проведения эксперимента) – 1 час. По завершении эксперимента осуществляется охлаждение установки до комнатной температуры и выгрузка продукта из сушильной камеры (8).

Эксперименты проводились в 3 этапа:

Этап 1 – определение рабочих параметров сушки-грануляции сточных вод на поверхности загрязненного грунта;

Этап 2 – определение рабочих параметров сушки-грануляции сточных вод на поверхности загрязненного грунта с одновременным распылением пека;

Этап 3 – определение рабочих параметров инкапсуляции церезином гранул, полученных на этапе 2.

Полученный продукт подвергался ситовому анализу. Также на этапе 3 осуществлялись тестирование продукта на влагоустойчивость, путем его помещения в воду (объем 2 л) при комнатной температуре на 96 ч и химического анализа вытяжки, и биотестирование на гидробионтах для определения его класса опасности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расход псевдоожижающего агента оценивался расчетным путем по методике Н.А. Шаховой [9]. Таким образом, минимальный расход псевдоожижающего агента при температуре 100 °С, обеспечивающий псевдоожижение частиц в диапазоне размеров $d_p = 0.5$ мм (плотность 2165 кг/м³), составил 65 м³/ч (рабочая скорость $w_{FA} = 0.9$ м/с).

Известно [10], что значения рабочей скорости $w_{\rm FA}$, которые находятся в диапазоне 0.8–1.4 м/с, характерны сугубо для сушки в псевдоожиженном слое, тогда как при сушке-грануляции скорость псевдоожижающего агента обычно составляет 1.0–2.0 м/с. Поэтому представлялось целесообразным также использовать при проведении экспериментов значение расхода псевдоожижающего агента 110 м³/ч ($w_{\rm FA} = 1.53$ м/с).

Расчет массы слоя M, при которой частицы $d_p = 0.5$ мм находятся в зоне факела форсунок, а максимальная высота слоя l не превышает высоты рабочей камеры (0.45 м) в условиях изменения скорости псевдоожижающего агента от 0.9 до 1.53 м/с (соответственно, расходов псевдоожижающего агента от 65 до 110 м³/ч), также был проведен по методике Шаховой [9, 11]. Результаты расчета массы в графической форме представлены на рис. 2.



минимальная высота слоя, w_{FA} = 0.9 м/с / minimum fluidized bed height, w_{FA} = 0.9 m/s;
 максимальная высота слоя, w_{FA} = 0.9 м/с / maximum fluidized bed height, w_{FA} = 0.9 m/s;
 минимальная высота слоя, w_{FA} = 1.53 м/с / minimum fluidized bed height, w_{FA} = 1.53 m/s;
 максимальная высота слоя, w_{FA} = 1.53 м/с / maximum fluidized bed height, w_{FA} = 1.53 m/s;
 высота установки форсунки (рис. 1, поз. 6) / nozzle installation height (Fig. 1, pos. 6);
 высота рабочей камеры / drying-encapsulation chamber height.

Рис. 2. График расчетной зависимости высоты слоя от его массы ($d_p = 0.5$ мм). Fig. 2. Calculated dependence of the fluidized bed height on its mass ($d_p = 0.5$ mm).

На основании результатов расчетных данных, представленных на рис. 2, мы предположили, что количество используемого загрязненного грунта в качестве затравки с $d_p = 0.5$ мм может находиться в пределах M = 0.5-2.4 кг ($w_{FA} = 0.9$ м/с) и M = 0.4-1.7 кг ($w_{FA} = 1.53$ м/с).

Температура псевдоожижающего агента и расход сточных вод являются одними из основных управляющих параметров, которые регулируют влагосодержание в слое и влияют на характер взаимодействия частиц друг с другом [12].

Расчет зависимости температуры псевдоожижающего агента $T_{\rm FA}$ от расхода сточных вод $G_{\rm ww}$

(в диапазоне 0.6–3.0 кг/ч) при поддержании постоянной температуры в слое 100 °С (наибольший влагосъем в процессе сушки) и расходах псевдоожижающего агента $G_{\rm FA}$ 65 м³/ч и 110 м³/ч осуществлялся по уравнению теплового баланса, приведенному в монографии П.Г. Смита [13]. Для расчета использовались значения величин, представленные в табл. 3.

Результат расчета в графической форме представлен на рис. 3.

Как следует из графика, при расходе псевдоожижающего агента 110 м³/ч потенциально возможная производительность установки по сушке сточных вод заметно выше. Однако необходимо учитывать,

Таблица 3. Значения постоянных величин для расчета температуры псевдоожижающего агента $T_{\rm FA}$ и определения максимального количества удаляемой влаги из сточных вод $G_{\rm www}$ **Table 3.** Values of constants for calculating the temperature of the fluidizing agent $T_{\rm FA}$ and determining the amount of moisture removed from wastewater $G_{\rm www}$

Наименование параметра Parameter name	Размерность Dimension	Значение Value
Теплоемкость псевдоожижающего агента (при 100 °C) Heat capacity of the fluidizing agent (at 100 °C)	кДж/(кг·К) kJ/(kg·K)	1.01
Теплоемкость сточных вод (при 20 °C) Heat capacity of wastewater (at 20 °C)	кДж/(кг·К) kJ/(kg·K)	2.88
Температура подаваемых сточных вод Wastewater supply temperature	°C	20.0
Солесодержание сточных вод Salinity of wastewater	_	0.23
Тепловые потери Heat loss	%	5.0





Рис. 3. График расчетной зависимости температуры псевдоожижающего агента от расхода сточных вод при поддержании постоянной температуры в слое 100 °C.

Fig. 3. Calculated dependence of the fluidizing agent temperature on the wastewater flow rate while maintaining a constant temperature in the bed 100 °C.

что при увеличении скорости псевдоожижающего агента возрастает вероятность истирания частиц и, как следствие, пылеобразования.

Таким образом, на основании расчетных данных начальная температура псевдоожижающего агента в лабораторных экспериментах составила $T_{FA} = 118.5$ °C. Влияние подачи пека на теплосодержание слоя не учитывалось, так как основное влияние на температуру последнего оказывает количество подаваемой (и испаряемой) воды. В режиме распыления церезина обогрев псевдоожижающего агента отключался, и его температура соответствовала комнатной.

Расчет среднего диаметра капель сточных вод производился по эмпирическому соотношению К. Мастерса [11, 14]. Рекомендуемое Мастерсом для пневматических форсунок соотношение «расход распыляющего агента/расход распыляемой жидкости» находится в пределах 0.1–10. Кроме того, размер капель d_d , который определяется этим соотношением, должен быть минимум в 10 раз меньше диаметра частиц, на поверхность которых осуществляется распыление [15–18]. Поскольку в процессе сушки-грануляции-инкапсуляции происходит постоянный рост гранул (то есть растет диаметр d_n), максимальное

значение d_d также было принято равным 0.2 мм (200 мкм). На рис. 4 приведен график, отражающий расчетную зависимость размера капель распыляемых сточных вод и пека от давления псевдоожижающего агента.

Таким образом, диапазон изменения давления распыляющего агента был принят 1.4–2.4 бар при расходе сточных вод от 0.6 до 3.0 кг/ч и $d_p = 0.5-2$ мм. При $d_p = 2$ мм для распыления пека достаточно давления 1.4 бар, однако при $d_p = 0.5$ мм минимальное давление распыляющего агента составляет не менее 3 бар.

С учетом того, что значения физических свойств церезина при температуре 135 °С, влияющих на характер распыла капель, сопоставимы со сточными водами [19], в качестве исходного значения давления для его распыления было принято 1.4 бар.

Далее приведены результаты экспериментальных исследований, где в качестве исходных рабочих параметров процесса использованы результаты расчетов (табл. 4, 5, 6).

В опыте 2 отмечалось пылеобразование, что выражалось в визуально наблюдаемом пылеуносе, а также в расхождении значений ожидаемого количества выгруженного гранулята от фактического



более чем на 10%. Увеличение количества затравки позволило избавиться от нежелательного пылеобразования и добиться требуемой производительности по сточным водам за счет возросшей поверхности контакта жидкой и твердой фаз (опыт 3).

Значения параметров процесса, представленные в табл. 4 (опыт 3), были использованы в качестве исходных на этапе 2 исследований.

В опыте 4 наблюдалось интенсивное образование крупных агломератов в слое. Увеличение

Таблица 4. Сводная таблица результатов экспериментов по сушке-грануляции сточных вод на поверхности загрязненного грунта (этап 1)

Table 4. Summary table of the experimental results on the dry granulation of wastewater on the surface of contaminated soil (Stage 1)

№ оп.					Примечание						
No. exp.	<i>М</i> , кг <i>M</i> , kg	$egin{array}{c} G_{ m FA}^{},{ m m}^{3}/{ m q}\ G_{ m FA}^{},{ m m}^{3}/{ m h} \end{array}$	T _{FA} , ℃	<i>T</i> _B ,** ℃	<i>Т</i> _{ЕА} ,** °С	Р _{АА} , бар Р _{АА} , bar	$G_{_{ m ww}},$ кг/ч $G_{_{ m ww}},$ kg/h	Notes			
1	0.4	64–67	118-188	95-102	75-83	1.4–2.2	0.6–2.1	+*			
2	0.4	63–68	187–192	90–101	77–82	2.2–2.4	2.1–3.0	Пылеобразование Dust formation			
3	0.5	61–67	185–198	88–104	76–84	2.2–2.4	1.5-3.0	+			

* Отсутствуют нежелательные пылеобразование и агломерация.

** Температура в слое $(T_{\rm B})$ и температура отходящих газов $(T_{\rm FA})$, соответственно.

* No unwanted dust formation and agglomeration.

** Temperature in the bed $(T_{\rm B})$ and temperature of the exhaust gases $(T_{\rm EA})$, respectively.

Таблица 5. Сводная таблица результатов экспериментов по сушке-грануляции сточных вод на поверхности загрязненного грунта с одновременным распылением пека (этап 2) Table 5. Summary table of the experimental results on the dry granulation of wastewater on the surface of contaminated soil with simultaneous spraying of pitch (Stage 2)

			Ие							
№ оп. No. exp.	М, кг М, kg	$G_{ m FA},{ m M}^3/{ m q}$ $G_{ m FA},{ m m}^3/{ m h}$	$T_{ m FA}, ^{\circ}{ m C}$	T _B ,** °C	$T_{\mathrm{EA}^{*}}^{**}$ °C	$P_{_{AA(\mathrm{ww})}}^{\mathrm{A}_{\mathrm{A}(\mathrm{ww})}}$, 6ap $P_{_{AA(\mathrm{ww})}}^{\mathrm{A}_{\mathrm{A}(\mathrm{ww})}}$, bar	$\stackrel{P_{_{\Lambda\Lambda(p)}}{_{_{\Lambda\Lambda(p)}}}*, \mathrm{ fap}}{P_{_{\Lambda\Lambda(p)}}}*, \mathrm{ bar}$	$G_{ m p}^{ m p},{ m kg/h}$	<i>G</i> _{ww} , кг/ч <i>G</i> _{ww} , kg/h	Примечан Notes
4	0.5	62–70	121–192	97–106	82–93	2.2–2.4	3.0–3.1	0.5	1.5–1.8	Нежелательная агломерация Unwanted agglomeration
5	0.5	63–65	117–190	95–103	81–90	2.4–2.8	3.3–3.6	0.5	1.5–1.8	Нежелательная агломерация Unwanted agglomeration
6	0.5	107–115	118–133	92–103	71–85	2.4–2.8	3.3–3.6	0.5	1.5–1.8	Пылеобразование Dust formation
7	0.6	108–112	129–135	95–100	78-81	2.0–2.4	3.3–3.6	0.5	1.5–2.1	+
8	0.6	106–114	134–144	92–100	70–81	1.4–2.0	3.3–3.6	0.5	1.5–2.5	Пылеобразование Dust formation
9	0.8	107–114	131–154	91–98	73–81	1.4–2.0	3.3–3.6	0.5	1.5–2.5	+
10	1.0	107–113	135–153	88–95	74–82	1.4–2.0	3.3–3.6	0.5	1.5–3.0	+
11	1.0	106–115	143–154	92–99	77–85	1.4–2.0	_	_	2.1–2.2	+
12	1.0	107–113	138–145	84–93	75–78	_	3.3-3.6	0.5	_	+

* Давление распыляющего агента на форсунках подачи сточных вод ($P_{AA(ww)}$) и пека ($P_{AA(p)}$), соответственно.

** Температура в слое $(T_{\rm B})$ и температура отходящих газов $(T_{\rm EA})$, соответственно. * Atomizing agent pressure for wastewater $(P_{\rm AA(ww)})$ and pitch $(P_{\rm AA(p)})$ spraying, respectively. ** Temperature in the bed $(T_{\rm B})$ and temperature of the exhaust gases $(T_{\rm EA})$, respectively.

температуры в слое и давления распыляющего агента не привело к заметному улучшению результатов (опыт 5).

По-видимому, одной из причин образования агломератов являлась недостаточная скорость движения частиц относительно друг друга, то есть силы когезионного межчастичного взаимодействия были значительно больше сил дробления и измельчения, действующих со стороны псевдоожижающего агента, что, вероятно, в первую очередь связано с распылением плава пека. В связи с этим, в последующих экспериментах расход псевдоожижающего агента был увеличен до 110 м³/ч.

В опыте № 6 в выгруженном продукте увеличилось количество частиц менее 0.5 мм по сравнению с опытами на этапе 1 с 3.43 мас. % до 8.58 мас. %. При этом, ~37% пылевой фракции составляли частицы пека. Предположительно рост пылевой фракции был связан как с возросшей скоростью псевдоожижающего агента, так и с сокращением количества контактов между твердыми частицами в слое и распыляемыми пеком (в виде плава) в связи с интенсификацией теплосъема в надслоевом пространстве.

Постепенное увеличение количества загружаемого загрязненного грунта до 1 кг (а, следовательно, и минимальной высоты слоя) при одновременном снижении давления распыляющего агента в форсунке (рис. 1, поз. 6) до 1.4 бар при расходе сточных вод до 3 кг/ч позволило добиться устойчивого процесса сушки-грануляции без образования агломератов (опыт 10).

Были проведены сравнительные эксперименты по подаче в слой только сточных вод (опыт 11) и только пека (опыт 12). В обоих случаях количества загруженного загрязненного грунта и поданной твердой фракции были 1 кг и 0.5 кг, соответственно. Результаты ситового анализа продукта из опытов 11–13 приведены в табл. 6, а на рис. 5 представлен внешний вид гранул. Изображение получено с использованием микроскопа Leica DM2500 (*Leica Microsystems*, Германия).

На основании результатов анализа гранулометрического состава продукта мы предположили, что превалирующим механизмом роста гранул в опытах 10 и 12 являлась агломерация. Так, например, в работе М. Хемати и др. [20] указывалось на то, что рост гранул в псевдоожиженном слое осуществляется за счет агломерации, если количество гранул с диаметром, в 2 раза превышающем диаметр исходных частиц, составляет более 15% от общего количества частиц в слое при проведении процесса в течение 1 ч.

Хотя значения поверхностного натяжения и угла смачивания у плава пека сопоставимы с водой [21], когезионно-адгезионное взаимодействие и смачиваемость в основном определяются полярно-

 Таблица 6. Результаты ситового анализа продукта, полученного при распылении сточных вод и плава пека в псевдоожиженный слой загрязненного грунта

 Table 6. Results of sieve analysis of the product were obtained by spraying wastewater and pitch melt into a fluidized bed of contaminated soil

Фракция, мм Fraction, mm	Опыт 10, % Ехр. 10, %	Опыт 11, % Ехр. 11, %	Опыт 12, % Ехр. 12, %
<0.25	0.17	0.12	2.42
0.25-0.49	1.88	2.54	3.33
0.50-0.99	70.51	94.29	76.47
1.00–1.99	26.42	2.87	17.41
≥2.00	1.02	0.18	0.37









b

3 – deposits of salts containing heavy metals.

стью контактирующих веществ и дисперсионными силами, и поэтому механизмы роста гранул могут заметно различаться. Кроме того, поверхность гранул при распылении сточных вод формируется за счет высаливания, и размер частиц, оседающих на поверхности загрязненного грунта, на порядок меньше по сравнению с частицами пека. На рис. 5с наглядно видны полости (каверны), тогда как поверхностная структура гранулы на рис. 5b выглядит намного более однородной.

На рис. 5а представлено фото гранулы, полученной в опыте 10. Исходя из ее внутренней структуры, можно представить, что механизм гранулообразования носит смешанный характер. Связывание исходных частиц загрязненного грунта осуществляется как пеком, так и за счет высаливания. При этом полости в агломерате частично заполняются отложениями солей, что увеличивает прочность и целостность структуры конечного продукта. Это можно видеть как по увеличению количества гранул 1.00–1.99 мм более, чем на 10% (опыты № 10 и 12), так и по снижению пылеобразования. На этапе 3 исследований для инкапсуляции церезином использовалась фракция 1.00–1.24 мм, наработанная на установке при заданных технологических параметрах (опыт 10).

Нами был проведен ориентировочный расчет минимального количества церезина, которое необходимо подать в слой, при следующих допущениях: церезин равномерно распределен по поверхности шарообразных частиц; масса частиц – 1 кг; насыпная плотность частиц ~1250 кг/м³; плотность церезина ~900 кг/м³). Результаты расчета представлены на графике (см. рис. 6).

Необходимо отметить, что количество теоретически необходимого церезина сильно зависит от размера частиц в слое. Так, например, для покрытия частиц $d_p = 1$ мм пленкой церезина толщиной в 200 мкм соотношение масса слоя : масса инкапсулянта составляет 1.0 : 0.9, а для $d_p = 1.5$ мм уже 1.0 : 0.6.

Результаты этапа 3 экспериментальных исследований представлены в табл. 7. При расходе церезина $G_{\rm c}$ 0.6 кг/ч и 0.8 кг/ч (опыты 13 и 14) полученный продукт не прошел тест на водоустойчивость, так как



толщина слоя инкапсулянта на частицах – 100 мкм / encapsulant layer thickness on the particles – 100 µm;
 толщина слоя инкапсулянта на частицах – 200 мкм / encapsulant layer thickness on the particles – 200 µm;
 толщина слоя инкапсулянта на частицах – 300 мкм / encapsulant layer thickness on the particles – 300 µm.
 Рис. 6. График зависимости необходимого расхода инкапсулянта (церезина) от исходного размера частиц в слое (масса слоя частиц 1 кг).

Fig. 6. Calculated dependence of the required encapsulant (ceresin) consumption on the initial particle size in the fluidized bed (the mass of the bed is 1 kg).

№ оп.		Примечание							
No. exp.	No. exp.	<i>М</i> , кг <i>M</i> , kg	G _{FA} , м ³ /ч G _{FA} , m ³ /h	T _{FA} , °C	<i>Т</i> _в ,* °С	<i>Т</i> _{ЕА} ,* °С	Р _{АА} , бар Р _{АА} , bar	<i>G</i> _c , кг/ч <i>G</i> _c , kg/h	Notes
13	1.0	107–114	18–23	18–30	15–24	1.4–2.0	0.6	Тест на водоустой- чивость не пройден Water resistance test failed	
14	1.0	105–113	18–23	17–33	16–26	1.4–2.0	0.8	Тест на водоустой- чивость не пройден Water resistance test failed	
15	1.0	103–115	18–23	17–35	15–29	1.4–2.0	1.0	Tecт на водоустой- чивость пройден Water resistance test passed	

 Таблица 7. Результаты экспериментов по инкапсуляции гранулята церезином

 Table 7. Results of experiments on encapsulation of granulate with ceresin

* Температура в слое $(T_{\rm p})$ и температура отходящих газов $(T_{\rm r_A})$, соответственно.

* Temperature in the bed $(T_{\rm B})$ and temperature of the exhaust gases $(T_{\rm EA})$, respectively.

в водной вытяжке были обнаружены хлорид-ионы, а также следовые количества органических соединений, входящих в состав пека. Это говорит о неполноте/неоднородности инкапсулирования.

Увеличение расхода до 1 кг/ч (опыт 15) позволило получить герметичный, влагоустойчивый продукт, который по результатам биотестирования на гидробионтах был отнесен к 5 классу опасности.

Выгрузка осуществлялась через просеиватель, давление в котором было установлено 1.1 бар, что позволяло отсеивать частицы менее 1 мм. Разница между ожидаемым и фактически выгруженным количеством продукта составила ~5%.

На рис. 7 представлен внешний вид полученного продукта. Изображение получено с использованием микроскопа Leica DM2500.



Рис. 7. Инкапсулированный водоустойчивый продукт 5 класса опасности (опыт 15, фракция 1.25–1.99 мм).
Fig. 7. Encapsulated waterproof hazard class-5 product (Experiment 15, fraction 1.25–1.99 mm).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные исследования показали принципиальную возможность проведения в одном аппарате процесса сушки-грануляции-капсулирования токсичных отходов и опасных химических веществ 1–3 классов опасности с образованием сыпучего продукта 5 класса опасности, обладающего влагоустойчивостью, а также пригодного для транспортировки и длительного хранения.

Данная технология инкапсуляции токсичных отходов и сточных вод вполне может быть реализована, например, на промышленной установке сушки-грануляции непрерывного действия типа GLATT GFG 500, которая успешно использовалась для сушки-грануляции реакционных масс, полученных в результате щелочного гидролиза люизита [11]. При промышленной реализации соотношение масса слоя : масса инкапсулянта предположительно изменится в сторону уменьшения количества распыляемого церезина, так как по опыту эксплуатации установки GLATT GFG 500, размер получаемых и выгружаемых ею частиц солей достигал 5–6 мм.

Благодарности

Работа проводилась в рамках инициативных исследований за счет собственных средств ФГУП «ГосНИИОХТ».

Acknowlegments

The work was performed through initiative research at the expense of GosNIIOKhT own funds.

Вклад авторов

Ю.А. Елеев – формулирование целей и задач исследования, разработка методики проведения экспериментов, анализ полученных результатов. **Ю.С. Богоявленская** – проведение экспериментальных исследований и первичная обработка полученных экспериментальных данных.

Е.Н. Глухан – общее руководство процессом исследований и подготовка материалов к публикации.

В.Ф. Головков – научное сопровождение и помощь в анализе результатов исследований.

В.В. Афанасьев – научно-техническое сопровождение модернизации и подготовки экспериментальной установки.

Authors' contribution

Yu.A. *Eleev* – formulation of research goals and objectives, development of experimental methods, analysis of the results.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Jiang X., Li Y., Yan J. Hazardous waste incineration in a rotary kiln: a review. *Waste Dispos. Sustain. Energy.* 2019;1(1):3-37. https://doi.org/10.1007/s42768-019-00001-3

2. Block C., Van Caneghem J., Van Brecht A., *et al.* Incineration of Hazardous Waste: A Sustainable Process? *Waste Biomass Valor*. 2015;6(2):137–145. https://doi.org/10.1007/ s12649-014-9334-3

3. Sheu E.Y., Mullins O.C. (Eds.). *Asphaltenes: fundamentals and applications*. New York: Springer; 1995. 258 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9293-5

4. Spence R.D., Shi C. (Eds.). *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes.* Boca Raton: CRC Press; 2005. 391 p.

5. Leist M., Casey R.J., Caridi D. The fixation and leaching of cement stabilized arsenic. *Waste Manag.* 2003;23(4):353–359. https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00116-2

6. Clancy T.M., Snyder K.V., Reddy R., Lanzirotti A., Amrose S.E., Raskin L., *et al.* Evaluating the cement stabilization of arsenic-bearing iron wastes from drinking water treatment. *J. Hazard. Mater.* 2015;300:522–529. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.051

7. Shon J.S., Lee S.H., Kim G.N., Kim I.T., Shin H.S. Effect of Polyethylene as Additive on the Bituminized Waste Form with Hazardous Ash Waste. *Environ. Technol.* 2000;21(4):407–415. https://doi.org/10.1080/09593332108618100

8. Brandt H.C.A., De Groot P.C. Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt. *Wat. Res.* 2001;35(17):4200–4207. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00216-0

9. Шахова Н.А. Конструирование и расчет аппаратов с псевдоожиженным слоем: учеб. пособие. М.: МИХМ; 1978. 83 с.

[Shahova N.A. Konstruirovanie i raschet apparatov s psevdoozhizhennym sloem: Uchebnoe posobie (Design and calculation of fluidized bed apparatuses: Tutorial). Moscow: MIHM; 1978. 83 p. (in Russ.).]

10. Parikh D.M. *Handbook of Pharmaceutical Granulation Technology*: 2nd ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group; 2005. 654 p.

11. Елеев Ю.А., Глухан Е.Н., Казаков П.В., Беликов В.А. Особенности масштабирования процесса сушки-грануляции в псевдоожиженном слое в условиях принципиальных конструкционных различий натурной и модельной установок. *Хим. Пром. Сегодня.* 2016;6:34–44. **Yu.S. Bogoyavlenskaya** – experimental research and primary processing of the obtained experimental data.

E.N. Glukhan – general management of the research process and preparation of materials for publication.

V.F. Golovkov – scientific support and assistance in the analysis of research results.

V.V. *Afanasyev* – scientific and technical support for the modernization and preparation of the experimental unit.

Авторы статьи заявляют об отсутствии любых потенциальных или фактических конфликтов интересов.

The authors declare no potential or actual conflicts of interest.

[Eleev Yu.A., Glukhan E.N., Kazakov P.V., Belikov V.A. Features of the fluidized bed granulation scale-up process under the fundamental structural differences between model and industrial units. *Khim. Prom. Segodnya* (*Chem. Ind. Today*). 2016;6:34–44 (in Russ.).]

12. Schæfer T., Wørts O. Control of fluidized bed granulation. III. Effects of inlet air temperature and liquid flow rate on granule size and size distribution. Control of moisture content of granules in the drying phase. *Arch. Pharm. Chem. Sci.* 1978;6:1–13.

13. Smith P.G. *Applications of fluidization to food processing*. Oxford: Blackwell; 2007. 258 p.

14. Masters K. Spray Drying: An Introduction to Principles Operational Practice and Applications. London: Leonard Hill Books; 1972. 668 p.

15. Knight P.C. An investigation of the kinetics of granulation using a high shear mixer. *Powder Technol.* 1993;77(2):159–169. https://doi.org/10.1016/0032-5910(93)80053-D

16. Dencs B., Ormós Z. Particle formation from solution in a gas fluidized bed. I. *Powder Technol*. 1982;31(1):85–91. https://doi.org/10.1016/0032-5910(82)80007-7

17. Crooks M.J., Schade H.W. Fluidized bed granulation of a microdose pharmaceutical powder. *Powder Technol.* 1978;19(1):103–108. https://doi.org/10.1016/0032-5910(78)80077-1

18. Waldie B. Growth mechanism and the dependence of granule size on drop size in fluidized-bed granulation. *Chem. Eng. Sci.* 1991;46(11):2781–2785. https://doi. org/10.1016/0009-2509(91)85147-P

19. Bayvel L., Orzechowski Z. *Liquid Atomization*. Washington: Taylor & Francis; 1993. 477 p.

20. Hemati M., Cherif R., Saleh K., Pont V. Fluidized bed coating and granulation: influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics. *Powder Technol.* 2003;130(1–3):18–34. https://doi. org/10.1016/S0032-5910(02)00221-8

21. Shornikova O.N., Malakho A.P., Govorov A.V., Galiguzov A.A., Nashchokin A.V., Avdeev V.V. Wetting of Carbon Fibers by Coal-Tar Pitch Melts. *Fibre Chem*. 2016;47(5):367–371. https://doi.org/10.1007/s10692-016-9694-5

Об авторах:

Елеев Юрий Александрович, к.т.н., доцент, начальник отдела, ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ»), Государственный научный центр Российской Федерации (111024, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, 23). E-mail: 2553215@gmail.com, dir@gosniiokht.ru. https:// orcid.org/0000-0001-8796-124X

Богоявленская Юлия Сергеевна, научный сотрудник, ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ»), Государственный научный центр Российской Федерации (111024, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, 23). Е-mail: dir@gosniiokht.ru. https://orcid.org/0000-0002-2500-5137

Глухан Елена Николаевна, д.т.н., доцент, советник генерального директора, ФГУП «Государственный научноисследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ»), Государственный научный центр Российской Федерации (111024, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, 23). E-mail: dir@gosniiokht.ru. Scopus Author ID 8706397600, https://orcid.org/0000-0002-2369-5648

Головков Владимир Федорович, д.х.н., главный научный сотрудник, ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ»), Государственный научный центр Российской Федерации (111024, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, 23). E-mail: dir@gosniiokht.ru. Scopus Author ID 7005127502, https://orcid.org/0000-0001-9387-4003

Афанасьев Владимир Васильевич, к.т.н., заместитель начальника отдела, ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ»), Государственный научный центр Российской Федерации (111024, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, 23). E-mail: dir@gosniiokht.ru. https://orcid. org/0000-0003-0906-1072

About the authors:

Yuri A. Eleev, Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Head of Department, State Research Institute of Organic Chemistry and Technology (GosNIIOKhT), State Scientific Center of the Russian Federation (23, Shosse Entuziastov, Moscow, 111024, Russia). E-mail: 2553215@gmail.com, dir@gosniiokht.ru. https://orcid.org/0000-0001-8796-124X

Yulia S. Bogoyavlenskaya, Researcher, State Research Institute of Organic Chemistry and Technology (GosNIIOKhT), State Scientific Center of the Russian Federation (23, Shosse Entuziastov, Moscow, 111024, Russia). E-mail: dir@gosniiokht.ru. https://orcid.org/0000-0002-2500-5137

Elena N. Glukhan, Dr. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Adviser of Director General, State Research Institute of Organic Chemistry and Technology (GosNIIOKhT), State Scientific Center of the Russian Federation (23, Shosse Entuziastov, Moscow, 111024, Russia). E-mail: dir@gosniiokht.ru. Scopus Author ID 8706397600, https://orcid.org/0000-0002-2369-5648

Vladimir F. Golovkov, Dr. Sci. (Chem.), Chief Researcher, State Research Institute of Organic Chemistry and Technology (GosNIIOKhT), State Scientific Center of the Russian Federation (23, Shosse Entuziastov, Moscow, 111024, Russia). E-mail: dir@gosniiokht.ru. Scopus Author ID 7005127502, https://orcid.org/0000-0001-9387-4003

Vladimir V. Afanasiev, Cand. Sci. (Eng.), Deputy Head of Department, State Research Institute of Organic Chemistry and Technology (GosNIIOKhT), State Scientific Center of the Russian Federation (23, Shosse Entuziastov, Moscow, 111024, Russia). E-mail: dir@gosniiokht.ru. https://orcid.org/0000-0003-0906-1072

Поступила: 25.03.2021; получена после доработки: 28.04.2021; принята к опубликованию: 02.06.2021. The article was submitted: March 25, 2021; approved after reviewing: April 28, 2021; accepted for publication: June 02, 2021.