



*Теоретическая
и прикладная*

2021

ЭКОЛОГИЯ

ISSN 1995-4301 (PRINT)
ISSN 2618-8406 (ONLINE)

№ 4

**Theoretical and
Applied Ecology**



**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ
ЭКОЛОГИИ**

**МЕТОДОЛОГИЯ
И МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ.
МОДЕЛИ
И ПРОГНОЗЫ**

**МОНИТОРИНГ
ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННО
НАРУШЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ**

**ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ
СРЕД И ОБЪЕКТОВ**

**ПОПУЛЯЦИОННАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

**СОЦИАЛЬНАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

**ЭКОЛОГИЗАЦИЯ
ПРОИЗВОДСТВА**

АГРОЭКОЛОГИЯ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

<http://envjournal.ru>



ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ
ОПЕРАТОР
РОСАТОМ

Комплексная система обращения с отходами I–II классов

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ПРОЕКТ

«Инфраструктура для обращения с отходами I–II классов опасности»

Создание федеральной государственной системы обращения с отходами I–II классов



Создание базовой инфраструктуры для переработки отходов I–II классов



Распоряжением Правительства Российской Федерации от 14 ноября 2019 г. предприятие Госкорпорации Росатом ФГУП «Федеральный экологический оператор» («ФЭО») определено федеральным оператором по обращению с отходами I и II классов опасности. В рамках реализации федерального проекта «Инфраструктура для обращения с отходами I–II классов опасности» в составе национального проекта «Экология» ФГУП «ФЭО» создаёт комплексную систему по обращению с отходами I и II классов опасности, включающую введение в эксплуатацию федеральной государственной информационной системы учёта и контроля за обращением с отходами I и II классов опасности (ФГИС ОПВК) с целью безопасного управления всей цепочкой промышленных отходов от их образования до переработки во вторичную продукцию и строительство сети экотехнопарков для переработки данных отходов.

Четыре производства создаются на базе бывших объектов по уничтожению химиче-

ского оружия: «Камбарка» в Удмуртской Республике, «Марадыковский» в Кировской области, «Щучье» в Курганской области, «Горный» в Саратовской области. Также будут построены два новых экотехнопарка в Томской и Иркутской областях и создано производство по переработке аккумуляторов электротранспорта в Нижегородской области.

Экотехнопарки будут отвечать всем экологическим стандартам производства, особое внимание уделяется обеспечению безопасности и экологического мониторинга. На производстве будут применены лучшие российские и мировые технологии по очистке, использованы автоматизированные системы оценки состояния окружающей среды, создана многоуровневая система наблюдений. Схема организации производства исключает контакт отходов с компонентами окружающей среды. Технологии будут замкнуты в единый производственный цикл, что исключит захоронение отходов.

*Директор направления по реализации государственных и отраслевых программ в сфере экологии Госкорпорации «Росатом»
А. В. Лебедев*



**Теоретическая
и прикладная
ЭКОЛОГИЯ**
№ 4, 2021
<http://envjournal.ru>

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёных степеней доктора и кандидата наук (№ 2213 по состоянию на 22.10.2021).

Журнал включён в каталог периодических изданий Ульрих (Ulrich's Periodicals Directory), в библиографические базы Scopus (SourceID 21100828916), Web of Science Core Collection, RSCI на платформе WoS, Google Scholar и Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Журнал издаётся с 2007 года.

Учредители журнала: ООО ИД «Камертон», ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет».

Главный редактор Т.Я. Ашихмина, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник Вятского государственного университета, зав. лабораторией ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Зам. главного редактора Л.И. Домрачева, д.б.н., профессор Вятского государственного агротехнологического университета

Зам. главного редактора С.В. Дёгтева, д.б.н., директор ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Зам. главного редактора И.Г. Широких, д.б.н., зав. лабораторией

Федерального аграрного научного центра Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого

Зам. главного редактора Б.И. Кочуров, д.г.н., профессор, ведущий научный сотрудник Института географии РАН

Ответственный секретарь С.Г. Скугорева, к.б.н., доцент, научный сотрудник ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Технические секретари:

Т.И. Кутявина, к.б.н., старший научный сотрудник Вятского государственного университета,
В.В. Рутман, младший научный сотрудник Вятского государственного университета

Адрес редакции:

610000, Кировская область, г. Киров, ул. Московская, 36.
Тел. (8332) 37-02-77. E-mail: envjournal@vyatsu.ru

Статьи рецензируются. Перепечатка без разрешения редакции запрещена, ссылки на журнал при цитировании обязательны.

Редакция не несёт ответственности за достоверность информации, содержащейся в рекламных объявлениях.

Издание зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Регистрационный номер и дата принятия решения о регистрации: серия ПИ № ФС77-74434 от 23 ноября 2018 г.
Подписной индекс 82027 в объединённом каталоге «Пресса России» и в интернет-каталоге Агентства «Книга-Сервис».

Зарубежная подписка оформляется через фирмы-партнёры ЗАО «МК-ПЕРИОДИКА» по адресу: 129110, г. Москва, ул. Гиляровского, 39, тел.: (495) 281-91-37, 281-97-63.
E-mail: info@periodicals.ru; <http://www.periodicals.ru>

Издательство: ООО «О-Краткое»

Адрес издательства: 610020, Кировская область, г. Киров, ул. Свободы, 67.
Оригинал-макет – Татьяна Коршунова,
перевод – Григорий Кантор,

администратор сайта журнала – Вячеслав Рутман,
выпускающий редактор – Мария Зелаева.
Директор издательства «О-Краткое» Евгений Дрогов
© Оформление. Издательство «О-Краткое»

Дата выхода номера: 15.12.2021.
Тираж 1150 экз. Заказ № 1673. Цена свободная.

Отпечатано в «Кировской цифровой типографии», ИП Плюсин Н.В.
Адрес типографии: 610017, Кировская область,
г. Киров, ул. Молодой Гвардии, 57а

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ:

- А.М. Асхабов** д.г.-м.н., академик РАН, научный руководитель ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- Т.К. Головкин** д.б.н., профессор, главный научный сотрудник ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- А. Гросс** д.х.н., профессор Орхусского университета (Дания)
- Е.В. Дабах** к.б.н., старший научный сотрудник ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- М.В. Дородников** к.с.-х. н., научный сотрудник Университета Гёттингена им. Георга Августа (Германия)
- Г.М. Зенова** д.б.н., профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- Г.Я. Кантор** к.т.н., научный сотрудник ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- В.Л. Коваленко** к.т.н., доцент Украинского государственного химико-технологического университета
- Е.Ю. Колбовский** д.г.н., профессор, ведущий научный сотрудник Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- Э.И. Коломиец** д.б.н., академик НАН Беларуси, директор Института микробиологии НАН Беларуси
- Л.В. Кондакова** д.б.н., профессор Вятского государственного университета
- В.А. Коток** к.т.н., доцент Украинского государственного химико-технологического университета
- А.В. Кучин** д.х.н., член-корр. РАН, профессор, зав. отделом и зав. лабораторией Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- В.Н. Лаженцев** д.г.н., академик РАН, профессор, советник РАН
- В.З. Латыпова** д.х.н., член-корр. Академии наук Республики Татарстан, профессор Казанского федерального университета
- Ли Юй** профессор, директор Института микологии Цзилиньского аграрного университета, иностранный член РАН (КНР)
- С.Г. Литвинцев** к.с.-х.н., проректор по науке и инновациям Вятского государственного университета
- В.А. Малинников** д.т.н., профессор Московского государственного университета геодезии и картографии
- А.А. Москалёв** д.б.н., член-корр. РАН, зав. лабораторией ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- С.В. Пестов** к.б.н., доцент Вятского государственного университета
- В.С. Петросян** д.х.н., профессор, зав. лабораторией Московского государственного университета
- С.А. Рубцова** д.х.н., директор Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
- В.П. Савиных** д.т.н., академик РАН, профессор, президент Московского государственного университета геодезии и картографии, лётчик-космонавт, дважды Герой СССР
- Ф. Скапини** д.б.н., профессор Университета Флоренции (Италия)
- В.А. Сысуев** д.т.н., академик РАН, научный руководитель Федерального аграрного научного центра Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого
- В.А. Терехова** д.б.н., ведущий научный сотрудник Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН
- Е.И. Тихомирова** д.б.н., профессор, зав. кафедрой Саратовского государственного технического университета
- Т.А. Трифонова** д.б.н., профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- Б.Н. Хойницки** д.б.н., профессор Познаньского университета наук о жизни (Польша)
- В.И. Холстов** д.х.н., руководитель центра ФГУП «ГосНИИОХТ»
- М.Х. Хусейн** д.б.н., профессор Университета Ассиут (Египет)
- В.Т. Юнблюд** д.и.н., профессор Вятского государственного университета



*Theoretical
and Applied*
ECOLOGY
No. 4, 2021

The journal is included in the list of the leading peer-reviewed journals and issues for publishing the main results of research for PhD and doctoral dissertations.

The journal is included into Ulrich's Periodicals Directory, bibliographic databases Scopus (SourceID 21100828916), Web of Science Core Collection, RSCI on WoS, Google Scholar and Russian Science Citation Index (RSCI).

The journal is published since 2007.

The founders of the journal:
Publishing house "Kamerton",
Vyatka State University.

Editor-in-Chief T.Ya. Ashikhmina,

Doctor in Technical Sciences, Professor,
Chief Researcher of Vyatka State University,
Head of Laboratory of IB FRC Komi SC UB RAS

Vice-Editor-in-Chief L.I. Domracheva,

Doctor in Biology, Professor
of Vyatka State Agrotechnological University

Vice-Editor-in-Chief S.V. Degteva,

Doctor in Biology, Director of IB FRC Komi SC UB RAS

Vice-Editor-in-Chief I.G. Shirokikh,

Doctor in Biology, Federal Agricultural Research Center

of North-East named N.V. Rudnitsky

Vice-Editor-in-Chief B.I. Kochurov,

Doctor in Geography, Professor, Leading
Researcher of the Institute of Geography RAS

Executive Secretary S.G. Skugoreva,

PhD in Biology, Researcher of IB FRC Komi SC UB RAS

Technical Secretaries:

T.I. Kutyavina, PhD in Biology,

Senior Researcher of Vyatka State University,

V.V. Rutman,

Junior Researcher of Vyatka State University

The articles are reviewed. Reprint without permission of the publisher is prohibited, links to the journal are obligatory when citing. The editorial Board is not responsible for the accuracy of the information contained in advertisements.

Editorial Address: 36 Moskovskaya St., Kirov, Kirov region, Russia, 610000
phone/fax: (8332) 37-02-77, e-mail: envjournal@vyatsu.ru

The edition is registered by Federal service for supervision in the sphere of communication, information technology and mass communications. Registration number and date of the decision on registration: series PI No. FS77-74434 on November 23, 2018.

Subscription index 82027 in the joint catalog "Press of Russia" and in the Internet catalog of the Agency "Book-Service".

To effect subscription it is necessary to address to one of the partners of JSC "MK-Periodica" in your country or to JSC "MK-Periodica" directly.

Address: 39 Gilyarovskiy St., Moscow, Russia, 129110.

Tel: (495) 281-91-37, 281-97-63, Fax: (495) 281-37-98

E-mail address: info@periodicals.ru. <http://www.periodicals.ru>

Publisher: the publishing house of "O-Kratkoe"

Publisher's Address: 67 Svobody St., Kirov region, Russia,
Kirov, 610020. E-mail: okrat@okrat.ru.

Designer – Tatiana Korshunova. Translation – Grigoriy Kantor.
Administrato of Web site – Vyacheslav Rutman.

Managing editor – Mariya Zelayeva

Director of the publishing house "O-Kratkoe"

Evgeniy Drogov

© Publishing house "O-Kratkoe".

Release date: 15 December 2021.

Circulation 1150 copies. Order No. 1673. Free price.

"Kirov digital printing house"

Printing Address: 57a Molodoy Gvardii St., Kirov, Russia, 610017

**THE EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
"THEORETICAL AND APPLIED ECOLOGY"**

- A.M. Askhabov** Doctor in Geology and Mineralogy, Academician of RAS, Scientific Director of FRC Komi SC UB RAS
- T.K. Golovko** Doctor in Biology, Professor, Chief Researcher of IB FRC Komi SC UB RAS
- A. Gross** Doctor in Chemistry, Professor of Aarhus University (Denmark)
- E.V. Dabakh** PhD in Biology, Senior Researcher of IB FRC Komi SC UB RAS
- M.V. Dorodnikov** PhD in Agricultural Sciences, Georg August University of Göttingen (Germany)
- G.M. Zenova** Doctor in Biology, Professor of Lomonosov Moscow State University
- G.Ya. Kantor** PhD in Technical Sciences, Researcher of IB FRC Komi SC UB RAS
- V.L. Kovalenko** PhD in Technical Sciences, Associate Professor of Ukrainian State University of Chemical Technology
- E.Yu. Kolbovsky** Doctor in Geography, Leading Researcher, Professor of Lomonosov Moscow State University
- E.I. Kolomiyets** Doctor in Biology, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Director of Institute of Microbiology, National Academy of Sciences of Belarus
- L.V. Kondakova** Doctor in Biology, Professor of Vyatka State University
- V.A. Kotok** PhD in Technical Sciences, Associate Professor of Ukrainian State University of Chemical Technology
- A.V. Kuchin** Doctor in Chemistry, Corresponding Member of RAS, Professor, Head of Department and Head of Laboratory of Institute of Chemistry FRC Komi SC UB RAS
- V.N. Lazhentsev** Doctor in Geography, Professor, RAS Advisor
- V.Z. Latypova** Doctor in Agriculture, Corresponding Member of Tatarstan Academy of Sciences, Professor of Kazan Federal University
- Li Yu** Professor, Director of Mycology Institute of Jilin Agricultural University, Foreign Associate of RAS (China)
- S.G. Litvinets** PhD in Agricultural Sciences, Vice-Rector for Science and Innovation of Vyatka State University
- V.A. Malinnikov** Doctor in Technical Sciences, Professor of Moscow State University of Geodesy and Cartography
- A.A. Moskalev** Doctor in Biology, Corresponding Member of RAS, Chief of the Laboratory of IB FRC Komi SC UB RAS
- S.V. Pestov** PhD in Biology, Associate Professor of Vyatka State University
- V.S. Petrosyan** Doctor in Chemistry, Professor, Head of Laboratory of Moscow State University
- S.A. Rubtsova** Doctor in Chemistry, Director of the Institute of Chemistry FRC Komi SC UB RAS
- V.P. Savinykh** Doctor in Technical Sciences, Academician of RAS, Professor, President of Moscow State University of Geodesy and Cartography, Pilot-Cosmonaut, twice Hero of the Soviet Union
- F. Scapini** Doctor in Biology, Professor of Florence University (Italy)
- V.A. Sysuev** Doctor in Technical Sciences, Academician of RAS, Scientific Director Federal Agricultural Research Center of North-East named N.V. Rudnitsky
- V.A. Terekhova** Doctor in Biology, Leading Researcher of A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution of RAS
- E.I. Tikhomirova** Doctor in Biology, Professor, Head of Department of Saratov State Technical University
- T.A. Trifonova** Doctor in Biology, Professor of Lomonosov Moscow State University
- V.I. Kholstov** Doctor in Chemistry, Professor, Head of the Center of the Federal State Unitary Enterprise "State Scientific Research Institute of Organic Chemistry and Technology"
- B.H. Chojnicki** Doctor in Biology, Professor of Poznan University of Life Sciences (Poland)
- M.H. Hussein** Doctor in Biology, Professor of University of Assiut University (Egypt)
- V.T. Yungblud** Doctor in History, Professor of Vyatka State University

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРЫ

- Л. Н. Ольшанская, Е. А. Татаринцева* Сорбенты для очистки поверхностных и сточных вод от нефти и продуктов её переработки 6
- О. А. Плотникова, Г. В. Мельников, Е. И. Тихомирова* Полициклические ароматические углеводороды: характеристики, источники, нормирование, спектроскопические методы определения (обзор) 12

СТАТЬИ И ОБЗОРЫ

- В. П. Мешалкин, В. С. Коваленко, Г. А. Щербакова, А. В. Колесников* Флотационные технологии очистки фильтрационных вод полигонов твёрдых бытовых отходов 20
- Ю. А. Тунакова, С. В. Новикова, Е. В. Байбакова, В. С. Валиев* Методология определения региональных пороговых концентраций для расчёта нормативов допустимого сброса жидких производственных отходов в поверхностные воды 28
- В. А. Бродский, А. В. Колесников, Ю. О. Малькова, П. Н. Кисиленко, А. В. Перфильева* Технологические решения и опыт промышленной переработки жидких кислотно-щелочных отходов 34
- И. А. Почталкина, А. В. Десятов, Т. А. Павлицева, И. Б. Сибирякова, И. М. Костанов, А. В. Колесников* Получение сульфата натрия путём изогидрической кристаллизации при обратноосмотической очистке минерализованных сточных вод и обезвреживании растворов 43
- Н. В. Сырчина, Л. В. Пилип* Производство пигментов для бетона на основе железосодержащих промышленных отходов (обзор) 50
- И. А. Зырянов, А. Г. Будин, А. П. Позолотин, А. С. Владыкин* Исследование способов снижения выбросов CO и NO в установке для экологически безопасной утилизации резины 58
- Е. С. Широкова, П. А. Созинов, В. А. Черепанова, О. В. Елькин, С. В. Фомин, Д. А. Козулин, А. Н. Бушцев, И. В. Толстобров* И. С. Краева «Зелёный» метод получения мембран для микрофильтрации на основе поливинилиденфторида 64
- Ж. Ю. Кочетова, О. В. Базарский, Н. В. Маслова, И. С. Лазарев* Научно-методические аспекты организации экологического мониторинга приаэродромных территорий 71
- Д. Н. Курбаков, Р. А. Микаилова, А. В. Панов* Экологический мониторинг атмосферного воздуха в районе размещения АЭС «Рупшур» (Народная Республика Бангладеш) 76
- А. С. Гасьмова, Н. М. Исмаилов, А. Г. Тальблы* Микробиологический мониторинг техногенно загрязнённых водоёмов Апшеронского промышленного региона 83
- А. Р. Сукиасян, С. З. Кроян, С. Г. Скугорева, А. А. Киракосян, У. К. Казарян* Последствия воздействия промышленных предприятий Армении на содержание тяжёлых металлов в почвах 90
- С. Ф. Тютиков, В. В. Ермаков, А. П. Дегтярёв, В. Н. Данилова, У. А. Пялева* Флуктуирующая асимметрия в комплексном эколого-биогеохимическом мониторинге хвостохранилища 98
- Е. В. Дабак* Редкоземельные элементы в почвах и растениях луговых биоценозов 104
- V. A. Zhigulsky, D. V. Zhigulskaya, V. F. Shuisky, E. Yu. Chebykina* Primary comparative assessment of the environmental safety of alternative options for the location of a hazardous industrial facility 112
- М. Б. Зобков, М. В. Зобкова, А. В. Сабылина, Т. А. Ефремова* Оценка воздействия фильтрационных вод полигонов захоронения твёрдых бытовых отходов и активных илов на качество воды малых рек гумидной зоны 119
- А. Ю. Просеков, И. В. Тимощук, А. К. Горелкина* К вопросу об использовании отходов от водообессоливающих ионообменных установок электростанций 127
- Т. А. Мусихина, А. А. Юрлов, Е. А. Земцова, В. Ю. Филатов* Комплексная оценка токсичности речных и сточных вод, формируемых на загрязнённой промышленными отходами территории 133

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ
ЭКОЛОГИИ

МЕТОДОЛОГИЯ
И МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ.
МОДЕЛИ
И ПРОГНОЗЫ

МОНИТОРИНГ
ПРИРОДНЫХ
И АНТРОПОГЕННО
НАРУШЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ
СРЕД И ОБЪЕКТОВ

ПРОБЛЕМЫ ОХРАНЫ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ

ЭКОЛОГИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

- Д. О. Лемешев, А. С. Протасов, В. А. Колесников* Перспективы повторного использования и безопасной утилизации металлосодержащих отходов (обзор) 140
- Д. Ю. Тураев, И. А. Почиталкина* Комплексная переработка отходов обогащения фосфатных руд 148
- Т. В. Конькова, И. С. Белкина, А. Д. Стоянова, В. А. Колесников* Каталитическая окислительная деструкция красителя азорубина в сточных водах 154
- А. М. Гайдужова, В. А. Колесников, А. А. Похвалитова* Очистка сточных вод гальванического производства от ионов металлов с применением сорбции в статическом режиме и электрофлотации 160
- Л. Н. Ольшанская, Е. А. Татаринцева, Е. Н. Лазарева, Е. В. Яковлева, О. А. Арефьева* Энерго- и ресурсосберегающие технологии утилизации металлосодержащих гальванопластов 167

ПОПУЛЯЦИОННАЯ ЭКОЛОГИЯ

- Л. В. Кондакова, Н. В. Сырчина, Т. Я. Ашихмина* Влияние хвостов обогащения фосфоритов, используемых в качестве удобрения, на почвенные альго-цианобактериальные сообщества 174
- Е. Н. Мелехина, А. А. Таскаева* Биоиндикация нефтезагрязнённых почв с использованием беспозвоночных 181

РЕМЕДИАЦИЯ И РЕКУЛЬТИ- ВАЦИЯ

- А. Н. Федосеев, А. С. Макарова, А. Ю. Кушу* Ремедиация грунтов, загрязнённых ртутьсодержащими отходами 187
- С. Г. Скугорева, Е. А. Горностаева, А. А. Бурков, Т. И. Кутявина, К. И. Южанин, Л. И. Домрачева, Т. Я. Ашихмина* Возможность утилизации отходов пластмасс с использованием микровицетов *Fusarium solani* и *Trichoderma lignorum* 193

СОЦИАЛЬНАЯ ЭКОЛОГИЯ

- А. С. Петрова* Новые условия обращения с отходами I–II классов опасности. Перспективы для бизнеса и государства 203
- В. М. Мухин, Н. В. Королёв* Активные угли как важный фактор устойчивого развития экономики и качества жизни населения 210
- Н. В. Сырчина, Г. Я. Кантор, В. Н. Пугач, Т. Я. Ашихмина* Вклад углекислого газа и воды в парниковый эффект 218
- Е. D. Vetoshkina, E. S. Koshcheeva, M. A. Smirnov* Problems of legal regulation of medical waste disposal 224
- Е. М. Гордеева* Озеро Байкал как объект Всемирного природного наследия: актуальные вопросы международно-правовой охраны 230
- С. В. Занько* Первая «Менделеевская экологическая экспедиция» на Байкал 237
- Д. С. Ермаков* Экология и устойчивое развитие: приоритеты науки и образования 239
- Т. Я. Ашихмина, С. Ю. Огородникова* Экологический форум в Кирове 241

ХРОНИКА

THEORETICAL PROBLEMS OF ECOLOGY

- L. N. Olshanskaya, E. A. Tatarintseva* Sorbents for surface and waste water purification from oil and its processing products 6
- O. A. Plotnikova, G. V. Melnikov, E. I. Tikhomirova* Polycyclic aromatic hydrocarbons: characteristics, sources, standardization, spectroscopic determination methods (review) 12

METHODOLOGY AND RESEARCH METHODS. MODELS AND FORECASTS

- V. P. Meshalkin, V. S. Kovalenko, G. A. Shcherbakova, A. V. Kolesnikov* Flotation technologies for purification of filtration waters of solid waste landfills 20
- Yu. A. Tunakova, S. V. Novikova, E. V. Baibakova, V. S. Valiev* Methodology for determining regional thresholds for the calculation of standards for the permissible discharge of liquid industrial waste into surface waters 28
- V. A. Brodskiy, A. V. Kolesnikov, Yu. O. Malkova, P. N. Kisilenko, A. V. Perfilova* Technological solutions and experience of industrial processing of liquid acid-alkaline waste 34
- I. A. Pochitalkina, A. V. Desyatov, T. A. Pavlishcheva, I. B. Sibiryakova, I. M. Kostanov, A. V. Kolesnikov* Preparation of sodium sulfate by isohydric crystallization during reverse osmotic treatment of mineralized wastewater and solution neutralization 43
- N. V. Syrchina, L. V. Pilip* Production of pigments for concrete based on iron-containing industrial waste 50
- I. A. Zyryanov, A. P. Pozolotin, A. G. Budin, A. S. Vladykin* Ways to reduce CO and NO emissions in the installation for environmentally friendly rubber incineration 58
- E. S. Shirokova, P. A. Sozinov, V. A. Cherepanova, O. V. El'kin, S. V. Fomin, D. A. Kozulin, A. N. Bushuev, I. V. Tolstobrov, I. S. Kraeva* "Green" fabrication of poly(vinylidene fluoride) membranes for microfiltration 64

CONTENTS

REVIEWS

ARTICLES, REVIEWS

**MONITORING
OF ANTHROPO-
GENICALLY DIS-
TURBED AREAS**

**CHEMISTRY
OF NATURAL
ENVIRONMENTS
AND OBJECTS**

**ENVIRONMENTAL
PROBLEMS**

ECOTOXICOLOGY

**ECOLOGIZATION
OF PRODUCTION**

**POPULATION
ECOLOGY**

**REMEDICATION
AND RECULTIVATION**

SOCIAL ECOLOGY

CHRONICLE

<i>Zh. Yu. Kochetova, O. V. Bazarisky, N. V. Maslova, I. S. Lazarev</i> Scientific and methodological aspects of the organization of environmental monitoring of near-aerodrome territories	71
<i>D. N. Kurbakov, R. A. Mikailova, A. V. Panov</i> Environmental monitoring of atmospheric air in the vicinity of Rooppur NPP (People's Republic of Bangladesh)	76
<i>A. S. Gasimova, N. M. Ismailov, A. G. Talibly</i> Microbiological monitoring of technogenically polluted reservoirs of the Absheron industrial region	83
<i>A. R. Sukiasyan, S. Z. Kroyan, S. G. Skugoreva, A. A. Kirakosyan, H. Gh. Ghazaryan</i> Consequences of the impact of some industrial plants on the content of heavy metals in soils	90
<i>S. F. Tyutikov, V. V. Ermakov, A. P. Degtyaryov, V. N. Danilova, U. A. Gulyaeva</i> Fluctuating asymmetry in the integrated environmental and biogeochemical monitoring of the tailings dam	98
<i>E. V. Dabakh</i> Rare earth elements in soils and plants of meadow biocenoses	104
<i>V. A. Zhigulsky, D. V. Zhigulskaya, V. F. Shuisky, E. Yu. Chebykina</i> Primary comparative assessment of the environmental safety of alternative options for the location of a hazardous industrial facility	112
<i>M. B. Zobkov, M. V. Zobkova, A. V. Sabylina, T. A. Efremova</i> Assessment of the impact of seepage waters in landfills for solid waste and activated sludge on the water quality of small rivers in the humid zone	119
<i>A. Yu. Prosekov, I. V. Timoshchuk, A. K. Gorelkina</i> On the issue of the use of waste from water desalting ion exchange units of power plants	127
<i>T. A. Musikhina, A. A. Iurlov, E. A. Zemtsova, V. Yu. Filatov</i> Comprehensive assessment of the toxicity of river and waste waters, formed on the territory contaminated by industrial waste	133
<i>D. O. Lemeshev, A. S. Protasov, V. A. Kolesnikov</i> Modern methods of recovery, reuse and safe disposal of hazardous metal-containing waste	140
<i>D. Y. Turaev, I. A. Pochitalkina</i> Complex processing of phosphatic ores enrichment waste	148
<i>T. V. Kon'kova, I. S. Belkina, A. D. Stoyanova, V. A. Kolesnikov</i> Catalytic oxidative degradation of the azorubine dye in wastewater	154
<i>A. M. Gaydukova, V. A. Kolesnikov, A. A. Pokhvalitova</i> Treatment of electroplating wastewater from metal ions with the use of sorption in static mode and electroflotation	160
<i>L. N. Olshanskaya, E. A. Tatarintseva, E. N. Lazareva, E. V. Yakovleva</i> Energy and resource-saving technologies for utilization of metal-containing galvanic sludges	167
<i>L. V. Kondakova, N. V. Syrchina, T. Ya. Ashikhmina</i> The effect of enrichment tailings of phosphorites as fertilizers on soil alga-cyanobacterial communities	174
<i>E. N. Melekhina, A. A. Taskaeva</i> Bioindication of oil-contaminated soils using invertebrates	181
<i>A. N. Fedoseev, A. S. Makarova, A. Yu. Kushu</i> Remediation of territories contaminated with mercury waste	187
<i>S. G. Skugoreva, E. A. Gornostaeva, A. A. Burkov, T. I. Kutjavina, K. I. Yuzhanin, L. I. Domracheva, T. Ya. Ashikhmina</i> Possibility of disposal of plastic waste using micromycetes <i>Fusarium solani</i> and <i>Trichoderma lignorum</i>	193
<i>A. S. Petrova</i> New conditions for handling wastes of I–II hazard classes. Prospects for business and government	203
<i>V. M. Mukhin, N. V. Korolev</i> Active carbons as an important factor in the sustainable development of the economy and the quality of life of the population	210
<i>N. V. Syrchina, G. Ya. Kantor, V. N. Pugach, T. Ya. Ashikhmina</i> Contribution of carbon dioxide and water to the greenhouse effect	218
<i>E. D. Vetoshkina, E. S. Koshcheeva, M. A. Smimov</i> Problems of legal regulation of medical waste disposal	224
<i>Y. M. Gordeeva</i> Lake Baikal as a natural World Heritage site: recent issues of protection under international law	230
<i>S. V. Zanko</i> The first “Mendeleev ecological expedition” to Baikal	237
<i>D. S. Ermakov</i> Ecology and sustainable development: priorities of science and education	239
<i>T. Ya. Ashikhmina, S. Yu. Ogorodnikova</i> Ecological Forum in Kirov	241

Сорбенты для очистки поверхностных и сточных вод от нефти и продуктов её переработки

© 2021. Л. Н. Ольшанская, д. х. н., профессор,
Е. А. Татаринцева, к. т. н., доцент,

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.,
410054, Россия, г. Саратов, Политехническая, д. 77,
e-mail: ecos123@mail.ru, tatarinceva-elen@mail.ru

Проблема очистки поверхностных и сточных вод от нефти (Н) и нефтепродуктов (НП) является одной из важных и актуальных проблем в области экологической безопасности. Нефть и продукты её переработки попадают в водоёмы с ливневыми и талыми водами, при авариях на морских и речных нефтеналивных танкерах или трубопроводах, сбросе промышленных сточных вод и др. Велико количество отходов НП, скапливающихся на промышленных объектах, которые становятся постоянно действующими источниками вторичного загрязнения. В этой связи разработка и применение перспективных технологий очистки воды и почвы от Н и НП весьма актуальны.

Выбор способа очистки в каждом конкретном случае определяется источником и характером загрязнения, количеством загрязняющего вещества в промышленном стоке и последующим целевым использованием очищенной воды. Особый интерес представляют недорогие, эффективные методы очистки вод от нефтезагрязнений, к которым относятся сорбционные. Их преимуществами являются: возможность удаления загрязнений весьма широкой природы практически до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости; отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом. В качестве сорбентов для удаления Н и продуктов её переработки нами рассмотрены материалы на основе терморасширенного и окисленного графитов, отходов производств с магнитными свойствами и др. Производство сорбентов из отходов агропромышленного комплекса позволит одновременно решить несколько острых экологических проблем: утилизация отходов, очистка воды, освобождение засорённых площадей. Путём модификации отходов можно получать материалы, обладающие уникальными (высокая удельная поверхность и пористость, гидрофобность, плавучесть, магнитная восприимчивость, регулируемая нефтеёмкость и др.) свойствами и способными к эффективной сорбции Н и НП.

Ключевые слова: сорбенты, очистка воды, нефть, нефтепродукты, разливы нефти, терморасширенный графит, магнитосорбенты, отходы промышленности.

Sorbents for surface and waste water purification from oil and its processing products

© 2021. L. N. Olshanskaya ORCID: 0000-0002-8449-9368*

E. A. Tatarintseva ORCID: 0000-0002-5925-3227*

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
77, Politekhnicheskaya St., Saratov, Russia, 410054,
e-mail: ecos123@mail.ru, tatarinceva-elen@mail.ru

The problem of cleaning surface and waste waters from oil (O) and oil products (OP) is one of the most important and urgent problems in the field of environmental safety. Oil and products of its processing (gasoline, diesel fuel, fuel oil, kerosene, oils, etc.) fall into reservoirs with storm and melt water, in case of accidents on sea and river oil tankers or pipelines, discharge of industrial wastewater, etc. There is a large amount of waste oil products accumulating at industrial facilities, which, accordingly, become permanent sources of secondary pollution. In this regard, the development and application of promising technologies for the purification of water and soil from O and OP are highly relevant. A review of the scientific, technical and patent literature of domestic and foreign authors on various methods of water purification from organic pollutants (petroleum, oil products, oils, fats, etc.), among which chemical, microbiological and physical methods usually used in combination together. The choice of the purification method in each specific case is determined by the source and nature of the pollution, the amount of the pollutant in the industrial effluent and the subsequent targeted use of the purified water. Of particular interest are inexpensive, effective methods of water purification from oil pollution, which include sorption ones. Their advantages are: the ability to remove contaminants of a very wide nature to almost any residual concentration, regardless of their chemical stability; absence of secondary pollution and process control. Materials of various nature are used as sorbents: based on thermally expanded and oxidized graphite, industrial waste

with magnetic properties, etc. Much attention is paid to the production of sorbents from the wastes of the agro-industrial complex, which will simultaneously solve several acute environmental problems at once: waste disposal, water purification, and the release of contaminated areas. It has been shown that by modifying waste it is possible to obtain materials with unique properties (high specific surface area and porosity, hydrophobicity, buoyancy, magnetic susceptibility, adjustable oil capacity, etc.) and capable of efficient sorption of O and OP.

Keywords: sorbents, water purification, oil, oil products, oil spills, polymeric materials, thermally expanded graphite, magnetosorbents, industrial waste.

Значительная часть поверхности мирового океана (около 30%) загрязнена нефтью (Н) продуктами её переработки, ежегодно в водные акватории попадает порядка 10 млн т нефтезагрязнений, различающихся по свойствам и составу [1]. Кроме того отходы продолжают накапливаться на территориях перерабатывающих предприятий, где становятся источниками вторичного загрязнения. Они отрицательно влияют на все объекты биосферы. Известно, что российская нефтяная промышленность только из-за изношенности труб теряет примерно 30 млн баррелей Н в год. Ежегодно происходит порядка 10 тыс. аварий на нефтепроводах и нефтетанкерах. На сегодняшний день 20% нефтезагрязнений удаляются самым неэффективным и трудозатратным способом – механическим; 20% – с применением современных сорбирующих веществ, а 60% не ликвидируются вовсе. Нефть является продуктом длительного распада и быстро покрывает поверхность воды (1 т примерно 12 км², а НП – 60 км²) плотным слоем нефтяной плёнки, которая препятствует доступу воздуха и света, что приводит к ухудшению качества воды, гибели рыб и других животных [1].

Таким образом, очистка поверхностных водоёмов и сточных вод от нефтезагрязнений – важная и актуальная проблема в области экологической безопасности [1]. В этой связи разработка и применение перспективных эффективных технологий очистки водных объектов и почвы от Н и нефтепродуктов (НП) весьма актуальны.

Для удаления этих поллютантов используются различные химические, физические, микробиологические методы, как индивидуально, так и в комплексе [1–4]. Следует отметить, что зачастую для их реализации требуются дорогостоящие, дефицитные реагенты и сложное оборудование.

Вместе с тем имеются, усовершенствуются и разрабатываются недорогие, эффективные способы удаления нефтезагрязнений, к которым относятся сорбционные. Их преимуществами являются: возможность удаления загрязнений весьма широкой природы практически до любой остаточной концентрации

независимо от их химической устойчивости; отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом [5].

К сорбентам предъявляются следующие требования: высокая сорбционная способность по отношению к Н и НП; высокая удерживающая способность в сатурированном состоянии; минимальное время поглощения основной массы разливов и возможность регенерации поглощённого продукта. Важными свойствами являются их экологичность, простота и технологичность изготовления и утилизации после выработанного ресурса. Для улучшения физико-механических свойств получаемых сорбентов и процесса их изготовления необходимо совершенствовать технологию модификации исходного сырья [6]. Важным аспектом дальнейшей деятельности в этой области является снижение затрат, связанных с производством сорбентов при сохранении оценки технико-экономических показателей на уровне лучших отечественных аналогов.

Эффективно использование различных адсорбентов для сбора Н и НП с поверхности водных сред. С их помощью достигается очистка воды до 98%. Преимуществами сорбционных методов является их совместимость с другими способами сбора НП, возможность многократного использования сорбента после регенерации. Сорбенты НП – важное открытие для защиты окружающей среды. Их применение является технологией щадящего устранения нефтезагрязнений и позволяет снизить отрицательные последствия для биоты. Другие способы локализации и ликвидации разливов Н – контролируемое сжигание, механический сбор, диспергирование – существенно ограничены по применению и зависят от времени, погодных условий, экологической обстановки и др. Сорбенты применяются и в качестве штатного средства экологической безопасности на нефтеперерабатывающих заводах, на нефтяных терминалах и на автозаправочных станциях. В настоящее время в мире производят сорбенты более 300 компаний, но на рынке наиболее известны несколько десятков наименований [7]. Для ликвидации отдельных пятен НП в тонком слое с поверх-

ности воды в основном применяют материалы в дисперсном или гранулированном виде. Для слоёв НП со значительной толщиной плёнки применяют боновые ограждения различных типов, наполненные гранулированными и волокнистыми сорбентами [8]. Проведённый анализ научно-технической и патентной литературы позволил установить, что в последнее время востребованными сорбентами для очистки вод от нефтезагрязнений являются материалы на основе модифицированного углерода или графита и отходов производства с магнитными свойствами.

Целью настоящей работы явился анализ и обзор перспективных сорбционных материалов (СМ): магнитосорбенты, терморасширенный и окисленный графиты, а также отходы производств с магнитными свойствами для очистки поверхностных и сточных вод от нефти и нефтепродуктов.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования – адсорбенты на основе окисленного и терморасширенного графитов и отходов производств с магнитными свойствами для очистки поверхностных и сточных вод от нефтезагрязнений. Поиск материалов проведён за последние 25 лет (1995–2020 гг.) по ключевым словам: «сорбенты», «очистка воды», «нефть», «нефтепродукты», «разливы нефти», «терморасширенный графит», «магнитосорбенты», «промышленные отходы». Оценивали представленную авторами сравнительную эффективность сорбции Н и НП с помощью сорбционных материалов.

Сорбенты на основе терморасширенного графита

Для очистки воды от токсичных загрязнений в качестве сорбционных материалов широко применимы различные углеродные материалы и многочисленные композиты на их основе. Перспективными материалами для этих целей считаются терморасширенный графит (ТРГ) и оксид графена (ОГ), имеющие широкий спектр применения, в том числе в качестве адсорбентов для водоочистки и водоподготовки [9]. Терморасширенный графит, благодаря развитой системе пор, является эффективным поглотителем для материалов с большой молекулярной массой и слабой полярностью [10]. Высокая эффективность порошкового ТРГ как сорбента для удаления Н и НП с поверхности воды хорошо известна

[11], 1 кг такого вещества может поглотить до 80 кг Н или органических растворителей [12]. Это пеноподобная структура из чистого углерода с низкой насыпной плотностью. В настоящее время в промышленности для получения ТРГ используют метод интеркаляции с последующим термическим расщеплением графитов. Исследована возможность применения ТРГ в качестве сорбента для очистки сточных вод от НП [13]. Эффективность очистки составила 97,6% ($C_{нач.} = 86,0 \text{ г/дм}^3$, $C_{кон.} = 2,1 \text{ г/дм}^3$, навеска 0,1 г). Отработанный сорбент можно использовать как добавку к топливу. Вопросам синтеза и применения углеродных сорбентов уделено много внимания [14].

Предложен способ получения ферромагнитного углеродного адсорбента для процессов очистки промышленных сточных вод, при ликвидации нефтяных загрязнений и для селективного извлечения благородных металлов из растворов [15]. Исследования, проведённые в Ингушском государственном университете [16], показали, что полная сорбционная ёмкость терморасщеплённого графитового сорбента (СТРГ) зависит от времени сорбции и вязкости Н и составляет 50–60 г/г сорбционного материала, тогда как для коммерческих сорбентов эта величина составляет 3–20 г/г. Сорбент СТРГ использовали в сорбционных материалах для ликвидации разливов Н, травления пятен, в том числе при неблагоприятных погодных условиях (сильный ветер, дождь, град), когда обычными средствами сбор сорбента затруднён. Нефтепоглощение при этом составляет: боны – до 15 кг на 1 погонный метр (п/м), маты – до 25 кг на 1 п/м, рукава – до 8 кг Н на 1 п/м), подушки – до 8 кг/шт в зависимости от размера. Известен способ получения слоистого волокнистого сорбента на основе ТРГ и нетканого полотна, по которому равномерно распределяли слой ТРГ [17]. Полотно соединяли методом иглопрокалывания с исключением сжатия слоя порошка ТРГ. В результате показано, что введение в состав волокнистого сорбента ТРГ возросла сорбционная ёмкость материала по отношению к керосину и маслу на 20–25%.

Разработаны сорбционные материалы на основе ТРГ и отходов полиакрилонитрильных волокон (ПАНВ) для очистки сточных вод от НП [18]. Предложено изготовление многослойных композиционных фильтров в виде нескольких чередующихся слоёв ТРГ и ПАНВ. Так, эффективность очистки воды от НП на 99,5%, имеет фильтр из одиннадцати слоёв (соотношение ТРГ : ПАНВ = 30 : 70 масс.%).

Сорбенты с магнитными свойствами

Важным технологическим преимуществом обладают магнитные сорбенты при очистке водных сред, имеющие хорошую сорбционную ёмкость по отношению Н и НП и позволяющие эффективно удалять насыщенные сорбенты из очищаемой системы с помощью магнитного поля. Наиболее широко для получения данных сорбентов используются различные магнитные оксиды железа Fe_3O_4 (магнетит) и $\gamma-Fe_2O_3$ (маггемит) и др. [19–27], которые характеризуются высокой сорбционной ёмкостью и эффективностью очистки воды в сочетании с низкой стоимостью. Важно отметить, что эффективность сорбентов на основе магнитных оксидов железа зависит от размеров и поверхностных характеристик частиц. Поэтому разработка методов получения и модификации наноразмерных и наноструктурированных магнитных порошков с высокой адсорбционной ёмкостью является важной задачей.

Известен способ получения сорбента с магнитными свойствами на основе графита путём перемешивания ОГ с порошком соединения железа в органической жидкости с последующим его расширением [19]. После равномерного распределения соединения металла в объёме смеси органическую жидкость отделяют, твёрдую фазу сушат до сыпучего состояния и далее проводят её термическое расширение. Сорбционная ёмкость материала составляет: бензин до 45 г/г, Н – до 55 г/г. Также разработан СМ [20], содержащий гидрофобное полимерное связующее, дисперсный магнитный наполнитель ($d = 1–10$ мкм), минеральное масло и алюмосиликатный пористый наполнитель ($d \leq 100$ мкм), обработанный гидрофобизирующей кремнийорганической жидкостью в количестве 0,05–0,50 масс.% при различных соотношениях компонентов. Сорбент обладает высокой сорбционной ёмкостью, за счёт значительной пористости 70–98%, имеет хорошие магнитные характеристики и может быть подвергнут регенерации и повторному использованию. В качестве связующего для магнитного сорбента на основе магнетита с размером частиц 7–30 нм в различном соотношении используют гуминовые кислоты [21], которые выполняют функцию связующего компонента, но в то же время эти вещества способствуют повышению сорбционной способности готового продукта. Такой сорбционный материал обладает хорошими магнитными свойствами, повышенной сорб-

ционной ёмкостью, степень очистки водных сред от загрязнений составляет 97–100%. Для очистки воды от нефтезагрязнений предложен порошкообразный магнитный сорбент, представляющий собой уголь кокосовый, содержащий ферромагнетики в виде Fe_3O_4 при следующем соотношении ингредиентов, масс. %: Fe_3O_4 – 10–20; уголь активированный кокосовый – 80–90 [22].

Основными компонентами следующего сорбента для очистки различных сред от Н, масел и других углеводородов [23] являются, % масс.: ферромагнитные оксиды железа – 5–59, полученные из железной руды и гидрофобизированные аминами, и диоксид кремния – 41–95. Данный сорбционный материал позволяет осуществлять магнитоуправляемое извлечение Н и НП с поверхности воды.

В настоящее время синтезировано большое количество магнитных сорбентов [24, 25], в качестве магнитной составляющей в которых чаще всего применяют наночастицы магнетита (Fe_3O_4), обладающие высокими, по сравнению с другими оксидами железа, магнитными характеристиками, получение которых характеризуются простотой, важным при этом является возможность регулировать их размеры. В технологии водоподготовки используется обработка загрязнённой воды магнитным полем, при этом улучшаются сорбционные и фильтрующие свойства СМ, который используется в магнитно-сорбционном элементе [26]. Описан способ получения магнитных сорбционных материалов, содержащие диоксид кремния и оксид железа [27], полученные из электросталеплавильного шлака, железорудного концентрата, отходов мокрой магнитной сепарации, которые образуются при обогащении железистых кварцитов и синтезированный магнетит, полученный методом соосаждения солей $Fe(II)$ и $Fe(III)$ избытком щёлочи [28]. В качестве гидрофобизирующей добавки и для обеспечения плавучести использовали силиконовый гидрофобизатор «ЯРКО».

Разработан сорбент с высокой удельной поверхностью, выполненный в виде замкнутых полых микросфер на основе продуктов сгорания угля в электростанции совместно с ферромагнитными частицами [29].

Известен магнитный сорбент на основе промышленного синтетического бутадиенового каучука SBR в результате модификации путём реакции окислительного хлорфосфорилирования с последующей иммобилизацией наночастиц магнетита FeO для удаления

тонких нефтяных плёнок с поверхности воды [30]. Предложен метод удаления органических загрязнений из водных сред [31] путём сорбции загрязняющих веществ в жидкости магнитными биологическими частицами, представляющими собой пыльцевые зёрна с добавленным к ним магнитным материалом, последующую сепарацию обработанного сорбента.

Приведены результаты исследования закономерностей и механизм сорбции Н и НП из водных сред с использованием магнитных сорбционных материалов на основе ферритизированного гальванического шлама со связующими из отходов полиэтилентерефталата и парафином [32]. Сорбционная ёмкость составляет от 2 до 4 г/г сорбента, материалы гидрофобны, нетоксичны, легко удаляются с поверхности воды с помощью магнита.

Показана возможность получения магнитных сорбентов на основе отходов коры сосны, модифицированной хлоридом железа. Определено количество хлорида железа (15 масс.%), обеспечивающего синтез магнитного сорбента с оптимальным сочетанием магнитных свойств и ёмкости в отношении НП для полного удаления их с поверхности воды. Показано, что сорбенты по нефте-, маслоёмкости и плавучести не уступают промышленным нефтесобирателям и обладают низким водопоглощением [33]. Предлагается порошкообразный (гранулированный) магнитосорбент, представляющий собой смесь отхода металлообрабатывающей промышленности (пыль газоочистки стальная незагрязнённая) в композиции с отходом сельского хозяйства (шелуха подсолнечника) и парафин для сбора Н, масел и других НП [34].

Заключение

Таким образом, известно множество материалов, получаемых из различного сырья и обладающих высокими физико-химическими и сорбционными свойствами, среди которых специфическими являются магнитные. Качество сорбентов определяется главным образом их ёмкостью по отношению к Н, степенью гидрофобности (ненамокаемости в воде), плавучести после сорбции Н, возможностью десорбции Н и регенерации или утилизации сорбента.

В последнее время большое внимание при производстве сорбентов уделяется материалам на основе отходов агропромышленного комплекса (шелуха подсолнечника, проса, пшеницы и др.). При этом можно получать дешёвые материалы, обладающие уникаль-

ными (в том числе магнитными) свойствами, способными к высокоэффективной сорбции нефтезагрязнений, масел и других органических веществ. Это позволит одновременно решить сразу несколько острых экологических проблем: утилизацию отходов, очистку воды, освобождение засорённых площадей.

References

1. Chernyaev V.D., Zabela K.A. Elimination of accidents at underwater crossings of main oil pipelines // Pipeline oil transport. 1995. No. 6. P. 15–21 (in Russian).
2. Kamenshchikov F.A., Praying E.I. Oil sorbents. Izhevsk: Research Center Regular and Chaotic Dynamics, 2005. 268 p. (in Russian).
3. Gentsler G.L., Sharkov A.M. Wastewater treatment in the oil refining industry // Ecology and Industry of Russia. 2004. No. 10. P. 15–17 (in Russian).
4. Uchevatkina N.V. Purification and neutralization of industrial waste water. Moskva: Moscow State Industrial University, 2008. 63 p. (in Russian).
5. Artemov A.V., Pinkin A.V. Sorption technologies for water purification from oil pollution // Water: chemistry and ecology. 2008. No. 1. P. 19–25 (in Russian).
6. Sobgaida N.A., Olshanskaya L.N. Sorbents for water purification from oil products: monograph. Saratov: SarGTU, 2010. 108 p. (in Russian).
7. Gridin O.M. How to choose oil sorbents // Ecology and Industry of Russia. 1999. December. P. 28–33 (in Russian).
8. Mochalova O.S., Gurvich L.M., Antonova N.M. Methods of dealing with emergency oil pollution of water bodies // Environmental protection in the oil and gas complex. 2004. No. 3. P. 20–25 (in Russian).
9. Yakovlev A.V., Yakovleva E.V., Tseluikin V.N., Krasnov V.V., Mostovoy A.S., Rakhmetulina L.A., Frolov I.N. Electrochemical synthesis of multilayer graphene oxide by anodic oxidation of disperse Graphite // Russian Journal of Electrochemistry. 2019. V. 55. No. 12. P. 1196–1202 (in Russian). doi: 10.1134/S102319351912019X
10. Yakovlev A.V., Yakovleva E.V., Tseluikin V.N., Krasnov V.V., Mostovoy A.S., Vikulova M.A., Frolov I.H., Rakhmetulina L.A. Synthesis of multilayer graphene oxide in electrochemical graphite dispersion in H₂SO₄ // Russian Journal of Applied Chemistry. 2020. V. 93. No. 2. P. 219–224 (in Russian). doi: 10.1134/S107042722002009
11. Bayat A.S., Aghamiri F., Moheb A. Oil sorption by synthesized exfoliated graphite (EG) // Iranian Journal of Chemical Engineering. 2008. V. 5. No. 1. P. 51–64.
12. Sobgaida N.A., Finaenov A.I. New carbon sorbents for water purification from oil products // Ecology and Industry of Russia. 2005. December. P. 8–11 (in Russian).
13. Smirnov A.V., Kotelnikov V.A. Method of water purification from oil products // Patent RU 2417635 C02F1/28. Application: 97100932/25, 29.01.1997. Date of publication: 20.08.1998 (in Russian) (Accessed: 02.10.21).

14. Kuznetsov B.N. Synthesis and application of carbon sorbents // *Ecological chemistry*. 1999. No. 2. P. 25–30 (in Russian).
15. Tsyganova S.I., Patrushev V.V. Method of obtaining ferromagnetic carbon adsorbent // Patent RU 2445156 B01J20/20. Application: 2011100369/05, 11.01.2011. Date of publication: 20.03.2012 [Internet resource] <http://www.freepatent.ru/> (Accessed: 02.10.21) (in Russian).
16. Temirkhanov B.A., Sultygova Z.Kh., Salamov A.Kh., Temerdashev Z.A., Musorina T.N. New carbon materials for oil spill response // *Technical sciences fundamental research*. 2012. No. 6. P. 471–475 (in Russian).
17. OST-153-39.0-026-2002. Instructions for the use of thermally split graphite sorbent for oil spill response. Sankt-Peterburg: RF Ministry of Energy 2003 [Internet resource] https://znaytovar.com/gost/2/OST_1533900262002_Instrukciya.html (Accessed: 02.10.21) (in Russian).
18. Sobgaida N.A., Olshanskaya L.N. Sorbents for water purification from oil products. Saratov: SSTU, 2010. 108 p. (in Russian).
19. Tishin A.M., Spichkin Yu.I. Porous magnetic sorbent // Patent RU 2226126 B01J20/16, B01J20/26. Application: 2002135353/15, 30.12.2002. Date of publication: 27.03.2004. Bull. 9 (in Russian).
20. Kydraliev K.A., Yurishcheva A.A., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo S.I., Golubeva N.D. Magnetic composite sorbent // Patent RU 2547496 B01J20/06, B01J20/26, B01J20/30. Application: 2012128946/05, 10.07.2012. Date of publication: 10.04.2015. Bull. 10 (in Russian).
21. Melnikov I.N., Olshanskaya L.N., Zakharchenko M.Yu., Ostroumov I.G., Kayrgaliev D.V., Pichkhidze S.Ya. Powdered magnetic sorbent for oil recovery // Patent RU 2710334 B01J20/22, B01J20/06. Application: 02.04.2018. Date of publication: 25.12.19 [Internet resource] <https://patenton.ru/patent/RU2710334C2> (Accessed: 02.10.21) (in Russian).
22. Mirgorod Yu.A., Emelyanov S.G., Borshch N.A., Fedosyuk V.M., Khotynuk S.S. Powdered magnetic sorbent for collecting oil, oils and other hydrocarbons // Patent RU 2462303 B01J20/10, B01J20/06, B01J20/22. Application: 2010150749/05, 10.12.2010. Date of publication: 27.09. Bull. 27 (in Russian).
23. Palchoudhury S., Lead J.R. A facile and cost – effective method for separation of oil – water mixtures using polymer – coated iron oxide nanoparticles // *Environ. Sci. & Technol.* 2014. V. 48. No. 24. P. 14558–14563. doi: 10.1021/es5037755
24. Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G. Magnetic sorbents based on iron oxide nanoparticles for the isolation and concentration of organic compounds // *Journal of Analytical Chemistry*. 2016. V. 71. No. 4. P. 339–356 (in Russian).
25. Niftaliev S.I., Peregodov Yu.S., Podrezova Yu.G. A method of obtaining a sorbent with magnetic properties for collecting oil products from the water surface // Patent RU 2518586 B01J20/30, B01J20/04, B01J20/06. Application: 2012143363/05, 10.10.2012. Date of publication: 10.06.2014. Bull. 16 (in Russian).
26. Sinatagin A.A., Kuzmin A.S. Pat. Magnetic sorption element // Patent RU 120642 C02F1/48, B01D25/00. Application: 2012110801/04, 22.03.2012. Date of publication: 27.09.2012. Bull. 27 (in Russian).
27. Panasenko A.E., Zemnukhova L.A., Tkachenko I.A. A method of obtaining a composite magnetic material based on silicon and iron oxides // Patent RU 2575458 B01J20/06, B01J20/10, H01F1/00, C01G49/06, B82B3/00, B82Y30/00, C02F1/28. Application: 2014144569/05, 05.11.2014. Date of publication: 20.02.2016. Bull. 5 (in Russian).
28. Flores Arias M.M. Development of a sorbent with magnetic properties based on iron oxides and waste of metallurgical production for liquidation of emergency oil spills: dissertation abstract... cand. tech. sciences. Belgorod: BSTU named after V.G. Shukhov, 2012. 22 p. (in Russian).
29. Siskins A., Mironovs V., Treijs J. Ferromagnetic sorbent // Patent LV14820 B B01J20/06, B01J20/10, B01J20/20, B01J20/30 Application: LV20130000047, 10.04.2013. Date of publication: 20.03.2014 [Internet resource] https://ru.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=ru_RU&FT=D&date=20140320&CC=LV&NR=14820A&KC=A (Accessed: 02.10.21).
30. Azizov A.A., Alfadul S.M., Akhmadov V.M., Alosmanov R.M., Bunyad-Zade I.A., Magerramov A.M. Porous magnetic sorbent // Patent US2013284968 A1 C09K 3/32. Application: US20111387722 20110621, 21.06.2011. Date of publication: 31.10.2013 [Internet resource] https://ru.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=ru_RU&FT=D&date=20131031&C=US&NR=2013284968A1&KC=A1 (Accessed: 02.10.21).
31. Thio Beng J.R., Clark K., Keller A.A. Magnetic pollen grains as sorbents for organic pollutants in aqueous media // Patent US2012061317 A1 B01D15/08, H01F1/032. Application: US201113227063 20110907, 07.09.2011. Date of publication: 15.03.2012 [Internet resource] https://ru.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=1&ND=3&adjacent=true&locale=ru_RU&FT=D&date=20120315&CC=US&NR=2012061317A1&KC=A1 (Accessed: 02.10.21).
32. Dolbnya I.V., Tatarintseva E.A., Bukharova E.A., Olshanskaya L.N. Magnetic sorbent for remediation of petroleum and petroleum – product spills developed from galvanic sludge // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2018. V. 54. No. 3–4. P. 273–277 (in Russian).
33. Veprikova E.V., Tsyganova S.I., Tereshchenko E.A. Magnetic sorbents based on pine bark for collecting oil and oil products // *Chemistry of vegetable raw materials*. 2015. No. 2. P. 219–224 (in Russian). doi: 10.14258/jcprm.201502573
34. Olshanskaya L.N., Chernova M.A., Arefieva O.A., Bakanova E.K., Yakovleva E.V., Arzamastsev S.V. Technology of obtaining sorbents based on metal dust and carbonized biopolymers for cleaning surface and waste water from oil and oil products // *Ecology and Industry of Russia*. 2020. No. 3. P. 24–28 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2020-3-24-28

**Полициклические ароматические углеводороды:
характеристики, источники, нормирование,
спектроскопические методы определения (обзор)**

© 2021. О. А. Плотникова, к. х. н., доцент,
Г. В. Мельников, д. х. н., профессор,
Е. И. Тихомирова, д. б. н., профессор, зав. кафедрой,
Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю. А.,
410054, Россия, г. Саратов ул. Политехническая, д. 77,
e-mail: plotnikova_o_a@mail.ru

В обзоре представлена актуальная информация об известных экотоксикантах – полициклических ароматических углеводородах (ПАУ). Данные вещества встречаются в природе повсеместно: в геологических отложениях, почве, воздухе, воде, снеге, в растительных и животных тканях. Многие из представителей ПАУ проявляют канцерогенную, мутагенную и тератогенную активность, что диктует необходимость постоянного контроля и мониторинга их содержания в различных средах. В нашей стране контроль за содержанием вредных веществ регулируется санитарно-гигиеническими нормами. Индикаторным представителем ПАУ признан бенз[а]пирен, отнесённый к 1 классу опасности. Для данного канцерогена установлены следующие нормативы содержания: в атмосферном воздухе поселений предельно допустимая концентрация среднесуточная ПДК_{с.с.} = 0,000001 мг/м³, в воздухе рабочей зоны предельно допустимая концентрация среднесменная ПДК_{с.с.} = 0,00015 мг/м³, в воде ПДК = 0,00001 мг/л, в почве ПДК = 0,02 мг/кг.

Широкое распространение ПАУ в следовых концентрациях и их способность накапливаться в различных объектах вызывает необходимость разработки эффективных методов их анализа. Особое внимание в обзоре уделено современным спектроскопическим методам определения ПАУ в объектах окружающей среды: спектрофотометрическим и люминесцентным. Сравнительный анализ методов позволяет заключить, что по чувствительности методы молекулярного люминесцентного анализа, как правило, превосходят методы спектрофотометрии. Главные ограничения методов люминесцентного анализа связаны с недостаточно высокой универсальностью и селективностью. Перспективными являются дальнейшие исследования по усовершенствованию спектроскопических методов контроля, направленные на устранение мешающих воздействий и улучшение селективности и чувствительности методов анализа многокомпонентных смесей ПАУ в экологическом мониторинге окружающей среды.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), источники ПАУ, влияние на здоровье, спектроскопические методы, поглощение, люминесценция.

**Polycyclic aromatic hydrocarbons: characteristics, sources,
standardization, spectroscopic determination methods (review)**

2021. О. А. Plotnikova ORCID: 0000-0003-2715-044X,
G. V. Melnikov ORCID: 0000-0002-4708-2256,
E. I. Tikhomirova ORCID: 0000-0001-6030-7344,
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
77, Politechnicheskaya St., Saratov, Russia, 410054,
e-mail: plotnikova_o_a@mail.ru

The review presents relevant data on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): physical and chemical characteristics, sources of release into the environment, impact on human health, sanitary and hygienic regulation, methods of sample preparation and detection. PAHs are found everywhere in nature: in geological sediments, soil, air, water, snow, plant and animal tissues. Many of the PAHs exhibit carcinogenic, mutagenic, and teratogenic activity. The content of PAHs, as a class of organic pollutants with a complex mechanism of action, should be mainly controlled during environmental monitoring. All measures to reduce the level of environmental pollution in Russia are based on control over the content of harmful substances, which is regulated by sanitary and hygienic standards.

The wide distribution of PAHs in trace concentrations and their ability to accumulate in various objects necessitates the development of effective methods for their control. Special attention in the review is paid to modern spectroscopic methods for the determination of PAHs in environmental objects: spectrophotometry, low-temperature Shpol'skii luminescence, molecular fluorescence analysis, micellar-stabilized and solid-phase luminescence, phosphorescence at room temperature, and fluorescence resonance energy transfer. A comparative analysis of the methods allows us to conclude that the sensitivity of the methods of molecular luminescence analysis, as a rule, exceeds the methods of spectrophotometry. The main limitations of the methods of molecular luminescence analysis are associated with insufficiently high versatility and selectivity.

Further studies to improve spectroscopic control methods aimed at eliminating interfering influences and improving the selectivity and sensitivity of methods for analyzing multicomponent PAH mixtures in environmental monitoring are promising.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), sources of PAHs, effect on human health, spectroscopic methods, absorption, luminescence.

Экономическое развитие страны в современных условиях невозможно без технического прогресса, широко развитой промышленности и транспортной сети, что ведёт к возникновению проблем загрязнения окружающей среды. Значительную угрозу для здоровья людей и состояния природных экосистем представляют экотоксиканты полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [1]. Для эффективного мониторинга ПАУ крайне важным является выбор подходящих методов их обнаружения и пробоподготовки [2]. Низкие уровни ПДК для ПАУ диктуют необходимость применения для их аналитического определения высокочувствительных и селективных методов инструментального анализа. Кроме этого, желательными являются такие характеристики метода, как экспрессность и упрощённая пробоподготовка. В связи с этим для анализа ПАУ перспективными можно назвать различные спектроскопические методы [3], которые находят всё более широкое применение в экологическом мониторинге, контроле пищевых продуктов и лекарственных препаратов. Эти методы связаны по своей природе с процессами поглощения или испускания электромагнитного излучения в результате переходов между квантованными энергетическими уровнями молекул.

Целью настоящего обзора является анализ современных данных о ПАУ, об их физико-химических характеристиках, источниках поступления в окружающую среду, влиянии на здоровье человека, санитарно-гигиеническом нормировании, методах подготовки проб и обнаружения, в частности, спектроскопических методах анализа.

Объекты и методы исследования

Обзор охватывает литературные источники 2008–2021 гг. Поиск проведён в российских и иностранных базах данных при помощи по-

исковых систем Яндекс, Google, Scopus и Web of Science по следующим ключевым словам: «полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)», «источники ПАУ», «влияние ПАУ на здоровье», «спектроскопические методы определения ПАУ». Найденная информация систематизирована в соответствии с разделами статьи.

Характеристика и источники ПАУ

ПАУ представляют собой большую группу органических соединений с двумя или более конденсированными ароматическими кольцами. Кольца могут располагаться по прямой линии, под углом или в виде кластерных соединений [1]. ПАУ – это неполярные гидрофобные соединения, растворимость которых в воде колеблется в широких пределах (табл. 1). Они проявляют липофильные свойства, вследствие чего их концентрация в водных организмах может на несколько порядков превосходить содержание ПАУ в воде. В целом, чем больше размер молекулы, тем менее она растворима.

За последние несколько десятилетий степень загрязнения объектов окружающей среды (ОС) ПАУ увеличилась в связи с ростом промышленной деятельности [5–8]. В ОС ПАУ могут поступать в результате разливов нефти. ПАУ образуются в качестве побочных продуктов при процессах высокотемпературной переработки органического сырья, главным образом, на нефтеперерабатывающих, коксохимических, алюминиевых и асфальтовых производствах. Большую роль в антропогенном образовании ПАУ играет автотранспорт. Из природных источников можно отметить лесные пожары, вулканическую деятельность, синтез некоторыми растениями и микроорганизмами, метеоритную пыль.

Для выявления и оценки выбросов загрязняющих веществ используются диагностические соотношения ПАУ, которые могут со-

Таблица 1 / Table 1

Полициклические ароматические углеводороды, принятые Агентством по охране окружающей среды США как приоритетные загрязнители окружающей среды / Polycyclic aromatic hydrocarbons accepted by United States Environmental Protection Agency as priority environmental pollutants

ПАУ PAHs	Химическая формула Chemical formula	Относительная молекулярная масса (количество бензольных колец) Relative molecular weight (number of benzene rings)	Растворимость в воде [4] Solubility in water [4]		Индекс токсичности [1] Toxicity index [1]
			моль/л mol/L	г/л g/L	
Нафталин Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128,17 (2)	2,684 · 10 ⁻⁴	3,440 · 10 ⁻²	–
Аценафтилен Acenaphthylene	C ₁₂ H ₈	152,19 (3)	2,582 · 10 ⁻⁵	3,930 · 10 ⁻³	–
Аценафтен Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	154,21 (3)	2,250 · 10 ⁻⁵	3,470 · 10 ⁻³	–
Флуорен Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	166,22 (3)	1,014 · 10 ⁻⁵	1,685 · 10 ⁻³	–
Фенантрен Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178,24 (3)	6,003 · 10 ⁻⁶	1,070 · 10 ⁻³	–
Антрацен Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	178,24 (3)	4,470 · 10 ⁻⁷	7,967 · 10 ⁻⁵	–
Флуорантен Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	202,25 (4)	1,019 · 10 ⁻⁶	2,060 · 10 ⁻⁴	0,034
Пирен Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202,25 (4)	6,526 · 10 ⁻⁷	1,320 · 10 ⁻⁴	–
Бенз[а]антрацен Benz[a]anthracene	C ₁₈ H ₁₂	228,30 (4)	4,117 · 10 ⁻⁸	9,400 · 10 ⁻⁶	0,033
Хризен Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	228,30 (4)	7,884 · 10 ⁻⁹	1,800 · 10 ⁻⁶	0,26
Бенз[б]флуорантен Benzo[b]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252,32 (5)	5,945 · 10 ⁻⁹	1,500 · 10 ⁻⁶	0,1
Бенз[к]флуорантен Benzo[k]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252,32 (5)	4,320 · 10 ⁻⁹	1,090 · 10 ⁻⁶	0,01
Бенз[а]пирен Benzo[a]pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252,32 (5)	7,213 · 10 ⁻⁹	1,820 · 10 ⁻⁶	1,0
Дибенз[а, h]антрацен Dibenz[a, h]anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278,36 (5)	2,150 · 10 ⁻⁹	5,985 · 10 ⁻⁷	1,4
Бенз[g, h, i]перилен Benzo[g, h, i]perylene	C ₂₂ H ₁₂	276,34 (6)	9,409 · 10 ⁻¹⁰	2,600 · 10 ⁻⁷	1,0
Индено[1,2,3-cd]пирен Indeno[1,2,3-cd]pyrene	C ₂₂ H ₁₂	276,34 (6)	6,876 · 10 ⁻¹⁰	1,900 · 10 ⁻⁷	0,1

Примечание: прочерк в таблице означает отсутствие данных.
Note: a dash in the table means no data.

стоять из алкилзамещённых и незамещённых ПАУ. Определение источника поступления ПАУ с помощью соотношений ПАУ описаны в работах [9, 10].

Нахождение ПАУ в окружающей среде

ПАУ встречаются в природе повсеместно. Доказано их присутствие в геологических отложениях, почве, воздухе, воде, снеге, в расти-

тельных и животных тканях [5–7]. ПАУ могут загрязнять воздух в составе промышленных выбросов, эмиссия ПАУ возможна также из почвы или подземных вод. ПАУ перемещаются в атмосфере в виде взвешенных в воздухе микрочастиц. Они переносятся воздушными потоками и оседают в виде сухих или мокрых отложений. С течением времени ПАУ могут подвергаться деструкции под воздействием ультрафиолетового диапазона солнечного

света или в результате реакций с другими химическими веществами.

Оседая в озёрах и реках, они опускаются на дно, некоторые проникают сквозь слой почвы в грунтовые воды. Различные группы микроорганизмов в осадке, толще воды и почве могут разрушать некоторые ПАУ, причём, чем выше молекулярный вес, тем меньше скорость распада.

Влияние на здоровье человека, санитарно-гигиеническое нормирование ПАУ

ПАУ включены Стокгольмской конвенцией (2001 г.) в ряд стойких органических загрязнителей. Токсичность ПАУ для человека значительно зависит от структуры их молекулы. Принято считать, что наибольшую активность проявляют соединения, содержащие 4–6 бензольных кольца.

Попадая в организм, ПАУ аккумулируются в жировых тканях, откуда затем поступают в циркулирующую кровь, вызывая изменения органов и тканей. Угрозу представляют не только сами ПАУ, но и продукты их метаболизма, зачастую более опасные, чем исходные

соединения. Выявлена связь между содержанием ПАУ в ОС и ростом онкологических и ряда других заболеваний населения [11].

Наиболее подвержены воздействию ПАУ работники различных отраслей промышленности, например, химической и перерабатывающей, а также курильщики. При длительном воздействии происходит нарушение функции сосудов, повышается риск развития рака лёгких [12]. При некоторых видах высоко температурой обработки и приготовлении продуктов питания (сушке, копчении) также могут образовываться соединения данного класса веществ [13].

Поскольку ПАУ обладают сильной канцерогенностью, тератогенностью, мутагенностью и генотоксичностью [14, 15], они наносят большой ущерб здоровью человека и животных. Очевидно, что содержание ПАУ, как класса органических загрязнителей со сложным механизмом действия и относительной устойчивостью в ОС, необходимо преимущественно контролировать при экологическом мониторинге [16].

Агентство по охране окружающей среды США провозгласило 16 незамещённых ПАУ в качестве приоритетных загрязнителей

Таблица 2 / Table 2
Гигиенические нормативы содержания ПАУ в Российской Федерации
Hygienic standards for PAHs content in the Russian Federation

ПАУ PAHs	Атмосферный воздух городских и сельских поселений Atmospheric air of urban and rural settlements	Воздух рабочей зоны Work area air	Вода Water	Почва Soil
Антрацен Anthracene	ОБУВ = 0,01 мг/м ³	–	–	–
Аценафтен Acenaphthene	ОБУВ = 0,07 мг/м ³	ПДК _{м.р.} = 10 мг/м ³ (3 класс опасности)	–	–
Бенз[а]пирен Benzo[a]pyrene	ПДК _{с.с.} = 0,000001 мг/м ³ ПДК _{ср.год.} = 0,000001 мг/м ³ (1 класс опасности), канцероген	ПДК _{с.с.} = 0,00015 мг/м ³ (1 класс опасности), канцероген	ПДК = 0,00001 мг/л (1 класс опасности), канцероген	ПДК = 0,02 мг/кг (1 класс опасности)
Дибенз[а,h]- антрацен Dibenz[a,h]- anthracene	ПДК _{с.с.} = 0,005 мг/м ³ (1 класс опасности), канцероген	–	–	–
Нафталин Naphthalene	ПДК _{м.р.} = 0,007 мг/м ³ ПДК _{ср.год.} = 0,003 мг/м ³ (4 класс опасности)	ПДК _{м.р.} = 20 мг/м ³ (4 класс опасности)	ПДК = 0,01 мг/л (4 класс опасности)	–
Пирен Pyrene	ОБУВ = 0,001 мг/м ³	ПДК _{м.р.} = 0,03 мг/м ³ (1 класс опасности)	–	–
Фенантрен Phenanthrene	ОБУВ = 0,01 мг/м ³	ПДК _{м.р.} = 0,8 мг/м ³ (2 класс опасности)	–	–

(табл. 1). Приоритетным органическим токсикантом 1-го класса опасности, в частности, является бенз[а]пирен, и на его присутствие обращают пристальное внимание при нормировании качества ОС в Российской Федерации. Сводные данные основных гигиенических нормативов ПАУ, указанные в СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания», представлены в таблице 2. Для атмосферного воздуха городских и сельских поселений в таблице указаны: ОБУВ – ориентировочно безопасный уровень воздействия, ПДК_{с.с.}, ПДК_{ср.год.}, ПДК_{м.р.} – среднесуточная, среднегодовая и максимально разовая ПДК, соответственно; для воздуха рабочей зоны приведены ПДК_{с.с.}, ПДК_{м.р.} – среднесменная и максимально разовая ПДК.

Методы предварительной подготовки проб и обнаружения ПАУ

Следует отметить, что для эффективного мониторинга ПАУ в различных средах крайне важной задачей является выбор подходящих методов предварительной обработки проб [17]. Методы экстракции ПАУ разнообразны: твёрдофазная, Сокслета, ультразвуковая, сверхкритическая жидкостная, с помощью микроволнового излучения, в псевдоожиженном слое и противоточная хроматография и др. [2, 16]. После предварительной обработки образца и отделения ПАУ применяются различные методы для качественного или количественного их определения. Обычно используются хроматографические методы с различными, в том числе флуоресцентными способами детекции, хромато-масс-спектрометрия, иммунологические методы, капиллярный электрофорез, электрохимический анализ и другие методы [16]. Определёнными преимуществами для определения ПАУ обладают спектроскопические методы, поскольку отличительной чертой их молекул является способность к поглощению и люминесценции под действием УФ излучения. Далее приведём краткую характеристику некоторых спектроскопических методов, применяемых для анализа ПАУ.

Спектроскопические методы определения ПАУ

Спектрофотометрия – один из наиболее часто используемых методов обнаружения, позволяющий определять оптическую плот-

ность вещества на определённой длине волны или в диапазоне длин волн. Спектрофотометрические методы более экономичны и просты по сравнению с такими методами, как хроматография и электрофорез. Спектрофотометры сравнительно недороги, обладают определённой степенью точности, что обуславливает их широкое использование для обнаружения ряда веществ, в том числе ПАУ в различных объектах [18]. Однако анализ многокомпонентных смесей данным методом без предварительного разделения затруднён. Для цели улучшения селективности в случае перекрытия спектров веществ в реальных образцах применяют различные методы, например, основанные на использовании частных наименьших квадратов и расширенных производных при анализе спектров [19].

Низкотемпературная люминесценция Шпольского – метод тонкоструктурной люминесцентной спектроскопии. Суть эффекта Шпольского заключается в том, что при низких температурах молекулы некоторых сложных органических веществ, внедрённых в кристаллическую матрицу нормальных парафиновых углеводородов, дают квазилинейчатые спектры люминесценции высокого разрешения. Метод применяется для определения ПАУ в различных объектах ОС. Повысить качество определения различных ПАУ можно использованием лазера в качестве источника возбуждения флуоресценции, а также применением синхронной флуоресцентной спектроскопии [20]. Следует отметить, что сложность низкотемпературных условий анализа, а также нерастворимость некоторых веществ в применяемых в спектроскопии Шпольского растворителях является ограничением в широком распространении этого метода.

Молекулярно-флуоресцентный анализ – это метод анализа, который позволяет качественно и количественно анализировать вещество на основе характеристик и интенсивности спектров флуоресценции. Метод более чувствителен, чем ультрафиолетовая спектрофотометрия, однако может быть применён только для веществ, способных излучать флуоресценцию [21]. Данный метод широко применяется для количественного определения ПАУ в различных средах [22–25]. Для быстрого и высокоселективного определения ПАУ может применяться синхронная флуоресцентная спектроскопия [26].

Мицеллярно-стабилизированная люминесценция – люминесценция, наблюдаемая в мицеллярных средах. Организованные среды

нашли широкое практическое применение в молекулярной абсорбционной и эмиссионной спектроскопии. Солюбилизация гидрофобных веществ в микрофазе организованной системы существенно увеличивает интенсивность аналитического сигнала. Водные мицеллярные среды могут применяться в качестве удовлетворительной альтернативы органическим растворителям для экстракции, поскольку они гораздо менее токсичны, проще в обращении, дешевле и экологичнее [21].

Твёрдофазная люминесценция (адсорбционно-люминесцентный анализ) – люминесценция сорбированного на твёрдой поверхности вещества. Основное отличие люминесценции в растворе и люминесценции на твёрдой поверхности в том, что в твердофазной люминесценции (ТФЛ) молекулы вещества обычно адсорбируются на подложке-матрице: фильтровальной бумаге, силикагеле, пенополиуретане, асбесте и др. При этом молекулы сконцентрированы на поверхности, становятся относительно изолированными, их столкновения ограничены, уменьшается вероятность процессов тушения, что позволяет с высокой чувствительностью определять многие органические и неорганические вещества при комнатной температуре.

В аналитической практике в сочетании с различными спектроскопическими методами широко применяется предварительная твердофазная экстракция (сорбционное концентрирование) аналита [27]. Процесс сорбционного концентрирования успешно совмещен с люминесцентным определением ПАУ непосредственно в фазе сорбента [28, 29]. Для анализа ПАУ применён люминесцентный датчик на основе целлюлозной матрицы, модифицированной цетилтриметиламмоний бромидом [30]. Использование метода ТФЛ для контроля содержания ПАУ в водных средах и обеспечения эффективной очистки сточных или природных загрязнённых вод описано в работах [31, 32]. Исследовано влияние типа матрицы на процесс сорбционного концентрирования пирена в гомогенных и гетерогенных растворах с последующим его определением методом ТФЛ [33].

Фосфоресценция при комнатной температуре (ФКТ) – метод, основанный на регистрации фосфоресценции веществ при комнатной температуре. Спектры фосфоресценции ПАУ более разнесены по длинам волн, что облегчает идентификацию веществ в их смеси. Однако для регистрации фосфоресценции часто необходимо введение в систему

дополнительных веществ, например, тяжёлых металлов, позволяющих интенсифицировать процесс энергетического перехода атомов из возбуждённого синглетного в триплетное состояние, из которого возможно фосфоресцентное излучение [34]. Для обнаружения ПАУ с помощью ФКТ применяется синергетический субстрат из мезопористых наночастиц диоксида кремния и дезоксихолата натрия [35].

Флуоресцентный резонансный перенос энергии – это явление передачи энергии между двумя флуоресцентными молекулами, которые находятся очень близко друг к другу. Данным методом предложено определять ПАУ с помощью оптического сенсора, изготовленного из нанотрубок TiO_2 NTs, модифицированного квантовыми точками CdTe [36]. При этом квантовые точки использовались в качестве донора, а ПАУ в качестве акцептора энергии. Сообщается, что по сравнению с прямой флуоресцентной спектроскопией, чувствительность метода при определении бенз[а]пирена увеличена примерно на два порядка, при этом мешающее влияние других компонентов значительно снижено.

Заключение

В результате различных процессов в ОС могут поступать различные экотоксиканты, в том числе ПАУ. Многие из представителей веществ данного класса обладают канцерогенной, мутагенной и тератогенной активностью. При этом нужно учитывать, что даже при следовых концентрациях некоторые ПАУ могут представлять опасность для здоровья населения и состояния природных экосистем. В связи с этим содержание данных веществ необходимо обязательно контролировать в объектах ОС, при этом выбор подходящего метода исследования является основополагающей задачей.

В экологическом мониторинге ПАУ успешно применяются спектроскопические методы исследования. Они широко используются для определения данных экотоксикантов как в самостоятельном исполнении, так и в составе детекторов. Сравнительный анализ данных методов позволяет заключить, что по чувствительности методы молекулярного люминесцентного анализа, как правило, превосходят методы спектрофотометрии. Селективность люминесцентных методов может быть несколько выше, так как для качественной идентификации возможно использование нескольких видов спектров (возбуждения,

флуоресценции, фосфоресценции), а также явление флуоресцентного резонансного переноса энергии. Главные ограничения методов молекулярного люминесцентного анализа связаны с недостаточно высокой универсальностью и селективностью. Действительно, если практически все вещества поглощают в УФ-, видимой или в ближней ИК-областях, то далеко не все из них обнаруживают способность к люминесценции. Однако для определения ПАУ данные методы весьма перспективны, поскольку ПАУ являются известными люминофорами.

По мере возрастания требований к информации при организации контроля и мониторинга состояния ОС, данных, получаемых одним методом, становится недостаточно. В связи с этим в последние годы начали развиваться подходы, основанные на совместном использовании разных методов оптической спектроскопии, а также методов, позволяющих сочетать предварительное концентрирование (например, сорбционное) с анализом непосредственно в фазе сорбента, что повышает чувствительность метода и позволяет снизить пределы обнаружения ПАУ.

На наш взгляд, дальнейшие разработки могут быть направлены на устранение мешающих воздействий и улучшение селективности и чувствительности спектроскопических методов для анализа многокомпонентных смесей в реальных объектах ОС.

References

1. Smola V.I. PAHs in the environment: Problems and solutions: No. 1. Moskva: Poligraf servis, 2013. 383 p. (in Russian).
2. Maystrenko V.N., Klyuev N.A. Environmental and analytical monitoring of persistent organic pollutants. Moskva: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2013. 328 p. (in Russian).
3. Wang L., Pang S., Zhou G. Recent advances in spectroscopy technology for trace analysis of persistent organic pollutants // *Applied Sciences*. 2019. V. 9 No. 17. Article No. 3439. doi: 10.3390/app9173439
4. Yalkowsky S.H., Yan H., Jain P. Handbook of aqueous solubility data. 2nd ed. CRC Press, 2010. 1620 p.
5. Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation // *Egyptian Journal of Petroleum*. 2016. V. 25. No. 1. P. 107–123. doi: 10.1016/j.ejpe.2015.03.011
6. Lawal A.T. Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review // *Cogent Environmental Science*. 2017. V. 3. No. 1. Article No. 1339841. doi: 10.1080/23311843.2017.1339841
7. Alegbeleye O.O., Opeolu B.O., Jackson V.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons: A critical review of environmental occurrence and bioremediation // *Environmental Management*. 2017. V. 60. No. 4. P. 758–783. doi: 10.1007/s00267-017-0896-2
8. Gabov D.N., Yakovleva E.V., Vasilevich M.I., Vasilevich R.S. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the snow cover near the enterprises of the fuel and energy complex of Vorkuta city // *Geokologiya. inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya*. 2019. No. 1. P. 24–37 (in Russian).
9. Tsibart A.S., Gennadiev A.N. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: Sources, behavior, and indication significance (a review) // *Eurasian Soil Science*. 2013. V. 46. No. 7. P. 728–741. doi: 10.1134/S1064229313070090
10. Khaustov A.P., Redina M.M. Chemical markers based on the concentration ratios of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental components // *Voda: khimiya i ekologiya*. 2014. No. 12. P. 98–107 (in Russian).
11. Slezakova K., Castro D., Delerue-Matos C., Alvim-Ferraz M.D., Morais S., Pereira M.D. Impact of vehicular traffic emissions on particulate-bound PAHs: Levels and associated health risks // *Atmospheric Research*. 2013. V. 127. No. 7. P. 141–147. doi: 10.1016/j.atmosres.2012.06.009
12. Barath S., Mills N.L., Lundbäck M., Törnqvist H., Lucking A.J., Langrish J.P., Söderberg S., Boman C., Westerholm R., Löndahl J., Donaldson K., Mudway I.S., Sandström T., Newby D.E., Blomberg A. Impaired vascular function after exposure to diesel exhaust generated at urban transient running conditions // *Particle and Fibre Toxicology*. 2010. V. 7. No. 19. P. 1–11. doi: 10.1186/1743-8977-7-19
13. Singh L., Varshney J.G., Agarwal T. Polycyclic aromatic hydrocarbons' formation and occurrence in processed food // *Food Chemistry*. 2016. V. 199. P. 768–781. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.12.074
14. Ifegwu O. C., Anyakora C. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Part I. Exposure // *Advances in Clinical Chemistry*. 2015. V. 72. P. 277–304. doi: 10.1016/bs.acc.2015.08.001
15. Yang L., Zhang H., Zhang X., Xing W., Wang Y., Bai P., Zhang L., Hayakawa K., Toriba A., Tang N. Exposure to atmospheric particulate matter-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and their health effects: A review // *International journal of environmental research and public health*. 2021. V. 18. No. 4. Article No. 2177. doi: 10.3390/ijerph18042177
16. Zhang Q., Liu P., Li S., Zhang X., Chen M. Progress in the analytical research methods of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2020. V. 43. No. 13–14. P. 425–444. doi: 10.1080/10826076.2020.1746668
17. Gorshkov A.G., Izosimova O.N., Kustova O.V. Determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in water at the trace level // *Journal of Analytical*

Chemistry. 2019. V. 74. No. 8. P. 771–777. doi: 10.1134/S1061934819080082

18. Bosch Ojeda C., Sanchez Rojas F. Recent applications in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2009–2011: A review // *Microchemical Journal*. 2013. V. 106. P. 1–16. doi: 10.1016/j.microc.2012.05.012

19. Abdel-Aziz O., El Kosasy A.M., El-Sayed Okeil S.M. Comparative study for determination of some polycyclic aromatic hydrocarbons 'PAHs' by a new spectrophotometric method and multivariate calibration coupled with dispersive liquid-liquid extraction // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014. V. 133. P. 119–129. doi: 10.1016/j.saa.2014.05.059

20. Zhang W., Lin D.-L., Zou Z.-X., Li Y.-Q. A novel approach for simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by Shpol'skii non-linear variable-angle synchronous fluorescence spectrometry // *Talanta*. 2017. V. 71. No. 4. P. 1481–1486. doi: 10.1016/j.talanta.2006.07.022

21. Morales T.V., Esponda S.M., Rodríguez J.J.S., Aaron S.F., Aaron J.J. Luminescence methods for study and determination of pollutants in the environment // *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2010. V. 29. No. 1. P. 1–42. doi: 10.20450/mjccce.2010.170

22. Greene L., Elzey B., Franklin M., Fakayode S.O. Analyses of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and chiral-PAH analogues-methyl- β -cyclodextrin guest-host inclusion complexes by fluorescence spectrophotometry and multivariate regression analysis // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017. V. 174. P. 316–325. doi: 10.1016/j.saa.2016.11.047

23. Pena E.A., Ridley L.M., Murphy W.R., Sowa J.R., Bentivegna C.S. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in raw menhaden fish oil using fluorescence spectroscopy: Method development // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2015. V. 34. P. 1946–1958. doi: 10.1002/etc.3015

24. Adegoke O., Forbes P.B.C. L-Cysteine-capped core/shell/shell quantum dot-graphene oxide nanocomposite fluorescence probe for polycyclic aromatic hydrocarbon detection // *Talanta*. 2016. V. 146. P. 780–788. doi: 10.1016/j.talanta.2015.06.023

25. Alarcon F., Baez M.E., Bravo M., Richter P., Escandar G.M., Olivieri A.C., Fuentes E. Feasibility of the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils via unfolded partial least-squares/residual bilinearization and parallel factor analysis of fluorescence excitation emission matrices // *Talanta*. 2013. V. 103. P. 361–370. doi: 10.1016/j.talanta.2012.10.080

26. Samokhvalov A. Analysis of various solid samples by synchronous fluorescence spectroscopy and related

methods: A review // *Talanta*. 2020. V. 2016. Article No. 120944. doi: 10.1016/j.talanta.2020.120944

27. Bortolato S.A., Arancibia J.A., Escandar G.M. A novel application of nylon membranes to the luminescent determination of benzo[a]pyrene at ultra trace levels in water // *Analytica Chimica Acta*. 2008. V. 613. No. 2. P. 218–227. doi: 10.1016/j.aca.2008.03.004

28. Dyachuk O.A. Ecological-analytical luminescent pyrene determination on a modified cellulose matrix // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2010. V. 53. No. 12. P. 14–17 (in Russian).

29. Dyachuk O.A., Mel'nikov G.V., Gubina T.I., Tikhomirova E.I. Cellulose matrix modification for ecotoxicants luminescence analysis // *Khimicheskaya fizika*. 2012. V. 31. No. 10. P. 21–24 (in Russian).

30. Dyachuk O.A. Luminescent sensor for polycyclic aromatic hydrocarbons ecotoxicants determination // *Theoretical and Applied Ecology*. 2011. No. 3. P. 27–30 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2011-3-027-030

31. Tikhomirova E.I., Plotnikova O.A., Atamanova O.V., Istrashkina M.V., Koshelev A.V., Podolsky A.L. The use of multicomponent adsorption filters in water purification systems and luminescent control of ecotoxicant content // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 1. P. 73–81. doi: 10.25750/1995-4301-2019-1-073-081

32. Plotnikova O.A., Tikhomirova E.I. Luminescent control of polycyclic aromatic hydrocarbons content in water systems // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019. V. 288. Article No. 012022. doi: 10.1088/1755-1315/288/1/012022

33. Plotnikova O.A., Mel'nikov A.G., Tikhomirova E.I., Adylova A. Zh. Matrix type effect on sorption concentration process and luminescent determination of pyrene // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2020. V. 14. P. 145–151. doi: 10.1134/S1990793120010261

34. Dyachuk O.A. Phosphorescence of ecotoxicants PAH on solid modified matrices // *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten (nauchno-tekhnicheskii zhurnal)*. 2013. No. S3. P. 62–70 (in Russian).

35. Qin J., Li X., Feng F., Pan Q., Bai Y., Zhao J. Room temperature phosphorescence of five PAHs in a synergistic mesoporous silica nanoparticle-deoxycholate substrate // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017. V. 179. P. 233–241. doi: 10.1016/j.saa.2017.02.04

36. Yang L., Chen B., Luo S., Li J., Liu R., Cai Q. Sensitive detection of polycyclic aromatic hydrocarbons using CdTe quantum dot-modified TiO₂ nanotube array through fluorescence resonance energy transfer // *Environmental science and technology*. 2010. V. 44. P. 7884–7889. doi: 10.1021/es101760c

Флотационные технологии очистки фильтрационных вод полигонов твёрдых бытовых отходов

© 2021. В. П. Мешалкин^{1,2,3}, академик РАН, д. т. н., профессор,
В. С. Коваленко⁴, д. т. н., профессор, Г. А. Щербак², аспирант,
А. В. Колесников², к. т. н., доцент,

¹Санкт-Петербургский государственный

технологический институт (технический университет),

190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26,

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,

³Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН,

119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31,

⁴Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

119049, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4,

e-mail: artkoles@list.ru

Проведён анализ технологий, применяемых для очистки фильтрационных вод полигонов твёрдых бытовых отходов. Представлены результаты электрофлотационного извлечения коагулянта UltraPAC в присутствии поверхностно активных веществ (ПАВ), флокулянтов, различных реагентов Ca, Mg, Ba в водных растворах NaCl, Na₂SO₄.

Приведены результаты исследования коагулянта UltraPAC на предмет определения размера частиц, заряда поверхности дисперсной фазы. Установлено, что ζ-потенциал Al(OH)₃Cl в растворах NaCl в широком диапазоне pH 5–9 положителен (+5–+33 мВ). В растворах Na₂SO₄ при pH 7 наблюдается перезарядка поверхности, что объясняется специфической адсорбцией анионов SO₄²⁻ на поверхности дисперсной фазы Al(OH)₃Cl. Размер частиц изменяется от 38 мкм (pH 5) до 12 мкм (pH 9) – в растворах Na₂SO₄ и от 16 мкм (pH 5) до 19 мкм (pH 9) – в растворах NaCl. Установлено, что добавление в раствор реактивов для корректировки pH на основе Ca²⁺, Mg²⁺ приводит к подавлению электрофлотационного процесса. Введение анионного ПАВ стабилизирует процесс электрофлотации и повышает степени извлечения коагулянта до 75% (MgCl₂ – 0,1 г/л) и 99% (CaCl₂ – 0,1 г/л).

Ключевые слова: фильтрат полигонов твёрдых бытовых отходов, флотация, электрофлотация, коагулянт, поверхностно-активные вещества, флокулянт.

Flotation technologies for purification of filtration waters of solid waste landfills

© 2021. V. P. Meshalkin^{1,2,3} ORCID: 0000-0001-6956-6705, V. S. Kovalenko⁴ ORCID: 0000-0001-5675-3288,

G. A. Shcherbakova² ORCID: 0000-0002-0478-2252, A. V. Kolesnikov² ORCID: 0000-0002-4586-6612,

¹St. Petersburg State Technological Institute (Technical University),

26, Moskovsky Prospekt, St. Petersburg, Russia, 190013,

²D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology,

9, Miusskaya Square, Moscow, Russia, 125047,

³N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry

of the Russian Academy of Sciences,

31, Leninsky Prospekt, Moscow, Russia, 119991,

⁴National Research Technological University "MISIS",

4, Leninsky Prospekt, Moscow, Russia, 119049,

e-mail: artkoles@list.ru

Comparison of leachate water treatment methods for solid household waste (MSW) landfills is carried out. The experiments were carried out on model solutions and real filtrate from the MSW landfill of the Moscow region. It has been established that electroflotation treatment is an effective method due to high recovery rates, low energy consumption,

as well as the possibility of automation and the absence of secondary water pollution. The effect of surfactants (surface-active substances, SAS), flocculants, Ca, Mg, Ba reagents on electroflotation extraction of UltraPAC coagulant in aqueous solutions of NaCl, Na₂SO₄ is described. It was found that the addition of an anionic surfactant to the system promotes the adsorption of the surfactant on its surface, which makes it more hydrophobic, increasing the degree of electroflotation extraction to 95–99% in some cases.

The results of measurements of the particle size, surface charge of the dispersed phase of the UltraPAC coagulant are presented. It was found that the ζ-potential of Al(OH)₃Cl in NaCl solutions in a wide range of pH 5–9 is positive, (+5–+33 mV). In Na₂SO₄ solutions at pH 7 surface recharge is observed, which is explained by the specific adsorption of SO₄²⁻ anions on the surface of the dispersed phase of Al(OH)₃Cl. The particle size varies from 38 μm (pH 5) to 12 μm (pH 9) – in Na₂SO₄ solutions and from 16 μm (pH 5) to 19 μm (pH 9) – in NaCl solutions. It was found that the addition of Ca²⁺, Mg²⁺ reagents to the solution for pH adjustment leads to suppression of the electroflotation process. The introduction of an anionic surfactant stabilizes the electroflotation process and increases the degree of extraction of the coagulant to 75% (MgCl₂ – 0.1 g/L) and 99% (CaCl₂ – 0.1 g/L).

Keywords: solid waste landfill filtrate, flotation, electroflotation, coagulant, surfactant, flocculant.

Возрастающие требования к обеспечению санитарного состояния населённых пунктов и охране водных объектов приводят к необходимости разработки эффективных технологий по очистке фильтрационных вод полигонов твёрдых бытовых отходов (ТБО). Выбор технологического решения и технологий очистки фильтрационных вод определяется химическим и микробиологическим составом сточных вод, этапом жизненного цикла полигонов ТБО, мощностью объекта, количеством выпадающих осадков [1–7].

Проведённый анализ информации в открытых источниках о характеристиках фильтратов полигонов ТБО показывает, что состав фильтрата сложный и насчитывает до 40 компонентов. Количество загрязнений зависит в первую очередь от срока хранения: 1–3 года, 3–10 лет, 10–30 лет, более 30 лет, а также сезонного периода (снег, дожди, засуха и т. д.). Концентрация наиболее значимых

компонентов в фильтратах полигона представлена в таблице 1.

Согласно литературным данным, состав фильтратов, поступающих на очистные сооружения, будет изменяться в зависимости от расположения полигона, сезона выпадения осадков (климатических условий). Для глубокой очистки фильтрационных вод необходим комплекс технологий, составленный на основе анализа литературных источников, основные из которых представлены в таблице 2 [8–14].

Анализ методов показывает, что технология обезвреживания фильтрационных вод будет включать две стадии:

I стадия – удаление взвешенных веществ (ВВ) и снижение концентрации органических загрязнений (ХПК, БПК), удаление гуминовых и фульвокислот;

II стадия – удаление солевых компонентов ионов тяжёлых металлов, обезвреживание концентратов.

Таблица 1 / Table 1

Состав и концентрация наиболее значимых компонентов в фильтратах полигона ТБО (срок эксплуатации до 20 лет) / Composition and concentration of the most significant components in the leachate of the solid waste landfill (service life up to 20 years)

Показатель / Indicator	Минимальное значение min	Максимальное значение max
pH	6,0±0,5	8,0±0,5
Взвешенные вещества, мг/л / Suspended substances, mg/L	1000	4000–6000
ХПК, мгО/л / COD, mgO/L	2000	15000–20000
БПК, мгО ₂ /л / BOD, mgO ₂ /L	1000	10000
Солесодержание (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻), мг/л Salinity content (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻), mg/L	1000	5000
Содержание тяжёлых металлов Σ(Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺), мг/л Heavy metal ions Σ(Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺), mg/L	50	200
Fe ²⁺ +Fe ³⁺ , мг/л / mg/L	10	100
Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , мг/л / mg/L	200	1000
NH ₄ ⁺ , мг/л / mg/L	150	1000
CO ₃ ²⁻ , мг/л / mg/L	500	1000

Таблица 2 / Table 2

Базовые методы и решаемые ими задачи при очистке фильтрационных вод
Basic methods and the tasks they solve when treating filtration water

Задачи Tasks	Методы Methods	Стадия Stage
Извлечение взвешенных веществ (ВВ) Extraction of suspended solids (SS)	Флотация, электрофлотация, седиментация, фильтрация, центрифугирование [15–19] Flotation, electroflotation, sedimentation, filtration, centrifugation [15–19]	I стадия Stage I
Снижение ХПК, БПК (органические загрязнения) Decrease in COD, BOD (organic pollution)	Флотация, электрофлотация, коагуляция, электрокоагуляция, сорбция на углях (БАУ) [12, 20, 21] Flotation, electroflotation, coagulation, electrocoagulation, sorption on coals (BAU) [12, 20, 21]	
Удаление солей хлоридов и сульфатов (концентрирование 1 : 5) Removal of chloride and sulfate salts (concentrating 1 : 5)	Обратный осмос, нанофильтрация [10–12, 20, 21] Reverse osmosis, nanofiltration [10–12, 20, 21]	II стадия Stage II

Публикуется большое количество экспериментальных материалов, связанных с проблемами защиты окружающей среды, мониторингом водных ресурсов и воздушных загрязнений в местах расположения объектов ТБО [22–24], однако отсутствуют данные по высокоэффективным методам переработки и утилизации жидких фильтратов, имеющих в своём составе органические загрязнения растворимой и нерастворимой природы, ВВ, ионы тяжёлых и цветных металлов, а также солевые компоненты большой производительности (до 1000 м³/сут.).

В данной статье рассмотрены результаты экспериментальных исследований по использованию флотационных процессов для извлечения ВВ из фильтрационных вод, включающих органические и неорганические загрязнения, а также направления интенсификации флотационных и электрофлотационных процессов за счёт применения коагулянтов, флокулянтов и поверхностно активных веществ (ПАВ).

Цель работы – исследование влияния ПАВ и флокулянтов на электрофлотационное извлечение коагулянтов на основе алюминия в процессах обезвреживания фильтратов полигонов ТБО и поиск направлений повышения эффективности электрофлотационного процесса.

Объекты и методы исследования

Объект исследования – процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений алюминия в присутствии ПАВ и флокулянтов.

Эксперименты проводили на модельных растворах и реальном фильтрате с полигона ТБО Московской области с использованием лабораторных электрофлотационных установок. Эффективность электрофлотационного (ЭФ) процесса оценивается степенью извлечения α (%), рассчитываемой по формуле (1):

$$\alpha = (C_{исх.} - C_{кон.}) / C_{кон.} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $C_{исх.}$, $C_{кон.}$ – соответственно исходная и конечная концентрации дисперсной фазы в водной среде, мг/л. Подробно методика исследования ЭФ процессов приведена в работах [18, 25].

В качестве коагулянта использовали коагулянт UltraPAC. В исследовании применяли флокулянты Praestol A2530, Superfloc A131, Superfloc A100, M345 A, а также ПАВ – хвойный СТМл, Септапав, NaDDS. В опубликованных ранее работах сообщалось, что коагулянты на основе Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{+4} в присутствии ПАВ различной природы используются как флокулирующая композиция для интенсификации и повышения эффективности флотационных процессов [17, 25].

Результаты и обсуждение

На эффективность извлечения коагулянтов, например, UltraPAC, влияет большое количество факторов таких как: pH водного раствора, электрокинетический потенциал (ζ) дисперсной фазы, состав фонового электролита ($NaCl$, Na_2SO_4 , Na_3PO_4 и др.), наличие в растворе солей Ca , Mg , ионов тяжёлых металлов, а также присутствие ПАВ, флоку-

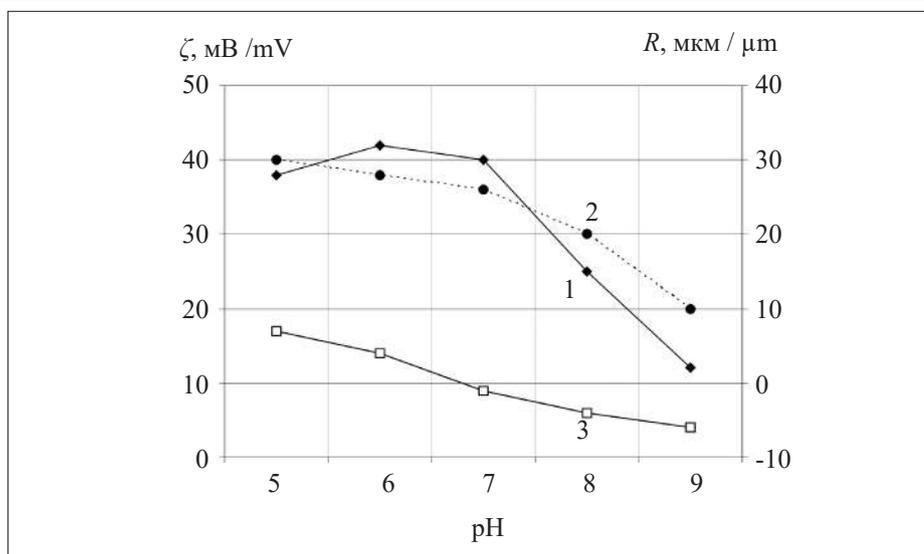


Рис. 1. Влияние pH на величину электрокинетического потенциала и размер частиц коагулянта $Al(OH)_2Cl$ в водных растворах $NaCl$, Na_2SO_4 . Условия эксперимента: $c(Al) = 50$ мг/л, $c(NaCl/Na_2SO_4) = 1$ г/л; 1) R_{cp} ($H_2O - NaCl - Al(OH)_2Cl$); 2) ζ_{cp} ($H_2O - NaCl - Al(OH)_2Cl$); 3) ζ_{cp} ($H_2O - Na_2SO_4 - Al(OH)_2Cl$)

Fig. 1. Effect of pH on the value of the electrokinetic potential and the particle size of the coagulant $Al(OH)_2Cl$ in aqueous solutions of $NaCl$, Na_2SO_4 . Experimental conditions: $c(Al) = 50$ mg/L, $c(NaCl/Na_2SO_4) = 1$ g/L; 1) R_{cp} ($H_2O - NaCl - Al(OH)_2Cl$); 2) ζ_{cp} ($H_2O - NaCl - Al(OH)_2Cl$); 3) ζ_{cp} ($H_2O - Na_2SO_4 - Al(OH)_2Cl$)

лянтов и других компонентов. Рассмотрим экспериментальные результаты по электрофлотационному процессу извлечения коагулянта UltraPAC. Важной характеристикой коагулянта является заряд и средний размер частиц дисперсной фазы. На рисунке 1 показано влияние pH и природы электролита на величину ζ -потенциала и средний размер частиц.

Приведённые результаты показывают, что в растворах $NaCl$ заряд частиц дисперсной фазы при pH 5–9 положительный, однако с увеличением $pH > 7$ наблюдается снижение величины ζ -потенциала, что связано с ионизацией поверхностных групп гидроксида алюминия [16]. В растворах Na_2SO_4 при pH 5–6 заряд поверхности гидроксида алюминия положительный. При $pH > 7$ ζ -потенциал отрицательный. Полученные значения ζ -потенциала определяются адсорбцией ионов SO_4^{2-} на поверхности гидроксидов [16]. Разные значения величин ζ -потенциала $Al(OH)_2Cl$ при pH 7, в $NaCl$ $\zeta = \pm 27$ мВ, в Na_2SO_4 $\zeta = 0$ мВ влияют на флотационное извлечение коагулянта.

Приведены результаты исследования коагулянта UltraPAC на предмет определения размера частиц, заряда поверхности дисперсной фазы. Установлено, что ζ -потенциал $Al(OH)_2Cl$ в растворах $NaCl$ в широком диапазоне pH 5–9 положителен (+5–+33 мВ).

В растворах Na_2SO_4 при pH 5–9 наблюдается перезарядка поверхности при pH 7 ($\zeta = 0$). Размер частиц изменяется от 38 мкм (pH 5) до 12 мкм (pH 9) – в Na_2SO_4 и от 16 мкм (pH 5) до 19 мкм (pH 9) – в $NaCl$. Установлено, что добавление в раствор реактивов для корректировки pH на основе Ca^{2+} , Mg^{2+} приводит к подавлению ЭФ процесса. В присутствии анионного ПАВ процесс электрофлотации стабилизируется, степени извлечения составляют 75% ($MgCl_2 - 0,1$ г/л) и 99% ($CaCl_2 - 0,1$ г/л).

На лабораторной ЭФ установке исследовано влияние природы электролита ($NaCl$, Na_2SO_4), а также добавок анионного ПАВ и анионного флокулянта на кинетику процесса извлечения дисперсной фазы коагулянта $Al(OH)_2Cl$. Экспериментальные данные представлены в таблице 3.

Анализ показывает, что анионный ПАВ и флокулянт интенсифицируют флотационный процесс и повышают степень извлечения до 99%.

В сточных водах присутствует большое количество солей жёсткости (Ca^{2+} , Mg^{2+}). Кроме того, при обработке фильтрационных вод часто используют $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, что ведёт к повышению содержания солей жёсткости в воде. Ранее было установлено [27], что ионы Ca^{2+} снижают эффективность электрофлотационного процесса на примере $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$.

Таблица 3 / Table 3

Влияние ПАВ и флокулянта на степень извлечения коагулянта $Al(OH)_2Cl$ из растворов $NaCl$, Na_2SO_4
Influence of surfactant and flocculant on the degree of extraction of coagulant $Al(OH)_2Cl$
from solutions of $NaCl$, Na_2SO_4

τ , мин/min	α , % ($NaCl$)			α , % (Na_2SO_4)		
	без добавок without additives	+ ПАВ + SAS	+ ПАВ + флок + SAS + flock	без добавок without additives	+ ПАВ + SAS	+ ПАВ + флок + SAS + flock
5	20	50	98	33	76	70
10	70	86	99	40	82	86
20	85	95	99	52	99	99

Примечание: Условия эксперимента: $c(Al^{3+}) = 50$ мг/л, $c(NaCl/Na_2SO_4) = 1$ г/л, $c(ПАВ(СТМx)) = 5$ мг/л, $c(флок(Superflock A100)) = 5$ мг/л, $J_v = 0,4$ А/л, pH 7.

Note: Experimental conditions: $c(Al^{3+}) = 50$ mg/L, $c(NaCl/Na_2SO_4) = 1$ g/L, $c(SAS(STMx)) = 5$ mg/L, $c(flock(Superflock A100)) = 5$ mg/L, $J_v = 0.4$ A/L, pH 7.

Таблица 4 / Table 4

Влияние солей жёсткости Ca^{2+} , Mg^{2+} на ЭФ процесс извлечения коагулянта $Al(OH)_2Cl$
Influence of Ca^{2+} , Mg^{2+} hardness salts on the electroflotation process of extracting the coagulant $Al(OH)_2Cl$

τ , мин min	α , % $CaCl_2$			α , % $MgCl_2$		
	$c(CaCl_2) =$ 0 г/л / g/L	$c(CaCl_2) =$ 0,1 г/л / g/L	$c(CaCl_2) =$ 0,1 г/л / g/L + ПАВ / SAS	$c(MgCl_2) =$ 0 г/л / g/L	$c(MgCl_2) =$ 0,1 г/л / g/L	$c(MgCl_2) =$ 0,1 г/л / g/L + ПАВ / SAS
5	20	5	14	20	2	8
10	70	7	70	70	4	30
20	82	35	99	82	13	75

Примечание: Условия эксперимента: $c(Al^{3+}) = 50$ мг/л, $c(Ca^{2+}, Mg^{2+}) = 100$ мг/л, $c(NaCl) = 1$ г/л, $c(aПАВ(СТМл)) = 5$ мг/л, $J_v = 0,4$ А/л, pH 7.

Note: Experimental conditions: $c(Al^{3+}) = 50$ mg/L, $c(Ca^{2+}, Mg^{2+}) = 100$ mg/L, $c(NaCl) = 1$ g/L, $c(aSAS(STMl)) = 5$ mg/L, $J_v = 0.4$ A/L, pH 7.

В таблице 4 приведены результаты отрицательного влияния солей $CaCl_2$, $MgCl_2$ на степень извлечения коагулянта, что связано с адсорбцией ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и ростом значения ζ -потенциала.

С другой стороны, добавление анионных ПАВ приводит к гидрофобизации поверхности, снижению ζ -потенциала и росту степени извлечения.

Проведены исследования электрофлотационного извлечения ВВ из реальных фильтрационных вод полигона ТБО, расположенного в Московской области.

Исследования показали, что при концентрации коагулянта $Al(OH)_2Cl$ до 100 мг/л степень извлечения ВВ составляет 40–50%. При добавлении флокулянта Praestol A2530 или Superfloc A131, Superfloc A100 степень извлечения ВВ возрастает до 60–70%. При добавлении в фильтрационные воды композиции (Al^{3+} + ПАВ + флок) степень извлечения возрастает до 90–95%.

Высокая эффективность процесса связана с увеличением скорости всплытия осадка вследствие гидрофобизации поверхности и торможения процессов седиментации коагу-

лянта. На рисунке 2 представлена принципиальная схема очистки фильтрационных вод ТБО от ВВ, плохо растворимых органических соединений, эмульсий, ПАВ, а также органических загрязнений, которые сорбируются на свежеформированном осадке $Al(OH)_3$. Указанная схема реально функционирует на одном из предприятий Московской области. Оборудование обеспечивает обработку фильтрационных вод до 50 м³/ч.

В качестве базового оборудования (п. 4) используется напорный флотатор с дополнительными камерами электрохимического газонасыщения (электрофлотация). Эффективность работы некоторых флотационных аппаратов представлена в таблице 5.

Для случая очистки фильтрата ТБО от ВВ в присутствии коагулянта $Al(OH)_2Cl$, дисперсная фаза будет гидрофильно-гидрофобной (при добавлении ПАВ). Максимальные степени извлечения составляют для напорной флотации 50–70%, электрофлотации 85–90%. Введение флокулянтов не приводит к повышению эффективности процесса. Добавление композиции флокулянт–ПАВ за счёт гидрофобизации поверх-

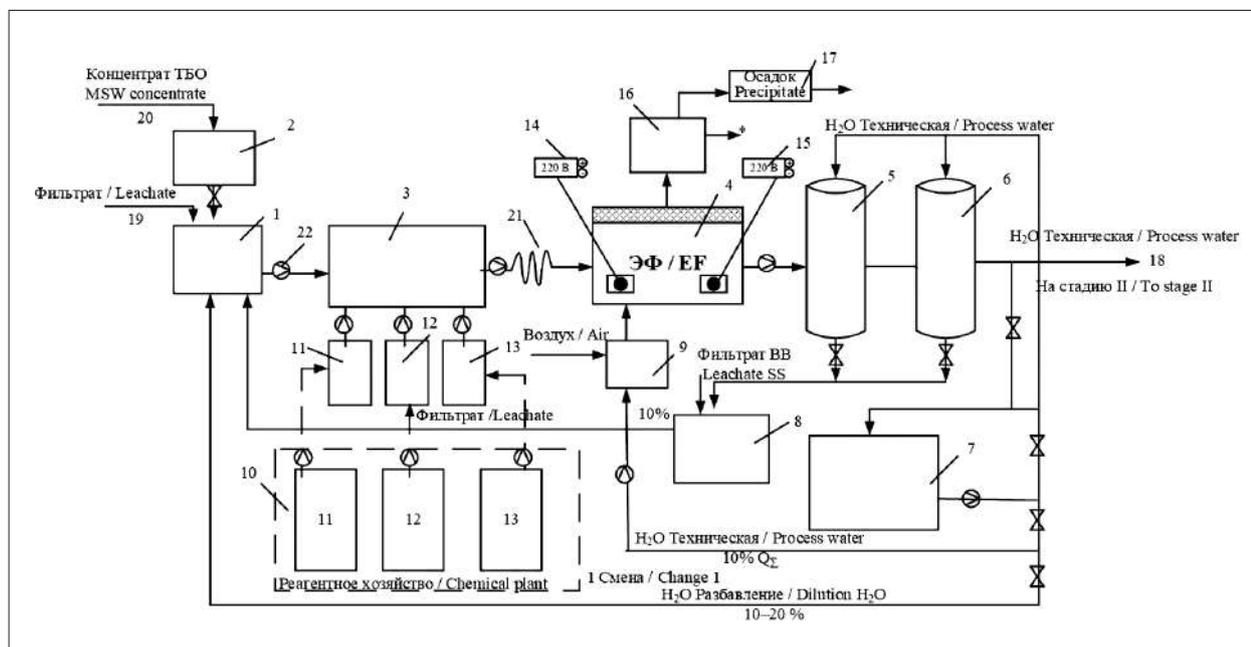


Рис. 2. Принципиальная схема очистки фильтрационных вод ТБО от взвешенных веществ (ВВ) и органических загрязнений (I стадия): 1 – накопитель фильтрата ТБО; 2 – накопитель концентрата ТБО; 3 – ёмкость-флокулятор; 4 – флотатор (электрофлотатор); 5, 6 – напорные фильтры; 7 – ёмкость технической воды; 8 – ёмкость для фильтрата промывки фильтров;

9 – компрессор; 10 – участок для приготовления реагентов; 11, 12, 13 – ёмкости коагулянта Al, флокулянта, ПАВ (пром.); 14 – источники тока для модуля электрохимического газонасыщения – 2 блока, на выходе мощность 300 А; 15 – источники тока для модуля электрохимического газонасыщения – 2 блока, на выходе мощность 300 А; 16 – шнековый обезвоживатель флотошлама, приёмная ёмкость;

17 – осадок (Al(OH)₃ + ВВ); 18 – техническая вода (повышенное солесодержание на стадию II); 19 – фильтрат ТБО, исходная вода (концентрация 1); 20 – концентрат ТБО (5) ВВ, ХПП, Σ солей (5 : 1); 21 – блок перемешивания воды, коагулянтов, флокулянтов и ПАВ; 22 – насосы для перекачки жидкости

Fig. 2. Schematic diagram of the filtration water purification of solid waste from suspended solids and organic contaminants (Stage I): 1 – accumulator for solid waste filtrate; 2 – accumulator of solid waste concentrate; 3 – tank-flocculator; 4 – flotator (electroflotator); 5, 6 – pressure filters; 7 – capacity of technical water; 8 – tank for the filtrate of washing filters; 9 – compressor; 10 – area for preparation of reagents; 11, 12, 13 – capacities of coagulant Al, flocculant, surfactant (industrial); 14 – current sources for the electrochemical gas saturation module – 2 blocks, output power 300 A; 15 – current sources for the electrochemical gas saturation module – 2 blocks, output power 300 A; 16 – auger flotation sludge dehydrator, receiving tank; 17 – sediment (Al(OH)₃ + BB); 18 – industrial water (increased salinity at stage II); 19 – MSW filtrate, source water (concentration 1); 20 – concentrated solid waste (5) explosive, HPP, Σ salts (5 : 1); 21 – block for mixing water, coagulants, flocculants and surfactants; 22 – pumps for transferring liquid

Таблица 5 / Table 5

Примерная сравнительная эффективность извлечения гидрофобных и гидрофильно-гидрофобных загрязнений из сточных вод в различных флотационных машинах комбинированного типа и обычного исполнения [14] / Approximate comparative efficiency of the extraction of hydrophobic and hydrophilic-hydrophobic contaminants from wastewater in various flotation machines of the combined type and conventional design [14]

Тип флотационных машин и аппаратов Type of flotation machines and apparatus	Эффективность извлечения загрязнений, % Removal efficiency, %	
	гидрофобных hydrophobic	гидрофильно-гидрофобных hydrophilic-hydrophobic
Механические / Mechanical	60–70	10–15
Пневматические / Pneumatic	55–65	10–15
Напорные / Pressure	90–95	50–70
Электрофлотационные / Electroflotation	90–98	85–95
Флотационные механические машины обычного исполнения / Conventional mechanical flotation machines	45–55	5–10

ности дисперсной фазы повышает степень ЭФ извлечения коагулянта $Al(OH)_2Cl$ до 95–98%.

Заключение

Экспериментально полученные в ходе выполнения исследований степени извлечения взвешенных веществ важны для определения режима работы фильтров с механической загрузкой при использовании флотационных процессов в качестве предварительной очистки (I стадия).

При низкой эффективности работы ЭФ/Ф (60–70%) 30–40% неочищенного фильтрата направляется на стадию фильтрации, что приводит к необходимости частой замены рабочей загрузки, существенно усложняет работу всей системы и не позволяет реализовать высокоэффективную очистку.

При высокой эффективности ЭФ/Ф процессов (90–95%) за счёт введения подобранной в ходе выполнения работы композиции флокулянт–ПАВ на последующую стадию фильтрации направляется значительно меньше (5–10%) неочищенного фильтрата, что существенно облегчает режим работы модулей и продлевает срок службы фильтрующей загрузки.

Для удаления солевых компонентов (II стадия), получения твёрдых отходов солей (IV класса опасности) и обессоленной воды в дальнейшем предлагается использовать мембранные (обратный осмос) и выпарные технологии, а для обезвреживания очищаемых фильтратов – окисляющие реагенты (гипохлорит натрия, электрохимически генерируемый хлор, озон, пероксид водорода и др.).

Учитывая высокую эффективность удаления взвешенных веществ и частично органических загрязнений, флотационные технологии в сочетании с фильтрацией могут быть рекомендованы к использованию при обезвреживании фильтратов полигонов ТБО.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-30029).

References

1. Recommendations for the collection, treatment and disposal of wastewater from solid waste landfills. Moskva: Gosudarstvennyy komitet Rossiyskoy Federatsii po stroitel'stvu i zhilishchno-kommunal'nomu kompleksu, 2003. 47 p. (in Russian).
2. Kovaleva E.I., Yakovlev A.S., Yakovlev S.A., Duvalina E.A. Organization of monitoring of waste disposal

facilities (on the example of a solid waste landfill in the Moscow region) // Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN. 2012. V. 14. No. 1–9. P. 2418–2422 (in Russian).

3. Varnavskaya I.V. Analysis of the conditions for the formation and composition of wastewater from solid waste landfills // Ekologiya i promyshlennost. 2008. No. 1. P. 39–43 (in Russian).

4. Stepanenko E.E., Pospelova O.A., Zelenskaya T.G. Investigation of the chemical composition of filtration waters of the solid waste landfill // Bulletin of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. 2009. V. 11. No. 1 (3). P. 525–527 (in Russian).

5. Stupina N.N. Impact of landfills and landfills on the state of water resources // Vestnik Voronezhskogo universiteta. Geologiya. 2003. No. 2. P. 239–240 (in Russian).

6. Shamsieva G.Sh., Nayman S.M., Tunakova Yu.A. Study of filtration waters of the Samosyrovskaya landfill in Kazan as a source of environmental pollution // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2015. No. 2. P. 450–453 (in Russian).

7. Povarov A.A., Selivanova N.V., Trifonova T.A., Pavlova V.F., Selivanov O.G., Ilyina M.E., Shirkin L.A., Torshin V.B. Purification of filtering water of solid waste lands // Bulletin of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. 2014. V. 16. No. 1 (3). P. 661–664 (in Russian).

8. Konygin A.A. Integrated technology for cleaning the leachate of solid waste landfills // Stroitelnye nauki. 2011. No. 4. P. 105–109 (in Russian).

9. Potapov A.D., Konygin A.A. New possibilities of lightening intensely colored filtrates of solid waste landfills during their neutralization using milk of lime in the presence of calcium salts // Vestnik MGSU. Nauchno-tekhnicheskii zhurnal. 2013. No. 8. P. 116–122 (in Russian).

10. Pervov A.G., Shirkova T.N., Tikhonov K.V. Calculation of reverse osmosis and nanofiltration plants used for the treatment of filtrate of solid domestic waste // Membranes and membrane technologies. 2020. V. 10. No. 5. P. 309–324. doi: 10.1134/S2218117220050053

11. Skvortsov L.S., Sheptunov A.V., Shirkova T.N., Pervov A.G. Combined reagent-membrane technology for cleaning the filtrate of solid waste storage landfills with the utilization of concentrates // Sistemnye tekhnologii. 2020. No. 3 (36). P. 23–39 (in Russian).

12. Pervov A.G., Shirkova T.N. Determination of the main operating parameters of reverse osmosis plants when cleaning leachate of solid waste landfills // Construction and industrial safety. 2020. No. 18 (70). P. 83–96. doi: 10.37279/2413-1873-2020-18-83-96

13. Selivanova N.V., Trifonova T.A., Selivanov O.G., Chukhlanov V.Yu. Assessment and treatment of filtration waters of solid waste landfills // Tekhnicheskie nauki. 2014. No. 8. P. 99–102 (in Russian).

14. Satin I.V., Tryakina A.S. Comparative analysis of filtrate purification methods // Vestnik Donbasskoy

natsionalnoy akademii stroitelstva i arkhitektury. 2010. No. 3 (83). P. 270–275 (in Russian).

15. Ksenofontov B.S. Wastewater treatment: kinetics of flotation and flotation combines: monograph. Moskva: FORUM INFRA-M, 2020. 256 p. (in Russian).

16. Kolesnikov V.A., Ilin V.I., Brodskiy V.A., Kolesnikov A.V. Electroflotation in the processes of water treatment and extraction of valuable components from liquid industrial waste. Overview. Part 1 // Theoretical Foundations of Chemical Technology. 2017. V. 51. No. 4. P. 361–375. doi: 10.7868/S0040357117040054

17. Kolesnikov V.A., Kolesnikov A.V., Ilin V.I. Electroflotation in wastewater treatment from oil products, dyes, surfactants, ligands and biological contaminants. Overview. Part 2 // Theoretical Foundations of Chemical Technology. 2019. V. 53. No. 2. P. 205–228. doi: 10.1134/S0040579519010093

18. Kolesnikov A.V., Milyutina A.D., Ladygina Yu.Sh., Kolesnikov V.A. Development of an electroflotation technology for the extraction of anionic surfactants and non-ferrous metal ions from waste waters of electroplating industries // Journal of Applied Chemistry. 2018. V. 91. No. 7. P. 939–948. doi: 10.1134/S0044461818070046

19. Kolesnikov A.V., Milyutina A.D., Desyatov A.V., Kolesnikov V.A. Electroflotation recovery of highly dispersed carbon materials from aqueous solutions of electrolyte // Separation and Purification Technology. 2019. V. 209. P. 73–78. doi: 10.32014/2019.2518-1491.48

20. Shukhenina Z.M., Bagrov V.V., Desyatov A.V., Zubkov A.A., Kamrukov A.S., Kolesnikov V.A., Konstantinov V.E., Ksenofontov B.S., Novikov D.O. Technogenic water problems, technology, resource value. Moskva: MGTU im. N.E. Bauman, 2015. 401 p. (in Russian).

21. Kolesnikov V.A., Menshutina N.V., Desyatov A.V. Equipment, technologies and design of wastewater treatment systems. Moskva: DeLi plus, 2016. 216 p. (in Russian).

22. Ashikhmina T.Ya., Skugoreva S.G., Adamovich T.A., Tovstik E.V. Assessment of the state of surface water bodies in the area of the landfill for the disposal of pesticides // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 1. P. 104–111. doi: 10.25750/1995-4301-2021-1-104-111

23. Roeva N.N., Orlovskaya O.A., Voronich S.S., Zaytsev D.A. Development of a scheme for the separation of chemical forms of cadmium in surface waters // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 1. P. 166–171. doi: 10.25750/1995-4301-2021-1-166-171

24. Druzhakina O.P., Bukharina I.L., Kovalchuk A.G. Waste utilization in the Udmurt Republic: analysis of the raw material base and current trends // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 123–128. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-123-128

25. Kolesnikov A.V., Meshalkin V.P., Davydkova T.V., Kolesnikov V.A. Scientific and technological foundations of improvement of the resource efficiency of electroflotation recovery of poorly soluble inorganic compounds (oxides, carbides, hydroxides) from aqueous electrolyte solutions // Doklady Physical Chemistry. 2020. V. 494. No. 1. P. 133–138. doi: 10.1134/S001250162009002X

26. Goncharuk V.V., Shkavro Z.N., Badekha V.P., Kucheruk D.D., Sova A.M., Kochkodan V.M. Treatment of drainage water from municipal solid waste landfills using calcium oxide for pre-membrane treatment // Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodospabzhenie. 2008. No. 3. P. 39–44 (in Russian).

27. Kolesnikov A.V., Than Z.H., Kolesnikov V.A., Kovalenko V.S. Extraction by electroflotation of iron, chromium and aluminium hydroxides from aqueous solutions of sodium chlorides and sulphates in the presence of Mg²⁺, Ca²⁺ and surfactants of different types // CIS Iron and Steel Review. 2020. V. 20. P. 61–65. doi: 10.17580/cisr.2020.02.13

Методология определения региональных пороговых концентраций для расчёта нормативов допустимого сброса жидких производственных отходов в поверхностные воды

© 2021. Ю. А. Тунакова¹, д. х. н., профессор, зав. кафедрой,
С. В. Новикова¹, д. т. н., профессор,

Е. В. Байбакова², доцент, В. С. Валиев³, с. н. с.,

¹Казанский национальный исследовательский
технический университет им. А. Н. Туполева (КАИ),
420126, Россия, г. Казань, ул. Четаева, д. 18,

²Казанский инновационный университет им. В. Г. Тимирязова (ИЭУП),
420111, Россия, г. Казань, ул. Московская, д. 42,

³Институт проблем экологии и недропользования
Академии наук Республики Татарстан,
420087, Россия, г. Казань, ул. Даурская, д. 28,
e-mail: juliaprof@mail.ru

Нормативы качества воды являются ключевым инструментом регулирования антропогенной нагрузки на водные объекты. Научно-обоснованным подходом для разработки региональных нормативов качества воды является использование современных математических методов анализа экспериментальных данных и информационных технологий. Нами разработана методология определения региональных пороговых нормативов допустимого сброса жидких производственных отходов для выделенных типов поверхностных вод. В представленной методологии использовано сочетание методов кластерного анализа и экспертной оценки, что позволяет повысить обоснованность полученных результатов. Типизация поверхностных вод проводилась для водных объектов территории Республики Татарстан на основании данных многолетних систематических наблюдений. Кластеризация осуществлялась по наборам всех определяемых гидрохимических показателей с помощью нейронных самоорганизующихся сетей Кохонена, реализованных в авторской модели нейросетевой фильтрации. В качестве экспертов для оценки однородности групп данных в каждом из выделенных кластеров выступали специалисты в соответствующей предметной области. Для каждой установленной экспертами неоднородной группы производилось разбиение на кластеры при помощи нейронной сети Кохонена до достижения требуемой однородности. На основе экспертного анализа были исключены из дальнейшей оценки гидрохимические показатели, которые имели равномерную изменчивость значений и не позволяли провести типизацию вод. По значениям остальных гидрохимических показателей выделены шесть типов вод. Определены пороговые значения гидрохимических показателей по кластерам, соответствующие верхнему порогу вариационного ряда значений. Полученные региональные пороговые концентрации для каждого типа вод предлагается использовать для расчёта нормативов допустимых сбросов при удалении жидких отходов в объекты водопользования, расположенные на участках Волжско-Камского бассейна.

Ключевые слова: жидкие производственные отходы, сброс, водные объекты, нейросетевые технологии, региональные пороговые концентрации, нормативы допустимых сбросов.

Methodology for determining regional thresholds for the calculation of standards for the permissible discharge of liquid industrial waste into surface waters

© 2021. Yu. A. Tunakova¹ ORCID: 0000-0002-8826-8639^{*}

S. V. Novikova¹ ORCID: 0000-0001-8207-1010^{*}

E. V. Baibakova² ORCID: 0000-0002-9281-0216^{*}

V. S. Valiev³ ORCID: 0000-0002-8848-5326^{*}

¹Kazan National Research Technical University
named after A. N. Tupolev – KAI,
18, Chetaeva St., Kazan, Russia, 420126,

²Kazan Innovative University named after V. G. Timiryasov (IEML),
42, Moskovskaya St., Kazan, Russia, 420111,

³Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use
of Tatarstan Academy of Sciences,
28, Dauruskaya St., Kazan, Russia, 420087,
e-mail: juliaprof@mail.ru

Water quality standards are a key tool for regulating anthropogenic pressure on water bodies. A scientifically-based approach to the development of regional water quality standards is the use of modern mathematical methods for the analysis of experimental data and information technologies. We have developed a methodology for determining regional threshold standards for permissible discharge of liquid industrial waste for selected types of surface waters. The presented methodology uses a symbiosis of cluster analysis and expert evaluation methods, which allows to increase the validity of the results obtained. The typification of surface waters was carried out for water bodies of the territory of the Republic of Tatarstan on the basis of long-term systematic observations. Clustering was carried out according to the sets of all determined hydrochemical indicators using Kohonen neural self-organizing networks implemented in the author's neural network filtering model. Experts in the relevant subject area acted as experts to assess the homogeneity of data groups in each of the selected clusters. Each heterogeneous group established by experts was divided into clusters using the Kohonen neural network until the required uniformity was achieved. Based on expert analysis, hydrochemical indicators, which had a uniform variability of values and did not allow water typing, were excluded from further evaluation. According to the values of other hydrochemical indicators, six types of waters are distinguished. Threshold values of hydrochemical indicators for clusters corresponding to the upper threshold of the variational series of values are determined. The obtained regional threshold concentrations for each type of water are proposed to be used to calculate the standards of permissible discharges during the disposal of liquid waste into water use facilities located in the Volga-Kama basin.

Keywords: liquid production waste, discharge, water bodies, neural network technologies, regional threshold concentrations, standards permissible discharges.

Жидкие отходы (ЖО), образованные в процессе производства и подлежащие сбросу в поверхностные водные объекты после очистки и разбавления, являются одним из основных источников загрязнения поверхностных вод. Проблема регулирования поступления ЖО в водные объекты является актуальнейшей задачей и осуществляется на основе системы нормирования, исходя из отнесения водных объектов к определённым группам, за счёт оценки способности к разбавлению ЖО. В свою очередь, эта способность определяется гидрологическими и гидрохимическими характеристиками водного объекта, которые учитываются при расчёте отечественных нормативов допустимых сбросов (НДС) в настоящее время лишь в виде оценки гидрологических критериев кратности разбавления и на основе предельно допустимых концентраций (ПДК) [1–4]. Вместе с этим в научных публикациях обосновывается учёт местных природно-климатических особенностей и разработка региональных пороговых концентраций, как альтернативы ПДК [5–6]. Региональные пороговые концентрации должны быть разработаны применительно к конкретному речному бассейну или природно-климатической зоне таким образом, чтобы водоохранные мероприятия в отношении поверхностных водных объектов, относящихся к одной и той же эколого-гидрологической системе (речной бассейн в

целом, регион) были скоординированными и экологически обоснованными [7].

Следует отметить, что зарубежные системы стандартов и нормативов качества вод начали использовать бассейновый подход для определения региональных нормативов качества значительно раньше отечественных. В частности, стандарты предельно допустимой антропогенной нагрузки на водные объекты, используемые в США (Total Maximum Daily Load – TDML), реализуют бассейновый подход с 1994 г. [8–9].

Система управления водными ресурсами Франции также строго структурирована по бассейновому принципу, и управление осуществляется специальными бассейновыми комитетами [10–11]. Вместе с признанием необходимости реализации региональных нормативов, важно отметить, что величина допустимых сбросов не может оставаться постоянной из года в год, а зависит от гидрологического режима водотоков и условий формирования природного гидрохимического режима [12–13].

Проблема выделения диапазонов региональных нормативов, удовлетворяющих колебаниям в состоянии водного объекта, по нашему мнению, решается с помощью фиксации относительно стабильных во времени и пространстве гидрохимических состояний с помощью кластерного анализа. Выделенные в разные кластеры образцы отражают разные

режимы функционирования водного объекта, к которым можно применить бассейновый подход, выделяя для них свои собственные региональные нормативы [14].

Нами предлагается принципиально новый подход к разработке региональных нормативов на основе сочетания кластерного анализа и экспертной оценки, что позволит, с одной стороны, повысить адекватность оценки со стороны специалистов предметной области, а с другой, даёт строгое математическое обоснование полученным в результате оценкам.

Целью работы являлось определение алгоритма расчёта нормативов сбросов жидких отходов и региональных нормативов качества – типовых пороговых концентраций.

Объекты и методы исследования

Согласно [1], значения показателей природного фона акваторий определяются на основании данных наблюдений. Пороговые значения показателей нами предлагается устанавливать в процессе кластеризации, что позволяет учесть региональную специфику и адекватно оценить водные объекты с выделением типов вод для последующей разработки нормативов. Для увеличения точности и адекватности интегральных оценок предлагается использовать методику многоуровневой нейросетевой фильтрации, описанную в работе [15]. В отличие от классической кластеризации, в данной методике решение о дальнейшей детализации (делении кластера на подкластеры) принимается экспертно. Производится многократное повторение процесса кластеризации выбранным алгоритмом для тех групп данных (кластеров), где детализация недостаточна, т. е. кластер не однороден с точки зрения экспертов.

Разработанная методика была опробована на наборе гидрохимических показателей поверхностных вод Республики Татарстан в 15 точках отбора проб, расположенных на различных участках Волжско-Камского бассейна (р. Волга, р. Кама, р. Свияга, р. Ашит, р. Казанка, р. Меша, р. Сулица) с ежемесячной дискретностью и фиксацией координат точек пробоотбора. Анализ проводили по гидрохимическим показателям, характеризующим качество поверхностных вод: синтетическим поверхностно-активным веществам (СПАВ); биохимическому потреблению кислорода за 5 суток (БПК₅); химическому потреблению кислорода (ХПК); минерализации; прозрачности; температуре; электропроводно-

сти; жёсткости; содержанию: взвешенных веществ; нефтепродуктов; Fe²⁺; Al³⁺; NH₄⁺; Pb²⁺; Ca²⁺; O₂ (раств.); Mg²⁺; Cu²⁺; Zn²⁺; Na⁺; K⁺; Ni²⁺; NO₃⁻; NO₂⁻; PO₄³⁻; SO₄²⁻; HCO₃⁻; Cl⁻; Mn (общий); P (общий); фенолу в течение трёх лет (2018–2020 гг.). Для определения нефтепродуктов использовали метод ИК-спектрометрии; содержания ионов металлов – атомно-абсорбционной спектрометрии; фенола – газожидкостной хроматографии; хлорид-, сульфат- и нитрат-ионов – ионной хроматографии. Для остальных показателей применяли соответствующие аттестованные методики анализа.

В качестве экспертов, оценивающих степень детализации разбиения на кластеры, выступали научные сотрудники лаборатории биогеохимии Института проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан. На основе экспертного анализа на этом этапе был сделан вывод о незначительной временной и пространственной изменчивости таких показателей, как СПАВ; БПК₅; ХПК; прозрачность; температура; электропроводность; содержание Al³⁺; NH₄⁺; Pb²⁺; Cu²⁺; Zn²⁺; Ni²⁺; NO₃⁻; NO₂⁻; Mn (общий); P (общий); фенол, в связи с чем данные показатели были исключены из дальнейшего анализа. Для дальнейшего анализа были использованы следующие показатели: общая минерализация, содержание кислорода, HCO₃⁻; Ca²⁺; Mg²⁺; Na⁺ + K⁺; Fe²⁺; нефтепродукты; SO₄²⁻; PO₄³⁻; Cl⁻.

Вычисления были проведены с использованием программного пакета анализа данных Deductor Studio 4.3. Кластеризацию осуществляли с помощью нейронной самообучающейся сети Кохонена. Было выделено 4 кластера. По заключению экспертов, наборы данных в кластере № 1 обладают недостаточной степенью однородности. Было произведено разбиение кластера № 1 на три, и выделено 6 типов поверхностных вод, удовлетворяющих заданным экспертами условиям детализации процедуры кластеризации и охватывающих основную изменчивость гидрохимического состава вод Волжско-Камского бассейна.

В результате были сформированы соответствующие выборки гидрохимических показателей и проведена их статистическая обработка с расчётом средних значений и медиан, а также доверительных интервалов и квартильных размахов каждого показателя. Описательная статистика вариационных рядов данных позволила выявить диапазоны

значений, характеризующих тот или иной кластер показателей. Крайние значения диапазонов математического ожидания можно рассматривать как пороги (нормативы) показателей в данных конкретных условиях. Статистическую значимость различий оценивали с помощью непараметрического критерия Краскела-Уоллиса, с последующей парной оценкой по Манна-Уитни. Верхний порог соответствует верхнему квартилю (75%), нижний – нижнему квартилю (25%) вариационного ряда. Статистические расчёты проводили в соответствующих модулях программы Statistica.

Определены пороговые значения показателей – типовые пороговые концентрации (ТПК), характеризующие разные типы вод, соответствующие верхнему квартилю вариационного ряда значений. Для учёта гидрохимических особенностей установленных типов вод расчёты НДС предлагается осуществлять на основе регламентированной методики, по формуле:

$$\text{НДС} = q \cdot C_{\text{НДС}_i}, \quad (1)$$

где q – максимальный часовой расход сточных вод, м³/ч; $C_{\text{НДС}_i}$ – концентрация i -го вещества, которая может быть допущена в сточных водах, г/м³.

Величину $C_{\text{НДС}_i}$ предлагается определять следующим образом:

$$C_{\text{НДС}_i} = N \cdot (\text{ТПК}_i - C_{\text{СР}_i}) + C_{\text{СР}_i}, \quad (2)$$

где ТПК_i – пороговое значение показателя i -го вещества для установленного типа воды; $C_{\text{СР}_i}$ – средняя концентрация i -го вещества, полученная по данным наблюдений; N – кратность общего разбавления ЖО в водном объекте.

Результаты и обсуждение

В результате проведённого исследования выделены типы вод, отличающиеся по значениям гидрохимических показателей. Определены значения пороговых концентраций (ТПК) для вод каждого типа с целью последующего расчёта НДС.

Кластер 0. Тип воды 1. Гидрокарбонатная вода кальциево-магниевая высокой минерализации (не более 1095 мг/л), высокой жёсткости (не более 13,7 мг-экв./л), с высоким содержанием кислорода (не менее 8,5 мгО₂/л).

Кластер 1. Тип воды 2. Гидрокарбонатная кальциево-магниевая вода умеренной минерализации (не более 276,5 мг/л), средней жёсткости (не более 3,3 мг-экв./л), со средним содержанием кислорода (не менее 7,41 мгО₂/л).

Кластер 2. Тип воды 3. Гидрокарбонатная кальциево-магниевая вода средней минерализации (не более 640 мг/л), повышенной жёсткости (не более 7,93 мг-экв./л), с высоким содержанием кислорода (не менее 8,2 мгО₂/л).

Кластер 3. Тип воды 4. Гидрокарбонатная кальциево-магниевая вода повышенной жёсткости (не более 13,1 мг-экв./л), высокой минерализации (не более 960 мг/л), с высоким содержанием кислорода (не менее 7,9 мгО₂/л).

Кластер 4. Тип воды 5. Гидрокарбонатная кальциево-магниевая вода средней жёсткости (не более 11,3 мг-экв./л), умеренной минерализации (не более 850 мг/л), с высоким содержанием кислорода (не менее 9,7 мгО₂/л).

Кластер 5. Тип воды 6. Гидрокарбонатная кальциево-магниевая вода средней жёсткости (не более 8,38 мг-экв./л), умеренной минерализации (не более 670 мг/л), со средним содержанием кислорода (не менее 6,9 мгО₂/л).

Значения остальных оцениваемых показателей по выделенным типам вод приведены в таблице.

Таблица

Пороговые концентрации гидрохимических показателей в разных типах природных вод

Тип природных вод Type of natural waters	Типовые пороговые концентрации, мг/л Typical threshold concentrations, mg/L								
	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Fe ²⁺	нефте-продукты petroleum products	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻
1	365	223	44,0	58	0,082	0,078	391	0,247	21,3
2	127	48	10,6	16	0,139	0,025	66,4	0,259	26,1
3	365	117	26,6	25	0,077	0,050	141	0,420	15,7
4	315	199	35,2	30	0,094	0,040	371	0,390	18,5
5	342	164	36,6	25	0,079	0,040	301	0,284	18,0
6	300	117	23,6	25	0,143	0,047	173	0,428	19,7

Предлагаемые подходы можно использовать для разработки нормативов качества для различных водных объектов на региональном уровне. Система регионального экологического нормирования природных вод предназначена для регулирования антропогенной нагрузки и сохранения условия для самовосстановления нарушенных водных экосистем.

Выделенные в результате кластеризации 6 типов поверхностных вод охватывают основную изменчивость гидрохимического состава вод Волжско-Камского бассейна. К одному и тому же типу вод (кластеру) могут относиться как рядом расположенные створы одного и того же водного объекта, так и участки разных водных объектов, имеющих схожие гидрохимические режимы. В то же время, на одном и том же водном объекте, в частности, на водотоках, могут отмечаться участки с разными типами вод. Так, многие верховья малых рек относятся к 1 типу, а их устья – к 3 типу, воды водных объектов Предволжья чаще всего относятся к 5 и 6 типу, а воды рек, расположенных в Камском бассейне, соответствуют 2 и 4 типу и т. д. Таким образом, представленная типизация обобщает гидрохимические особенности рассматриваемых участков, а то обстоятельство, что их пространственные и физико-географические условия расположения часто оказываются схожими для одного типа вод лишь подтверждают эффективность предлагаемого подхода.

Заключение

Качество природных вод в участках Волжско-Камского бассейна характеризуется значительной пространственной неоднородностью и природными особенностями формирования состава вод, что необходимо учитывать при нормировании и регулировании антропогенного воздействия на водные объекты. В России в настоящее время при обосновании нормативов допустимых сбросов вредных веществ используются одинаковые для всей территории страны федеральные ПДК, не учитывающие природные особенности водных объектов. Нами обоснован подход для нормирования сбросов ЖО для различных типов вод, отличающихся по значениям гидрохимических показателей водных объектов, с апробацией на конкретных участках Волжско-Камского бассейна. Использование бассейновых принципов и нейросетевых технологий с экспертной оценкой детализации

процедуры кластеризации позволяет математически обосновать результаты типизации и нормирования. Выделение типов вод необходимо для нормирования компонентов, концентрация которых в природных водах в большей степени обусловлена природными и в меньшей степени – антропогенными условиями. Типовые пороговые концентрации должны быть менее жесткими, чем федеральные нормативы ПДК. А разрабатываемые на их основе НДС должны способствовать увеличению адекватности требований к очистке ЖО.

References

1. Methodological guidelines for the development of standards for permissible impact on water bodies. Are approved by the order of the Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Russian Federation of 12.12.2007 No. 328 (are registered by the Ministry of Justice of the Russian Federation of 23.01.2008 No. 10974) (in Russian).
2. Nosal A.P. Geocological problems of water quality management and their solution on the basis of the system of regional rationing of impact on water bodies: Dissertation for the degree of Doctor of Geographical Sciences. Yekaterinburg, 2004. 282 p. (in Russian).
3. Nikanorov A.M., Bryzgalov V.A., Chernogaev G.M. Anthropogenic-altered natural background and its formation in freshwater ecosystems of Russia // *Meteorology and Hydrology*. 2007. No. 11. P. 62–79 (in Russian). doi: 10.3103/S1068373907110064
4. Issues of environmental rationing and development of a system for assessing the state of reservoirs / Eds. D.S. Pavlov, G.S. Rosenberg, M.I. Shatunovsky // *Materials of the Joint Plenum of the Scientific Council of the Department of Hydrobiology and Ichthyology of the Russian Academy of Sciences, the Hydrobiological Society of the Russian Academy of Sciences and the Interdepartmental Ichthyological Commission*. Moskva: Partnership of scientific publications of KMK, 2011. 196 p. (in Russian).
5. Khosrovoyants I.L. Scientific basis of instrumentation of diagnostic and prognostic calculations of water quality in water bodies. Moskva: ZAO PO Sovintervod, 2006. P. 46–49 (in Russian).
6. Seleznev V.A., Bepalova K.V. Environmental criteria for rationing the discharge of pollutants into water bodies // *Bulletin of the Volga University named after V.N. Tatishchev*. 2015. No. 1 (23). P. 130–139 (in Russian).
7. Nikanorov A.M., Chernogaeva G.M., Belyaev S.D. Fundamental and applied problems of surface water quality // *VII All-russian Hydrological Congress: theses of plenary reports*. Sankt-Petersburg: Publication of the State Hidrological Institute, 2013. P. 43–53 (in Russian).

8. Water Quality Standards Handbook, EPA [Internet resource] <https://www.epa.gov/wqs-tech/water-quality-standards-handbook/> (Accessed: 14.05.2021).
9. Thissen R.M., Thome M.C., Maul P.R., Prohl G., Wheeler H.S. Modelling radionuclide distribution and transport in the environment // *Environmental Pollution*. 1999. No. 100. P. 151–177.
10. Karadashina, L.F., Khokhlyavin S.A., Sursyakov V.N. Experience of water resources management in the European Union and its significance for Russia Text // *Russian Water Industry: problems, technologies, management*. 2002. V. 4. No. 5. P. 406–413 (in Russian).
11. Directive No. 2000/60/Yes of 23 October 2000 of the European Parliament and the Council of the European Union establishing the framework for Community action on water policy [Internet resource] <http://europa.eu.int/smartapi/cgi/> (Accessed: 14.05.2021).
12. Chernogaeva G.M., Kuzmich V.N. The problem of rationing the flow of chemicals from the catchment area // *Meteorology and Hydrology*. 2003. No. 3. P. 75–86 (in Russian).
13. Stokov A.A. Features of water quality rationing in the development of standards for permissible impact on water bodies // *Bulletin RUDN. Series Ecology and Life Safety*. 2014. No. 3. P. 105–109 (in Russian).
14. Tunakova Y.A., Novikova S.V., Ivanov D.V., Shagidullin A.R., Valiev V.S., Morais A.J. Approaches for establishing threshold concentrations of priority pollutants in urban ecosystem components // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 3. P. 23–28 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-023-028 2020
15. Novikova S.V., Tunakova Yu.A., Shagidullin A.R., Kremlin E.S., Valiev V.S., Gabdrakhmanova G.N., Kuznetsova O.N. Use of neural network technologies for zoning the territory on the example of Kazan // *Bulletin of the Technological University*. 2019. V. 22. No. 5. P. 128–131 (in Russian).

Технологические решения и опыт промышленной переработки жидких кислотно-щелочных отходов

© 2021. В. А. Бродский, к. х. н., доцент, А. В. Колесников, к. т. н., доцент, Ю. О. Малькова, ведущий инженер, П. Н. Кисиленко, к. т. н., главный специалист, А. В. Перфильева, к. т. н., главный специалист, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: vladimir_brodsky@mail.ru

На промышленных предприятиях имеются остатки материалов и сырья, которые образовались в ходе производства и утратили начальные свойства. Эти материалы принято называть техногенными отходами. Анализ отходов I и II классов опасности из перечня Федерального классификационного каталога отходов показал, что необходима переработка таких жидких отходов, как отработанные кислоты (серная, соляная, азотная, фосфорная), остатки щелочных реагентов (гидроксидов калия и натрия), отработанные растворы обработки металлических поверхностей (фосфатирования, оксидирования, обезжиривания, пассивации, травления и других), отработанные электролиты (никелирования, цинкования, кадмирования и другие) и др. Характерной особенностью данного вида отходов является значительное содержание токсичных ионов тяжёлых металлов, нефтепродуктов, повышенный солевой фон. Перечисленные отходы являются близкими к тем, которые образуются в гальванических производствах и в производствах неорганических материалов. Это позволило подготовить предложения по технологическим решениям для комплексной переработки жидких отходов I и II классов опасности.

В работе приведены данные лабораторных исследований и промышленных испытаний процесса очистки кислотно-щелочных сточных вод и отработанных технологических растворов от малорастворимых соединений металлов, а также органических соединений различной природы. Показана высокая эффективность совместного использования реагентного метода, методов электрофлотации, мембранной фильтрации и сорбции для очистки сточных вод от ионов металлов и органических загрязнений. Достигнуты следующие технологические показатели эффективности очистки: эффективность извлечения ионов металлов в виде малорастворимых соединений 96–99%, эффективность извлечения нефтепродуктов, промышленных масел и поверхностно-активных веществ более 90%.

Ключевые слова: сточные воды, ионы металлов, нефтепродукты, реагентная обработка, электрофлотация, фильтрация, сорбция.

Technological solutions and experience of industrial processing of liquid acid-alkaline waste

© 2021. V. A. Brodskiy ORCID: 0000-0003-2266-795X, A. V. Kolesnikov ORCID: 0000-0002-4586-6612, Yu. O. Malkova ORCID: 0000-0002-6166-9950, P. N. Kisilenko ORCID: 0000-0002-1261-0426, A. V. Perfilieva ORCID: 0000-0002-6923-8709, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047, e-mail: vladimir_brodsky@mail.ru

At industrial enterprises, there are remnants of production and raw materials that were formed during manufacturing and lost their initial properties. These materials are commonly referred to as man-made waste. The analysis of waste of hazard classes I and II from the list of Federal Classification Catalog of Waste showed that it is necessary to process such liquid waste as spent acids (sulfuric, hydrochloric, nitric, phosphoric), residues of alkaline reagents (potassium and sodium hydroxides), spent solutions for treating metal surfaces (phosphating, oxidation, degreasing, passivation, etching, etc.), spent electrolytes (nickel plating, galvanizing, cadmium), etc. A characteristic feature of this type of waste is a significant content of toxic ions of heavy metals, petroleum products, an increased salt background. The listed wastes are close to those that are formed in electroplating industries and in the production of inorganic materials. This made it possible to prepare proposals for technological solutions for the integrated processing of liquid waste of hazard classes I and II.

The paper presents the data of laboratory studies and industrial tests of the process of purification of acid-base wastewater and waste technological solutions from poorly soluble metal compounds, as well as organic compounds of various nature. The high efficiency of the combined use of the reagent method, electroflotation, membrane filtration and

sorption methods for wastewater treatment from metal ions and organic pollutants is shown. The following technological indicators of purification efficiency have been achieved: the efficiency of extraction of metal ions in the form of poorly soluble compounds is 96–99%, the efficiency of extraction of petroleum products, industrial oils and surfactants is more than 90%.

Keywords: waste water, metal ions, petroleum products, reagent treatment, electroflotation, filtration, sorption.

Ионы тяжёлых металлов (ТМ), соли, нефтепродукты и продукты их переработки, а также поверхностно-активные вещества (ПАВ) относятся к основным источникам загрязнения сточных вод (СВ) промышленных предприятий [1, 2]. Они попадают в водоёмы в результате неэффективной организации систем очистки СВ и отработанных технологических растворов предприятий машиностроительной и металлообрабатывающих отраслей промышленности. Наиболее распространённый тип отходов таких предприятий – жидкие кислотнo-щелочные отходы. В кислой части отходов в основном преобладают две кислоты: серная и соляная, с наиболее высоким содержанием серной кислоты (100 г/л). Отход характеризуется высоким содержанием соединений чёрных и цветных металлов (ЧМ и ЦМ): хлорида железа (100 г/л), сульфатов меди (100 г/л) и никеля (100 г/л) и др. В составе щелочной части отхода преобладает содержание гидроксида натрия (100 г/л). Отход также содержит соединения ЧМ и ЦМ. Наиболее высокое содержание у комплексных соединений: алюмината и цинката натрия (по 100 г/л). В целом в кислотнo-щелочном отходе содержание соединений ЧМ и ЦМ может варьироваться от 10 до 200 г/л. Солеcодержание по анионам может составлять 20–200 г/л.

В настоящее время широкое распространение получили комплексные физико-химические методы очистки, совмещающие реагентные, электрохимические, мембранные и сорбционные методы [3–5]. Одним из наиболее современных и перспективных методов электрохимической очистки СВ является электрофлотация [6]. Электрофлотационные установки компактны, высокопроизводительны, упрощают технологические схемы обезвреживания СВ, сравнительно просто автоматизируются [6, 7].

В Российской Федерации эффективность процесса очистки СВ должна соответствовать значениям предельно допустимых концентраций (ПДК) для объектов хозяйственно-бытового и рыбохозяйственного назначения, требованиям СанПиН 1.2.3685-21 и прочих нормативных документов. Государственная политика в области обращения с отходами

I и II классов определяется национальным проектом «Экология» и предусматривает переработку таких отходов с использованием наилучших доступных технологий, к которым относятся физико-химические методы обработки [8].

Цель работы – оценка эффективности применения электрофлотомембранной технологии очистки кислотнo-щелочных отходов на основе анализа экспериментальных данных и результатов промышленной эксплуатации.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования. Лабораторные исследования проводили с использованием модельных растворов, представляющих собой водные растворы, содержащие ионы ЧМ и ЦМ с концентрацией 50–200 мг/л индивидуально и в смеси (масс. соотношение – 1 : 1), водно-органические эмульсии, содержащие органические загрязнения с концентрацией от 10 до 100 мг/л (100–1000 мгO₂/л), а также солевой фон с концентрацией до 50 г/л (раствор Na₂SO₄ и NaCl, масс. соотношение – 1 : 1). Анализ результатов промышленных испытаний проводили на основании данных об эффективности очистки кислотнo-щелочных СВ гальванохимических предприятий.

Для решения задачи очистки отработанных кислотнo-щелочных технологических растворов и СВ от загрязнений неорганической и органической природы специалистами Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева разработаны технологические решения, внедрены установки по извлечению ионов металлов, нефтепродуктов, масел и ПАВ из водных растворов. Установки представляют собой комплекс основного и вспомогательного оборудования. К основному оборудованию относятся реакторы нейтрализации, декантерные центрифуги, фильтр-прессы, двухкамерные электрофлотаторы [9, 10], насыпные механические фильтры или картриджные фильтры, сорбционные колонки с загрузкой активного угля марки БАУ. Вспомогательное оборудование включает реагентные ёмкости, насосы-дозаторы, перемешивающие устройства, источники по-

стоянного тока, оборудование аналитического контроля (рН-метры, RX-метры) и пр. Предложенная технологическая схема включает три основные стадии: две стадии реагентной обработки I и II и стадию доочистки III.

I. Стадия выделения металлов с низким рН гидроксидообразования. На данной стадии (рис. 1а) протекает процесс реагентного осаждения ионов ТМ в виде их гидроксидных форм при протекании реакции нейтрализации кислотно-щелочных стоков до значений рН 5–6. Данная стадия необходима, в первую очередь, для извлечения из обрабатываемых растворов ионов железа (III), не представляющего ценности для дальнейшей переработки.

Нейтрализация кислых стоков проводится с помощью 30% раствора NaOH, щелочных стоков – 30% раствором H₂SO₄. В зависимости от рН среды в процессе обработки образуются различные малорастворимые соединения ТМ (железа, кобальта, кадмия и др.), а также ЦМ (алюминия, олова) при их наличии в отходе. Преимущественно образуются гидроксидные осадки в виде основных солей металлов, например, MeSO₄ · Me(OH)₂ · H₂O. Значения рН начала гидратообразования (рН 1) и полного осаждения (рН 2) основных металлов, выделяемых на I стадии, представлены в таблице 1 [11].

Для укрупнения образующейся дисперсной фазы, а также для более полной и быстрой коагуляции, в соответствии с принятыми под-

ходами, используют флокулянты и коагулянты [12]. В качестве коагулянтов применяются Al₂(SO₄)₃, а также FeSO₄ или FeCl₃. В качестве флокулянта – полиакриламил (до 10 мг/л). Далее нейтрализованные СВ, содержащие дисперсную фазу, подвергают механической очистке на декантере периодического действия для обезвоживания полученного осадка. Осветлённый раствор самотёком поступает в буферную ёмкость, откуда подаётся на следующую стадию обработки, а паста (влажный осадок) – в накопительный бункер с последующим направлением на термическую обработку (t = 600–800 °С) для получения безопасных соединений IV класса – оксидов металлов.

II. Стадия выделения металлов с высоким рН гидроксидообразования. На данной стадии (рис. 1б) происходит извлечение ионов ЦМ в результате выделения их в виде гидроксидов металлов при добавлении в раствор щёлочи до значения рН 9–10. Цветные металлы могут быть рекуперированы и использованы в различных отраслях промышленности, что отвечает современным подходам в области обращения с отходами, направленным на максимальное использование вторичных ресурсов [13]. Значения рН начала гидратообразования (рН 1) и полного осаждения (рН 2) основных металлов, выделяемых на II стадии, представлены в таблице 1 [11].

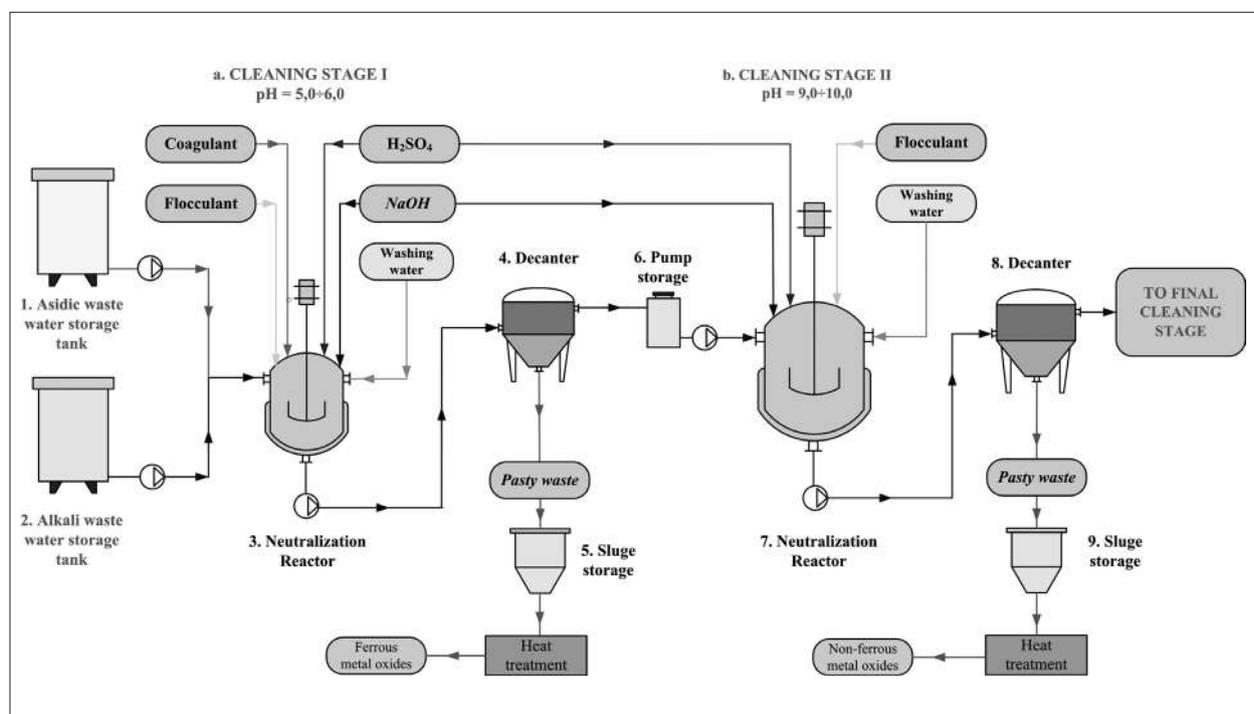


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема реагентной обработки кислотно-щелочных сточных вод
 Fig. 1. Basic technological scheme of reagent treatment of acid-alkaline wastewater

Таблица 1 / Table 1

Значения pH начала гидратообразования (pH 1) и полного осаждения (pH 2) основных металлов, выделяемых на I и II стадиях обработки сточных вод / The pH values of the beginning of hydrate formation (pH 1) and complete precipitation (pH 2) of the base metals released at the I and II stages of wastewater treatment

pH	Стадия I / Stage I				Стадия II / Stage II					
	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Sn ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺
1	2,3	4,0	4,9	4,0	6,4	5,5	6,5	6,5	7,7	8,8
2	4,1	5,2	6,8	10,0	8,0	10,0	10,0	10,0	10,5	10,5

Для укрупнения образующейся дисперсной фазы применяется полиакриламид. Нейтрализованные СВ подвергаются механической очистке на декантере. Осветлённый раствор подаётся на стадию электрофлотомембранной доочистки. Обработка флотошлама (пульпы) протекает аналогично стадии I.

III. Стадия электрофлотомембранной доочистки. На данной стадии происходит доизвлечение малорастворимых соединений металлов, не удалённых на стадиях I и II. В основе электрофлотационного процесса лежит электролиз воды, генерирующий газовый поток водорода и кислорода, используемый для разделения систем «жидкость-дисперсная фаза» или «жидкость-эмульсия». Процесс электролиза воды с получением газообразного водорода и кислорода описывается следующим суммарным уравнением:

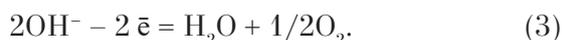


Основными электрохимическими процессами, протекающими в электрофлотационном аппарате с нерастворимыми электродами, являются:

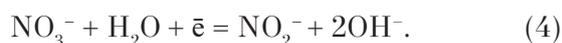
– на катоде выделяется водород и образуются гидроксид-ионы:



– на аноде происходит образование молекул воды и выделение кислорода:



При электролизе растворов, содержащих повышенную концентрацию NO₃⁻ (5 г/л и более), на катоде протекает реакция восстановления:



Выход по току для водорода, и, как следствие, газонасыщение снижается.

При электролизе растворов, содержащих хлорид-ионы, на аноде протекает реакция выделения газообразного хлора:



Однако, протекание данной реакции на нерастворимых электродах ОПТА (DSA® титан, покрытый смесью оксидов рутения и титана (RuO₂-TiO₂/Ti), возможна в условиях кислых сред при избытке в обрабатываемом растворе хлорид-ионов. В условиях избытка OH⁻ ионов по отношению к Cl⁻ ионам будет протекать реакция выделения кислорода. В случае обработки щелочной части кислотно-щелочного отхода выделение хлора невозможно.

Принципиальная технологическая схема электрофлотомембранного процесса представлена на рисунке 2. Основным элементом установки является электрофлотатор 1, оборудованный гидрозатвором (а) для выпуска обработанной воды. В средней части аппарата установлена вертикальная перегородка (b), разделяющая его объём на две камеры: предварительной очистки (c) и доочистки (d). В камерах помещаются электродные блоки (e), катод – сетка из нержавеющей стали 12X18H10T, анод – ОПТА, подключаемые к источнику постоянного тока. В камере (c) электроды представляют собой вертикально расположенные пластины, их площадь превышает горизонтальное сечение камеры для большего газонаполнения очищаемого раствора. В камере (d) электроды выполнены из горизонтально расположенных сетчатых пластин, площадь электродов равна горизонтальному сечению камеры.

Для интенсификации процесса в раствор вводят коагулянты (Al₂(SO₄)₃, FeSO₄ или FeCl₃) и флокулянт – полиакриламид.

Выделение частиц гидроксидов металлов и эмульсий нефтепродуктов и масел из водного раствора осуществляется электрофлотацией, доочистка воды от мелкодисперсных нерастворимых соединений – методами мембранной фильтрации. В качестве эффективной меры очистки предлагается использовать каскад

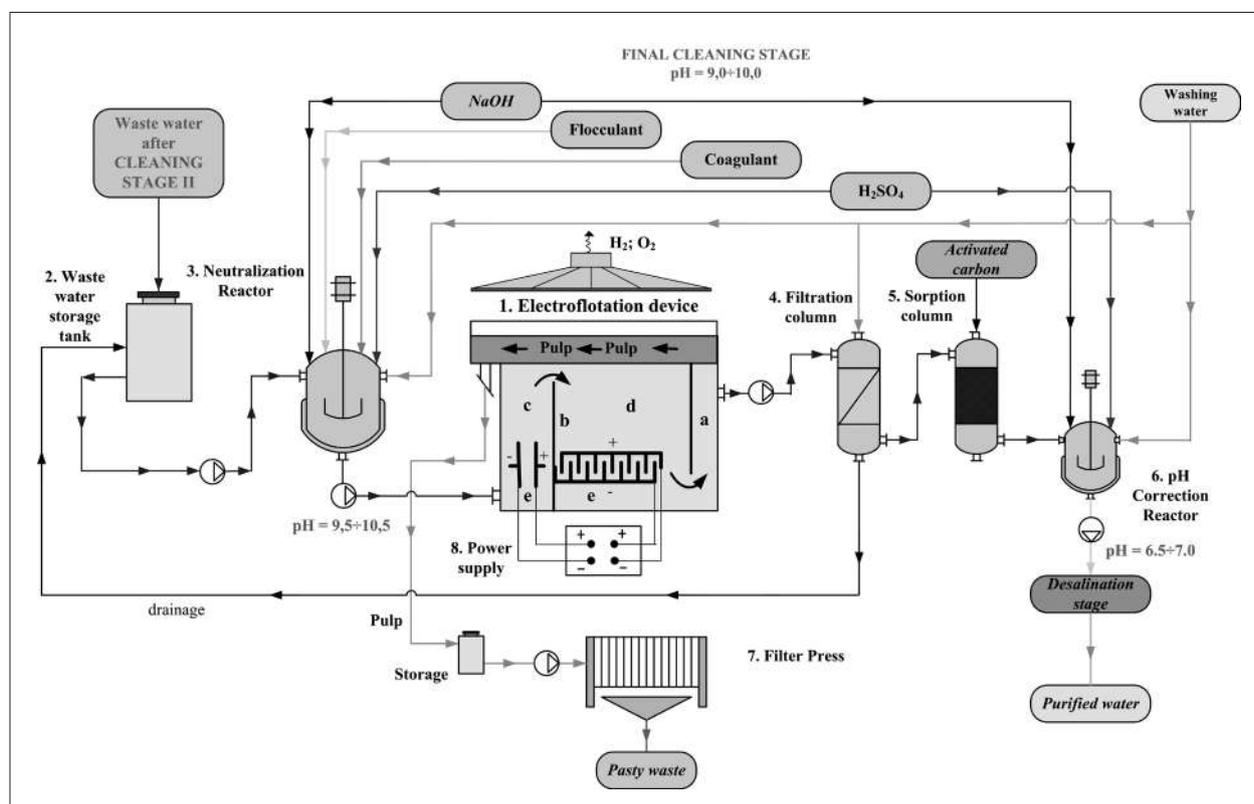


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема электрофлотомембранного процесса доочистки кислотно-щелочных сточных вод

Fig. 2. Basic technological scheme of the membrane electroflotation process of acid-alkaline wastewater after treatment

мембранных фильтров с диаметром пор 200, 100, 20 и 1 мкм. При наличии водорастворимых фракций нефтепродуктов, масел, а также ПАВ, вода подаётся на сорбционный фильтр. Пастообразный продукт после фильтр-пресса направляется на термообработку вместе с обезвоженным осадком стадии II.

Контролируемыми параметрами процесса являются: значение pH растворов, плотность тока и напряжение на электрофлотаторе, скорость протока очищаемого раствора, остаточные концентрации после каждой стадии очистки. Эффективность процесса очистки оценивается по степени извлечения металлов α (%) и показателю ХПК (мгО₂/л) для органических загрязнений.

Степень извлечения металлов рассчитывали как отношение разницы между исходной и конечной концентрациями загрязняющих компонентов в растворе (в связанной, ионной и молекулярной формах):

$$\alpha = [(C_0 - C_t)/C_0] \cdot 100\%. \quad (6)$$

массовую концентрацию металлов определяли с использованием атомно-абсорб-

ционного спектрометра KVANT-2A по стандартизированной методике. Интегральный показатель ХПК определяли титриметрически:

$$\text{ХПК} = [(a - b) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000]/V, \quad (7)$$

где a – объём соли Мора на титрование в холостом опыте, мл; b – объём соли Мора на титрование пробы, мл; N – нормальность титрованного раствора соли Мора; V – объём пробы, мл; 8 – эквивалент кислорода.

Средний гидродинамический диаметр и ζ -потенциал дисперсной фазы определяли с помощью лазерного анализатора «Photocor Compact Z».

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили путём вычисления среднего арифметического результатов трёх экспериментов. Выборка экспериментов включала данные с расхождением не более 5%.

Результаты и обсуждение

Проведены исследования, посвящённые интенсификации процессов электрофлотации и фильтрации. Изучено влияние концентраций

электролитов и металлов на поверхностные характеристики – средний гидродинамический диаметр (d_{av} , мкм), электрокинетический потенциал (ζ , мВ) и эффективность совместного электрофлотационного извлечения (α , %) малорастворимых соединений металлов из растворов электролитов.

Показано, что эффективность электрофлотационного извлечения суммы металлов ($C_{\Sigma Me} = 100$ мг/л) в присутствии электролита (раствор Na_2SO_4 и $NaCl$, 50 г/л) снижается на 2–5% по сравнению с раствором без электролита. Повышение концентрации суммы металлов в два раза ($C_{\Sigma Me} = 200$ мг/л) в присутствии электролита приводит к более существенному снижению эффективности электрофлотационного процесса, α не превышает 32–46% через 10 мин после начала процесса. Этот факт можно объяснить увеличением содержания мелкодисперсной фазы в растворах с увеличением концентрации электролита и металлов, разделением частиц на 2 фракции по размеру (76 мкм (100%) – без электролита; 46 мкм (37%) и 1,5 мкм (63%) – в растворе солей), а также снижением значений ζ -потенциала (с -2,5 до -7 мВ), что приводит к снижению

эффективности процессов фильтрации и седиментации [14].

Изучены пути повышения эффективности процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений металлов из растворов электролитов на примере раствора с суммарным содержанием металлов $C_{\Sigma Me} = 200$ мг/л и электролита $C_{\Sigma electrolyte} = 50$ г/л. В растворы добавляли ПАВ различной природы (5 мг/л): полиэтиленгликоль (PEG-1500, неионный), лаурилсульфат натрия (SDS ($NaDDS$), анионный), алкилдиметил (2-гидроксиэтил) аммоний хлорид (KATINOL, катионный). Полученные данные представлены на рисунке 3.

Установлено, что в присутствии анионного ПАВ степень извлечения по всем металлам превышает 99%. В присутствии неионного ПАВ процесс протекает менее эффективно – степень извлечения достигает 70%. Катионный ПАВ полностью подавляет процесс извлечения, α не превышает 10% по всем металлам, что значительно ниже, чем в растворе без ПАВ. Это можно объяснить влиянием ПАВ на поверхностные характеристики дисперсной фазы. В присутствии ПАВ анионного

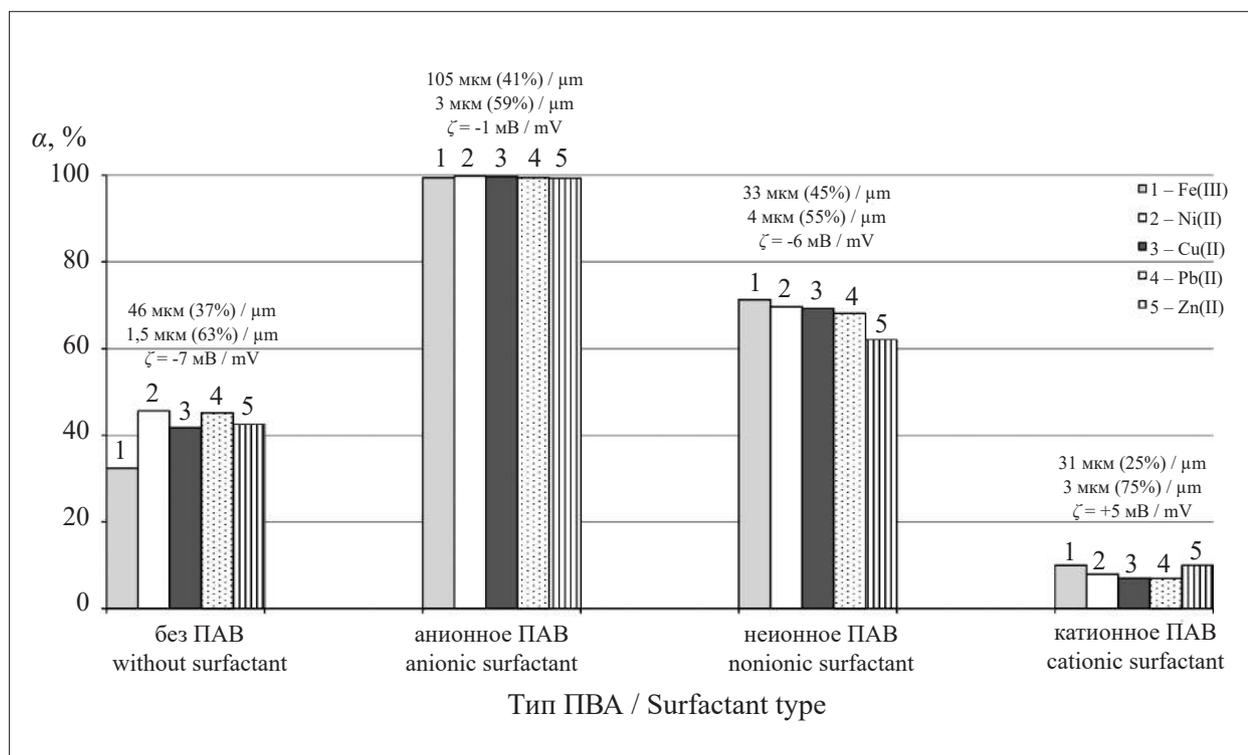


Рис. 3. Влияние ПАВ анионного, катионного и неионного типов на поверхностные характеристики и эффективность электрофлотационного извлечения суммы соединений металлов (рН 9,5–10,5; $\tau = 10$ мин; $I_v = 0,4$ А/л)

Fig. 3. The effect of surfactants of anionic, cationic and nonionic types on the surface characteristics and efficiency of electroflotation extraction of the sum of poorly soluble metal compounds (pH 9.5–10.5; $\tau = 10$ min; $I_v = 0.4$ A/L)

Таблица 2 / Table 2

Сравнение различных методов очистки сточных вод от ионов ТМ в присутствии ПАВ и нефтепродуктов
Comparison of various methods of wastewater treatment from heavy metal ions in the presence of surfactants and petroleum products

Загрязнитель Pollutant	Степень извлечения Me^{n+} / Органика суммарно, α Degree of extraction Me^{n+} / Organic total, α		
	седиментация τ 120 мин sedimentation, τ 120 min	электрофлотация τ 10 мин electroflotation τ 10 min	электрофлотация + микрофльтрация electroflotation + microfiltration
H_2O – Shell, NaDDS – Cu^{2+}	<u>22%</u> 45–50%	<u>92%</u> 80–90%	$\geq 99\%$ 90–95%
H_2O – Shell, NaDDS – Ni^{2+}	<u>30%</u> 60–70%	<u>96%</u> 90–95%	$\geq 99\%$ 95–98%
H_2O – Shell, NaDDS – Fe^{3+}	<u>45%</u> 50–60%	<u>96%</u> 85–90%	$\geq 99\%$ 90–95%

Примечание: $C_{Shell} = 1$ мг/л, $C_{NaDDS} = 100$ мг/л, $C_{Me} = 50$ мг/л, $pH = 9,5-10,5$, $I_v = 0,4$ А/л.
Note: $C_{Shell} = 1$ mg/L, $C_{NaDDS} = 100$ mg/L, $C_{Me} = 50$ mg/L, $pH = 9.5-10.5$, $I_v = 0.4$ A/L.

Таблица 3 / Table 3

Результаты промышленных испытаний совместного использования реагентного, электрофлотационного и мембранного методов для очистки сточных вод гальванохимических предприятий
Results of industrial tests of the joint use of reagent, electroflotation and membrane methods for wastewater treatment of galvanotechnical enterprises

Загрязнитель Pollutant		Исходная концентрация C_0 , мг/л Initial concentrations C_0 , mg/L	Остаточная концентрация $C_{ост.}$, мг/л Residual concentrations $C_{res.}$, mg/L	Степень извлечения α , % Degree of extraction α , %	ПДК хозяйственно-питьевого назначения, мг/л MPC for household and drinking purposes, mg/L
Группа 1 Group 1 (pH 5–6)	Fe^{3+}	80–100	0,8–1,0	99	0,3 (1)
	Al^{3+}	50–75	0,5–0,75	99	0,2 (0,5)
	Cr^{3+}	15–25	0,6–1,0	96	0,5
	Sn^{2+}	5–10	0,05–0,1	99	–
Группа 2 Group 2 (pH 9–11)	Cu^{2+}	5–10	0,05–0,1	99	1
	Ni^{2+}	10–20	0,2–0,4	98	0,02
	Zn^{2+}	20–40	0,2–0,4	99	1
	Co^{2+}	15–25	0,15–0,25	99	0,1
	Cd^{2+}	5–10	0,15–0,3	97	0,001
	Mn^{2+}	4–8	0,08–0,16	98	0,1
	Pb^{2+}	5–10	0,05–0,1	99	0,01
Суспензии ¹ / Suspension ¹		200–250	2,5–5	98–99	1,5
Соли ² / Salts ²		1000–1500	800–1200	800–1200	45–500 ²
pH		5,0–6,0	7,0–8,0	–	6,0–9,0
Полиакриламид Polyacrylamide		5	0,01–0,05	≥ 99	0,1
Органические эмульсии ³ Organic emulsions ³		ХПК, мгО/л / COD, mgO/L			
		600–800	60–70	85–95	15

Примечание: 1 – гидроксиды, фосфаты, карбонаты; 2 – NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ; 3 – ПАВ, минеральные масла, бензин и т. п.; $I_v = 0,25-0,3$ А/л, $C_{коагулянт} = 50-100$ мг/л (Al^{3+}).

Note: 1 – hydroxides, phosphates, carbonates; 2 – NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ; 3 – surfactants, mineral oil, gasoline, et al.; $I_v = 0.25-0.3$ A/L, $C_{coagulant} = 50-100$ mg/L (Al^{3+}).

типа происходит двухкратное укрупнение частиц дисперсной фазы, заряд стремится к изоэлектрическому значению. В присутствии катионного ПАВ происходит увеличение мелкодисперсной фазы с размером частиц до 2 мкм, заряд приобретает положительное значение. Это может негативно влиять на процессы флокуляции и электрофлотации в целом.

Проведено исследование влияния машинного масла на примере масла Shell в присутствии избытка ПАВ анионного типа (NaDDS) на эффективность электрофлотационного извлечения индивидуальных соединений металлов на примере $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (табл. 2).

Показано, что введение минерального масла в исследуемые растворы, содержащие ионы металлов, замедляет начальную стадию электрофлотационного процесса (первые 5 мин), однако не влияет на конечную степень извлечения, она остаётся высокой, около 95–98% при увеличении продолжительности процесса (20 мин). Масло извлекается на 80–95%, в зависимости от природы сопутствующего металла. Проведено сравнение эффективности методов седиментации и электрофлотации для извлечения дисперсной фазы малорастворимых соединений металлов в присутствии минерального масла Shell и ПАВ анионного типа (NaDDS). Показано преимущество электрофлотации по сравнению с седиментацией, которое заключается в повышенной производительности и эффективности процесса. Установлено, что комбинация реагентного обезвреживания, электрофлотации, фильтрования и сорбции позволяет достигать значений остаточных концентраций по ионам металлов не более 0,1 мг/л, по органическим загрязнениям – не более 10 мгО/л при использовании флокулянтов и коагулянтов.

В таблице 3 приведены результаты промышленных испытаний совместного использования реагентного, электрофлотационного и мембранного методов для очистки кислотно-щелочных СВ гальванохимических предприятий. Обобщена выборка из 5-и предприятий. Металлы разбиты на две группы: 1 – с низким рН образования гидроксидов (рН 5–6), 2 – с высоким (рН 9–10 и выше). Показано, что эффективность процесса извлечения ТМ и ЦМ достигает 96–99%. Содержание органических загрязнений снижается с 600–800 мгО/л до 60–70 мгО/л (степень извлечения 85–95%). Остаточная концентрация ($C_{\text{ост.}}$) по ионам металлов – 0,05–1 мг/л.

Экспериментальные результаты и опыт промышленной эксплуатации разработанной трёхстадийной системы очистки СВ показали, что обработанные таким образом растворы содержат значительный солевой фон и превышение допустимых концентраций по органическим загрязнителям. Применение угледсорбционной очистки СВ от нефтепродуктов и ПАВ обеспечивает извлечение этих загрязнений до остаточных концентраций менее 0,1 мг/л. Исходя из величины равновесной сорбции органики и соответствующих степеней очистки, наиболее удовлетворительные показатели обеспечивают угли марок БАУ. Очистка на активированных углях растворов, содержащих примеси нефтепродуктов в присутствии ПАВ повышает степень извлечения до 95–98% по данным ХПК. При сорбции на активированных углях удаляются не только примеси нефтепродуктов, но и примеси ПАВ.

Полученные результаты по большинству показателей удовлетворяют требованиям ПДК для воды хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (СанПиН 1.2.3685-21), однако не соответствуют требованиям ПДК рыбохозяйственных водоёмов (приказ Минсельхоза РФ № 552).

Для снижения соледержания эффективно совместное использование: микро(ультра)фильтрации для удаления взвешенных веществ; изогидрической кристаллизации сульфата натрия с рекуперацией тепловой энергии для снижения содержания сульфатов с последующим концентрированием раствора обратным осмосом; низконапорного обратного осмоса для получения очищенной воды; выпаривания для получения насыщенного солевого раствора.

Заключение

Экспериментальные исследования и опыт промышленной эксплуатации предложенной трёхстадийной схемы очистки кислотно-щелочных СВ от ионов металлов, нефтепродуктов и ПАВ показали, что совместное использование реагентной обработки, электрофлотации, мембранной фильтрации и сорбции, при условии использования коагулянтов (50–100 мг/л) и флокулянтов (1–5 мг/л) позволяет добиться следующих степеней очистки: от малорастворимых соединений металлов 98–99%, $C_{\text{ост.}}$ – не более 0,1 мг/л; от органических эмульсий 95–98% по данным ХПК, $C_{\text{ост.}}$ – не более 10 мгО/л.

Реализована возможность селективного выделения и разделения в виде пастообразного продукта с влажностью 60% гидроксидов железа(III) и сопутствующих металлов с низким рН образования гидроксидов (рН 5,0–6,0) и более ценного компонента – смеси гидроксидов ЦМ с высоким рН образования гидроксидов (рН 9,0–10,0).

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках исследовательских проектов по стратегическим направлениям развития № 3-2020-033.

References

1. Azimi A., Azari A., Rezakazemi M., Ansarpour M. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review // ChemBioEng Rev. 2017. V. 4 P. 1–24. doi: 10.1002/cben.201600010
2. Ranade V.V., Bhandari V.M. Industrial wastewater treatment, recycling and reuse. Butterworth-Heinemann, Pune, 2014. 576 p.
3. Chen G., Hung Y.T. Electrochemical wastewater treatment processes // Handbook of Environmental Engineering. 2007. V. 5. P. 27–33. doi: 10.1007/978-1-59745-173-4_2
4. Löwenberg J., Zenker A., Krahnstöver T., Böhler M., Baggenstos M., Koch G., Wintgens T. Upgrade of deep bed filtration with activated carbon dosage for compact micro-pollutant removal from wastewater in technical scale // Water Res. 2016. V. 94. P. 246–256. doi: 10.1016/j.watres.2016.02.033
5. Hu J., Aarts A., Shang R., Heijman B., Rietveld L. Integrating powdered activated carbon into wastewater tertiary filter for micro-pollutant removal // J. Environ. Manage. 2016. V. 177. P. 45–52. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.04.003
6. Mohtashami R., Shang J.Q. Electroflotation for treatment of industrial wastewaters: A focused review // Environmental Processes. V. 6. Springer Nature, Switzerland, 2019. P. 325–353. doi: 10.1007/s40710-019-00348-z
7. Khelifa A., Moulay S., Naceur A.W. Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique // Desalination. 2005. V. 181. No. 1–3. P. 27–33. doi: 10.1016/j.desal.2005.01.011
8. Korolkov M.V., Mazhuga A.G. Fundamentals of the state policy of the Russian Federation to create a new industry for industrial waste processing // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 6–12 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-006-012
9. Il'in V.I., Brodskiy V.A. Electroflotomembrane device // Patent RU 136035 U1. Date of publication: 27.12.2013 (in Russian).
10. Il'in V.I., Brodskiy V.A., Nepochatov A.V., Perfilova A.V. Device for electroflotomembrane wastewater treatment from organic pollutants // Patent RU 161969 U1. Date of publication: 20.05.2016 (in Russian).
11. Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Kapustin Yu.I. Electroflotation technology of treatment of wastewater of industrial enterprises. Moskva: Khimiya, 2007. 304 p. (in Russian).
12. Bratby J. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. London: IWA Publishing, 2006. 583 p.
13. Mazhuga A.G., Kolesnikov V.A., Sakharov D.A., Korolkov M.V. Technogenic waste of I and II hazard classes – a resource for obtaining secondary products // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 61–67 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-061-67
14. Brodskiy V.A., Kolesnikov V.A., Malkova Yu.O., Gaydukova A.M. The effect of high-molecular compounds nature on the electroflotation removal of the metal compounds from electrolyte solutions // Separation and Purification Technology. 2021. V. 279. doi: 10.1016/j.seppur.2021.119689

Получение сульфата натрия путём изогидрической кристаллизации при обратноосмотической очистке минерализованных сточных вод и обезвреживании растворов

© 2021. И. А. Почиталкина, д. т. н., профессор,
 А. В. Десятов, д. т. н., профессор, Т. А. Павлицева, аспирант,
 И. Б. Сибирякова, студент, И. М. Костанов, студент,
 А. В. Колесников, к. т. н., доцент,
 Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
 125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20,
 e-mail: pochitalkina@list.ru

Статья посвящена проблеме обезвреживания промышленных сточных вод, содержащих высокотоксичные хлориды, сульфаты, нитраты, ионы тяжёлых и цветных металлов. Сточные воды, как правило, имеют кислую среду, и первая стадия их обезвреживания заключается в использовании щелочных реагентов (NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) для нейтрализации и формирования гибридных осадков железа, алюминия и других металлов. Суммарная концентрация солевых компонентов в технологических растворах составляет от 10 до 100 г/л, чаще всего это смесь Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 , реже – другие соли. Технология глубокой переработки минерализованных вод заключается в умягчении, фильтрации на напорных фильтрах и микрофильтрации промышленного стока. Особенность предлагаемой схемы заключается в применении обратноосмотического метода обессоливания, в соответствии с которым, происходит концентрирование стока в 3–5 раз и упаривание до солесодержания 200–300 г/л. Такая схема позволяет получить концентрат и пресную воду, соответствующую экологическим требованиям. Концентрат после обессоливания воды поступает на изогидрическую кристаллизацию $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ путём охлаждения до 0 °С. Маточный раствор после центрифугирования пульпы смешивается с исходным потоком и направляется на обратноосмотическую установку, а кристаллогидрат – на сушку для получения безводной технической соли.

На примере модельного технологического раствора, имитирующего жидкие техногенные отходы горнодобывающих предприятий, с помощью расчётно-экспериментальных исследований показана принципиальная возможность получения безводного сульфата натрия путём внутрицикловой изогидрической кристаллизации концентрата после обратноосмотической установки. Предложена принципиальная схема обезвреживания жидких неорганических отходов I и II классов опасности с получением вторичного продукта – Na_2SO_4 , оценена возможность изоморфного захвата примесей при его кристаллизации.

Ключевые слова: сточные воды, обезвреживание, техногенные отходы, кристаллизация, обратноосмотические мембраны.

Preparation of sodium sulfate by isohydric crystallization during reverse osmotic treatment of mineralized wastewater and solution neutralization

© 2021. I. A. Pochitalkina ORCID: 0000-0002-1063-1856*
 A. V. Desyatov ORCID: 0000-0002-4570-7427*, T. A. Pavlishcheva ORCID: 0000-0002-9395-9311*
 I. B. Sibiryakova ORCID: 0000-0002-7142-6688*, I. M. Kostanov ORCID: 0000-0002-4360-2170*
 A. V. Kolesnikov ORCID: 0000-0002-4586-6612*
 D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia,
 20, Geroyev Panfilovtsev St., Moscow, Russia, 125480,
 e-mail: pochitalkina@list.ru

The article is devoted to the problem of neutralization of industrial wastewater containing highly toxic chlorides, sulfates, nitrates, ions of heavy and non-ferrous metals. Wastewater, as a rule, has an acidic reaction, and the first stage of its neutralization consists in the use of alkaline reagents (NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) to neutralize and form hybrid sediments of iron, aluminum and other metals. The total concentration of salt components in technological solutions ranges from 10 to 100 g/L, most often it is a mixture of Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 , less often other salts. The technology of deep processing of mineralized water consists in softening, filtration on pressure filters and microfiltration of industrial

waste. The peculiarity of the proposed scheme lies in the use of the reverse osmosis method of desalting, according to which it is concentrated by 3–5 times and evaporated to a salt content of 200–300 g/L. This scheme allows you to obtain concentrate and fresh water that meets environmental requirements. After water demineralization, the concentrate goes to isohydric crystallization with $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ by cooling to 0 °C. After centrifugation of the pulp, the mother liquor is mixed with the initial stream and sent to a reverse osmosis unit, and the crystalline hydrate is sent to drying to obtain anhydrous technical salt.

On the example of a model technological solution that simulates liquid industrial waste from mining enterprises, with the help of computational and experimental studies, the fundamental possibility of obtaining anhydrous sodium sulfate by means of intracycle isohydric crystallization of a concentrate after a reverse osmosis plant has been shown. A schematic diagram of the neutralization of liquid inorganic waste of I and II hazard classes with the production of a secondary product, Na_2SO_4 , is proposed; the possibility of isomorphic capture of impurities during its crystallization is estimated.

Keywords: waste water, neutralization, industrial waste, crystallization, reverse osmosis membranes.

Добыча и переработка полезных ископаемых на горнодобывающих предприятиях сопровождается образованием большого количества различного вида отходов, среди которых особую экологическую опасность представляют сточные воды. Их особенностью является высокая минерализация и поликомпонентный состав. Кроме того, они содержат в себе большое количество взвешенных и коллоидных частиц, бактериальные загрязнения, включая продукты жизнедеятельности микроорганизмов, а также токсичные соединения тяжёлых металлов. Значительная часть сточных вод представлена растворами сульфатов и хлоридов. В частности, переработка сильвинитовых руд, являющихся сырьём для получения хлорида калия, и, представляющих горную породу непостоянного состава с чередующимися слоями галита (NaCl) и сильвина (KCl), сопутствующими примесями в виде алюмосиликатов ($\text{Na}(\text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), гипса (CaSO_4) и др., сопровождается образованием твёрдых и жидких отходов в виде галитовых хвостов, глинисто-солевых шламов, техногенных рассолов и пылегазовых выбросов [1, 2]. Так, при получении 1 т KCl в зависимости от состава руды образуется 3,5–4,0 т галитовых отходов [3]. Согласно исследованиям авторов [4, 5], галитовые отвалы имеют следующий состав (в %): NaCl – 91,0–96,0; KCl – 0,2–2,5; MgCl_2 – 0,2; CaSO_4 – 2–3; нерастворимый остаток – 1,0–1,5. Кроме того, в их составе могут присутствовать примеси брома, а при флотационном обогащении руд – флотореагенты до 8–10 г/т и другие компоненты [6, 7]. Суммарная концентрация растворённых солей в глинисто-солевых шламах достигает 200 г/л [8].

Поступление таких многокомпонентных систем в окружающую среду приводит к локальному засолению почвы, загрязнению подземных и поверхностных вод, оказывая негативное влияние на экосистемы [9, 10]. Кроме того, сброс минерализованных сточных

вод в поверхностные водоёмы исключает возможность использования последних для промышленных и хозяйственно-бытовых нужд ввиду их загрязнения.

Аналогичные проблемы возникают при переработке жидких промышленных отходов, содержащих кислоты, щёлочи, неорганические соли, в том числе I и II классов опасности, с содержанием 50–100 кг/м³. В процессе их переработки используется серная кислота и едкий натр, что приводит после стадий нейтрализации и осаждения к образованию сточных вод с высокой концентрацией минеральных солей, в том числе сульфата натрия [11].

Рост требований к экологической безопасности сточных вод способствует разработке более эффективных способов их очистки, среди которых реагентное осаждение, ионный обмен, а также мембранная технология. Переработка отходов, имеющих ресурсный потенциал, может решить проблему ресурсосбережения и получения вторичного сырья и продуктов для смежных производств [12–14].

Мембранные методы очистки являются перспективными. Так, обратноосмотическое обессоливание минерализованных сточных вод позволяет получить пресную воду, соответствующую экологическим требованиям, и концентрат, из которого с помощью определённых операций можно получить вторичные продукты, одним из которых является сульфат натрия. Вторичные продукты направляются потребителю и не требуют складирования, а удаление солей из концентрата снижает экологическую нагрузку при сбросе сточных вод [15–18].

Разработана авторская технология, по которой исходная вода после умягчения, фильтрации на напорных фильтрах и микрофильтрации направляется на обратноосмотические мембраны. Концентрат после обессоливания воды поступает на изогидрическую кристаллизацию десятиводного сульфата натрия (мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) путём охлажде-



Рис. 1. Технологическая схема кристаллизации мирабилита
 Fig. 1. Technological scheme of mirabilite crystallization

ния до температуры близкой к 0 °С (рис. 1). После центрифугирования пульпы маточный раствор вновь подаётся на вход в установку обратного осмоса, смешиваясь с исходной водой. Мирабилит направляется на сушку для получения безводного сульфата натрия. Процессы кристаллизации солей рассмотрены в работах [17, 18].

Целью настоящего исследования являлось экспериментальное изучение процесса кристаллизации мирабилита из водного раствора смеси солей сульфатов, хлоридов, нитратов, гидрокарбонатов натрия с начальной концентрацией сульфата натрия более 100 г/дм³.

Объекты и методы исследования

Исходный раствор объёмом 1 дм³, химический состав которого указан в таблице 1, а также технологические растворы на стадиях переработки исходного раствора, химический состав которых указан в таблице 2, представляют собой средние арифметические значения трёх экспериментальных определений и их

погрешность при доверительной вероятности $P = 0,95$. Для определения составов исследуемых растворов использовали стандартные методы химического анализа.

Для физико-химических исследований использовали одноканальный рН-метр (Эконикс-Эксперт-001), одноканальный кондуктометр (Эконикс-Эксперт-002), термостат-криостат (Julabo F12), центрифугу (ОПН-3.02), сушильный шкаф (ШС-80-01 СПУ), обратно-осмотическую установку.

Расчётное значение электропроводности водного раствора сульфата натрия ($C = 117,0 \pm 1,6$ г/дм³) с использованием [19] составило 115 мСм/см, экспериментальное значение – 98 мСм/см. Исходя из расчётного и экспериментального значений электропроводности раствора сульфата натрия в воде, был принят коэффициент учёта взаимного влияния ионов ($K_{\text{ввн}} = 85\%$), который использовали для расчёта электропроводности образующихся технологических растворов в процессе очистки.

Исходный раствор охлаждали в холодильной камере до температуры 0 °С.

Таблица 1 / Table 1

Химический состав исходного раствора
 Chemical composition of the initial solution

Состав / Structure	Концентрация, г/дм ³ / Concentration, g/dm ³
Na ₂ SO ₄	117,0±1,6
NaCl	14,0±0,3
NaNO ₃	7,0±0,2
NaHCO ₃	1,01±0,02

Результаты и обсуждение

При температуре около 10 °С отмечали образование кристаллов мирабилита. По достижении постоянного значения электропроводности при температуре, близкой к 0 °С, осадок отфильтровывали, после чего маточный раствор нагревали до температуры 25 °С, при которой измеряли его электропроводность.

Масса влажного отфильтрованного осадка с влагосодержанием 20% составила 199,7 г. Масса прокалённого при 100–150 °С сульфата натрия составила 70,0 г (в пересчёте на мирабилит 158,7 г). Значения электропроводности раствора до начала проведения эксперимента, после осаждения при 0,9 °С и после нагрева маточного раствора до 25 °С составили 98,2, 60,5 и 68,9 мСм/см соответственно. Для оценки полученных результатов построены зависимости электропроводности от мольной концентрации Na_2SO_4 и NaCl (рис. 2).

В таблице 2 представлены исходные значения содержания индивидуальных ком-

понентов (C_1 , моль/дм³), а также значения их удельной электропроводности (G , мСм/см: G_1 – исходное расчётное значение электропроводности, G_2 – экспериментальное значение электропроводности, G_3 – значение электропроводности маточного раствора, G_4 – значение электропроводности маточного раствора с учётом потерь воды).

Основываясь на предположении, что осадок состоит только из сульфата натрия и воды, получены значения электропроводности сульфата натрия в маточном растворе 40,4 мСм/см или с учётом $K_{\text{ввн}} = 47,5$ мСм/см. Исходя из этого, эквивалентная концентрация сульфата натрия в оставшемся растворе составляет 0,39 моль/дм³ или 55 г/дм³, а масса кристаллов со структурой мирабилита – 62 г.

Однако, с учётом потерь воды и изменения объёма раствора (0,89 дм³), эквивалентная концентрация сульфата натрия составляет 36,7 мСм/см или с учётом $K_{\text{ввн}} = 43,2$ мСм/см. Тогда концентрация в маточном растворе составит 0,34 моль/л или 48 г/л. При этом

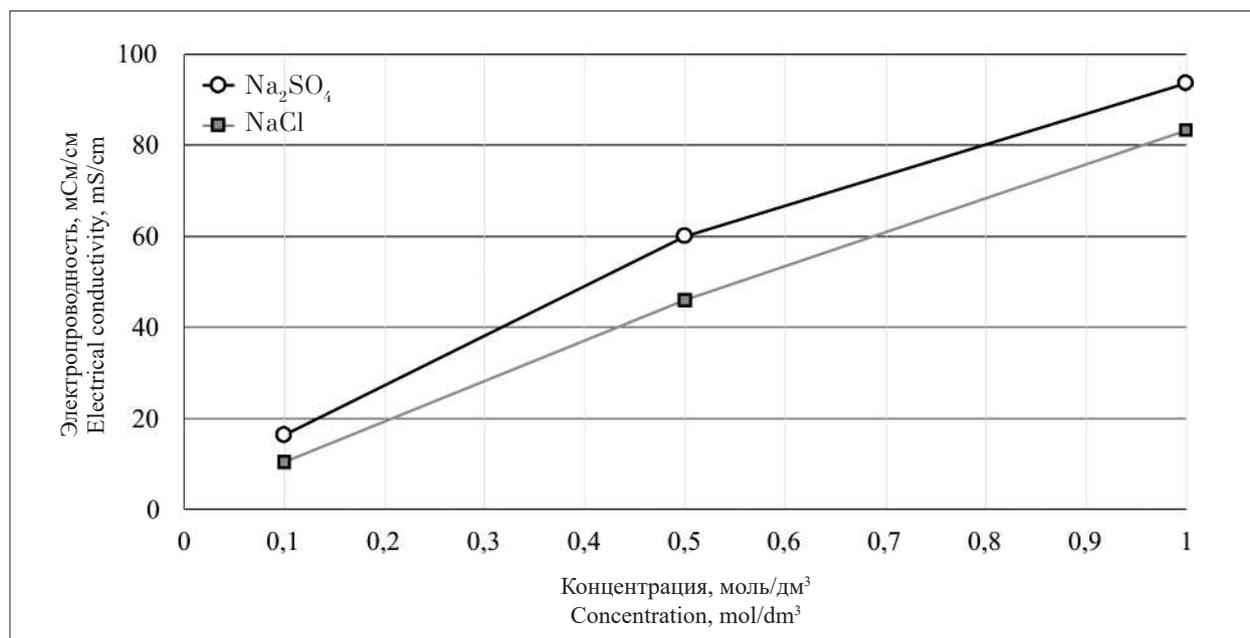


Рис. 2. Зависимость электропроводности раствора от концентрации Na_2SO_4 и NaCl
 Fig. 2. Dependence of the electrical conductivity of the solution on the concentration of Na_2SO_4 and NaCl

Таблица 2 / Table 2

Результаты эксперимента / Experimental result)

Компонент Component	C_1 , моль/дм ³ , C_1 , mol/dm ³	G_1 , мСм/см G_1 , mS/cm	G_2 , мСм/см G_2 , mS/cm	G_3 , мСм/см G_3 , mS/cm	G_4 , мСм/см G_4 , mS/cm
Na_2SO_4	0,82±0,03	81,6±1,6	69,4±1,4	40,4±0,8	36,7±0,8
NaCl	0,24±0,01	22,8±0,4	19,4±0,4	19,4±0,4	21,8±0,4
NaNO_3	0,082±0,002	9,70±0,19	8,20±0,16	8,2±0,2	9,3±0,2
NaHCO_3	0,012±0,001	1,14±0,02	0,97±0,02	0,97±0,02	1,10±0,02
Σ	1,154±0,024	115,0±1,6	98,0±1,4	69,0±0,8	69,0±0,8

Состав воды, принятый в расчётной модели
The composition of the water adopted in the design model

Анализируемая вода Analyzed water	Состав, мг/дм ³ / Composition, mg/dm ³												ОС, моль/дм ³ TDS, mol/dm ³	рН
	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻		
Исходная вода Source water	0,16	40	35	50	82600	500	149970	11905	3650	0,050	5,42	5373	254158	6,0
На входе в кристаллизатор At the entrance to the crystallizer	1,32	53,4	63,1	66,7	49571	667	73916	15880	4869	0,066	5,14	6848	151907	6,0
На выходе из кристаллизатора At the output from the crystallizer	1,32	53,4	63,1	66,7	27110	667	27042	15880	4869	0,066	4,31	6814	82605	6,1

изменение концентрации сульфата натрия, полученное расчётным путём, равно 69 г, что согласуется с экспериментально полученным значением 70 г. В пересчёте на мирабилит, предполагаемый выход составил 156,5 г, что также сопоставимо с экспериментально полученным значением 158,7 г.

Исходная вода поступает в установку обратного осмоса. Большая часть солевого концентрата после обратноосмотической установки направляется в кристаллизатор, в котором при охлаждении до температуры близкой к 0 °С образуются кристаллы мирабилита. Суспензия подаётся в центрифугу, где маточный раствор отделяется от осадка и направляется на вход в установку обратного осмоса, смешиваясь при этом с исходной водой. Другая часть концентрата после обратноосмотической установки отводится на дальнейшую утилизацию, например, в выпарную установку для получения смешанных солей натрия. Значения водородного показателя (рН, ед.), общее солесодержание (ОС, моль/дм³), а также исходный состав воды на входе в установку обратного осмоса, и расчётные составы воды на входе в кристаллизатор и на выходе из него представлены в таблице 3.

Проведён расчёт параметров потоков воды при получении товарного сульфата натрия при обратноосмотическом обессоливании минерализованных сточных вод указанного в таблице 3 состава с внутрицикловой изогидрической кристаллизацией. При расходе исходных минерализованных сточных вод (2,5 м³/ч) и пермеата (0,98 м³/ч) после обратноосмотической установки, расход концентрата на выходе из обратноосмотической установки, составляет 5,5 м³/ч. Большая его часть –

4,4 м³/ч возвращается в рецикл, а 1,1 м³/ч отводится на дальнейшую утилизацию. Смешанный поток, состоящий из исходных минерализованных сточных вод и концентрата после обратноосмотической установки, с общим расходом 6,9 м³/ч направляется в кристаллизатор, где в результате охлаждения выделяется 0,6 м³/ч мирабилита в пересчёте на кристаллогидрат. После кристаллизатора поток снова подогревается и с расходом 6,3 м³/ч направляется на вход обратноосмотической установки. Рабочее давление в обратноосмотической установке не превышает 60 бар.

На основании экспериментальных данных показано, что из 2,5 м³/ч минерализованных сточных вод может быть получено около 450 кг/ч безводного сульфата натрия.

С помощью расчётно-экспериментальных исследований показана принципиальная возможность получения безводного сульфата натрия путём внутрицикловой изогидрической кристаллизации концентрата после обратноосмотической установки при очистке минерализованных сточных вод. Предложенный способ обеспечивает получение пресной воды, а также вторичного сырья в виде соли.

Указанный подход заложен при проектировании промышленно-технологических комплексов обезвреживания неорганических отходов I и II классов опасности [20].

В частности, после обезвреживания растворов (95 видов), твёрдых осадков и пастообразных отходов технологические растворы подаются на линию обессоливания, где запроектированы два модуля: обратного осмоса и выпаривания. В результате концентрирования технологических растворов, содержащих смесь минеральных солей (сульфаты, хлори-

Таблица 4 / Table 4

Растворимость некоторых солей в водных растворах [21]
Solubility of some salts in aqueous solutions [21]

Растворимость солей, г/100 г раствора (t = 0 °С) Solubility of salts, g/100 g of solution (t = 0 °С)		
NaX _{an}	KX _{an}	NH ₄ X _{an}
NaCl – 35,7	KCl – 28,0	NH ₄ Cl – 29,4
NaF – 4,1	KF – 44,7	NH ₄ F – 71,9
NaI – 159,7	KNO ₃ – 13,1	NH ₄ NO ₃ – 122
NaNO ₃ – 72,7	KSCN – 177	NH ₄ I – 154
NaSCN – 93,4	KI – 127	NH ₄ SCN – 119,8
NaHCO ₃ – 6,9	KHCO ₃ – 22,7	NH ₄ HCO ₃ – 11,9
Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄ – 7,18	(NH ₄) ₂ SO ₄ – 70,1

ды, нитраты, карбонаты и другие) можно получить обессоленную воду (пермеат), концентрат хорошо растворимых солей, из которых после изогидрической кристаллизации выделяют осадок Na₂SO₄ · 10H₂O.

В то же время селективное выделение из технологических растворов солей, образованных ионами натрия, калия, аммония и хлорид-, нитрат-, сульфат-ионами существенно усложняется вследствие близких значений растворимости некоторых из них (табл. 4) [21–24] и наличия признаков изоморфизма: 1) отклонение размера ионов не должно превышать 10–15% (по правилу Гольдшмидта); 2) близость химических свойств элементов, замещающих друг друга; 3) сохранение электронейтральности кристаллической структуры минерала (допускаемое отклонение менее 0,4) [22], свойственных Na⁺ и K⁺, а также NO₃⁻ и SO₄²⁻.

Анализ литературных данных [21–23] указывает на возможность сокристаллизации солей Na₂SO₄ и K₂SO₄ вследствие изоморфного замещения иона Na⁺ (r = 0,098 нм) ионом K⁺ (r = 0,133 нм) и образования фазы переменного состава [20] при наличии в растворе растворимых солей калия и ионов NO₃⁻ (r = 0,257 нм) и SO₄²⁻ (r = 0,295 нм) [21].

Заключение

С помощью расчётно-экспериментальных исследований показана принципиальная возможность получения безводного сульфата натрия путём внутрицикловой изогидрической кристаллизации концентрата после обратно-осмотической установки при очистке минерализованных сточных вод. Предложенный способ обеспечивает получение пресной воды, а также вторичного сырья в виде технической соли Na₂SO₄, которая может содержать при-

меси ионов K⁺ и NO₃⁻ вследствие изоморфных замещений в кристаллической решётке. Указанный подход заложен при проектировании промышленно-технологических комплексов обезвреживания неорганических отходов I и II классов опасности.

References

1. Kudryashov A.I. Verkhnekamskoe salt deposit. Perm: GI UrO RAN, 2001. 429 p. (in Russian).
2. Bachurin B.A., Baboshko A.Yu. Ecological and geochemical characteristics of potash production waste // Gornyy zhurnal. 2008. No. 10. P. 88–91 (in Russian).
3. Akhmetov T.G., Akhmetova R.T., Gaysin L.G., Akhmetova L.T. Khimicheskaya tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv. Kniga 1. Sankt-Peterburg: Lan, 2016. 688 p. (in Russian).
4. Maksimovich N.G., Khairulina E.A. Fundamentals of environmental monitoring in the development of the potash salt deposit // Inzhenernye izyskaniya. 2012. No. 8. P. 20–30 (in Russian).
5. Timonin A.S. Engineering and environmental reference. V. 3. Kaluga: N. Bochkareva Publishing House, 2003. 1024 p. (in Russian).
6. Savon D.Yu., Shevchuk S.V., Shevchuk R.V. Reducing the impact of potash industry waste on the environment // Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten. 2016. No. 8. P. 360–368 (in Russian).
7. Mineral and raw materials resources of the Perm Region / Ed. A.I. Kudryashova. Perm: Book square, 2006. 464 p. (in Russian).
8. Nisina O.E. Development of technological bases for ultrasonic cleaning of halite raw materials from calcium sulfate impurities: Abstract of the dissertation for the degree of Candidate of technical Sciences. Perm, 2020. 17 p. (in Russian). doi: 10.6060/ivkkt.20186112.5850
9. Liskova M.Yu. Negative impact on the environment by enterprises for the extraction and enrichment of potassium-magnesium salts // Vestnik PNIPU. Geologiya.

Neftegazovoe i gornoe delo. 2017. V. 16. No. 1. P. 82–88 (in Russian). doi: 10.15593/2224-9923/2017.1.9

10. Akhtyamov R.G., Titova T.S. Geocological problems of ensuring safety in waste management. Saarbrücken: LAP LAMBERT, 2016. 109 p. (in Russian).

11. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatyreva N.N., Kantor G.Ya. Glauconites of the Vyatka-Kama phosphorite-bearing basin // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 117–122 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-117-122

12. Heimovaara T.J., Bun A., Van Turnhout A.G. Water balance modeling for estimation of residence time of water in a full-scale landfill using a data-assimilation approach // InHPM6: The 6th International Workshop Hydro-Physico-Mechanics of Landfills, Delft. The Netherlands, 2015. P. 10–14.

13. Shulenina Z.M., Bagrov V.V., Desyatov A.V., Zubkov A.A., Kamrukov A.S., Kolesnikov V.A., Konstantinov V.E., Ksenofontov B.S., Novikov D.O. The water is man-made. Problems, technologies, resource value. Moskva: Publishing House of Bauman Moscow State Technical University, 2015. 401 p. (in Russian).

14. Posin M.E. Mineral salt technology. Part 1. Leningrad: Khimiya, 1974. 768 p. (in Russian).

15. Dytnersky Yu.I. Baromembrane processes. Theory and calculation. Moskva: Khimiya, 1986. 272 p. (in Russian).

16. Palgunov P.P., Sumarokov M.V. Utilization of industrial waste. Moskva: Stroyizdat, 1990. 352 p. (in Russian).

17. Shikheeva L.V., Zyryanov V.V. Sodium sulfate. Property and production. Leningrad: Khimiya, 1978. 240 p. (in Russian).

18. Frolovsky E.E. Production of sodium sulfate from lake brines Kuchuk. Sankt-Peterburg: St. Petersburg Publishing House, 2001. 444 p. (in Russian).

19. Vasiliev V.P. Thermodynamic properties of electrolyte solutions. Moskva: Vysshaya shkola, 1982. 320 p. (in Russian).

20. Petropavlovsky I.A., Dmitrevsky B.A., Levin B.V., Pochitalkina I.A. Chemistry and fundamentals of mineral fertilizers technology. Sankt-Peterburg: Nauka, 2021. 344 p. (in Russian).

21. Kolesnikov V.A., Menshutina N.V., Desyatov A.V. Equipment, technologies and design of wastewater treatment systems. Moskva: Delhi Plus, 2016. 289 p. (in Russian).

22. Lurie Yu.Yu. Handbook of analytical chemistry. Fourth edition, revised and supplemented. Moskva: Khimiya, 1971. 456 p. (in Russian).

23. Zherin I.I., Amelina G.N. Fundamentals of radiochemistry, methods of isolation and separation of radioactive elements. Tomsk: Tomsk Polytechnic University Publishing House, 2009, 196 p. (in Russian).

24. Khentov V.Ya., Semchenko V.V., Shachneva E.Yu. Processes of complex formation of natural and technogenic origin: monograph. Moskva: RUSAINS, 2017. 266 p. (in Russian).

Производство пигментов для бетона на основе железосодержащих промышленных отходов (обзор)

© 2021. Н. В. Сырчина¹, к. х. н., доцент, с. н. с.,

Л. В. Пилип², к. в. н., доцент,

¹Вятский государственный университет,

610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

²Вятский государственный агротехнологический университет,

610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,

e-mail: nvms1956@mail.ru, pilip_larisa@mail.ru

Железосодержащие промышленные отходы (Fe-отходы) могут найти применение в качестве вторичных сырьевых ресурсов для получения железооксидных пигментов (ПЖО). Базовую основу ПЖО составляют гематит Fe_2O_3 (красный цвет), гётит $FeOOH$ (жёлтый цвет), магнетит Fe_3O_4 (чёрный цвет). Для переработки в ПЖО пригодны пиритные огарки, отработанные железооксидные катализаторы, отходы синтеза пигментного TiO_2 , кислые шахтные воды, шламы газоочистки конверторного производства, отходы переработки бокситов в глинозём, отработанные травильные растворы и др. К основному потребителю ПЖО относится строительная промышленность. Широкая цветовая гамма, устойчивость к воздействию солнечного света, атмосферных факторов, щелочей и слабых кислот, благоприятные гигиенические характеристики позволяют использовать ПЖО в качестве наполнителей для окрашивания бетона, кирпича, тротуарной плитки, черепицы в различные оттенки красного, жёлтого, оранжевого, коричневого цветов. Цветовая гамма ПЖО может быть расширена за счёт включения в их состав некоторых добавок: оксидов различных металлов, органических хромофоров и др. Для переработки Fe-отходов в пигменты могут использоваться классические технологические процессы Лаукса и Пеннимана, методы осаждения и термического разложения, а также широкий спектр упрощённых технологических решений, основанных на прокаливании богатых железом соединений. Пигменты, получаемые классическими методами, отличаются стабильным составом и более высоким качеством, чем пигменты, получаемые упрощёнными способами. К достоинствам последних следует отнести минимальное количество образующихся вторичных отходов, невысокие затраты на внедрение технологий в практику, умеренную стоимость получаемых ПЖО. Общим недостатком классических и предлагаемых упрощённых технологических решений является недостаток внимания к вопросам утилизации образующихся вторичных отходов. Рациональное решение соответствующей проблемы позволит успешно реализовать комплексный подход к переработке сырьевых ресурсов и вернуть в экономический оборот тысячи тонн складированных на полигонах Fe-отходов.

Ключевые слова: железосодержащие отходы, пигменты для бетона, железооксидные пигменты, технология железооксидных пигментов.

Production of pigments for concrete based on iron-containing industrial waste

© 2021. N. V. Syrchina¹ ORCID: 0000-0001-8049-6760^{*}

L. V. Pilip² ORCID: 0000-0001-9695-7146^{*}

¹Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

²Vyatka State Agrotechnological University,

133, Oktyabrsky Prospekt, Kirov, Russia, 610017,

e-mail: nvms1956@mail.ru, pilip_larisa@mail.ru

Iron-containing industrial waste (Fe-waste) can be used as secondary raw materials for the production of iron oxide pigments (PIO). The basis of PIO is hematite Fe_2O_3 (red), goethite $FeOOH$ (yellow), magnetite Fe_3O_4 (black). Pyrite cinders, spent iron oxide catalysts, waste of synthesis pigment TiO_2 , acid mine waters, gas cleaning sludge of converter production, waste from processing bauxite into alumina, spent pickling solutions and others can be used for processing into PIO. The main consumer of PIO is the construction industry. A variety of colors, resistance to sunlight, atmospheric factors, alkalis and weak acids, good hygienic characteristics will make it possible to use PIO as fillers for painting concrete, brick, paving slabs, tiles in various shades of red, yellow, orange, brown. The color range of PIO can be expanded due to

the inclusion of additives in the composition of pigments: oxides of various metals, organic chromophores and others. The classic processes of Laux and Penniman, methods of precipitation and thermal decomposition, simplified process solutions based on the calcination of iron-rich waste can be used for convert waste into pigments. Pigments obtained by classical methods are characterized by a stable composition and higher quality than pigments obtained by simplified methods. The advantages of simplified technologies are the minimum amount of secondary waste generated, low costs for the introduction of technologies into practice, and the moderate cost of the resulting PIO. The main disadvantage of the classical and simplified technological solutions proposed by various authors is the poor study of issues related to the disposal of the resulting secondary waste. Rational way out of this problem will make it possible to successfully implement an integrated approach to the processing of raw materials and return thousands of tons Fe-waste stored at landfills to the economic turnover.

Keywords: iron-containing waste, pigments for concrete, iron oxide pigments, technology of iron oxide pigments.

Разработка и оптимизация технологий, позволяющих использовать промышленные отходы в качестве вторичных материальных ресурсов, является важнейшей задачей современности. Внедрение соответствующих технологий в практику позволяет существенно снизить темпы накопления экологически опасных материалов в окружающей среде (ОС), расширить материально-сырьевую базу, увеличить ресурсный потенциал, повысить эффективность производства. Особенностью промышленных отходов, по сравнению с бытовыми, является относительная однородность, что существенно облегчает поиск возможных вариантов их вторичного использования. Вместе с тем, выделение целевых компонентов из отходов материалов сопряжено с большими экономическими затратами, что существенно снижает интерес предприятий к переработке вторичных ресурсов. Анализ складывающейся ситуации показывает, что наиболее жизнеспособными могут быть только такие технологии, которые позволяют получать на основе отходов востребованные на рынке продукты с высокой добавленной стоимостью [1]. К таким продуктам можно отнести синтетические неорганические пигменты [2].

Цель настоящего обзора состоит в оценке перспектив использования промышленных отходов в качестве сырья при производстве пигментов для бетона, а также систематизации имеющихся технологических решений и подходов, позволяющих перерабатывать промышленные отходы в пигментные материалы.

Объекты и методы исследования

Объектом представленного исследования являются опубликованные российские и зарубежные источники, посвященные проблеме использования вторичных материальных ресурсов для производства железоксидных пигментов для бетона. Для достижения поставленной цели использовали обзорно-аналитический метод, направленный на кри-

тический анализ, систематизацию, обобщение и структурирование результатов, полученных другими исследователями. Собранный материал (1949–2021 гг.) использовался для выявления перспективных направлений переработки отходов, содержащих хромофорные компоненты, в пигменты пригодные для окрашивания бетона. Основное внимание уделяли достигнутому технологическому уровню переработки отходов в пигменты, выделению аспектов проблемы, на которые ответы уже получены, а также вопросов, которые требуют дополнительных исследований. Поиск и отбор информации осуществляли в библиографических базах данных научного цитирования Web of Science Core Collection (Clarivate Analytics), eLIBRARY.RU (научная электронная библиотека), FindPatent.ru (реестр интеллектуальной собственности). Для поиска информации использовали поисковые системы Yandex и Google.

Пигменты для бетона

Бетон является одним из наиболее распространённых строительных материалов [3]. Естественным цветом бетона является серый. Для улучшения декоративных характеристик этого материала используются специальные наполнители, к числу которых относятся пигменты [4–6]. В соответствии с ГОСТ Р 56585-2015, DIN EN 12878-201 и ASTM C979/C979M-2016 пигменты для бетона должны проявлять высокую окрашивающую способность, устойчивость к воздействию агрессивной щелочной среды, слабых кислот, света, атмосферных факторов, не оказывать отрицательного влияния на свойства самого бетона и изделий из этого материала, иметь благоприятные гигиенические характеристики и относительно низкую стоимость [5–7]. Соответствующим требованиям наилучшим образом отвечают синтетические железоксидные пигменты (ПЖО), к основным преимуществам которых следует отнести нетоксичность,

химическую стабильность в составе бетона и в ОС, разнообразную цветовую гамму, доступную цену, практически неограниченную сырьевую базу, включающую разнообразные железосодержащие промышленные отходы [8, 9]. Чаще всего для окрашивания бетона применяют ПЖО красного, жёлтого, коричневого и чёрного цветов [10]. Оптимальные дозировки пигментов в бетонные смеси различаются в зависимости от формы (порошок, гранулы, паста), в которой выпускается окрашивающая добавка. Расход порошковых пигментов обычно составляет около 5% от массы входящего в состав бетона цемента. Более высокие дозировки могут привести к ухудшению прочности бетонных изделий, при этом цветовые характеристики материала заметно не улучшаются [11, 12].

По объёмам производства ПЖО занимают второе место в мире в группе синтетических неорганических пигментов, уступая только пигментам на основе TiO_2 . Лидерами по производству ПЖО являются Китай и Германия. По имеющимся оценкам, объём мирового рынка пигментов на основе оксидов железа в 2020 г. достиг 2,2 млрд долларов США и, как ожидается, в период с 2021 по 2028 гг. будет расти в среднем на 4,7% в год, что обусловлено интенсивным развитием строительной отрасли в развивающихся странах. Наибольшим спросом пользуются пигменты красного цвета. В США доля красных пигментов достигает 42,9% от общего объёма потребляемых ПЖО [13].

Растущий спрос на пигменты свидетельствует о целесообразности внедрения технологий переработки промышленных отходов в окрашивающие добавки для бетона. Использование отходов производства в качестве сырья для получения пигментов позволит снизить себестоимость целевых продуктов.

Оптические свойства железооксидных пигментов

Оптические свойства оксидов железа определяются электронными переходами с участием частично занятых d-орбиталей атомов Fe. Для соединений Fe(III) характерен более насыщенный, а для соединений Fe(II) – менее насыщенный цвет [14, 15]. В качестве пигментов наибольшее применение находят такие соединения, как гематит $\alpha-Fe_2O_3$ (красный цвет), лимонит или гётит $\alpha-FeO(OH)$ (жёлтый цвет), магнетит Fe_3O_4 (чёрный цвет). Кроме того, пигменты чёрного цвета могут быть синтезированы и на основе гематита [16].

Гематит сохраняет термодинамическую устойчивость при нагревании до 1200 °С. Менее устойчивый магнетит (в форме порошка) при нагревании до 450–600 °С в условиях доступа кислорода окисляется до гематита, что приводит к изменению цвета материала. Наименьшая устойчивость к нагреванию характерна для гётита. При повышении температуры до 180 °С он начинает терять воду. Промежуточные продукты термического разложения гётита могут приобретать различные оттенки оранжево-красно-коричневой гаммы [17–20]. Характерной особенностью соединения является игольчатая структура. Яркость и цветовой оттенок ПЖО на основе гётита во многом определяются условиями проведения синтеза $FeO(OH)$ и особенностью использования соответствующих пигментов в качестве красителей. Цветовое восприятие поверхностей, окрашенных жёлтыми ПЖО, зависит от того, под каким углом падает свет по отношению к направлению длинной оси фотохромных частиц. Соответствующий оптический эффект в определённой степени ограничивает практическое применение чисто жёлтых пигментов на основе гётита [21].

Коричневые и оранжевые ПЖО обычно представляют собой сложную композицию различных оксидов и гидроксидов железа [22, 23], что существенно затрудняет описание их химического состава и структуры.

Выраженная зависимость цвета ПЖО от химического состава, кристаллического строения, особенностей технологии получения, гранулометрического состава, размера и формы частиц, наличия и характера примесей, с одной стороны, обуславливает серьёзные технологические проблемы, возникающие при синтезе пигментов заданной цветовой гаммы, а с другой – расширяет перспективы получения ПЖО самых разнообразных оттенков [24–30]. Известно, что включение в состав пигментов на основе магнетита соединений Cu, Ni, Al, Cr, Ti и Zr позволяет получить иссиня-чёрный цвет особой глубины [31, 32]. Включение в состав оксидов Fe оксидов Al, Mg и Ca способствует синтезу высококачественных ПЖО коричневого цвета [33]. Кроме того, суспензия синтезированных методом осаждения оксидов железа может быть использована в качестве основы для осаждения других хромофорных соединений (фталоциановых и моноазокрасителей, индигоидных и антрахиноидных кубовых красителей и др.), что позволяет получать не характерные для ПЖО оттенки зелёного и синего цветов [34].

Технологические основы синтеза железоксидных пигментов

Технология синтеза ПЖО базируется на следующих основных (классических) производственных процессах: процесс Лаукса (Laux-process), процесс Пеннимана (Penniman-process), метод осаждения, термическое разложение железного купороса (sopregas red process). Во всех этих процессах в качестве основного сырья могут использоваться железосодержащие промышленные отходы.

В процессе Лаукса оксиды железа получают за счёт окисления металлического железа нитробензолом [35]. Соответствующая технология позволяет синтезировать высококачественные ПЖО чёрного и жёлтого цветов. Пигмент красного цвета (Fe_2O_3) можно получить прокаливанием чёрного Fe_3O_4 в условиях доступа кислорода, однако для красных ПЖО, получаемых по соответствующей технологии, характерна тенденции к флокуляции и агломерации [36]. В качестве сырья могут быть использованы различные отходы металлического железа (опилки, стружка, лом). Основным достоинством процесса является относительно низкая энергоёмкость. К недостаткам следует отнести сложную технологию, необходимость использования дорогостоящего оборудования, экологическую опасность анилина, образующегося при восстановлении нитробензола [37].

Для получения ПЖО по методу Пеннимана, металлическое железо помещают в раствор FeSO_4 (или другой соли Fe^{2+}), раствор нагревают и продувают воздухом. В соответствующих условиях Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} . Соли Fe^{3+} гидролизуются, в результате чего в осадок выпадают гидраты оксидов $\text{Fe}(\text{III})$, которые используют для получения пигментов. Параллельно происходит окисление металлического Fe до Fe^{2+} , что обеспечивает дальнейшее протекание процесса [38]. На базе метода были разработаны многочисленные способы получения высококачественных пигментов оттенков красного цвета. Модификации касались способов окисления металлического Fe и солей $\text{Fe}(\text{II})$, условий реализации процесса, способа осаждения гидратов оксида $\text{Fe}(\text{III})$ и их дальнейшей переработки в товарные формы пигментов [39–42]. Наиболее чистый красный цвет удаётся получить при осаждении гидратов оксида $\text{Fe}(\text{III})$ на зародышах (ядрах) гематита [43]. Суспензию зародышей можно получить за счёт окисления железа (железного лома) разбавленной азотной кислотой

при нагревании [44]. Преимуществом метода является высокое качество пигментов, разнообразие получаемых оттенков красного цвета, а также возможность переработки отходов железа в товарные продукты с высокой добавленной стоимостью. К недостаткам следует отнести сложность и длительность реализации технологии.

Метод осаждения основан на прямом выделении гидратов оксида $\text{Fe}(\text{III})$ из растворов солей $\text{Fe}(\text{II})$ путём добавления в исходный раствор щелочного агента в присутствии воздуха в качестве окислителя [45]. Кроме атмосферного кислорода для окисления $\text{Fe}(\text{II})$ могут использоваться и другие вещества. При получении красных ПЖО из сульфатных и хлоридных отходов, образующихся при переработке периклаза и хромитового концентрата, в качестве окислителя предлагается использовать пероксид водорода [46]. Для повышения значений pH раствора находят применение гидроксиды и карбонаты натрия или калия [47], аммиак [42, 48, 49], доломитовая мука [50]. Для обеспечения равномерного развития окраски в маточный раствор может добавляться подходящая затравка, например, тонкая суспензия гематита. Соединения, выполняющие функцию затравки, могут синтезироваться и непосредственно в технологическом процессе производства красителя [51–53]. К достоинствам метода следует отнести широкий спектр пригодных для использования в качестве сырья отходов [54]. Основными недостатками являются сложность получения пигментов заданного оттенка, недостаточная чистота осаждаемых соединений, а также проблемы утилизации отработанных растворов.

Метод термического разложения основан на переходе менее стабильных соединений железа при нагревании в более стабильные (обычно Fe_2O_3). Метод экономически целесообразен только при переработке дешёвого сырья, в первую очередь, отходов производства [55]. К такому сырью можно отнести конверторный сталеплавильный шлак [56], железосодержащие отходы производства пигментного TiO_2 [57, 58] и некоторые другие материалы. Соответствующие отходы обеспечивают основательную сырьевую базу для производства ПЖО. По имеющимся оценкам, выход $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на 1 т произведённого TiO_2 достигает 6 т. Утилизация отхода представляет серьёзную экологическую проблему [59, 60]. Внедрение технологии переработки $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в пигментные материалы может

иметь большое природоохранное значение. Процесс разложения $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ проводят в окислительных условиях, благодаря чему **Fe(II) окисляется до Fe(III)**. Цвет получаемых пигментов существенно зависит от условий проведения процесса. Разложение FeSO_4 при 600 °С на воздухе приводит к получению оранжевых пигментов, повышение температуры до 700–750 °С позволяет получить пигменты красно-оранжевых оттенков, для получения тёмно-красных пигментов требуется нагревание до 800 °С, при более высоких температурах (около 850 °С) получают соединения пурпурно-фиолетового цвета. Структура, характерная для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, формируется при достижении 900–950 °С [61]. Существенное влияние на цвет получаемых продуктов оказывают и содержащиеся в сырье примеси [62]. Достоинством метода является ориентация на переработку многотоннажных железосодержащих отходов, а существенным недостатком высокая энергоёмкость процесса, проблематичность получения красных пигментов заданного оттенка [63], утилизация токсичных оксидов серы.

Для некоторых видов железосодержащих отходов разработаны упрощённые технологии, позволяющие получать ПЖО, пригодные для окрашивания бетона. К таким видам сырья можно отнести красный шлам (КШ) – отход переработки бокситов (процесс Байера) [64]. По имеющимся оценкам, мировые объёмы накопленных КШ могут достигать 4 млрд т. Поскольку складированный КШ представляет серьёзную экологическую опасность, разработка технологий переработки этого отхода в товарные продукты имеет большое практическое значение [65]. Пигменты красного цвета можно получить за счёт выделения из КШ мелкой фракции, промывания её, высушивания и прокаливания, а пигменты чёрного цвета – при прокаливании мелких фракций при температуре 500–1000 °С в условиях дефицита кислорода [66, 67].

Ещё более простая технология получения ПЖО может быть реализована в случае переработки отходов газоочистки металлургических производств [68]. Технология включает выделение из шламов газоочистки пылевой фракции, её сушку и измельчение до размера зёрен 1–10 мкм. Получаемый таким образом продукт (ПЖО) пригоден для получения цветного бетона.

Пигменты красного цвета могут быть синтезированы на основе оксидов железа, образующихся при термическом разложении

отходов травления углеродистых сталей. Для получения ПЖО оксиды железа подвергают мокрому размолу в присутствии нейтрализующего агента, отмывают от водорастворимых солей и высушивают [69].

Смешивание прокатной окалины, образующейся при горячей обработке стали, с оксидами железа с последующим нагреванием смеси до 200–900 °С в окислительных условиях приводит к получению ПЖО чёрного, коричневого или красного цветов [70].

К основным достоинствам упрощённых технологий можно отнести умеренные материальные затраты на внедрение технологий в практику, более низкую себестоимость целевого продукта и более низкое количество образующихся вторичных отходов. Главный недостаток – относительно низкое качество целевых продуктов.

Заключение

Обзор опубликованных материалов свидетельствует о том, что накопленная к настоящему времени совокупность технологических решений может составить надёжную базу для развития производства ПЖО на основе промышленных отходов. К числу соответствующих отходов можно отнести отработанные железооксидные катализаторы, пиритные огарки, отходы очистки железистых подземных вод, кислые шахтные воды, шламы газоочистки конверторного производства, отходы глинозёмного производства, отходы производства пигментного TiO_2 , отходы скважинной гидродобычи железных руд, отработанные травильные растворы, осадки электрохимической очистки сточных вод гальванического производства, железную окалину, железный лом.

Основным недостатком классических технологий и предлагаемых различными авторами упрощённых технологических решений является недостаточная проработка вопросов рационального использования образующихся вторичных отходов. Успешное решение проблемы минимизации отходов позволит существенно продвинуться в направлении комплексной переработки сырьевых ресурсов, снизить экологическую нагрузку на ОС, вернуть в экономический оборот тысячи тонн складированных на полигонах железосодержащих отходов, а также снизить себестоимость и расширить ассортимент востребованных промышленностью пигментных материалов.

References

1. Kasimov A.M., Minyaylo V.P., Leonova O.E., Kovalenko A.M. Economic aspects processing of processes and disposal industrial waste // *Vostochno-Evropeyskiy Zhurnal Peredovykh Tekhnologiy*. 2008. No. 3 (32). P. 23–25 (in Russian).
2. Gavrilenko V.A. What and where import Russian chemists buy? [Internet resource] <http://vestkhimprom.ru/posts/chto-i-gde-zakupayut-khimiki-rossii-po-importu> (Accessed: 30.09.2021).
3. Kodzoev M.B., Isachenko S.L. Light transmitting concrete // *Bulletin of Science and Practice*. 2018. V. 4. No. 6. P. 184–187 (in Russian).
4. Dvořák K., Gazdič D. Effect of ratio of liquid pigment on colouring cement matrix // *Solid State Phenomena*. 2019. V. 296. P. 3–8. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.296.3
5. Hospodarova V., Junak J., Stevulova N. Color pigments in concrete and their properties // *Pollack Periodica*. 2015. V. 10. No. 3. P. 143–151. doi: 10.1556/606.2015.10.3.15
6. Junák J., Junáková N., Šálkova V. Effect of colour pigment on selected properties of fly ash concrete. Part 1: Compressive strength and water absorption // *Key Engineering Materials*. 2020. V. 838. P. 67–73.
7. Buxbaum L., Pfaff G. *Industrial inorganic pigments: third, completely revised edition*. Germany: John Wiley & Sons, 2005. 313 p.
8. Mufti N., Atma T., Fuad A., Sutadji E. Synthesis and characterization of black, red and yellow nanoparticles pigments from the iron sand // *3rd International Conference on Theoretical and Applied Physics 2013 (ICTAP 2013)*: AIP Conf. Proc. 2014. V. 1617. P. 165–169. doi: 10.1063/1.4897129
9. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya. Obtaining inorganic pigments from galvanic waste // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 1. P. 22–29 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4304-2021-1-022-029
10. Kramar L.Ya., Trofimov B.Ya., Dobrovolskiy I.P. Locally produced iron oxide pigments for decorative concrete // *Vestnik YuUrGU*. 2012. No. 17 (276). P. 58–61 (in Russian).
11. Kořátková J., Reiterman P. Coloured concrete with focus on the properties of pigments // *Advanced Materials Research*. 2014. V. 1054. P. 248–253. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1054.248
12. Lee H.-S., Lee J.-Y., Yu M.-Y. Influence of iron oxide pigments on the properties of concrete interlocking blocks // *Cement and Concrete Research*. 2003. V. 33. No. 11. P. 1889–1896. doi: 10.1016/S0008-8846(03)00209-6
13. Iron oxide pigments market size, share & trends analysis report by product (synthetic, natural), by color (red, yellow, black, blends), by application (construction, coatings, plastics, paper), and segment forecasts, 2021–2028 // *Market Analysis Report* [Internet resource] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/iron-oxide-pigment-market> (Accessed: 21.09.2024).
14. Koehler P., Schneider V., Kischkewitz J. Causes of color in iron oxide pigments // *Surface Coating International*. 2014. V. 97. No. 2. P. 121–125.
15. Sherman D.M., Marfunin A.S. Electronic structures of iron oxides and silicates // *Advanced Mineralogy*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1994. P. 327–340. doi: 10.1007/978-3-642-78523-8_22
16. Fitriawan M., Rahman T.P., Yulianto A., IkonoR., Nugroho D.W., Rochman N.T. Characterization of black pigment based on iron oxide from mill scale by simple burning method // *Unnes Physics Journal*. 2016. V. 5. No. 2. P. 27–31.
17. Liu H., Chen T., Xuehua Z., Qing C., Frost R.L. Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties // *Thermochimica Acta*. 2013. V. 568. P. 115–121. doi: 10.1016/j.tca.2013.06.027
18. Sinhababu M., Roy A., Kumar N., Dutta M., Sundaram S., Karazhanov S., Udayabhanu G. Surface treatment of industrial-grade magnetite particles for enhanced thermal stability and mitigating paint contaminants // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. Article No. 2299. doi: 10.3390/nano11092299
19. Sabarudin A. Synthesis of hematite pigments (α -Fe₂O₃) by thermal transformations of FeOOH // *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*. 2013. V. 2. No. 1. P. 27–34.
20. Epikhin A.N., Krylova A.V. Obtaining iron oxide pigments for mineral paints from solid iron-containing waste // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2003. V. 76. No. 1. P. 21–23 (in Russian).
21. Burow W., Oehlert W. Heat-stable iron oxide yellow pigments // *Patent US 6117228 A*. Application: US 09/192670, 16.11.1998. Data of publication: 12.09.2000.
22. Bennetch L.M. Preparation of brown oxide of iron // *Patent US 2574459 A*. Application: 768277, 12.08.1947. Data of publication: 13.11.1951.
23. Burow W., Oehlert W., Pitzer U., Bade H. Use of synthetic, iron raw materials for preparing iron oxide pigments // *Patent US 6086846 A*. Application: 09/164039, 28.02.1996. Data of publication: 11.07.2000.
24. Ismunandar Nurdini N., Hmi M.M., Maryanti E., Kadja G.T.M. Investigation on the crystal structures of hematite pigments at different sintering temperatures // *Key Engineering Materials*. 2021. V. 874. P. 20–27. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.874.20
25. Jones T.S. *Iron oxide pigments (in two parts) fine-particle iron oxides for pigment, electronic, and chemical use*. V. 1. United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1978. 58 p.
26. Khoiroh L.M., Diah Mardiana D., Sabarudin A., Ismuyanto B. Synthesis of hematite pigments (α -Fe₂O₃) by thermal transformations of FeOOH // *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research (J. Pure App. Chem. Res.)*. 2013. V. 2. No. 1. P. 27–34.

27. Khoiroh L.M., Nuraini E.D., Aini N. Synthesis of goethite (α -FeOOH) pigment by precipitation method from iron lathe waste // *Alchemy: Journal of Chemistry*. 2018. V. 6. No. 2. P. 65–69.
28. Prim S.R., Folguerasa M.V., de Lima M.A., Hotza D. Synthesis and characterization of hematite pigment obtained from a steel waste industry // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. V. 192. No. 3. P. 1307–1313. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.06.034
29. Kudryavskiy Yu.P., Vasilenko L.V., Freydolina R.G., Polyakov Yu.A., Bubnov A.A., Yakovenko B.I., Pinaev E.N., Dyatlov V.V., Rymkevich A.A. Method for producing inorganic iron oxide pigments // Patent SU 1255629 A1. Application: 3703043/23-26, 20.02.1984. Data of publication: 07.09.1986. Bull. 33 (in Russian).
30. Shubenin I.A., Shubenin M.A., Indeykin E.A. Study of the dispersion composition of iron oxide pigments // *Khimicheskaya promyshlennost segodnya*. 2012. No. 7. P. 11–17 (in Russian).
31. Rademachers J., Hund F., Pflugmacher I., Winter G. Production of black iron oxide pigments // Patent US 4090888 A. Application: US 05/674995, 08.04.1976. Data of publication: 23.05.1978.
32. Low K.O. Iron oxide pigments from mill scale // Patent US 7347893 B2. Application: US 11/445204, 02.06.2006. Data of publication: 25.03.2008.
33. Abdrazakov R.B., Altykis M.G., Iskanderov R.A., Vakhitov A.R., Andreev E.I. Brown iron oxide pigment and method for its production // Patent SU 1154300 A. Application: 3583369/23-26, 25.04.1983. Data of publication: 07.05.1985. Bull. 17 (in Russian).
34. Tomkinson F.R. Iron oxide pigments // Patent US 3619227 A. Application: 15.07.1968. Data of publication: 09.11.1971.
35. Mleczko L., Meisen U., Lamp G., Weber R. Iron oxide pigments // Patent US 7425234 B2. Application: US 10/547726, 17.03.2003. Data of publication: 16.09.2008.
36. Meisen U., Mleczko L. Red iron oxide pigments with an average solid body diameter of 10 to 500. μ m, a process for their production and the use thereof // Patent CA 2519262 C. Application: CA 2519262, 17.03.2003. Data of publication: 21.02.2012.
37. Mleczko L., Meisen U. Iron oxide pigments // Patent US 7387671 B2. Application: US 10/547598, 17.03.2003. Data of publication: 17.06.2008.
38. Penniman J.R.S., Zoph N.M. Process of manufacturing iron compounds // Patent US 1327061 A. Application: 20.06.1917. Data of publication: 06.01.1920.
39. Penniman J.R.S., Zoph N.M. Process of manufacturing iron compounds and product // Patent US 1368748 A. Application: 05.01.1920. Data of publication: 15.02.1921.
40. Harrison M.B. Manufacture of red hydrous ferric oxide // Patent US 2716595 A. Application: 28.01.1949. Data of publication: 30.08.1955.
41. Ayers J.W. Production of red oxide of iron pigments // Patent US 2937927 A. Application: 13.11.1956. Data of publication: 24.05.1960.
42. Larin V.K., Bikbaev L.Sh., Bibik E.G. Method for producing iron oxide pigments // Patent RU 2656047 C1. Application: 2017117657, 23.05.2017. Data of publication: 30.05.2018. Bull. 16 (in Russian).
43. Etzenbach N., Bütje K. Process for producing iron oxide pigments // Patent US 6503315 B1. Application: US 09/718272, 02.12.1999. Data of publication: 07.01.2003.
44. Czaplik W., Kischkewitz J., Oehlert W., Li H. Production of red iron oxide pigment // Patent US 20160272836 A1. Application: US 15/034218, 08.11.2013. Data of publication: 05.03.2019.
45. Auer G., Lailach G., Meisen U., Schuy W. Method for reprocessing waste acid resulting from TiO_2 production // Patent US 6440377 B1. Application: US 09/646340, 20.03.1998. Data of publication: 27.08.2002.
46. Bogdanov I.A., Muradov G.S., Plyukhin V.F., Losev Yu.N. A method of obtaining modified red iron oxide pigments // Patent RU 2309898 C1. Application: 2006103609/15, 08.02.2006. Data of publication: 10.11.2007. Bull. 31 (in Russian).
47. Eugene M., Urban Jr. Process for preparing precipitated red iron oxides // Patent US 4256723 A. Application: US06/035667, 03.05.1979. Data of publication: 17.03.1981.
48. Karpovich E.A., Zvyagintsev G.L., Zotova V.A., Vorobeva I.P. Method for producing titanium iron pigments // Patent SU 929671. Application: 2941066/23-26, 16.06.1980. Data of publication: 25.05.1982. Bull. 19 (in Russian).
49. Auer G., Lailach G., Meisen U., Schuy W. Method for reprocessing waste acid to form gypsum and iron oxide // Patent US 6416723 B1. Application: US09/646280, 17.03.1999. Data of publication: 09.07.2002.
50. Dobrovolskiy I.P., Kapkaev Yu.Sh., Barkhatov V.I., Kostyunin S.V., Kostyunina I.L., Abyzov V.A. A method of obtaining magnesium sulfate and iron oxide pigments from industrial waste // Patent RU 2634017 C2. Application: 2016113211, 06.04.2016. Data of publication: 12.10.2017. Bull. 29 (in Russian).
51. Indeykin E.A., Makarov V.M., Yusova A.P., Savitskaya I.V., Derbeneva L.G. A method of obtaining a brown iron oxide pigment // Patent SU 881402. Application: 2751921/23-26, 12.04.1979. Data of publication: 15.11.1981. Bull. 42 (in Russian).
52. Velikoslavinskaya T.A., Riskin I.V. Method for producing yellow iron oxide pigments // Patent SU 77406 A1. Application: 387466, 20.11.1948. Data of publication: 01.01.1949 (in Russian).
53. Bubnov A.A., Leonteva N.A. Method for producing iron oxide pigments // Patent RU 2061009 C1. Application: 94007848/26, 05.03.1994. Data of publication: 27.01.1996 (in Russian).
54. Trofimov B.Ya., Kramar L.Ya. Investigation of the properties of synthetic pigments for decorative concrete // *Vestnik YuUrGU*. 2010. No. 15 (191). P. 36–38 (in Russian).

55. Hoffner A.E.D., Trautmann J.-M.C. Preparation of pigmentary red iron oxides // Patent US4702776A. Application: US 06/716540, 27.03.1984. Data of publication: 27.03.1985.
56. Ruzavin A.A. Synthesis of red iron oxide pigment based on converter steelmaking slag for the construction industry // Vestnik YuUrGU. Seriya: Stroitelstvo i arkhitektura. 2020. No. 4. P. 19–27 (in Russian).
57. Sokolov I.D., Safrygin Yu.S., Muravev A.V., Stepanova N.I., Kravchenko A.I., Zolotarev A.E., Vlezko V.P., Geleta I.A. Method for producing iron oxide pigments and sulfates // Patent SU 644804. Application: 2377448/23-26, 24.06.1976. Data of publication: 30.01.1979. Bull. 4 (in Russian).
58. Oleynikov S.M., Kuznetsov A.F., Kalyuzhnyy N.D. Method for producing red iron oxide pigment // Patent SU 1011658 A. Application: 3381020/23-26, 11.01.1982. Data of publication: 15.04.1983. Bull. 14 (in Russian).
59. Bingguo L., Jinhui P., Libo Z. Method for preparing iron oxide red pigment through copperas // Patent CN 103193277 A. Application: 2013101173874A, 07.04.2013. Data of publication: 28.01.2015.
60. Kanari N., Menad N.E., Ostrosi E., Shallari S., Diot F., Allain E., Yvon J. Thermal behavior of hydrated iron sulfate in various atmospheres // Metals. 2018. V. 8. No. 12. P. 1084. doi: 10.3390/met8121084
61. Eshchenko L.S., Borodina K.V., Novik D.M. Formation and formation of the structure of α -Fe₂O₃ during thermal conversion of iron(II) sulfate // Sviridov readings: Sbornik statey nauchno-prakticheskoy konferentsii. 2018. P. 57–59 (in Russian).
62. Leskelä T., Leskelä M., Niinistö L. Preparation of red iron oxide pigments by thermal treatment of iron(II) sulfate // Thermochemica Acta. 1984. V. 72. No. 1–2. P. 229–237. doi: 10.1016/0040-6031(84)85079-0
63. Zboril R., Mashlan M., Petridis D., Krausova D. The role of intermediates in the process of red ferric pigment manufacture from FeSO₄ · 7H₂O // Hyperfine Interactions. 2002. V. 139–140. No. 1. P. 437–445. doi: 10.1023/A:1021259432720
64. Rukhlyadeva M.S., Nikonenko E.A., Ismagilova G.V., Kolesnikova M.P. Obtaining brown iron oxide pigment from secondary raw materials // Khimicheskaya tekhnologiya. 2017. V. 18. No. 5. P. 218–223 (in Russian).
65. Zinoveev D.V., Grudinskiy P.I., Dyubanov V.G., Kovalenko L.V., Leontev L.I. Review of the global practice of red mud processing. Part 1. Pyrometallurgical methods // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya. 2018. V. 61. No. 11. P. 843–858 (in Russian). doi: 10.17073/0368-0797-2018-11-843-858
66. Savchenko A.I., Chernabuk Yu.N., Zavyalova G.G., Turkin Yu.I., Svinin P.A., Nikolaeva E.A. Method for the production of iron oxide pigments // Patent RU 2131444 C1. Application: 96117767/25, 04.09.1996. Data of publication: 10.12.1998 (in Russian).
67. Ismagilova G.V., Kolesnikova M.P., Kuznetsov A.I., Kuptsov S.G., Nikonenko E.A., Rukhlyadeva M.S., Sokolov V.I. Method for producing black iron oxide pigment // Patent RU 2346018 C1. Application: 2007117288/15, 08.05.2007. Data of publication: 10.02.2009. Bull. 4 (in Russian).
68. Zorin A.D., Zanozina V.F., Kart M.A., Fedoseeva E.N., Samsonova L.E., Zhebryakov E.V. Method for producing iron oxide pigments // Patent RU 2540640 C1. Application: 2013131860/05, 11.07.2013. Data of publication: 10.02.2015. Bull. 4 (in Russian).
69. Fedoseeva E.N., Zorin A.D., Zanozina V.F., Kuznetsova N.V., Kabanova L.V., Samsonova L.E. Pigment for painting bricks and concrete based on waste “dust from metallurgical production” // Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo. 2013. No. 4 (1). P. 103–108 (in Russian).
70. Low K.O. Iron oxide pigments from mill scale // Patent US 7347893 B2. Application: US 11/445,204, 02.06.2006. Data of publication: 25.03.2008.

Исследование способов снижения выбросов CO и NO в установке для экологически безопасной утилизации резины

© 2021. И. А. Зырянов, к. т. н., доцент, А. Г. Будин, к. т. н., доцент,
А. П. Позолотин, к. т. н., доцент, А. С. Владыкин, аспирант,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: b185@mail.ru

Проблемы низкой эффективности и большого количества вредных выбросов при сжигании промышленных отходов и твёрдых бытовых отходов в существующих крематорах, инсинераторах и других мусоросжигающих установках, являются актуальными в экологии. Важной задачей является наиболее эффективная организация сжигания в таких установках. В статье приводятся результаты исследования оптимизации горения составляющих промышленных отходов (на примере резины) на основании традиционных решений, используемых при организации топок (слоевое сжигание, сжигание в вихревом потоке, рециркуляция продуктов сгорания), а также системы управления горением путём воздействия электростатического поля. Получены значения массового выхода CO и NO при различных способах подачи воздуха в камеру сгорания и параметрах электростатического поля, проведено сравнение полноты сгорания. Использование электростатического поля с разностями потенциалов в 3–4 кВ позволило снизить скорость образования CO в продуктах сгорания на величину до 50%, а NO – практически до нуля.

Ключевые слова: твёрдые бытовые отходы, мусоросжигающая установка, камера сгорания, выбросы, электростатическое поле.

Ways to reduce CO and NO emissions in the installation for environmentally friendly rubber incineration

© 2021. I. A. Zyryanov ORCID: 0000-0003-4843-4302, A. G. Budin ORCID: 0000-0003-2771-1876,
A. P. Pozolotin ORCID: 0000-0003-3130-2573, A. S. Vladykin ORCID: 0000-0001-7980-2433,
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: b185@mail.ru

The problems of low efficiency and a large amount of harmful emissions during the industrial solid waste incineration in existing cremators, incinerators and other waste incineration plants are urgent in the environmental protection activity. An important task is the efficient organization of combustion in such installations. The article presents research results of the optimization of industrial waste components (rubber) combustion based on traditional solutions used in the furnaces organization (layer combustion, combustion in a vortex flow, combustion products recirculation), as well as combustion control systems by electrostatic field. The values of the CO and NO mass yield were obtained for various methods of air supply to the combustion chamber and the electrostatic field parameters; the combustion efficiency was compared. The use of an electrostatic field with potential differences of 3–4 kV made it possible to reduce the CO formation rate in the combustion products by 50% and NO formation rate to zero.

Keywords: solid waste incineration, waste incineration plant, combustion chamber, emissions, electrostatic field.

Проблема утилизации промышленных отходов и твёрдых бытовых отходов (ТБО) не утрачивает своей актуальности – полигоны переполнены, а доля вторичного использования отходов в Российской Федерации (РФ) не превышает 30% [1]. В связи с этим одним из наиболее эффективных вариантов утилизации, а также очистки уже имеющихся по-

лигонов в настоящее время является сжигание ТБО [2]. При этом у данного метода есть ряд существенных недостатков: зачастую отходы сами по себе горят плохо (для их сжигания требуется дополнительно использовать дизельное топливо или газ), при сгорании в атмосферу выделяются большое количество токсичных веществ.

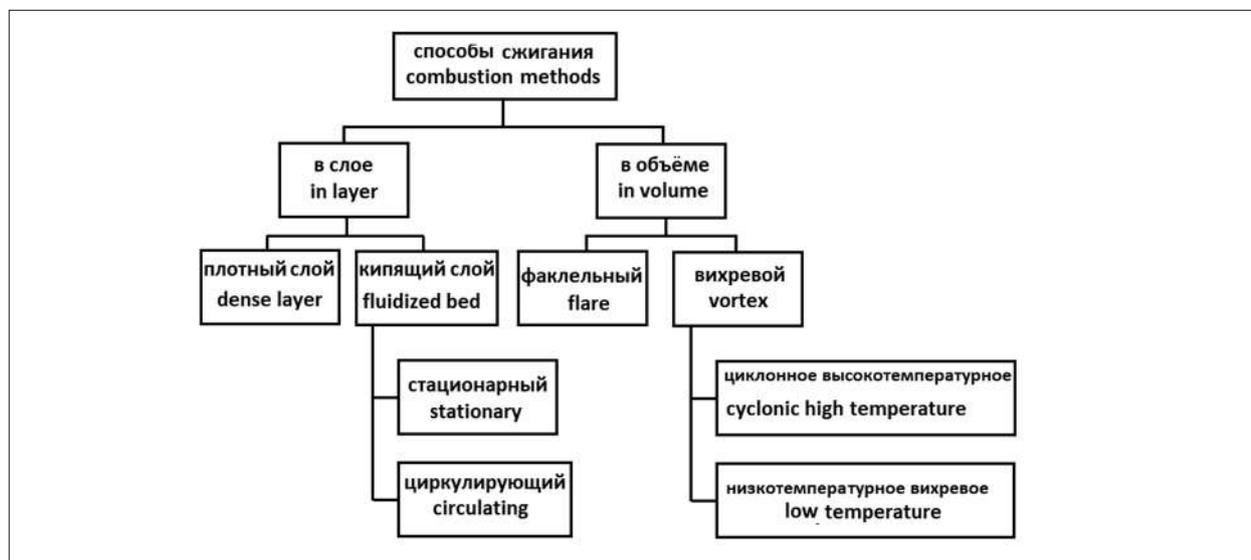


Рис. 1. Способы сжигания топлива
Fig. 1. Fuel combustion methods

В настоящее время разработаны способы оптимизации горения, характеризующиеся высокой эффективностью процесса: это сжигание в слое и в объёме. Среди этих способов имеется несколько разновидностей, которые отличаются по ряду аэродинамических признаков, схема способов сжигания приведена на рисунке 1 [3, 4].

В соответствии с аэродинамической схемой горения в камере, тепловые установки подразделяют на слоевые, факельные и вихревые [4]. В целом, в промышленной теплоэнергетике и в сфере сжигания отходов чаще применяют факельное сжигание. Вихревой способ и кипящий слой применяют реже [4]. В настоящей работе применён комбинированный способ сжигания, который вбирает в себя положительные качества сжигания в плотном слое и в объёме с вихревой закруткой и рециркуляцией.

В независимости от способа сжигания, повышение полноты сгорания достигается путём предварительной подготовки топлива, а также подбором оптимальных режимов подачи окислителя [5].

Менее разработанные методы оптимизации горения – воздействие физических полей, в частности электрического поля. Авторы [6] отмечают снижение доли сажи и размеров частиц при воздействии поля, что свидетельствует о возможности управления сажеобразованием. В работах [7–9] показана возможность управления образованием NO и CO. Отмечается влияние конфигурации и напряжённости поля на концентрации данных

веществ в продуктах сгорания. В работе [10] показана возможность управления полнотой сгорания полимерных материалов путём воздействия электрического поля на зону горения.

Целью работы являлось сравнение эффективности различных методов управления горением в мусоросжигающей установке, оцениваемое по возможности снижения выбросов CO и NO.

Объекты и методы исследования

Сравнение различных методов оптимизации сжигания ТБО производилось на специально созданном экспериментальном стенде, который позволяет организовать горение в различных аэродинамических условиях (рис. 1), а также создавать электростатическое поле в зоне горения.

Общая схема лабораторного образца мусоросжигающей установки для экологически чистой утилизации резины и других ТБО представлена на рисунке 2.

Основные элементы установки: 1) двойная камера сгорания с зонами загрузки ТБО и отвода продуктов сгорания; 2) тракт подачи воздуха; 3) электрополевая система.

Камера сгорания состоит из двух частей: внутренней, в которой происходит непосредственное сжигание ТБО; внешней, необходимой для организации рециркуляции продуктов сгорания.

Внутренняя и внешняя камеры расположены коаксиально друг относительно друга.

Процесс горения организован во внутренней камере, внешняя же служит для организации процесса рециркуляции продуктов сгорания. В нижней части внутренней камеры сгорания расположена керамическая колосниковая решётка с отверстиями для подачи воздуха. Свободное пространство под колосниковой решёткой организовано для подведения систем подачи воздуха, а так же удаления несгоревших остатков ТБО. Внутренняя и внешняя камеры электрически развязаны. Для этого нижние их части не соединены напрямую, верхняя часть соединена через керамическую крышку, а топливозагрузочный канал, проходящий сквозь обе камеры, изолирован от внешней камеры керамической вставкой.

Тракт подачи воздуха организован с двумя направлениями: 1) вдув воздуха снизу, через колосниковую решётку; 2) осевой вдув во внутреннюю камеру сгорания (для организации завихрения).

Вдув воздуха снизу реализован через гибкий изоляционный шланг, заканчивающийся металлическим делителем потока с несколькими форсунками, располагающимися под отверстиями колосниковой решётки. Данный делитель потока изолирован от других частей установки и используется как электрод для электрополевой системы. Осевой вдув осуществляется через металлическую трубку, входящую в камеру сгорания под углом, через отверстие рядом с топливозагрузочным

каналом. Этот дополнительный тракт подачи воздуха служит для закрутки пламени в камере сгорания и интенсификации процесса горения. Элементы тракта подачи воздуха через регулирующие расход краны с помощью шлангов присоединены к компрессору. Расход воздуха контролировался ротаметром РМ-4ГУЗ.

Электрополевая система включает в себя высоковольтный источник и два электрода, помещаемые в зону горения, при этом один электрод расположен под колосниковой решёткой (это изолированный от других частей установки делитель потока), а другой электрод расположен над сжигаемым топливом, выполнен в виде стержня, изготовленного из жаропрочной стали, и помещён в керамический изолятор.

Верхний электрод установлен вдоль оси трубы, через которую выходят продукты сгорания. Нижний конец электрода находится над загруженными ТБО на высоте 10 см от колосниковой решётки. При этом между электродами создаётся постоянная разность потенциалов источником высокого напряжения НСР 35-35000.

Отбор пробы продуктов сгорания осуществляется на верхнем конце дымохода. Для измерения концентрации вредных выбросов (NO, CO) использовался газоанализатор ОРТИМА-7, который позволял получать данные о выбросах в непрерывном режиме.

Порядок проведения эксперимента следующий: с помощью кранов создаётся заданный поток воздуха в камере сгорания и запускается запись показаний газоанализатора. Далее методика проведения эксперимента и обработки результатов аналогична приведённой в [10].

Примером горючего для сжигания в экспериментах служит резина (автомобильные камеры), как вариант одного из самых распространённых промышленных отходов. По различным оценкам, в России ежегодно образуется около 800 тыс. т изношенных шин, что является одной из причин несанкционированных свалок.

Результаты и обсуждение

В первой серии экспериментов было рассмотрено влияние способов подачи воздуха на выбросы CO, NO. Результаты приводятся в относительных величинах (β), за начальный уровень принято значение образования целевого вещества на единицу массы сгорающего топлива при минимально возможном расходе

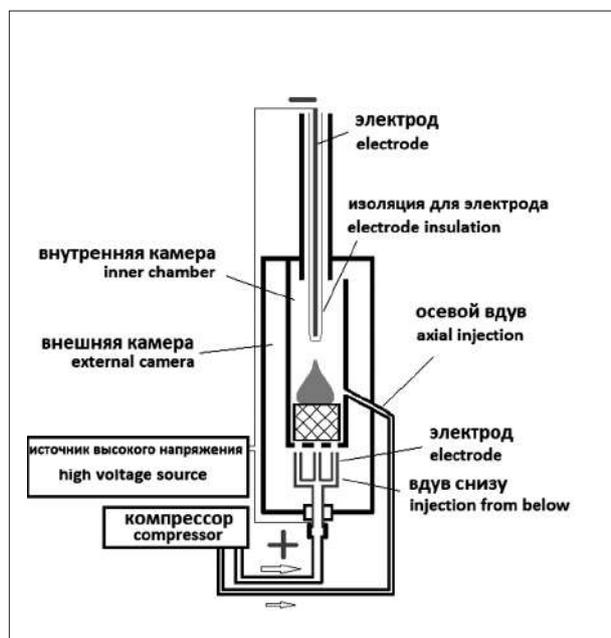


Рис. 2. Схема лабораторного образца мусоросжигающей установки
 Fig. 2. Scheme of an incineration plant laboratory sample

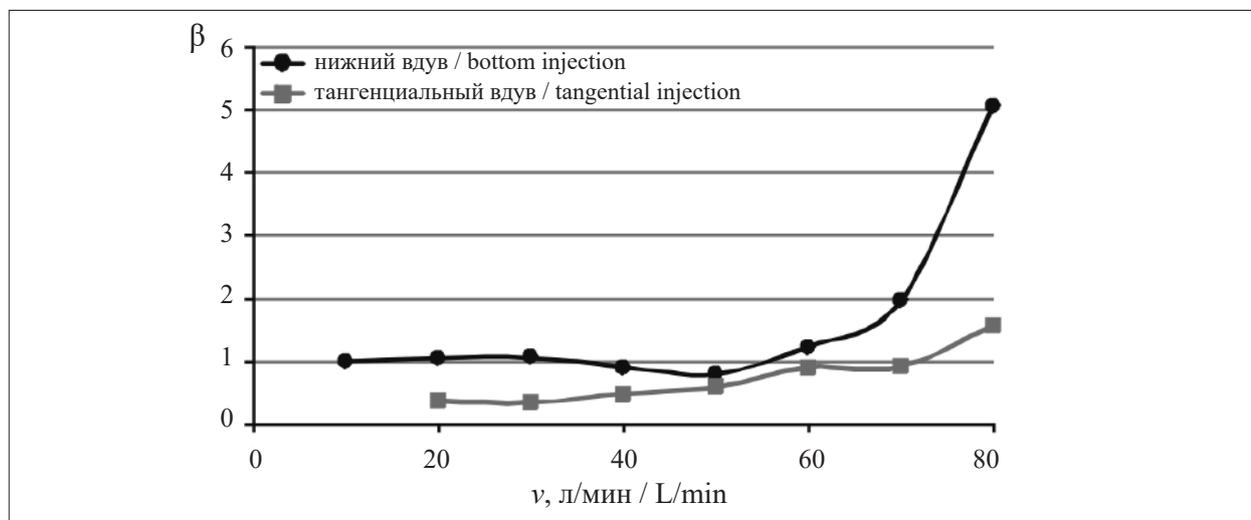


Рис. 3. Относительное изменение образования CO при различных расходах воздуха
Fig. 3. Relative change in CO formation at different air flow rates

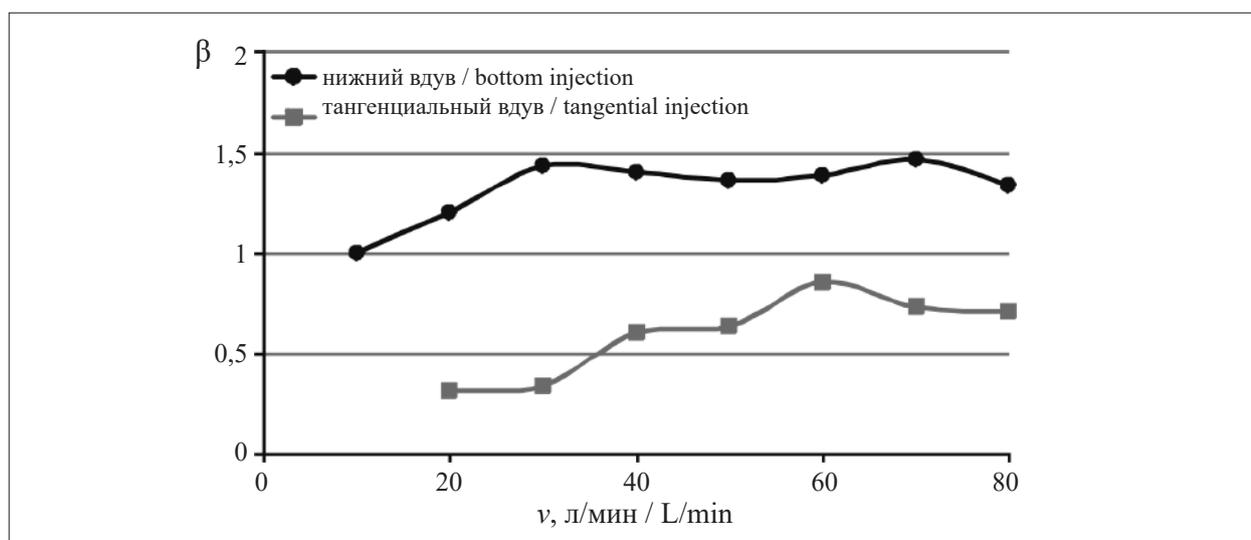


Рис. 4. Относительное изменение образования NO при разных расходах воздуха
Fig. 4. Relative change in NO formation at different air flow rates

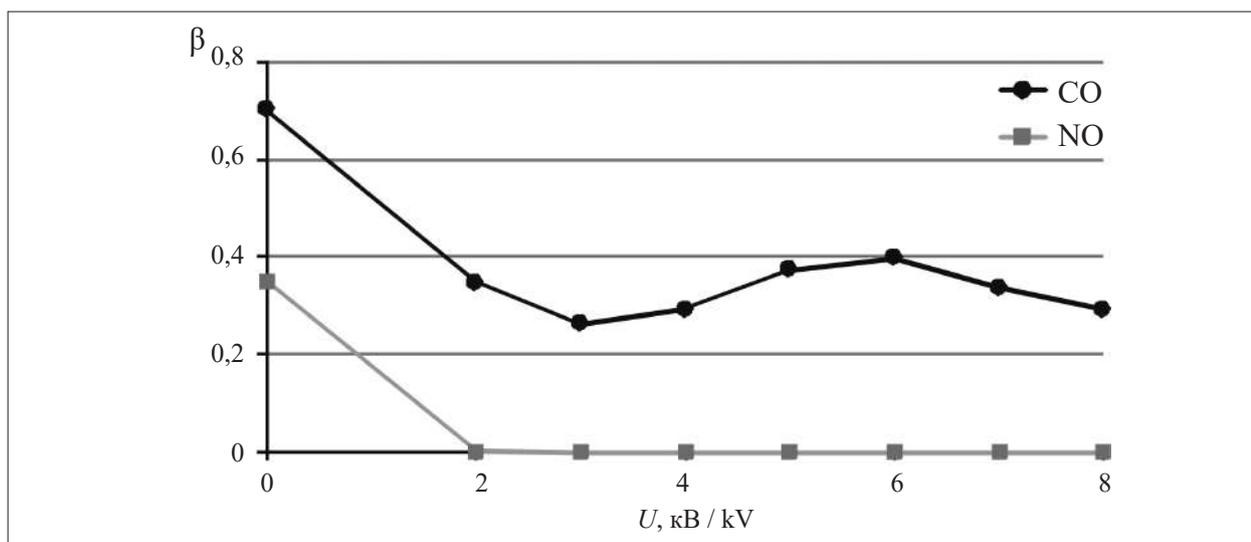


Рис. 5. Зависимость скорости образования CO и NO в выбросах от напряжения между электродами
Fig. 5. Dependence of the CO and NO formation rate in emissions on the voltage between the electrodes

воздуха (10 л/мин) подаваемого строго снизу, вдоль оси трубы. При минимальной подаче воздуха на 1 г сгорающей резины образуется: CO – 55 мг, NO – 2 мг. Результаты представлены на рисунках 3 и 4.

При классической подаче воздуха снизу, через колосниковую решётку, для резины явно прослеживается значение расхода воздуха, при котором концентрация CO минимальна – это 50 л/мин (рис. 3). Дальнейшее увеличение расхода воздуха приводит к резкому увеличению CO в продуктах сгорания. Для NO сначала с увеличением расхода воздуха наблюдается относительный рост, а в дальнейшем количество NO остаётся постоянным.

Подача воздуха через осевой канал (тангенциальный вдув), качественно меняет картину образования продуктов неполного сгорания. Сжигание в данных условиях производится с минимальным вдувом снизу в 10 л/мин, на графиках точки строятся исходя из полного расхода воздуха, подаваемого в систему. При подаче закручивающего потока наблюдается монотонный рост выделения CO. Следует отметить, что при наличии закручивающего потока воздуха, CO выделяется всегда меньше, чем в аналогичных условиях, при подаче воздуха снизу. Образование NO также прогрессирует с увеличением расхода воздуха, при этом показатели меньше, чем для прямого вдува.

Во второй серии экспериментов исследована возможность изменения параметров горения резины в совокупности действия классических методов и электростатического поля. Для сравнения результатов были выбраны условия подачи воздуха, при которых выбросы в первой серии экспериментов были минимальны. Таким образом эксперименты проводились при одновременной подаче воздуха снизу (расход составлял 50 л/мин) и тангенциальной подаче (расход – 10 л/мин). Результаты приведены на рисунке 5. Для CO наложение электрического поля приводит к дополнительному снижению скорости его образования на величину порядка 50%, а для NO – практически к полному его исчезновению.

Зависимость для режима вдува снизу (рис. 3) соответствует представлениям о процессе горения полимеров [11–13]. При оптимальном соотношении горючее – окислитель, полнота сгорания увеличивается: это свидетельствует о минимуме выбросов CO. Дальнейшее увеличение расхода воздуха приводит к нестационарному режиму горения и срыву пламени, в результате чего продукты термического

разложения резины не воспламеняются и не сгорают.

Осевой вдув приводит к диффузионно-кинетическому режиму горения, при котором длина факела пламени увеличивается. Данные процессы значительно сказываются на протекании химических реакций в зоне горения, поэтому наблюдается резкое снижение образования продуктов неполного сгорания при всех расходах окислителя. Полученные данные указывают на тщательный подбор скорости окислителя в зависимости от вида сжигаемого полимера. Исходя из результатов предварительных экспериментов для других полимеров: полипропилена, полистирола, оптимальная скорость подачи окислителя отличалась от используемой при сжигании резины.

При организации электрополевого метода управления горением необходимо учитывать влияние поля на избыточные заряды (положительные и отрицательные), на которые действуют силы Кулона ($F = qE$), которые приводят к их движению, в результате чего изменяется форма пламени и повышается температура горения продуктов пиролиза к-фазы. Повышение температуры приводит к росту теплового потока в к-фазу [14], в результате чего происходят изменения в составе продуктов газификации [15]. Описанные выше процессы приводят к снижению выбросов CO и NO, увеличению полноты сгорания.

Заключение

Таким образом, сравнивая различные способы снижения выбросов CO и NO в мусоросжигающей установке, видно, что регулировка выбросов с помощью изменения расхода воздуха и способа его подачи более эффективна, чем за счёт применения электрополевого системы. Однако электрополевого воздействие способно осуществить дополнительное повышение полноты и экологичности сгорания. Использование электростатического поля с разностями потенциалов в 3–4 кВ позволило снизить скорость образования CO в продуктах сгорания на величину до 50%, а NO – практически до нуля.

References

1. Ivantsova E.A. Problems and prospects in management of solid household wastes // Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Ekonomika. Ecologiya. 2016. No. 2. P. 148–158 (in Russian). doi: 10.15688/jvolsu3.2016.2.15

2. Grinin A.S., Novikov V.N. Industrial and household waste: storage, disposal, recycling. Moskva: Fair-press, 2002. 336 p. (in Russian).
3. Knorre G.F., Paleev I.I. Theory of combustion processes. Moskva: Energiya, 1966. 491 p. (in Russian).
4. Belousov V.N., Smorodin S.N., Smirnova O.S. Fuel and combustion theory. Part 1. Fuel. Sankt-Peterburg: SPbGTURP, 2011. 86 p. (in Russian).
5. National Research Council. Waste incineration and public health. Washington, DC: The National Academies Press, 2000. 334 p. doi: 10.17226/5803
6. Sayed-Kassem A., Pascale G., Mahmoud I., Virgine G. On the effect of a DC electric field on soot particles' emission of a laminar diffusion flame // Combustion Science and Technology. 2019. Article No. 1678901. doi: 10.1080/00102202.2019.1678901
7. Krickis O., Jaundālders S. Impact of electric field in the stabilized premixed flame on NO_x and CO emissions // 2017 IEEE 58th International Scientific Conference on Power and Electrical Engineering of Riga Technical University (RTUCON). IEEE, 2017. P. 1–5. doi: 10.1109/RTUCON.2017.8124799
8. Most D., Hammer T., Lins G., Branston D., Altdorfner F., Beyrau F., Leipertz A. Electric field effects for combustion control-optimized geometry // International Conference on Phenomena in Ionized Gases. Czech Republic, 2007. P. 1863–1866.
9. Fang J., Wu X., Duan H., Li C., Gao Z. Effects of electric fields on the combustion characteristics of lean burn methane-air mixtures // Energies. 2015. V. 8. No. 4. P. 2587–2605. doi: 10.3390/en8042587
10. Zyryanov I.A., Pozolotin A.P., Budin A.G., Kantor E.V., Vladykin A.S. The experimental investigation of the electrostatic field influence on carbon monoxide and nitric oxide exhausting during the polymer combustion // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 149–154 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-149-154
11. Aseeva R.M., Zaikov G.E. Combustion of polymer materials. Moskva: Nauka, 1981. 280 p. (in Russian).
12. Bulgakov V.K., Kodolov V.K., Lipanov A.M. Simulation of polymeric materials combustion. Moskva: Himiya, 1990. 240 p. (in Russian).
13. Yarmolchick Y.P., Schroger R., Habermelner H., Pichler M., Kostic D., Moroz G.V. Combined combustion of various industrial waste flows in boiler furnaces. Part 1 // Energetika: Proceedings of CIS higher education institutions and power engineering associations. 2020. V. 63. No. 3. P. 236–252 (in Russian). doi: 10.21122/1029-7448-2020-63-3-236-252
14. Reshetnikov S.M., Zyryanov I.A., Pozolotin A.P. Combustion features of polymers in an electrostatic field // Izvestiya SFedU. Engineering Sciences. 2013. No. 8 (145). P. 30–37 (in Russian).
15. Reshetnikov S.M., Reshetnikov I.S. Burning anatomy. Mixed solid propellants. Experiment, theory, calculation. Moskva: NGSS, 2014. 256 p. (in Russian).

«Зелёный» метод получения мембран для микрофильтрации на основе поливинилиденфторида

© 2021. Е. С. Широкова, к. х. н., доцент, П. А. Созинов, магистрант,
В. А. Черепанова, аспирант, О. В. Елькин, к. х. н., в. н. с.,
С. В. Фомин, к. т. н., проректор, Д. А. Козулин, к. х. н., директор,
А. Н. Бушуев, м. н. с., И. В. Толстобров, м. н. с.,
И. С. Краева, аспирант,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: usr06779@vyatsu.ru

Мембранная технология является важнейшим инструментом интенсификации технологических процессов в химической промышленности. Как и любое производство, производство мембран должно отвечать принципам «зелёной» химии: сокращение или устранение использования опасных соединений и минимизация затрат энергоресурсов. В качестве альтернативной технологии производства мембран предлагается использовать метод замораживания, в котором в качестве растворителя используется нетоксичный диметилсульфоксид (ДМСО), а сама технология требует меньших затрат энергии, что отвечает принципам «зелёной» химии.

В ходе экспериментальной работы методом замораживания были получены микропористые мембраны на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) толщиной от 100 до 250 мкм. Была проведена оценка пористости, проницаемости, смачиваемости и физико-механических показателей полученных мембран, изучена их морфология.

На основании проведённых исследований установлено, что наиболее оптимальной является концентрация ПВДФ 30 масс.%, так как в этом случае обеспечивается наилучшее сочетание технологических и эксплуатационных свойств мембраны. Эффективность процесса микрофильтрации с использованием полученных мембран продемонстрирована на примере фильтрации суспензии дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*.

Применение подобной технологии по сравнению с существующими лишено таких недостатков, как использование сложного оборудования, работы при высоких температурах, и, кроме того, она не требует высоких энергозатрат и применения токсичных растворителей.

Ключевые слова: «зелёная» химия, микрофильтрация, мембраны, поливинилиденфторид, метод вымораживания.

“Green” fabrication of poly(vinylidene fluoride) membranes for microfiltration

© 2021. E. S. Shirokova ORCID: 0000-0001-5735-3489, P. A. Sozinov ORCID: 0000-0003-1129-0093,
V. A. Cherepanova ORCID: 0000-0002-0592-796X, O. V. El'kin ORCID: 0000-0002-4540-7483,
S. V. Fomin ORCID: 0000-0003-0393-5613, D. A. Kozulin ORCID: 0000-0001-6071-0707,
A. N. Bushuev ORCID: 0000-0001-9651-2171, I. V. Tolstobrov ORCID: 0000-0002-0133-6150,
I. S. Kraeva ORCID: 0000-0002-4881-2759,
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: usr06779@vyatsu.ru

Membrane technology is a crucial tool toward technological process intensification in chemical industry. In addition to its undeniable contribution to desalination and reuse of water, the spread of separation applications in industry could save great part of the energy. Beyond the contribution to the environmental and economic improvement of separation processes, the membrane manufacturing industry itself needs to minimize environmental and occupational risks, that means meet principles of “green” chemistry. Membrane manufacturing should be developed with the reduction or elimination of hazardous compounds. The chemical processes of membrane production are linked with the use of a wide range of solvents. A lot of organic solvents required for membrane production are classified as toxic or hazardous substances and their use is strictly limited by law. One of the promising environmentally friendly methods of production of membranes is the applying of “green” solvents.

As an alternative technology, it is proposed to use the freeze method, in which non-toxic dimethyl sulfoxide (DMSO) is used as a solvent. This technology requires less energy consumption, which also allows implementing the principles of “green” chemistry.

Microporous membranes based on poly(vinylidene fluoride) (PVDF) with a thickness of 100 to 250 μm was carried out by freeze method. Dimethylsulfoxide (DMSO) was selected as the most environmentally friendly solvent for some fluoropolymers. Porosity, permeability, wettability, physical and mechanical characteristics for obtained membranes and their morphology were investigated.

It has been found that the most optimal concentration of PVDF in the solution is 30 wt.%. In this case the best combination of technological and operational properties is provided. The efficiency of prepared membranes for microfiltration process was demonstrated by a suspension of the yeast *Saccharomyces cerevisiae*.

Such technology in comparison with the existing ones, is devoid of some disadvantages like using of complex equipment and high operating temperature. Freeze method does not require high energy consumption and using of toxic solvents.

Keywords: “green” chemistry, microfiltration, membranes, poly(vinylidene fluoride), freeze method.

Рациональное использование водных ресурсов является основой устойчивого развития современного общества и экономики. Так в декабре 2016 г. Генеральная Ассамблея ООН приняла резолюцию 71/222, провозглашающую период 2018–2028 годов Международным десятилетием действий «Вода для устойчивого развития». Однако быстрое развитие экономики истощает ресурсы пресной воды ввиду индустриализации, урбанизации и хозяйственной деятельности человека [1]. В связи с этим развитие технологий очистки воды от различных загрязняющих веществ является актуальной задачей.

За последние десятилетия новым перспективным способом решения проблем очистки воды и извлечения ценных компонентов стали мембранные технологии [2]. Они характеризуются низким энергопотреблением, работой без добавления химических веществ, простотой использования, экологичностью [3, 4]. Эффективной технологией для очистки сточных вод от таких загрязнений как крупные коллоидные частицы, бактерии и другие микроорганизмы, эмульгированные нефтепродукты и т. п. является микрофильтрация [5, 6]. Принцип микрофильтрации заключается в том, что воду пропускают под давлением через мембрану с односторонней проницаемостью и мельчайшими порами, размер которых может составлять от 0,01 до 10 мкм [6].

В последнее время внимание исследователей в качестве материалов для микропористых мембран привлекают фторсодержащие полимеры, обладающие рядом уникальных свойств, таких как высокая температурная стабильность, химическая стойкость, повышенные диэлектрические свойства, механическая прочность и физиологическая инертность [7, 8].

Одними из самых широко применяемых методов получения мембран являются методы фазового разделения [9]. К ним относятся фазовое разделение, индуцированное не-растворителем (NIPS), и термически

индуцированное фазовое разделение (TIPS). В методе NIPS используется раствор полимера в полярном органическом растворителе с высокой температурой кипения; в качестве не-растворителя обычно используют воду или смесь воды и других растворителей. После замены растворителя на не-растворитель происходит фазовое разделение, формируется пористая структура полимерной мембраны. Метод TIPS основан на изменении растворимости полимера в смеси растворителей; под воздействием температуры происходит разделение фаз из-за испарения растворителя и изменения растворимости полимера. В последующем полученные мембраны подвергают промывке с целью извлечения остаточного растворителя.

Однако эти методы сопряжены с использованием сложного оборудования, высоким энергопотреблением [8] или использованием растворителей, являющихся токсичными, например, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид и N-метилпирролидон [10].

В качестве альтернативной технологии может быть использован метод замораживания, в котором в качестве растворителя используется нетоксичный диметилсульфоксид (ДМСО) [11, 12], а сама технология требует меньших энергозатрат, что позволяет реализовывать принципы «зелёной» химии [13].

Таким образом, целью настоящей работы было определение технологических и эксплуатационных характеристик микропористых мембран на основе поливинилиденфторида (ПВДФ), полученных методом замораживания из растворов в диметилсульфоксиде с различной концентрацией.

Объекты и методы исследования

В работе использовали поливинилиденфторид марки Solef 1008 (производства фирмы Solvay, Бельгия) и диметилсульфоксид (АО «Вектон», Россия) квалификации «чистый для анализа». Для оценки фильтрующей

способности мембран использовали суспензию дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* (ООО «САФ-НЕВА», Россия).

На первом этапе получения мембран гранулы ПВДФ растворяли в ДМСО при температуре 60 °С в течение 2 ч при периодическом перемешивании. Количество ПВДФ брали таким образом, чтобы получить растворы с концентрацией 20, 30 и 40 масс.%. Полученные растворы отливались на предварительно обезжиренное стекло и с помощью шпателя распределялись по его поверхности.

Далее подложку с раствором полимера помещали в морозильную камеру «Pozis Parcels» с температурой -10 °С на 2 ч. По истечении заданного времени подложку переносили в дистиллированную воду, мембрану отделяли от подложки и выдерживали до полного удаления растворителя. Полученные мембраны хранили в дистиллированной воде.

В качестве основных характеристик мембран рассматривали пористость, физико-механические показатели, проницаемость и смачиваемость поверхности.

Пористость мембраны (P) рассчитывали как отношение объёма пор к общему объёму мембраны. Для этого с влажных мембран из ПВДФ удаляли поверхностную воду фильтровальной бумагой и определяли массу влажных мембран. Далее мембраны сушили в сушильном шкафу при температуре 75 °С до постоянной массы. Значения масс влажной и сухой мембраны использовали для расчёта пористости по формуле:

$$P(\%) = \frac{(m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}}) / \rho_{\text{ПВДФ}}}{(m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}}) / \rho_{\text{вод}} + m_{\text{сух}} / \rho_{\text{ПВДФ}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где P – пористость, %; $m_{\text{вл}}$ и $m_{\text{сух}}$ – масса влажной и сухой мембраны соответственно; $\rho_{\text{ПВДФ}}$ и $\rho_{\text{вод}}$ – плотности ПВДФ и воды соответственно.

Напряжение при разрушении и удлинение при разрыве мембран (образцы размерами 30 мм × 10 мм) оценивали на разрывной машине AG-X5 (фирмы Shimadzu, Япония) при температуре (23±2) °С и скорости движения подвижного захвата 3 мм/мин.

Стандартной характеристикой производительности мембраны является её проницаемость по воде. Для оценки проницаемости мембраны по воде была собрана установка, принципиальная схема которой изображена на рисунке 1. Для мембранных процессов характерно использование трёхпоточной схемы организации потоков, в которой сырьевой поток (исходная смесь) разделяется на два: прошедший через мембрану (пермеат) и не прошедший (ретентат).

Эффективная площадь мембраны составляла 4 см².

Проницаемость мембраны по воде вычисляли по формуле:

$$J_{\text{вод}} = \frac{V}{A \cdot \Delta t}, \quad (2)$$

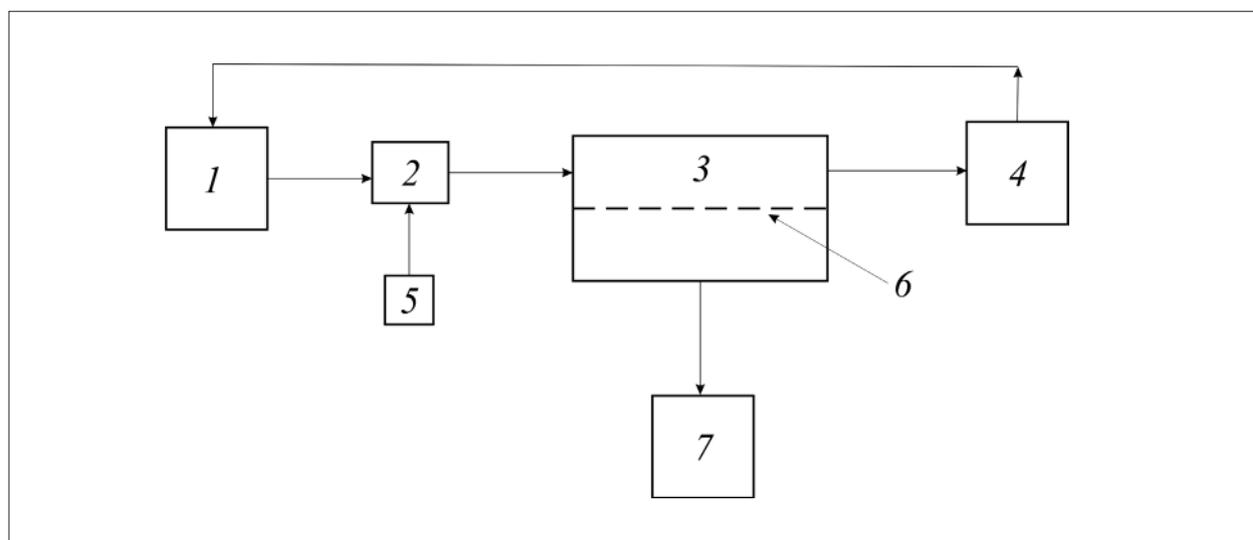


Рис. 1. Установка для оценки проницаемости по воде: 1 – сборник для забора воды; 2 – насос для перекачки воды; 3 – ячейка для фильтрации; 4 – сборник для ретентата; 5 – блок питания; 6 – мембрана из ПВДФ; 7 – сборник пермеата

Fig. 1. Installation for assessment of water permeability: 1 – water tank; 2 – pump; 3 – filtration cell; 4 – retentate tank; 5 – power supply; 6 – prepared PVDF membrane; 7 – permeate tank

где $J_{вод}$ – поток воды через мембрану, л/(м²·ч); V – объём отфильтрованной воды, л; A – площадь мембраны, м²; Δt – время фильтрации, ч.

Смачиваемость верхней (поверхность, контактирующая с воздухом в процессе получения мембраны) и нижней (поверхность, контактирующая с подложкой в процессе получения мембраны) поверхностей мембран определяли по величине краевого угла смачивания по воде. Оценку краевого угла смачивания для каждой поверхности выполняли трижды.

Морфологию мембран изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии в режиме медленных вторичных электронов, работающей при ускоряющем напряжении 10 кВ на приборе JSM-6510 LV (производства фирмы JEOL, Япония). Поперечные сечения мембран получали разрушением их в жидком азоте.

При проведении и обработке результатов физико-механических испытаний мембран руководствовались рекомендациями ГОСТ 14236-81. Обработку результатов всех измерений проводили согласно ГОСТ Р 8.736-2011.

Результаты и обсуждение

В процессе получения мембран было установлено, что образцы мембран толщиной 100 мкм и менее не обладают достаточной прочностью, что затрудняет проведение с ними каких-либо манипуляций. Поэтому в работе использовали мембраны толщиной порядка 200 мкм.

Основные характеристики полученных мембран представлены в таблице 1. Пространство, которое изначально занимает растворитель, превращается в поры [12], поэтому пористость мембран постепенно уменьшается с 86 до 71% при увеличении концентрации ПВДФ в растворе.

Механические свойства микропористых мембран являются важным фактором для их

практического применения. С увеличением концентрации ПВДФ в ДМСО максимальное напряжение при разрыве мембран резко возрастает с 0,5 МПа до 4,3 МПа; удлинение при разрыве снижается с 37 до 20%. Хорошо известно, что механические свойства пористых материалов в основном определяются объёмной пористостью [14]. Мембрана, полученная из 40% раствора ПВДФ, обладает самым высоким максимальным напряжением по сравнению с другими мембранами из-за более низкой пористости. При 30% концентрации ПВДФ максимальное напряжение составляет 2,1 МПа. Эти значения выше, чем у мембраны ПВДФ, полученной термически индуцированным фазовым разделением с использованием смесей растворителей дибутилфталат/ди(2-этилгексил)фталат (ДБФ/ДЭГФ) (максимальное напряжение от 0,43 до 0,91 МПа) [15]. При 40% концентрации ПВДФ максимальное напряжение составляет 4,3 МПа, это значение ниже, чем у ПВДФ мембраны, полученной методом термически индуцированным фазовым разделением с использованием в качестве растворителя бутиролактона (максимальное напряжение от 6,30 до 9,58 МПа) [14].

Краевой угол смачивания обычно используется для оценки смачиваемости поверхности мембраны. Углы смачивания верхней и нижней поверхностей мембран в зависимости от содержания ПВДФ показаны на рисунке 2.

На угол смачивания поверхности в основном влияет структура поверхности химически однородного материала. С уменьшением концентрации ПВДФ угол смачивания закономерно снижается: больший размер пор на поверхности способствует проникновению жидкости, контактирующей с поверхностью, и, таким образом, наблюдается более низкий угол смачивания. Разница в углах смачивания верхней и нижней поверхностей мембран обусловлена, по-видимому, различной шероховатостью.

Таблица 1 / Table 1

Основные характеристики полученных мембран
Main characteristics of membranes prepared by freeze method

Показатели	Концентрация ПВДФ в ДМСО, масс. % PVDF content in DMSO solution, wt. %		
	20	30	40
Пористость*, % / Porosity, %	86,3±2,3	76,7±2,8	71,0±2,4
Максимальное напряжение при разрыве**, МПа Tensile break stress, MPa	0,5±0,1	2,1±0,1	4,3±0,1
Удлинение при разрыве**, % / Elongation at break, %	37,0±1,4	26,5±1,3	20,0±1,4

Примечание / Note: * $P = 0,90$; $n = 3$; ** $P = 0,90$; $n = 5$.

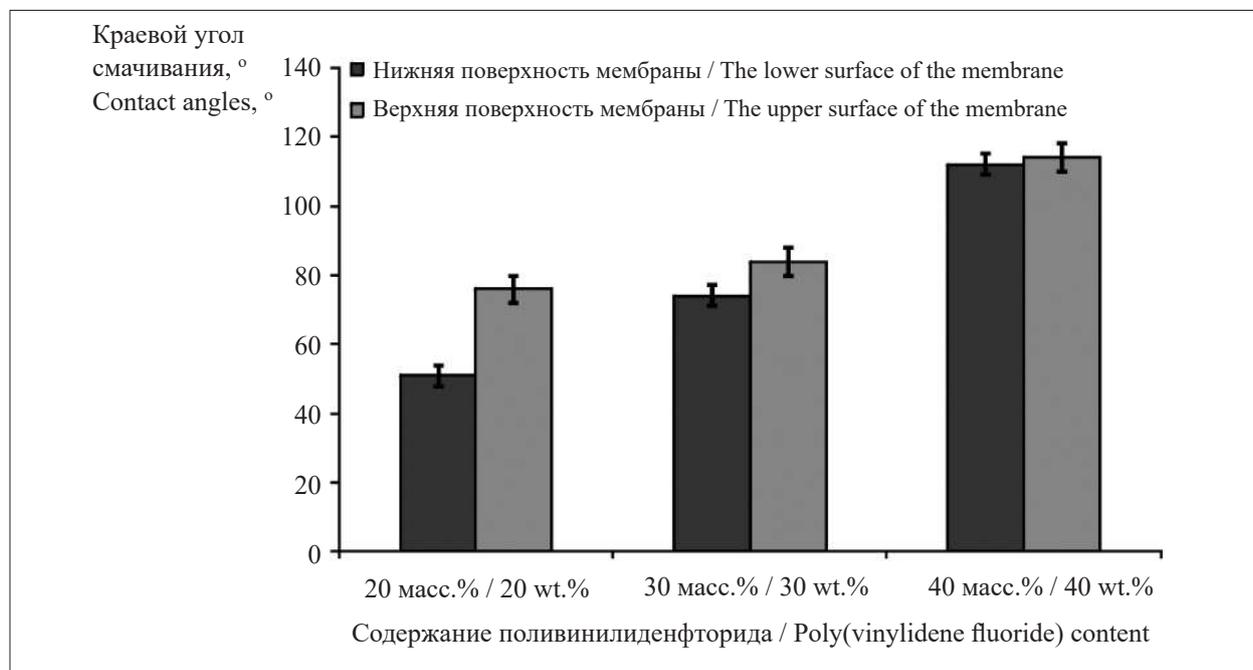


Рис. 2. Краевой угол смачивания мембран в зависимости от содержания ПВДФ
Fig. 2. Contact angles for membranes depending on content of PVDF

На основании полученных данных можно сделать вывод, что наиболее предпочтительной является концентрация ПВДФ 30%, так как полученные мембраны уже обладают приемлемой прочностью, по сравнению с мембранами, полученными из 20% раствора, при этом имеют более высокую пористость по сравнению с мембранами, полученными из 40% раствора, что положительно сказывается на смачиваемости и проницаемости. Также 30% раствор обладает лучшими технологическими свойствами (уровень вязкости раствора ещё позволяет осуществлять формование мембраны) по сравнению с 40%, для которого высокий уровень вязкости вызывает трудности в равномерном распределении раствора по поверхности подложки.

Для мембраны, изготовленной из 30% раствора ПВДФ, была изучена морфология поперечного сечения (рис. 3). Из рисунка 3 видно, что поперечный срез характеризуется равномерной пористостью. Проницаемость данной мембраны по воде составила 6175 л/(м²·ч).

Для оценки возможности использования полученной мембраны для микрофильтрации применяли суспензию дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* с концентрацией 1 г/л. При фильтрации суспензии дрожжей проницаемость мембраны составила 1725 л/(м²·ч).

На рисунке 4 изображена мембрана до и после фильтрации суспензии дрожжей,

на ней чётко видны задержанные частицы. Эффективность процесса фильтрации подтверждали отсутствием эффекта Тиндаля в пермеате.

Заключение

В ходе исследования опробован способ получения мембран методом замораживания. Показано, что метод замораживания – это простой и эффективный метод изготовления мем-

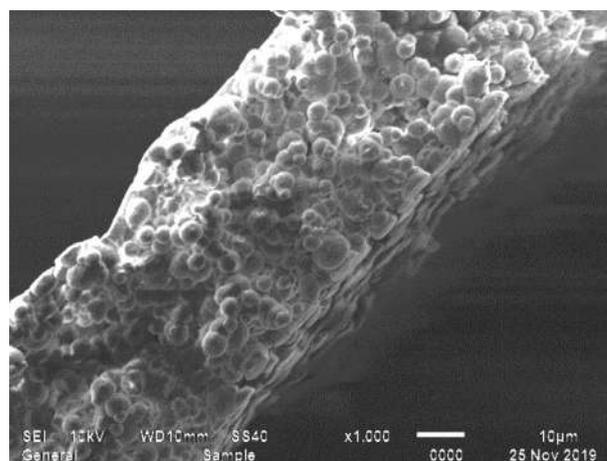


Рис. 3. Микрофотография слома мембраны (для раствора ПВДФ с концентрацией 30 масс.%), полученная методом сканирующей электронной микроскопии
Fig 3. Scanning electron microscope image of cross-section of PVDF membrane (30 wt.% PVDF in casting solution)

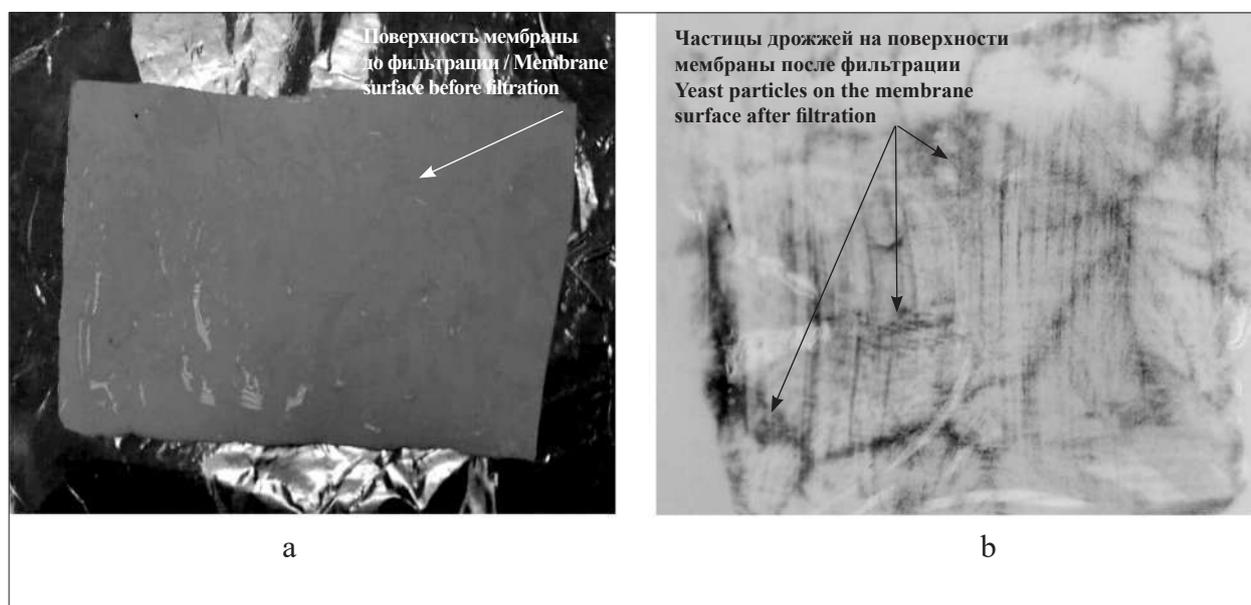


Рис. 4. Мембрана из ПВДФ до (а) и после (б) фильтрации
 Fig 4. Prepared PVDF membranes before (a) and after (b) filtration

бран из ПВДФ. В ходе работы была создана установка для их изготовления и отработаны методы приготовления растворов и получения мембран.

Методом замораживания из 20, 30, 40% раствора ПВДФ получены мембраны толщиной от 100 до 250 мкм. Проведена оценка пористости и физико-механических показателей полученных мембран. Максимальное напряжение при разрыве мембран из ПВДФ резко возрастает от 0,5 до 4,3 МПа; удлинение при разрыве снижается с 37 до 20%.

Установлено, что наиболее предпочтительной является концентрация ПВДФ 30%, так как в этом случае обеспечиваются оптимальные технологические и эксплуатационные свойства мембран.

Применение подобной технологии по сравнению с существующими [9] лишено таких недостатков, как использование сложного оборудования, работы при высоких температурах, что позволяет снизить энергозатраты. Многие органические растворители, необходимые для производства мембран, классифицируются как летучие, легковоспламеняющиеся, токсичные или опасные вещества. Их использование увеличивает риски для окружающей среды. Одним из принципов «зелёной» химии является минимизация или отказ от подобных растворителей в химических процессах и анализах. Использование в предлагаемом методе в качестве растворителя нетоксичного ДМСО в полной мере решает эту задачу.

References

1. Al Aani S., Mustafa T.N., Hilal N. Ultrafiltration membranes for wastewater and water process engineering: A comprehensive statistical review over the past decade // *Journal of Water Process Engineering*. 2020. V. 35. Article No. 101241. doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101241
2. Mazhuga A.G., Kolesnikov V.A., Sakharov D.A., Korolkov M.V. Technogenic waste of I and II hazard classes – a resource for obtaining secondary products // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 61–67. (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-061-067
3. Shannon M.A., Bohn P.W., Elimelech M., Georgiadis J.G., Marinas B.J., Mayes A.M. Science and technology for water purification in the coming decades // *Nature*. 2008. No. 45. P. 301–310. doi: 10.1038/nature06599
4. Membranes and membrane technologies / Ed. A.B. Yaroslavtsev. Moskva: Nauchnyy mir, 2013. 612 p. (in Russian).
5. Bordunov V.V., Bordunov S.V., Leonenko V.V. Water purification from oil and oil products // *Ecology and Industry of Russia*. 2005. No. 8. P. 8–11 (in Russian).
6. Handbook of water technical treatment. V. 1 / Eds. G.D. Bakastova, M.V. Volgina, L.L. Reshetnikova, K.M. Uspenskaya. Sankt-Peterburg: Novyy zhurnal, 2007. 878 p. (in Russian).
7. Ebnesajjad S., Khaladkar P.R. Introduction to fluoropolymers // *Fluoropolymer Applications in Chemical Processing Industries*. Elsevier, 2017. 2nd ed. P. 1–6.
8. Cui Z., Drioli E., Lee M. Recent progress in fluoropolymers for membranes // *Progress in Polymer Science*. 2014. No. 39. P. 164–198. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.008

9. Figoli A., Marino T., Simone S., Di Nicolò E., Li X.-M., He T., Tornaghid S., Driolia E. Towards non-toxic solvents for membrane preparation: a review // *Green Chemistry*. 2014. V. 16. Article No. 4034. doi: 10.1039/c4gc00613e

10. Kim D., Nunes S.P. Green solvents for membrane manufacture: Recent trends and perspectives // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2021. V. 28. Article No. 100427. doi: 10.1016/j.cogsc.2020.100427

11. Marino T., Galiano F., Simone S., Figoli A. DMSO EVOL™ as novel non-toxic solvent for polyethersulfone membrane preparation // *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. No. 26. P. 14774–14785. doi: 10.1007/s11356-018-3575-9

12. Mu C., Su Y., Sun M., Chen W., Jiang Z. Fabrication of microporous membranes by a feasible freeze method //

Journal of Membrane Science. 2010. V. 361. No. 1–2. P. 15–21. doi: 10.1016/j.memsci.2010.06.021

13. Anastas P.T., Warner J.C. *Green chemistry: theory and practice*. New York: Oxford University Press, 1998. 135 p.

14. Cha B.J., Yang J.M. Preparation of poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes for microfiltration using modified TIPS process // *Journal of Membrane Science*. 2007. V. 291. No. 1–2. P. 191–198. doi: 10.1016/j.memsci.2007.01.008

15. Ji G.L., Zhu L.P., Zhu B.K., Zhang C.F., Xu Y.Y. Structure formation and characterization of PVDF hollow fiber membrane prepared via TIPS with diluent mixture // *Journal of Membrane Science*. 2008. V. 319. No. 1–2. P. 264–270. doi: 10.1016/j.memsci.2008.03.043

Научно-методические аспекты организации экологического мониторинга приаэродромных территорий

© 2021. Ж. Ю. Кочетова¹, д. г. н., доцент,
О. В. Базарский¹, д. ф.-м. н., профессор,
Н. В. Маслова², к. х. н., химик-эксперт,
И. С. Лазарев¹, помощник начальника отдела,

¹Военно-воздушная академия имени
профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина,
394064, Россия, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, д. 54А,

²Центр гигиены и эпидемиологии № 97,
394009, Россия, г. Воронеж, ул. Ворошилова, д. 22,
e-mail: zk_vva@mail.ru

Предложен новый подход к экологическому мониторингу депонирующих сред приаэродромных территорий, направленный на повышение его точности и информативности при одновременном снижении стоимости. Разработанная схема экологического мониторинга включает: прогноз загрязнения почв анализом-маркером (керосином) на разном удалении от взлётно-посадочной полосы; построение цифровых карт загрязнения почв анализом-маркером по результатам измерений в полевых условиях с применением разработанного мобильного и экономичного пьезосенсорного измерительного устройства; выделение на карте связанных областей с повышенным содержанием анализа-маркера; отбор проб почв в связанных областях и определение в них содержания приоритетных загрязнителей аэродромов (керосин, формальдегид, нитраты, тяжёлые металлы) стандартными лабораторными методами; расчёт уточнённого суммарного показателя загрязнения почв и построение тематических карт с последующим принятием решения о реабилитации экологически неблагоприятных участков. Предложенная схема экологического мониторинга апробирована на прилегающих территориях к аэродромам «Балтимор» и «Энгельс-2».

Ключевые слова: экологический мониторинг, загрязнение почв, керосин, формальдегид, тяжёлые металлы, нитраты, аэродром государственной авиации.

Scientific and methodological aspects of the organization of environmental monitoring of near-aerodrome territories

© 2021. Zh. Yu. Kochetova¹ ORCID: 0000-0001-8838-9548[?]

O. V. Bazarsky¹ ORCID: 0000-0002-0603-5277[?]

N. V. Maslova² ORCID: 0000-0002-0100-9600[?]

I. S. Lazarev¹ ORCID: 0000-0002-7461-1651[?]

¹N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air Force Academy,
54A, Staryih Bolshevikov St., Voronezh, Russia, 394064,

²Hygiene and Epidemiology No. 97 FMBA of Russia Federal Medical Biological Agency,
22, Voroshilova St., Voronezh, Russia, 394009,

e-mail: zk_vva@mail.ru

A new approach to environmental monitoring of depositing media of near-aerodrome territories is proposed, aimed at increasing its accuracy and information content while reducing the cost. For this purpose, based on the correlation analysis of the results of eleven-year monitoring of the territory adjacent to the airfield of state aviation, the choice of a marker analyte of soil pollution with the main pollutants was justified; a predictive model of soil contamination by a specific pollutant (aviation fuel) as a result of its droplet formation and dispersion during the operation of aircraft engines at afterburner during takeoff and landing has been developed; a piezosensor method has been developed for the rapid determination of a marker analyte in the field; it is shown the need for an accurate calculation of the final score, and the rating scale of the total soil contamination of near-aerodrome territories with the main pollutants is presented to describe the ecological situation. The proposed scheme of geoeological monitoring includes: prediction of soil pollution with an marker analyte (kerosene) at different distances from the runway; construction of pixel maps of soil pollution with an

marker analyte based on the results of measurements in the field using a mobile and economical piezosensor measuring device; allocation of related areas with high content of marker analyte on pixel maps; sampling of soils in the selected associated areas and determination of the content of priority pollutants (kerosene, formaldehyde, nitrates, heavy metals) by standard laboratory methods; calculation of the specified total indicator of soil pollution and construction of thematic maps with subsequent decision-making on the rehabilitation of environmentally unfavorable areas. The proposed scheme of geoeological monitoring was tested in the adjacent territories to the airfields “Baltimore” and “Engels-2”.

Keywords: environmental monitoring, soil pollution, kerosene, formaldehyde, heavy metals, nitrates, state aviation airfield.

В России насчитывается около семидесяти активно действующих аэродромов государственной авиации. В основном они построены в военные и послевоенные годы. Естественный и необратимый процесс урбанизации привёл к «поглощению» аэродромов городами. За десятилетия эксплуатации аэродромов на прилегающих к ним территориях сложилась близкая к катастрофической экологическая ситуация, что отмечается в ежегодном докладе МЧС России [4]. Приоритетные загрязнители аэродромов (керосин, формальдегид, тяжёлые металлы, нитраты) – вещества, концентрации которых в почве всегда превышают фоновые концентрации исследуемых территорий, распространяются на значительные расстояния, в том числе на селитебные и рекреационные зоны [2–4]. Загрязнители и продукты их деструкции являются химически опасными веществами (II–IV классов опасности), которые длительное время накапливаются в депонирующих средах. Следовательно, с каждым годом растёт противоречие между выполнением аэродромами государственной авиации стратегических задач по обеспечению национальной безопасности страны и экологическим ущербом, наносимым ими.

Стандартная схема экологического мониторинга депонирующих сред аэродромов и прилегающих территорий включает этапы: отбор проб почвы в местах максимального загрязнения (взлётно-посадочная полоса (ВПП), рулѐжные дорожки, места хранения и перекачки топлива) и на детских площадках прилегающих населѐнных пунктов; транспортировка проб в лаборатории, определение содержания загрязнителей с применением дорогостоящего оборудования; расчёт суммарного показателя загрязнения почв; построение аналоговых карт загрязнения территории и оценка экологической ситуации по усреднѐнным значениям [5].

В соответствии с ГОСТ Р 53123-2008 «Качество почвы. Отбор проб» число контрольных участков на 1 га исследуемой территории должно быть от одного до пяти (в местах предполагаемого загрязнения). На практике из-за

высокой стоимости лабораторных исследований в последние годы наблюдается тенденция к уменьшению числа участков пробоотбора и периодичности наблюдений, сокращению перечня обязательно контролируемых веществ [6, 7]. Кроме того, рассчитываемый по общепринятой методике суммарный показатель загрязнения депонирующих сред Z_c учитывает только те загрязнители, предельно допустимые концентрации (ПДК) которых превышены. Такой подход не отражает реальную опасность загрязнения территорий, подвергающихся разнообразному техногенному влиянию, и справедливо критикуется во многих работах [8–10].

Цель работы – повышение точности, информативности, эффективности при сокращении стоимости экологического мониторинга депонирующих сред приаэродромных территорий путѐм разработки новых моделей и методик для описания распространения и накопления основных загрязнителей в поверхностном слое почвы, экспресс-определения аналита-маркера загрязнения приаэродромных территорий с последующим построением цифровых карт и оценкой экологической ситуации.

Объекты и методы исследования

Объект исследования – процесс загрязнения депонирующих сред приаэродромных территорий приоритетными загрязнителями. Предмет исследования – модели и методики для описания распространения, взаимного влияния, накопления в почве основных загрязнителей; экспресс-определения в почве аналита-маркера загрязнения приаэродромных территорий; оценки экологической ситуации на аэродромах и приаэродромных территориях.

Модели и методики отработаны при проведении экологического мониторинга почв на аэродроме «Балтимор» и прилегающих к нему территориях (г. Воронеж) по стандартной схеме. Отбор проб и их анализ проводили специалисты сертифицированной лаборато-

рии Центра гигиены и эпидемиологии № 97 по стандартным методикам. Четыре раза в год с 2007 по 2017 гг. на контрольных участках на аэродроме (1 – ВПП; 2, 3 – рулёжные дорожки; 4 – склад горюче-смазочных материалов (ГСМ) и прилегающих к нему селитебной и рекреационной зонах (5 – посёлок Первомайский, 6 – дачный посёлок Сады)) определяли в почвах концентрации приоритетных загрязнителей аэродромов – керосина, формальдегида, тяжёлых металлов, нитратов, нитритов. По известному уравнению, широко применяемому на практике для оценки суммарного загрязнения почв [7, 11], рассчитывали суммарный показатель загрязнения деponирующих сред Z_c . По этому показателю в программе Surfer строили изолинии загрязнения территории.

Результаты и обсуждение

Путём корреляционного анализа установлен аналит-маркер загрязнения почв, подвергающихся воздействию от аэродрома, – керосин. Результаты расчётов среднего значения коэффициента корреляции Спирмена R_s по шести участкам пробоотбора за исследуемый период времени приведены в таблице 1.

Высокой теснотой связи характеризуется содержание в почвах керосина и формальдегида, так как они являются специфическими загрязнителями аэродромов [4]. Значимая корреляционная связь концентрации керосина с содержанием в почвах тяжёлых металлов получена для свинца (Pb), марганца (Mn), кадмия (Cd). При этом R_s концентрации керосина в почве и суммарного показателя загрязнения почв тяжёлыми металлами ($Z_c^{мет}$) показывает среднюю или высокую тесноту связи на всех участках пробоотбора. Корреляционная связь концентрации керосина с нитратным азотом (NO_3^-) во многом определяется свойствами исследуемых почв: наибольшая теснота связи проявляется в преобразованных почвах, обеднённых гумусом. Для всех типов почв по мере повышения содержания в них керосина, теснота связи между его концентрацией и концентрациями других приоритетных загрязни-

телей увеличивается. Это объясняется тем, что керосин, накапливаясь в поверхностном слое почв, приводит к изменению их физических и морфологических характеристик, влияет на фильтрацию, трансформацию и поглощение загрязнителей корнями растений.

Оценка правомерности использования керосина в качестве аналита-маркера загрязнения приаэродромных территорий проведена по идентичности изолиний аналоговых карт. При построении карты загрязнения почв приаэродромной территории в г. Воронеже приоритетными загрязнителями для каждого контрольного участка рассчитывали суммарный показатель Z_c .

В соответствии с рангами экологической ситуации, приведёнными в Методических указаниях МУ 2.1.7.730-99 «Гигиеническая оценка качества почвы населённых мест», уровень загрязнения почв за 11 лет наблюдений (как на самом аэродроме, так и в жилых зонах) не зависел от интенсивности и дальности источника выбросов и оставался допустимым. Исключение составляет территория склада ГСМ во время масштабной реконструкции с извлечением подземных цистерн для хранения топлива, когда ориентировочно-допустимая концентрация керосина в почве (100 мг/кг) была превышена в 30 раз. Таким образом, общепринятый показатель Z_c отражает загрязнение почв только при развитии чрезвычайных ситуаций и не пригоден для оценки экологической ситуации при эксплуатации аэродромов в штатном режиме.

Для более точной оценки экологической ситуации в работе использовали уточнённый суммарный показатель загрязнения S , который учитывает все приоритетные загрязнители, не зависимо от их фактической концентрации в почвах и поэтому является более точной характеристикой экологической ситуации [8]. За основу ранжирования загрязнения деponирующих сред по уровням экологической опасности взята шкала, приведённая в работе [10]. В соответствии с этой шкалой, экологическая ситуация в ближайших к аэродрому населённых пунктах ухудшилась за 11 лет от

Таблица 1 / Table 1

Теснота связи содержания в почве керосина с концентрациями других приоритетных загрязнителей аэродрома (число проб $n = 132$; уровень значимости $p = 0,01$; критическое значение $R_s = 0,39$)
Correlation of kerosene content in the soil with concentrations of other priority pollutants of the airfield (number of samples $n = 132$; significance level $p = 0.01$; critical value $R_s = 0.39$)

Загрязнитель Pollutant	Pb	Zn	Ni	Cu	Mn	Cd	$Z_c^{мет}$ Z_c^{met}	NO_3^-	Формальдегид Formaldehyde
R_s	0,72	0,31	0,02	0,23	0,45	0,51	0,67	0,42	0,81

Таблица 2 / Table 2

Интегральные показатели загрязнения почв на аэродроме «Балтимор» и прилегающих к нему территориях / Integral indicators of soil pollution at "Baltimore" airfield and surrounding areas

Участок отбора пробы The sampling point	2007 г. (year)		2012 г. (year)		2017 г. (year)		Ранг загрязнения* The rank of pollution*	
	Z _c	S	Z _c	S	Z _c	S	Z _c	S
1 – взлётно-посадочная полоса runway	**	**	4,4	6,9	7,9	9,8	Д AL	КК→НК СС→УС
2 – рулѐжная дорожка taxiway	**	**	2,4	3,0	6,6	8,9		ТФ→НК ТВ→УС
3 – рулѐжная дорожка taxiway	**	**	3,9	5,4	7,6	9,5		КК→НК СС→УС
4 – склад ГСМ / fuel and lubricants warehouse	**	**	7,3	9,3	24,4	25,8	Д→УО AL→МН	НК→Б УС→Д
5 – пос. Первомайский Pervomaysky village	***	-0,5	1,1	2,4	3,5	7,2	Д AL	ПФ→ЭН→КК НБ→ЕН→СС
6 – дачный пос. Сады dacha village Gardens	***	-1,1	1,6	1,9	2,5	6,1		ПФ→ЭН→КК НБ→ЕН→СС

Примечание: *Д – допустимый уровень; УО – умеренно опасный; ПФ – природный фон; ТФ – техногенный фон; Н – экологическая норма; ЭР – экологический риск; КК – компенсированный кризис; НК – некомпенсированный кризис; Б – бедствие; ** – нет данных; *** – невозможно рассчитать Z_c (все K_i < 1).

Note: *AL – acceptable level; МН – moderately hazardous; НБ – natural background; ТВ – technogenic background; ЕН – ecological norm; ЭР – environmental risk; СС – compensated crisis; УС – uncompensated crisis; D – disaster; ** – no data; *** – Z_c cannot be calculated (all K_i < 1).

природного фона до компенсированного кризиса, а на территории склада ГСМ ситуация трактуется как бедствие и требует принятия мер по устранению последствий загрязнения.

Сравнительная оценка экологической ситуации на шести участках отбора проб по стандартному и предложенному интегральным показателям загрязнения почв представлена в таблице 2.

Для прогнозирования масштабов и уровня загрязнения приаэродромных территорий анализом-маркером авторами разработана математическая модель образования, рассеивания капель керосина в атмосфере и поверхностного загрязнения им почв [12]. Получено удовлетворительное совпадение расчётных и экспериментальных данных (R² = 0,81) при апробации модели на приаэродромных территориях в г. Воронеж и г. Энгельс. Радиус и интенсивность загрязнения почв от авиационной деятельности во многом определяется особенностями эксплуатации аэродрома (время эксплуатации, тип авиационной техники, количество самолётывылетов в год) и может достигать 2,5 км от ВПП. Экологически опасное загрязнение возможно до 100 м от ВПП, а основная масса осаждаемого керосина приходится на участок до 300 м. Наибольшее расхождение между расчётными и экспериментальными данными получены на расстоянии до 50 м от ВПП, что объясняется высокой турбулентностью процессов вблизи ВПП, смывами с покрытия.

На базе Воронежского государственного университета инженерных технологий (научная группа профессора Т.А. Кучменко) разработан пьезосенсорный датчик, позволяющий в полевых условиях без пробоотбора и пробоподготовки с высокой точностью определять концентрацию керосина в почве [13]. Датчик апробирован в лаборатории Федерального медико-биологического агентства (г. Воронеж) и применяется для ранжирования проб почв по уровню загрязнения керосином. Главными его достоинствами являются высокая энерго- и ресурсоэкономичность; мобильность; экспрессность получения аналитической информации в полевых условиях.

Аналит-маркер загрязнения почв приаэродромных территорий, построенная математическая модель образования, рассеивания и загрязнения почв керосином, разработанный датчик для экспресс-определения концентрации керосина в полевых условиях и методика расчёта уточнённого суммарного показателя загрязнения почв позволили создать схему экологического мониторинга приаэродромных территорий, направленную на сокращение расходов на мониторинг при одновременном повышении его точности и информативности.

Схема организации мониторинга апробирована на приаэродромных территориях в г. Воронеж, Энгельс. На первом этапе рассчитывали площадь воздействия аэродромов на прилегающие территории с помощью построенной

математической модели образования и распространения керосина. Территорию делили на пиксели, увеличивающиеся по мере удаления от ВПП с шагом 300, 500 и 900 м; координаты пикселей фиксировали в системе «ГЛОНАСС». В центре каждого пикселя в полевых условиях определяли концентрацию аналита-маркера загрязнения депонирующих сред аэродромов.

По результатам измерений строили цифровую карту загрязнения почв приаэродромной территории керосином, на которой выделяли связанные области: 1) концентрация керосина превышает ПДК более чем в 3 раза (красный цвет); 2) концентрация керосина равна ПДК или незначительно её превышает (жёлтый цвет). В каждой связанной области отбирали пробы (одна проба в первой области и три пробы во второй) и анализировали их в лаборатории по стандартным методикам на содержание керосина, формальдегида, тяжёлых металлов, нитратов и нитритов. По результатам измерений рассчитывали уточнённый суммарный показатель загрязнения депонирующих сред S и строили тематическую карту с последующим ранжированием загрязнения почв по уровню опасности.

Заключение

Представленная карта загрязнения почв прилегающих к аэродромам территорий позволила выявить экологически опасные участки (некомпенсированный кризис) в селитебно-транспортной и рекреационной зонах, что невозможно было сделать по стандартной схеме экологического мониторинга. Рассчитанная вероятность правильной классификации рангов загрязнённых участков по представленной схеме мониторинга возрастает примерно в 2 раза. При этом эффективность мониторинга, установленная с учётом стоимости лабораторных и полевых исследований (без учёта заработной платы сотрудников), увеличивается в 3 раза. Информативность экологического мониторинга территории приаэродромных территорий по предложенной схеме зависит от разрешения построенной цифровой карты загрязнения депонирующих сред аналитом-маркером и может быть повышена более, чем в 10 раз в зависимости от требуемой точности исследований.

References

1. Report on the results of 2014 and the main activities of the EMERCOM of Russia for 2015-2018 [Internet resource] <https://www.mchs.gov.ru/deyatelnost/itogideyatelnosti-mchs-rossii/> (Accessed: 07.12.2019).

2. Abegglen M., Brem B.T., Ellenrieder M., Durdina L., Rindlisbacher T., Wang J., Lohmann U., Sierau B. Chemical characterization of freshly emitted particulate matter from aircraft exhaust using single particle mass spectrometry // *Atmospheric Environment*. 2016. V. 134. P. 181–197. doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.03.051

3. Rao P., Zhu A., Yao W., Zhang W., Men Yo., Ding G. Sources and risk assessment of metal contamination in soils at the international airport of Shanghai, China // *Toxicological and Environmental Chemistry*. 2014. V. 96. No. 8. P. 1153–1161. doi: 10.1080/02772248.2015.1019885

4. Qu M., Lu J., He R. Formaldehyde from environment // *Formaldehyde from Environment*. Springer, Dordrecht. 2017. P. 1–19. doi: 10.1007/978-94-024-1177-5_1

5. Nikolaykina N.E., Nikolaykin N.I., Matyagina A.M. Industrial ecology: Engineering protection of the biosphere from the effects of air transport. Moskva: Akademkniga, 2006. 239 p. (in Russian).

6. The water strategy of the Russian Federation for the period up to 2020 and the action plan for its implementation [Internet resource] <http://docs.cntd.ru/document/902173350/> (Accessed: 07.12.2019).

7. Kochetova Zh.Yu., Bazarskiy O.V., Maslova N.V. Comparative analysis of integral indicators of soil contamination of urbanized territories by priority contaminants // *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2018. No. 1 (125). P. 28–37 (in Russian).

8. Cagatay S., Mihci H. Industrial pollution, environmental suffering and policy measures: an index of environmental sensitivity performance (IESP) // *Journal of Environmental Assessment Policy and Management*. 2003. V. 05. No. 2. P. 205–245. doi: 10.1142/S1464333203001309

9. Zanella A., Camanho A.S., Dias T.G. Benchmarking countries' environmental performance // *Journal of the Operational Research Society*. 2013. V. 64. No. 3. P. 426–438. doi: 10.1057/jors.2012.62

10. Trofimov V.T., Ziling D.G. Engineering geology and ecological ecology: theoretical and methodological foundations and relationship. Moskva: Izd-vo Mosk. un-ta, 1999. 119 p. (in Russian).

11. Dorokhova M.F., Kosheleva N.E., Terskaya E.V. Ecological state of urban soils under conditions of anthropogenic salinization and pollution (on the example of the North-Western District of Moscow) // *Theoretical and Applied Ecology*. 2015. No. 4. P. 16–24 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2015-4-016-024

12. Bazarskiy O.V., Kochetova Zh.Yu. Model of evaporation of kerosene droplets in the atmosphere and soil pollution near the aerodrome territory // *Vestnik MGTU*. 2019. No. 1. P. 64–71 (in Russian). doi: 10.21443/1560-9278-2019-22-1-64-71

13. Kochetova Zh.Yu., Bazarskiy O.V., Kuchmenko T.A. Rapid assessment of soil pollution with kerosene using a carbon-nanotube-based piezosensor // *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2017. V. 72. No. 1. P. 63–68 (in Russian). doi: 10.3103/S0027131417010084

Экологический мониторинг атмосферного воздуха в районе размещения АЭС «Руппур» (Народная Республика Бангладеш)

© 2021. Д. Н. Курбаков, н. с., Р. А. Микаилова, н. с.,
А. В. Панов, д. б. н., профессор РАН, заместитель директора,
ВНИИ радиологии и агроэкологии,
249032, Россия, Калужская обл., г. Обнинск, Киевское шоссе, 109 км,
e-mail: kurbakov007@gmail.com, riar@mail.ru

В статье представлен опыт разработки и ведения комплексной системы экологического мониторинга приземного атмосферного воздуха в районе размещения АЭС «Руппур» в Народной Республике Бангладеш до начала строительства и на разных этапах строительных работ с 2014 по 2017 гг. Создана подробная программа мониторинга, определены 3 поста наблюдений на разном расстоянии от АЭС; выбраны объекты (атмосферный приземный воздух и атмосферные осадки) и методы мониторинга. В числе контролируемых показателей рассматривались: природные (^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th) и техногенные радионуклиды (^{54}Mn , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs), тяжёлые металлы (ТМ) (As, Cr, Cu, Ni, Hg, Cd, Pd, Zn, Mn, Al, Co, Fe), газовый состав воздуха (Cl_2 , F_2 , O_2 , O_3 , H_2S , NH_3 , NO , NO_2 , CO , CO_2 , SO_2 , CH_4 , C_2H_4 , $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, C_4H_{10} , C_3H_8) и уровень запылённости. Проведённые исследования зафиксировали влияние строительства АЭС на вариабельность показателей концентрации ТМ и пыли в приземном атмосферном воздухе и отсутствие накопления в нём радионуклидов. Так, содержание Pb и Cd в воздухе через некоторое время после начала строительных работ стало превышать действующие нормативы до 2 раза, что является следствием работы техники и пылеобразования. Показано, что объёмная активность радионуклидов в воздухе определяется глобальными выпадениями. Установлена зависимость климатических условий на концентрацию пыли в приземном воздухе в течение года от минимальных значений в муссонный сезон (июнь–сентябрь) до максимальных, превышающих действующие нормативы, в засушливый сезон (декабрь). Оценка газового состава воздуха позволила зафиксировать наличие H_2S (среднее содержание $0,12 \text{ мг/м}^3$), CO ($0,57 \text{ мг/м}^3$) и NO_2 ($0,39 \text{ мг/м}^3$). Фиксируемые показатели содержания поллютантов находятся на низком уровне и не представляют опасности для здоровья человека. Созданная сеть экологического мониторинга атмосферного воздуха предоставит возможность регистрировать изменения качества окружающей среды в регионе расположения АЭС «Руппур» и фиксировать воздействие станции.

Ключевые слова: атомная электростанция, экологический мониторинг, атмосферный воздух, радионуклиды, тяжёлые металлы, химическое загрязнение.

Environmental monitoring of atmospheric air in the vicinity of Rooppur NPP (People's Republic of Bangladesh)

© 2021. D. N. Kurbakov ORCID: 0000-0002-4690-9063,
R. A. Mikailova ORCID: 0000-0003-1790-5319, A. V. Panov ORCID: 0000-0002-9845-7572,
Russian Institute of Radiology and Agroecology,
109 km, Kievskoye Highway, Obninsk, Russia, 249032,
e-mail: kurbakov007@gmail.com, riar@mail.ru

The paper presents environmental monitoring system for surface atmospheric air in the vicinity of the Rooppur NPP in Bangladesh. A monitoring programme was developed. There were selected 3 observation points. Monitoring objects (atmospheric air and precipitation), a list of observed parameters, observation regulations, as well as investigation methods, were identified. The controlled indicators included the radionuclide composition of surface air and precipitations, involving natural (^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th) and artificial radionuclides (^{54}Mn , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs), the content of heavy metals (HM) (Cd, Ni, Pd, As, Hg, Co, Cr, Mn, Cu, Zn, Al, Fe), the gas composition of the air and the level of dust. The investigations were carried out in 2014–2017 before and at the construction stage of NPP considering the climatic characteristics of the region during different seasons. The results of monitoring studies showed the influence of the NPP construction on changes in the content of HM and dust in the surface air and the absence of an increase in the content of radionuclides. The concentration of Pb and Cd after the start of the NPP construction began to exceed current standards by 1.6–2.3 times, due to the operation of the equipment and dust formation. The specific activity of radionuclides in the air was very low. The influence of climate on the dust content in the air during the year was also noted. The values varied from

the minimum in the monsoon period (June-September) to the maximum in the dry period (December). Analysis of the gas composition of the air revealed the presence of H_2S (average content 0.12 mg/m^3), as well as CO (0.57 mg/m^3) and NO_2 (0.39 mg/m^3). The detected concentrations excepting single measurements of hydrogen sulfide are quite low and do not pose a risk to human health.

Keywords: nuclear power plant, environmental monitoring, atmospheric air, radionuclides, heavy metals, chemical pollution.

Особенностью воздействия атомных электростанций (АЭС) на окружающую среду (ОС) при работе в штатном режиме являются многолетние нормализованные выбросы радионуклидов, которые поступают с вытяжным воздухом из зданий атомной станции через вентиляционные трубы высотой около 100 м [1]. Попадая в ОС в разрешённых количествах, загрязняющие вещества сорбируются почвой и растворяются в природных водах, концентрируются в природной пищевой продукции и продукции сельского хозяйства, тем самым оказывают действие на население в регионе атомной станции. Это приводит к необходимости организации постоянного комплексного экологического мониторинга за качеством атмосферного приземного воздуха в регионе размещения АЭС, как первичного пути поступления радионуклидов и других загрязнителей в организм человека. На стадии строительства АЭС главными факторами влияния являются нерадиационные, в том числе отчуждение территорий под площадку станции и инфраструктуру, поступление в ОС тяжёлых металлов (ТМ), пыли и других токсичных веществ [2–3].

«Жизненный» цикл АЭС составляет более 50 лет от стадии строительства до прекращения эксплуатации. Поэтому разработка системы экологического мониторинга в регионе воздействия АЭС начинается ещё в период проектирования в рамках инженерно-экологических изысканий. Создание системы экологического мониторинга до начала строительных работ АЭС обеспечивает информационный базис для последующего анализа потенциального негативного влияния станции на ОС и человека в период строительства станции и её эксплуатации. Стоит обратить внимание, что при оценке данного влияния следует брать в расчёт уже существующее на момент сооружения АЭС загрязнение ОС от функционирующих промышленных предприятий в регионе локации станции. Опыт создания системы радиоэкологического мониторинга атмосферного воздуха в районах расположения атомных электростанций представлен на примере строящейся АЭС «Руппур» в Народной Республике Бангладеш.

Цель работы – создание и ведение системы экологического мониторинга приземного

атмосферного воздуха в районе размещения АЭС на различных этапах её производственного цикла.

В число основных задач исследования входило: изучение фоновых параметров приземного атмосферного воздуха до начала возведения АЭС «Руппур»; оценка состояния атмосферного воздуха и атмосферных выпадений на этапе строительства АЭС; на основе результатов многолетних наблюдений за качеством воздушного бассейна в регионе размещения АЭС «Руппур», выявление тренда качества приземного атмосферного воздуха для предупреждения негативных ситуаций, угрожающих здоровью людей и ОС.

Объекты и методы исследований

На основе подписанного соглашения между Россией и Народной Республикой Бангладеш, Госкорпорация «Росатом» начала строительство АЭС «Руппур» в 2017 г. Площадка станции расположена на восточном берегу реки Падма (Ганг), в 160 км к северо-западу от столицы г. Дакка, в 21 км к северо-западу от г. Пабна, в 5,6 км к юго-западу от железнодорожной станции Ишурди. В период с 2014 по 2017 гг. сотрудниками ФГБНУ ВНИИРАЭ по заказу АО «Институт «Оргэнергострой» в рамках инженерно-экологических изысканий создана и ведётся система экологического мониторинга атмосферного воздуха в регионе размещения АЭС «Руппур». Детальная программа экологического мониторинга создана в соответствии с [4–5], определены и исследованы посты наблюдений, установлены объекты мониторинга, перечень контролируемых параметров, порядок наблюдений, а также методы исследований и нормативно-техническое обеспечение. Посты наблюдения за приземным атмосферным воздухом и атмосферными выпадениями выбраны в 5-км зоне воздействия электростанции (рис. 1): пост 1 – площадка АЭС «Руппур», метеорологическая станция; пост 2 – посёлок «Кутир», в 1,2 км на северо-запад от АЭС «Руппур»; пост 3 – посёлок «Грин Сити», в 2,4 км на северо-восток от АЭС «Руппур».

Контролируемые на постах наблюдения показатели включали: радионуклидный со-



Рис. 1. Карта-схема площадки АЭС «Руппур» и постов наблюдения (1–3)

Fig. 1. Map-scheme of the Rooppur NPP site and sampling points (1–3)

став приземного атмосферного воздуха и атмосферных выпадений (^{40}K , ^{54}Mn , ^{90}Sr , ^{60}Co , ^{226}Ra , ^{137}Cs , ^{232}Th), содержание ТМ (As, Hg, Cr, Cd, Pd, Ni, Zn, Co, Cu, Mn, Al, Fe), газовый состав воздуха (Cl_2 , F_2 , O_2 , O_3 , H_2S , NO, NO_2 , NH_3 , CO, CO_2 , SO_2 , CH_4 , C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, C_3H_8 , C_4H_{10}) и уровень запылённости.

Отбор проб, их подготовку к измерениям и измерения проводили по аттестованным методикам в аккредитованных лабораториях ФГБНУ ВНИИРАЭ: на радионуклиды в испытательной лаборатории радиационного контроля (аттестат аккредитации RA.RU.21AД81) на ТМ и физико-химические показатели в испытательной лаборатории (аттестат аккредитации RA.RU.513078).

Определение концентраций вредных химических веществ (ВХВ) в приземном атмосферном воздухе проводили на уровне 2 м от поверхности земли с использованием приборов GasHunter, погрешность измерений в зависимости от определяемого газа варьировала от 5 до 20%. Продолжительность отбора проб для определения разовых концентраций ВХВ составляла от 20 до 30 мин; для определения среднесуточных концентраций тот же период времени через равные промежутки в сроки 1, 7, 13 и 19 ч. Отбор проб приземного атмосферного воздуха проводили воздухофильтрующей установкой «Аспиратор ПУ-3Э/12» на фильтры типа АФА-ВП, АФА-СП, АФА-МП, АФА-ХП. Скорость прокачиваемого воздуха составляла 100 л/мин. Пробоотборник размещался на открытой местности вне зоны ветровой тени от застройки и лесных насаждений, а также вне зоны влияния автомагистралей [6–8]. Наблюдения за распространением и плотностью выпадений радионуклидов из атмосферы на подстилающую поверхность проводили се-

диментационным методом – сбор оседающих аэрозолей и осадков в открытые сосуды. Для этого на постах наблюдения были установлены баки-сборники ИЛАН.307642.001, разработанные в ФГБУ «НПО «Тайфун» Росгидромета (г. Обнинск). Периодичность отбора атмосферных осадков составляла один месяц, что обусловлено содержанием радионуклидов в суточных пробах ниже минимально детектируемых измерительной аппаратурой величин. Одновременно с отбором проб на постах наблюдения измерялись метеорологические показатели: температура атмосферного воздуха, относительная влажность, атмосферное давление, направление и скорость ветра. Учитывая климатические особенности региона размещения АЭС, отбор проб проводили в разные сезоны года: август (2014 г.), апрель (2015 г.), декабрь (2016 г.) и июнь (2017 г.).

Для анализа содержания в воздухе и выпадениях радионуклидов применяли высокочувствительные радиометрические и спектрометрические комплексы. Гамма-излучающие радионуклиды определяли на спектрометре ГАММА-1П с двумя измерительными трактами с полупроводниковыми детекторами из особо чистого германия («ЛСРМ», Россия, «EG&G ORTEC», США) и многоканальном гамма-спектрометре CANBERRA («Canberra Industries, Inc.», США). ^{90}Sr из проб выделяли радиохимическим способом. Бета-активность препаратов измеряли на жидкосцинтилляционном спектрометре TRI-CARB 4810 TR («Perkin Elmer», США), жидкосцинтилляционном спектрометрическом комплексе СКС-07П-Б11 («Green Star», Россия) и альфа-бета радиометре с кремниевым детектором УМФ-2000 (НПП «Доза», Россия). Относительная погрешность измерений активности радионуклидов составляла 6–30% в зависимости от используемого прибора и метода измерения. Определение ТМ проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с атомизацией проб в индуктивно-связанной плазме (ИСП-ОЭС) Liberty II производства фирмы Varian, погрешность используемого метода 5–15%.

Результаты и обсуждение

Загрязнение воздушного бассейна является одной из основных проблем в Бангладеш. CO, формальдегиды, пыль, ТМ являются наиболее значимыми для здоровья человека и способны вызывать болезни дыхательной,

сердечно-сосудистой, нервной системы [9–11]. Загрязнению атмосферы способствовал стремительный рост в Бангладеш числа транспортных средств, непрерывное промышленное и жилищное строительство [10]. Так, содержание взвешенных частиц пыли в городских районах столицы и крупных городах страны в сотни раз превышают действующие нормы, а концентрация SO₂ превышает ПДК в десятки раз [12]. Однако в сельской местности, где располагается строящаяся АЭС «Руппур», качество воздуха значительно лучше.

Проведённые мониторинговые исследования в регионе размещения АЭС «Руппур» в период 2014–2017 г. показали, что содержание радионуклидов на фильтрах аспираторных установок было ниже порога обнаружения метода. Объём прокаченного воздуха составлял 72 м³ в сут. Пробы отбирались ежедневно в течение 20 дней. Превышений объёмной активности радионуклидов

согласно НРБ-99/2009 в воздухе не обнаружено (табл. 1) [13].

Содержание естественных (²³²Th, ²²⁶Ra, ⁴⁰K) и техногенных радионуклидов (¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co, ⁵⁴Mn) в воде осадков и осевших на фильтрах баков-сборников также было чрезвычайно низкое и находилось на пороге их обнаружения приборами (табл. 2). Единственное определённое в 2015 г. на фильтре значение для ⁴⁰K на посту № 3 равнялось 467±186 Бк/кг. В случае гипотетического использования местным населением воды атмосферных осадков для питьевых нужд, это не оказало бы отрицательного воздействия на их здоровье, поскольку действующие нормативы предела годового поступления для человека, согласно НРБ-99/2009, в такой воде не превышены.

По результатам исследований 2014–2017 гг. атмосферного воздуха в регионе размещения АЭС «Руппур» обнаружены превышения нормативов [14] по содержанию в нём ТМ.

Таблица 1 / Table 1

Объёмная активность радионуклидов в приземном атмосферном воздухе (Бк/м³) в регионе размещения АЭС «Руппур» в 2014–2017 гг.
The volume activity of radionuclides in the surface air (Bq/m³) in the vicinity of Rooppur NPP, 2014–2017

Год Year	Радионуклид / Radionuclide				
	⁴⁰ R	²²⁶ Ra	²³² Th	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs
2014	2,3 · 10 ^{-2*}	7,7 · 10 ^{-3*}	1,4 · 10 ^{-3*}	1,3 · 10 ^{-5*}	1,5 · 10 ^{-3*}
2015				1,2 · 10 ^{-5*}	
2016	4,2 · 10 ^{-2*}	1,4 · 10 ^{-2*}		1,3 · 10 ^{-5*}	1,4 · 10 ^{-3*}
2017					
НРБ-99/2009 / RSS-99/2009	31	3,0 · 10 ⁻²	4,9 · 10 ⁻³	2,7	27

Примечание: * – значение меньше нижнего предела диапазона измерения используемой методики.
Note: * – the value is less than the lower limit of the measurement range of the method used.

Таблица 2 / Table 2

Удельная активность радионуклидов в атмосферных выпадениях (Бк/кг) в регионе размещения АЭС «Руппур» в 2014–2017 гг.
The specific activity of radionuclides in atmospheric fallouts (Bq/kg) in the vicinity of Rooppur NPP in 2014–2017

Пост Sampling point	Проба Sample	Радионуклид / Radionuclide						
		⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²³² Th	⁵⁴ Mn	⁶⁰ Co	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs
1	осадки / rainfall	1,0*	0,044*	0,062*	0,02*	0,02*	0,001*	0,09*
2		3,1*	0,036*	0,068*	0,04*	0,04*		0,06*
3		4,4*	0,095*	0,018*	0,09*	0,09*		0,04*
НРБ-99/2009 для питьевой воды RSS-99/2009 for drinking water		–	< 0,49	< 0,6	< 193	< 40	< 4,9	< 11
1	фильтр / filter	473*	15,8*	15,8*	–	–	10,6*	15,8*
2		821*	16,4*	16,4*	–	–	8,3*	16,4*
3		649*	10,8*	10,8*	–	–	9,9*	10,8*

Примечание: * – значение меньше нижнего предела диапазона измерения используемой методики; «–» – нет данных.
Note: * – the value is less than the lower limit of the measurement range of the method used; “–” – no data.

Таблица 3 / Table 3

Среднесуточное содержание тяжёлых металлов в приземном атмосферном воздухе (мг/м³)
в регионе размещения АЭС «Руппур»
The average daily content of heavy metals in surface air (mg/m³)
in the vicinity of Rooppur NPP

Пост Sampling point	Тяжёлый металл / Heavy metal				
	Cd	Ni	Pd	As	Hg
Сентябрь 2014 / September 2014					
1	9,1 · 10 ⁻⁷	7,2 · 10 ⁻⁶	7,9 · 10 ⁻⁵	1,6 · 10 ⁻⁶	9,0 · 10 ⁻⁶
Апрель 2015 / April 2015					
1	1,5 · 10 ⁻⁷	1,1 · 10 ⁻⁷	2,3 · 10 ⁻⁶	1,7 · 10 ⁻⁶	5,7 · 10 ⁻⁶
Декабрь 2016 / December 2016					
1	2,0 · 10 ⁻⁸	2,6 · 10 ⁻⁷	1,2 · 10 ⁻⁶	1,4 · 10 ⁻⁷	2,9 · 10 ⁻⁷
2	1,9 · 10 ⁻⁸	1,9 · 10 ⁻⁷	1,1 · 10 ⁻⁶	9,7 · 10 ⁻⁸	3,1 · 10 ⁻⁷
3	2,1 · 10 ⁻⁸	2,5 · 10 ⁻⁷	1,5 · 10 ⁻⁶	7,6 · 10 ⁻⁸	2,3 · 10 ⁻⁷
Среднее / Average	2,0 · 10 ⁻⁸	2,3 · 10 ⁻⁷	1,2 · 10 ⁻⁶	1,1 · 10 ⁻⁷	2,8 · 10 ⁻⁷
Июнь 2017 / June 2017					
1	1,0 · 10 ⁻⁵	2,0 · 10 ⁻⁵	8,0 · 10 ⁻⁵	1,0 · 10 ⁻⁵	2,0 · 10 ⁻⁶
2	1,0 · 10 ⁻⁵	1,0 · 10 ⁻⁵	1,0 · 10 ⁻⁵	7,0 · 10 ⁻⁵	4,0 · 10 ⁻⁶
3	7,0 · 10 ⁻⁵	3,0 · 10 ⁻⁵	2,0 · 10 ⁻⁴	8,0 · 10 ⁻⁵	3,0 · 10 ⁻⁶
Среднее / Average	9,0 · 10 ⁻⁵	2,0 · 10 ⁻⁵	1,0 · 10 ⁻⁵	8,0 · 10 ⁻⁵	3,0 · 10 ⁻⁶
ГН 2.1.6.3492-17 GS 2.1.6.3492-17	3,0 · 10 ⁻⁴	1,0 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ⁻⁴	3,0 · 10 ⁻⁴	3,0 · 10 ⁻⁴

Выявлено периодическое загрязнение воздуха ТМ на постах: № 1 – Cd 10.06.2017 г. и 15.06.2017 г. с превышением норматива в 1,6 и 2,3 раза, Pb 10.06.2017 г. с превышением норматива в 1,6 раза; № 2 – Cd 10.06.2017 г. с превышением норматива в 1,6 раза; № 3 – Pb 10.06.2017 г. с превышением в 1,6 раза. По сравнению с показателями 2016 г., в 2017 г. после начала активного строительства АЭС, ситуация с содержанием в воздухе ТМ несколько ухудшилась, хотя среднесуточные показатели и оставались ниже нормативов (табл. 3).

Анализ полученных данных показал, что наиболее «чистым» в отношении загрязнения ТМ является пост № 2, расположенный в отдалении от крупных жилых построек. Повышение содержания ТМ в атмосферном воздухе связано с интенсивной работой с 2017 г. строительной техники, а также цементных заводов [15–16], размещённых в районе постов № 1 и № 3 на расстоянии около 500 м от аспираторных установок.

Данные о содержании ТМ в атмосферных выпадениях представлены в таблице 4. В связи с тем, что посты наблюдения № 1 и № 3 находятся в непосредственной близости отстроек (площадка АЭС «Руппур» и жилое строительство) наблюдаемые значения ТМ на них несколько выше, чем на посту № 2.

По результатам исследования на со-

держании ВХВ в приземном атмосферном воздухе на площадке строительства АЭС «Руппур» было выявлено наличие следов NO₂, H₂S и CO. Обнаруженные концентрации крайне низки и не представляют опасности для человека [17]. Содержание H₂S в воздухе за весь период проведения мониторинговых работ 2014–2017 гг. находилось в диапазоне 0,05–0,58 мг/м³. Присутствие сероводорода в атмосферном воздухе вероятно обусловлено особенностями климата (высокая температура и влажность способствуют гниению белков из отходов жизнедеятельности населения). Содержания CO в воздухе колебались от 0,1 до 1,1 мг/м³. Наличие угарного газа в 2014–2015 гг. обнаруживалось крайне редко. В 2016–2017 гг. вследствие начала строительства АЭС, приборами определялось повышение концентрации CO в воздухе (вероятно из-за работы строительная техника и горения костров). В 2017 г. отмечены более высокие концентрации по сравнению с 2016 г. Концентрация в воздухе NO₂ находилась в диапазоне от 0,1 до 1,5 мг/м³. Среднее значение NO₂ в 2016 г. составило 0,21 мг/м³, а в 2017 г. – 0,39 мг/м³.

По данным проведённых мониторинговых исследований, превышений нормативов содержания пыли в приземном атмосферном воздухе в 2014 и 2015 гг. не обнаружено. Кроме того, полученные данные были в 2,0–2,3 ра-

за ниже ПДК. В декабре 2016 г. на трёх постах наблюдения выявлены превышения содержания пыли в приземном атмосферном воздухе, что обусловлено сухим периодом года в момент проведения исследований (табл. 5) [18].

Так же стоит отметить, что нормативы загрязнения воздуха в Бангладеш примерно в 2 раза выше, чем аналогичные показатели для Российской Федерации [19–21], а по ряду показателей до трёх раз выше, чем рекомендованные ВОЗ [22].

Заключение

Проведённые исследования по экологическому мониторингу приземного атмосферного воздуха в регионе размещения АЭС «Руппур» до начала и на начальном этапе строительства атомной станции, позволили дать комплексную оценку изменения ситуации на первом

этапе жизненного цикла этого радиационно-опасного объекта. Вследствие начала интенсивных строительных работы наблюдалось повышение содержания Pb и Cd в воздухе до 2 раз над нормативными показателями. Значения объёмной активности радионуклидов в приземном воздухе не изменялось. Концентрация пыли в приземном слое воздуха в регионе размещения АЭС «Руппур» зависит от климатических условий и изменяется в течении года от минимальных значений в муссонный сезон (июнь – сентябрь) и до максимальных, превышающих установленные нормативы, в засушливый сезон (декабрь). При исследовании газового состава воздуха обнаружено наличие H₂S (среднее содержание 0,12 мг/м³), CO (0,57 мг/м³) и NO₂ (0,39 мг/м³). Зафиксированное количество поллютантов в атмосферном воздухе находится на низком уровне и не представляет опасности для здоровья человека.

Таблица 4 / Table 4

Валовое содержание тяжёлых металлов (мкг/кг) в атмосферных выпадениях в регионе размещения АЭС «Руппур» в 2014–2017 гг. / Total content of heavy metals (µg/kg) in atmospheric fallout in the vicinity of Rooppur NPP in 2014–2017

Тяжёлый металл Heavy metal	Пост / Sampling point					
	1	2	3	1	2	3
	осадки / rainfall			фильтр / filter		
Hg	0,22±0,02	0,15±0,02	0,16±0,01	16,9±1,7	8,3±0,8	6,3±0,6
Cd	0,09±0,01	0,07±0,01	0,10±0,01	0,12±0,012	0,10±0,01	0,12±0,01
Co	0,49±0,05	0,35±0,04	0,87±0,09	–	–	–
Cr	4,2±0,4	2,17±0,22	2,98±0,30	–	–	–
As	1,62±0,16	1,64±0,16	1,81±0,19	0,40±0,04	0,33±0,03	0,35±0,04
Ni	0,91±0,09	0,22±0,02	0,50±0,05	8,1±0,8	5,0±0,5	6,4±0,6
Mn	1,47±0,15	1,30±0,13	1,18±0,12	–	–	–
Cu	11,3±1,1	9,4±0,9	16,4±1,6	–	–	–
Zn	51±5	30,9±3,1	63±6	–	–	–
Al	165±15	136±14	366±37	–	–	–
Fe	633±58	374±36	405±41	–	–	–
Pb	–	–	–	7,3±0,7	5,9±0,9	7,2±0,7

Примечание / Note: «–» – нет данных / no data.

Таблица 5 / Table 5

Среднесуточные значения запылённости воздуха (мг/м³) в регионе размещения АЭС «Руппур» в 2014–2017 гг. / Average daily dust levels (mg/m³) in the vicinity of Rooppur NPP in 2014–2017

Пост Sampling point	Период наблюдений / Period of investigations			
	сентябрь 2014 September 2014	апрель 2015 April 2015	декабрь 2016 December 2016	июнь 2017 June 2017
1	0,08±0,01	0,07±0,01	0,15±0,02	0,07±0,01
2	–	0,07±0,01	0,13±0,01	0,05±0,01
3	–	0,06±0,01	0,14±0,01	0,05±0,01
ГН 2.1.6.1338-03 / GS 2.1.6.1338-03	0,15			

Примечание / Note: «–» – нет данных / no data.

Заложенная сеть мониторинга атмосферного воздуха позволит регистрировать влияние работы АЭС «Руппур» на экологическую обстановку в данном регионе Народной Республики Бангладеш.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-19-00016).

References

1. Bezlepkin V.V., Semashko S.E., Frolov A.S. Project “NPP-2006”: radiation impact on the environment // *Bezopasnost' okruzhayushchey sredy*. 2009. No. 3. P. 135–137 (in Russian).
2. Ecological monitoring of the environment in the NPP vicinity: monograph / Ed. V.A. Grachev. Moskva: Aksi-M, 2013. 176 p. (in Russian).
3. Radioecological situation in the regions where Rosatom enterprises are situated / Eds. I.I. Linge, I.I. Kryshev. Moskva: SAM polygrapher, 2015. 296 p. (in Russian).
4. SP 151.13330.2012. Engineering surveys for location, design and construction of NPP. Part I. Engineering surveys for developing pre-project documentation (selection of point and site for NPP location). Moskva: Analyst, 2013. 187 p. (in Russian).
5. SP 151.13330.2012. Engineering surveys for location, design and construction of NPP. Part II. Engineering surveys for developing project and technical documentation and construction advising. Moskva: Analyst, 2013. 155 p. (in Russian).
6. GB 52.04.186-89. Guidelines for the control of air pollution. Moskva: Hydrometeoizdat, 1991. 615 p. (in Russian).
7. OST 95-10123-85. Protection of Nature. Atmosphere. General requirements for sampling radioactive aerosols from the surface layer. Moskva: Hydrometeoizdat, 1985. 153 p. (in Russian).
8. GOST 17.1.5.05-85 Nature Protection (MOP). Hydrosphere. General requirements for sampling surface and sea waters, ice and precipitation. Moskva: Hydrometeoizdat, 1986. 14 p. (in Russian).
9. Alexander D.E. Natural disasters. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1993. 633 p.
10. Statistical year book of Bangladesh 2015. Bangladesh Bureau of statistics. Dhaka, Bangladesh, 2016. 559 p.
11. Ambient air quality in Banglades. Clean air and sustainable environment project. Department of Environment, Ministry of Environment, Forest and Climate Change of the Government of Bangladesh. Bangladesh, 2018. 112 p.
12. Shamsheer A. Ecosocial problems of the development of the Republic of Bangladesh // *Vestnik RUDN. Seriya ekologiya i bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti*. 2013. No. 5. P. 90–95 (in Russian).
13. Ferdous J., Md. Hossain S., Md. Hoque A. Study of radioactivity concentration in air of Dhaka city // *International Journal of Life Sciences and Technology*. 2016. V. 9. P. 96–105.
14. GN 2.1.6.1338-03. Maximum allowable concentrations (MPC) of pollutants in the atmospheric air of populated areas Moskva: Hydrometeoizdat, 2003. 86 p. (in Russian).
15. Kougiya M.V., Beljaeva V.I. Rare elements in materials of cement production // *Cement*. 1996. No. 1. P. 23–24 (in Russian).
16. Hobotova Je.B., Uhanjova M.I., Semenovich T.A., Mahova O.G., Panteleeva N.M. The study of the distribution of heavy metals in dispersed fractions of cement dust // *Vestnik Har'kovskogo nacional'nogo avtomobil'no-dorozhnogo universiteta*. 2005. No. 29. P. 299–301 (in Russian).
17. Trifonova T.A., Martsev A.A., Selivanov O.G. Gas-air emissions from glass container production as a risk factor for public health // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 155–161 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-155-161
18. Hossee M.A., Hoque A. Variation of ambient air quality scenario in Chittagong city: A case study of air pollution // *Journal of Civil, Construction and Environmental Engineering*. 2019. V. 3. P. 10–16. doi: 10.20944/preprints201608.0174.v1
19. Sukhodolska K., Prantor K. The analysis of air pollution of the traffic flows in Ukraine and Bangladesh // *World Science: International Scientific and Practical Conference*. 2017. V. 1. No. 3. No. 19. P. 43–48.
20. Bari N. Comparative study on air quality of the divisional cities of Bangladesh // *First Conference on Research for Sustainable Development (FCRSD2016)*. Sylhet. Bangladesh, 2016. 10 p. doi: 10.13140/RG.2.2.32453.45280
21. National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) for Bangladesh. Bangladesh: BSTI, 2005. 9 p.
22. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment. World Health Organization, 2005. 22 p.

Микробиологический мониторинг техногенно загрязнённых водоёмов Апшеронского промышленного региона

© 2021. А. С. Гасимова, к. б. н., в. н. с.,
Н. М. Исмаилов, д. б. н., профессор,
А. Г. Талыблы, к. б. н., доцент,

Институт микробиологии Национальной академии наук Азербайджана,
AZ1073, Азербайджан, г. Баку, Сабаил, Микаил Мушфиг, д. 103,
e-mail: gasimovaa@inbox.ru, ismaylovn@mail.ru, ajdar_talibli@mail.ru

Загрязнение водных объектов антропогенного происхождения на территории Апшеронского промышленного региона является одной из острых проблем. Многие озёра превратились в приёмники сточных и загрязнённых вод, они оказывают негативное воздействие на сопредельные среды – почвенный покров, грунтовые воды и атмосферу всего Апшеронского полуострова, включая столицу страны – г. Баку с его трёхмиллионным населением. Объектом исследований в 2016–2017 гг. были наиболее крупные и загрязнённые озёра Апшеронского полуострова – Бююк-Шор (поверхность водоёма составляет 1300 га) и Зых (20 га). Исследовали структуру микробиоценозов водоёмов, загрязнённых нефтью и нефтепродуктами, и самоочищающую способность озёр. В самоочищении изученных водоёмов большая роль принадлежит нефтеокисляющим микроорганизмам, численность которых в воде колеблется в пределах 10^3 – 10^5 клеток/дм³. Наиболее активное разложение органических веществ в водоёмах происходит летом – осенью. Этому благоприятствует, прежде всего, температурный фактор. Отличие в степени развития микроорганизмов в различных зонах водоёмов связано с высокими показателями содержания загрязняющих веществ углеводородного характера.

Ключевые слова: Апшеронский полуостров, водоёмы, загрязнённость, самоочищение, микроорганизмы, структура микробиоценоза.

Microbiological monitoring of technogenically polluted reservoirs of the Absheron industrial region

© 2021. A. S. Gasimova ORCID: 0000-0002-3339-0733[†]
N. M. Ismailov ORCID: 0000-0003-3438-7648[†]
A. G. Talibly ORCID: 0000-0002-3494-630X[†]

Microbiology Institute of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,
103, M. Mushfig, Sabail, Baku, Azerbaijan, AZ1073,
e-mail: gasimovaa@inbox.ru, ismaylovn@mail.ru, ajdar_talibli@mail.ru

The presence of water bodies of anthropogenic origin on the territory of the Absheron industrial region is one of the acute problems. Many lakes have become receivers of wastewater and polluted water, they have a negative impact on adjacent environments – soil cover, groundwater and the atmosphere of the entire Absheron Peninsula, including the capital of the country, Baku, with its three million population. The object of research in 2016–2017 was the largest and most polluted lakes of the Absheron Peninsula – Boyuk-Shor (the surface of this reservoir is 1300 hectares) and Zykh (20 hectares). The research is devoted to the study of the structure of the microbiocenosis of reservoirs contaminated with oil and oil products, biogenicity and their self-cleaning ability. In the self-purification of these reservoirs, oil-oxidizing microorganisms play an important role, the abundance of which in the water of reservoirs ranges from 10^3 to 10^5 cells/dm³. The most active decomposition of organic substances in water occurs in the summer and autumn. This is favored, first, by the temperature factor. The difference in the degree of biogenicity in different zones of water bodies is associated with high levels of hydrocarbon pollutants, namely: in the areas of pollutant intake, self-cleaning ability does not compensate for the rate of their destruction.

Keywords: Absheron Peninsula, water bodies, pollution, self-purification, microorganisms, microbiocenosis structure.

Развитие промышленности и увеличение численности населения на Апшеронском полуострове способствовало интенсивному образованию многочисленных водоёмов антропогенного происхождения. Общая площадь таких водоёмов, загрязнённых отходами производства нефти, составляет около 2196 га, а это 1,3% общей площади Апшеронского полуострова. Ежегодно в них сбрасывается 41,5 млн м³ сточных вод, что ещё более усугубляет экологическую обстановку [1].

Внутренние водоёмы Апшеронского полуострова – Беюк-Шор, Зых и др. – загрязнены нефтью и нефтепродуктами (1,5–14 ПДК), фенолами (3–32 ПДК), детергентами (до 2 ПДК), синтетическими поверхностно активными веществами (3–4 ПДК) [2]. Среди разнообразия загрязняющих веществ особую опасность для биоты водных объектов и качества поверхностных вод в данном регионе представляют нефтепродукты, легкие углеводороды, масла, асфальтены, биоциды, соли и др. [3, 4].

Одним из наиболее ценных свойств природных вод является их способность к самоочищению. Самоочищение водоёмов – это сложный процесс, состоящий из одновременно протекающих физических, химических и биологических процессов, определяющую роль в которых играют микроорганизмы (МО). В современном представлении самоочищение воды обеспечивается главным образом совокупной деятельностью населяющих их организмов: бактерий, микроводорослей, высших водных растений и др. [5–7], которые формируют эко- и биологическую полноценность вод. В связи с этим одной из важных задач в установлении биологического равновесия является всестороннее глубокое познание законов превращения и круговорота веществ, а также потока энергии в водных экосистемах [8–9].

Принимая во внимание наличие большого числа водоёмов на территории Апшеронского промышленного региона, а также степень антропогенного и техногенного давления на них за последние десятилетия [2], становится актуальной проблема разработки технологий по восстановлению их природных качеств, в том числе современных биотехнологий.

Учитывая, что МО являются индикаторами загрязнения природных биотопов нефтью и нефтепродуктами и являются активными участниками в процессах их самоочищения, цель исследований заключалась в изучении структуры и ассимиляционного потенциала

микробиоценоза углеводородокисляющих и гетеротрофных МО и их способности к деградации нефти и нефтепродуктов в загрязнённых водоёмах Апшеронского полуострова. Наличие и активность этих МО может свидетельствовать не только об актуальном уровне потенциала самоочищения водоёмов, но и возможности разработки биотехнологий повышения степени их самоочищающей способности с использованием этих групп МО в управляемом режиме.

Объекты и методы исследования

Объектом исследований на протяжении 2016–2017 гг. были наиболее крупные и загрязнённые озёра Апшеронского полуострова – Беюк-Шор (поверхность данного водоёма составляет 1300 га) и Зых (20 га). Пробы воды для проведения микробиологических исследований отбирали с поверхностных горизонтов (0–20 см), в соответствии с общими требованиями к отбору поверхностных и морских вод по ГОСТ 17.1.5.05–85 [10]. Из оз. Беюк-Шор отобрано четыре пробы – две из северной части и две из южной. Из оз. Зых – пять проб.

Гетеротрофные бактерии выявляли на твёрдой мясопептонной агаризованной среде (МПА) в чашках Петри методом глубинного посева. Учёт количества МО осуществляли методом непосредственного подсчёта колоний МО, выросших на твёрдой среде [11]. Определение углеводородокисляющих МО проводили на жидкой минеральной среде следующего состава (г/дм³): NH₄NO₃ – 2,0; MgSO₄ · 7 H₂O – 0,2; KH₂PO₄ – 2,0; NaH₂PO₄ – 3,0; CaCl₂ · 6 H₂O – 0,01; CaCl₂ · 6H₂O и Na₂CO₃ – 0,1; MnSO₄ · 5H₂O – 2,0; FeSO₄ · 7H₂O – 1% раствора, дистиллированная вода – 1 дм³. 1% растворы FeSO₄, CaCl₂, MnSO₄ готовили отдельно и вносились в среду непосредственно перед посевом [3]. Микробиологические анализы проводили в соответствии с общепринятыми методами [13, 14].

Химический анализ воды проводили в соответствии с общепринятыми методами [15]. Измерение массового содержания углеводов выполнено методом ИК-фотометрии с использованием концентратомера КН-2. Методика измерений основана на выделении эмульгированных и растворённых нефтяных компонентов из воды экстракцией четырёххлористым углеродом, на хроматографическом отделении нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия,

с последующим количественным определением их массовой концентрации по интенсивности поглощения С-Н связей в инфракрасной области спектра на концентратометре КН-2. Диапазон определяемых концентраций нефтепродуктов (НП) от 0,02 до 2,00 мг/дм³. Анализ компонентного состава нефтяных загрязнений в пробах вод определяли по [16].

Эксперименты проведены в трёх повторностях. Результаты экспериментов обрабатывали статистическим методом с применением программ Statistica V6.0 для Windows Excel 2003. При оценке статистической достоверности средних полученных данных использовали *t*-критерий Стьюдента.

Результаты и обсуждение

Результаты исследований показывают, что во всех 9 пробах вод, отобранных из водоёмов, обнаруживается наличие общих углеводородов. Максимальное содержание в воде общих углеводородов (25,1–28,9 мг/л) было в пробах вод, отобранных из оз. Беюк-Шор (табл. 1). Наиболее интенсивное загрязнение углеводородами обнаруживается в южной части этого водоёма. Распределение углеводородов в оз. Зых неравномерно. Наиболее интенсивное

загрязнение обнаружено в северной и восточной частях оз. Зых.

Содержание углеводов в пробах вод различается в зависимости от места отбора проб воды. Зональное отличие содержания в водах водоёмов загрязняющих веществ может свидетельствовать о местах поступления этих поллютантов в водоёмы: для оз. Беюк-Шор вероятно поступление загрязняющих веществ в его южной части, для оз. Зых – в северной части. Это свидетельствует о том, что наиболее загрязнены углеводородами воды оз. Беюк-Шор. Именно это озеро в течение десятилетий находится под постоянным техногенным давлением, что связано с воздействием нефтяных месторождений на Апшеронском полуострове.

Согласно нормативам, принятым в Азербайджане, ПДК содержания нефтяных углеводородов для такого вида водоёмов составляет 0,05 мг/л. Степень загрязнения исследуемых водоёмов в разы превышает ПДК содержания нефтяных углеводородов в водах такой категории.

Результаты показали, что экстрагируемые нефтяные углеводороды присутствуют в воде в самых разных формах. Часть нефти находится в виде истинного раствора ($C_{\text{раств.}}$), другая – в эмульгированном виде ($C_{\text{эмул.}}$), третья – в сор-

Таблица 1 / Table 1

Содержание общих углеводородов в пробах вод
Total hydrocarbon content in water samples

№ проб Sample No.	Пункты отбора проб вод Water sampling points	Содержание общих углеводородов в пробах вод, мг/дм ³ The total hydrocarbon content in water samples, mg/dm ³			
		зима winter	весна spring	лето summer	осень autumn
Озеро Беюк-Шор / Boyuk Shor Lake					
1	Проба 1 (южная часть) Sample 1 (southern part)	28,9±0,3	23,9±0,4	18,9±0,3	23,9±0,4
2	Проба 2 (южная часть) Sample 2 (southern part)	25,1±0,4	20,1±0,2	15,1±0,2	23,1±0,4
3	Проба 3 (северная часть) Sample 3 (northern part)	0,20±0,03	0,20±0,01	0,20±0,01	0,20±0,02
4	Проба 4 (северная часть) Sample 4 (northern part)	0,30±0,02	0,30±0,03	0,30±0,02	0,30±0,02
Озеро Зых / Zikh Lake					
6	Проба 1 (северная часть) Sample 1 (northern part)	0,30±0,02	0,30±0,02	0,30±0,02	0,30±0,02
7	Проба 2 (южная часть) Sample 2 (southern part)	0,30±0,02	0,30±0,02	0,30±0,02	0,30±0,02
8	Проба 3 (северная часть) Sample 3 (northern part)	1,3±0,2	1,20±0,09	1,0±0,02	1,10±0,06
9	Проба 4 (восточная часть) Sample 4 (east part)	7,3±0,9	6,3±0,9	5,1±0,3	6,0±0,4
10	Проба 5 (западная часть) Sample 5 (west side)	0,30±0,02	0,30±0,02	0,30±0,02	0,30±0,02

Таблица 2 / Table 2

Среднегодовая численность и биомасса сапротрофных и нефтеокисляющих микроорганизмов в пробах воды (2016 г.) / Average annual numbers and biomass of saprotrophic and oil-oxidizing microorganisms in water samples (2016)

№ проб Sample No.	Пункты отбора проб вод Water sampling points	Численность микроорганизмов, КОЕ/см ³ (над чертой) и их биомасса, мг/л (под чертой) The number of microorganisms, CFU/cm ³ (above the line) and their biomass, mg/L (below the line)	
		сапротрофы, КОЕ/см ³ saprotrophs, CFU/cm ³	НОМ* клеток/см ³ ООМ* cells/cm ³
Озеро Бейук-Шор / Lake Boyuk Shor			
1	Проба 1 (южная часть) Sample 1 (southern part)	$(3,0 \pm 2,1) \cdot 10^4$ 54	$(3,0 \pm 1,8) \cdot 10^3$ 32
2	Проба 2 (южная часть) Sample 2 (southern part)	$(3,0 \pm 2,3) \cdot 10^4$ 55	$(3,0 \pm 1,7) \cdot 10^3$ 31
3	Проба 3 (северная часть) Sample 3 (northern part)	$(3,0 \pm 2,1) \cdot 10^5$ 66	$(3,0 \pm 1,4) \cdot 10^4$ 36
4	Проба 4 (северная часть) Sample 4 (northern part)	$(3,0 \pm 2,4) \cdot 10^6$ 72	$(3,0 \pm 1,5) \cdot 10^5$ 41
Озеро Зых / Lake Zikh			
6	Проба 1 (северная часть) Sample 1 (northern part)	$(3,0 \pm 1,9) \cdot 10^6$ 74	$(3,0 \pm 2,2) \cdot 10^5$ 54
7	Проба 2 (южная часть) Sample 2 (southern part)	$(3,0 \pm 2,1) \cdot 10^5$ 55	$(3,0 \pm 2,4) \cdot 10^4$ 34
8	Проба 3 (северная часть) Sample 3 (northern part)	$(3,0 \pm 1,8) \cdot 10^4$ 44	$(3,0 \pm 2,6) \cdot 10^3$ 30
9	Проба 4 (восточная часть) Sample 4 (eastern part)	$(3,0 \pm 1,9) \cdot 10^4$ 42	$(3,0 \pm 2,3) \cdot 10^3$ 26
10	Проба 5 (западная часть) Sample 5 (western side)	$(3,0 \pm 1,7) \cdot 10^4$ 41	$(3,0 \pm 2,5) \cdot 10^3$ 24

Примечание: *НОМ – нефтеокисляющие микроорганизмы.
Note: *ООМ – oil-oxidizing microorganisms.

бироваанном на органических и минеральных взвесах виде (C_{взв.}), четвёртая – в виде нефтяных агрегатов (C_{агр.}). Эти формы различаются как по количественному содержанию нефти, так и по качественному составу нефтяных углеводородов.

В состав общих углеводородов входят как парафиновые (в основном C₁₂–C₂₂), а также ароматические углеводороды (в основном моно- и дициклические углеводороды). В составе остаточных углеводородов преобладают парафиновые углеводороды – они составляют около 45–56% от состава углеводородов. Ароматические соединения составляют порядка 35–41% от состава углеводородов. Остальную часть составляют фракции, кипящие при температуре выше 350 °С. Анализ результатов, показывает, что в составе общих углеводородов в пробах вод, отобранных в водоёме наибольшего техногенного давления – оз. Бейук-Шор – доля ароматических углеводородов и асфальтенов выше, чем в водах оз. Зых. Это свидетельствует о том, что в составе углеводо-

родных загрязнений повышается доля трудно разлагаемых углеводородов, которые могут потенциально оседать на дно и долгое время оставаться вне зоны воздействия аэробных МО. Потенциально это будет способствовать повышению степени загрязнённости дна водоёма трудно разлагаемыми углеводородами и негативным воздействием на водную биоту.

Во всех пробах поверхностных вод озёр Бейук-Шор и Зых присутствует сапрофитная микрофлора и углеводородокисляющие микроорганизмы (УОМ), использующие сырую нефть в качестве единственного источника углерода и энергии. Численность сапрофитных и УОМ варьировала в зависимости от места отбора проб.

Результаты исследований показывают, что наибольшее количество сапрофитных МО в водах озёр Бейук-Шор и Зых достигало $3,0 \cdot 10^6$ КОЕ/см³, а численность УОМ составляла 10^3 – 10^5 клеток/дм³ в зависимости от места поступления загрязнений и степени их разбавления в водной среде исследуемых

водоёмов. Данные микробиологического анализа за 2016 г. представлены в таблице 2. Различие в степени биогенности в различных зонах водоёмов, вероятно, может быть связано с высокими показателями содержания загрязняющих веществ углеводородного характера, а именно: в зонах поступления поллютантов самоочищающаяся способность не поспевает за деструкцией поступающих поллютантов.

Известно, что водоёмы, содержащие до 10^3 КОЕ/см³ углеводородоокисляющих бактерий, относятся к чистым, водоёмы, содержащие до 10^7 клеток/см³ – к загрязнённым [17]. Согласно полученным нами данным, количество нефтеокисляющих бактерий в воде исследуемых водоёмов варьировало от 10^3 до 10^5 кл./см³, что даёт основание отнести указанные водоёмы к категории загрязнённых.

Численность и биомасса сапротрофных МО в вегетационный период в воде была в 10–20 раз выше, чем зимой, возможно, это связано с температурным фактором. Судя по полученным данным, со снижением температуры вод озёр понижается численность МО почти в 2–3 раза (табл. 3), что совпадает с литературными данными [6, 18, 19].

Результаты исследований показали, что наибольшая численность сапротрофных и нефтеокисляющих бактерий фиксируется на станциях, подверженных сильной антропогенной нагрузке.

Данные по деструкции органического вещества в воде исследуемых водоёмов показали, что наиболее активно разложение органических веществ в воде исследуемых водоёмов происходит летом и осенью (1,5–1,9 мгС/дм³сут.).

Доминирующая роль в процессах деструкции принадлежит УОМ, которые окисляют углеводороды и промежуточные продукты, а также гетеротрофной микрофлоре, участвующей в деструкции простых органических веществ. Полученные нами результаты совпадают с литературными данными [6, 12, 20].

Также изучена способность выделенных МО разлагать сырую нефть. В ходе исследований из проб воды, отобранных в различных зонах водоёмов, были выделены МО, растущие на жидких и плотных средах с нефтью. Просмотр посевов из накопительных культур на агаризованной среде позволил выделить доминирующие штаммы. Из 16 выделенных

Таблица 3 / Table 3

Численность сапротрофных микроорганизмов в водоёмах Апшеронского полуострова по сезонам года (2017 г.)
The number of saprotrophic microorganisms in water bodies Absheron Peninsula by the seasons of the year (2017)

№ проб Sample No.	Пункты отбора проб вод Water sampling points	Общая численность микроорганизмов, КОЕ/см ³ The total number of microorganisms, CFU/cm ³			
		зима winter	весна spring	лето summer	осень autumn
Озеро Бюк-Шор / Boyuk Shor Lake					
1	Проба 1 (южная часть) Sample 1 (southern part)	$(2,1 \pm 1,5) \cdot 10^2$	$(2,2 \pm 1,8) \cdot 10^4$	$(2,0 \pm 2,3) \cdot 10^5$	$(2,2 \pm 1,9) \cdot 10^4$
2	Проба 2 (южная часть) Sample 2 (southern part)	$(2,2 \pm 1,3) \cdot 10^2$	$(2,4 \pm 1,6) \cdot 10^4$	$(2,0 \pm 2,4) \cdot 10^5$	$(2,1 \pm 2,2) \cdot 10^4$
3	Проба 3 (северная часть) Sample 3 (northern part)	$(2,9 \pm 1,1) \cdot 10^2$	$(2,6 \pm 1,4) \cdot 10^4$	$(2,4 \pm 2,1) \cdot 10^5$	$(2,3 \pm 2,4) \cdot 10^4$
4	Проба 4 (северная часть) Sample 4 (northern part)	$(2,0 \pm 5,5) \cdot 10^2$	$(2,3 \pm 1,2) \cdot 10^5$	$(2,3 \pm 2,5) \cdot 10^6$	$(2,2 \pm 1,9) \cdot 10^4$
Озеро Зых / Zikh Lake					
6	Проба 1 (северная часть) Sample 1 (northern part)	$(2,3 \pm 1,4) \cdot 10^2$	$(2,0 \pm 1,7) \cdot 10^5$	$(2,0 \pm 2,1) \cdot 10^6$	$(2,2 \pm 1,9) \cdot 10^4$
7	Проба 2 (южная часть) Sample 2 (southern part)	$(2,5 \pm 1,6) \cdot 10^3$	$(2,0 \pm 1,9) \cdot 10^5$	$(2,4 \pm 2,3) \cdot 10^5$	$(2,4 \pm 2,1) \cdot 10^5$
8	Проба 3 (северная часть) Sample 3 (northern part)	$(2,1 \pm 1,8) \cdot 10^3$	$(2,0 \pm 2,1) \cdot 10^4$	$(2,2 \pm 2,6) \cdot 10^5$	$(2,2 \pm 2,3) \cdot 10^5$
9	Проба 4 (восточная часть) Sample 4 (eastern part)	$(2,8 \pm 1,4) \cdot 10^3$	$(2,0 \pm 1,7) \cdot 10^4$	$(2,8 \pm 2,1) \cdot 10^5$	$(2,0 \pm 2,5) \cdot 10^5$
10	Проба 5 (западная часть) Sample 5 (western side)	$(2,7 \pm 1,6) \cdot 10^3$	$(2,0 \pm 1,9) \cdot 10^4$	$(2,0 \pm 2,3) \cdot 10^5$	$(2,1 \pm 2,1) \cdot 10^5$

культур были выявлены 7 наиболее активных. Проведён скрининг штаммов бактерий, наиболее активно разлагающих сырую нефть в качестве единственного источника углерода и энергии (рис.).

Основными представителями УОМ являются бактерии родов *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*.

Наибольшее число культур было отнесено к роду *Pseudomonas* sp. Род *Pseudomonas* sp. представлен четырьмя штаммами микроорганизмов – №№ 45, 21, 33, 64, род *Rhodococcus* sp. – двумя №№ 7, 12, род *Micrococcus* sp. – одним штаммом № 22.

Результаты работ показали, что 3 штамма хорошо потребляли сырую нефть – около 72–76% (№№ 45, 21, 33 – представители рода *Pseudomonas* sp.) активность остальных 4 культур была несколько слабее – около 55–58% (№ 64 – представитель рода *Pseudomonas* sp.; №№ 7, 12 – представители рода *Rhodococcus* sp. и № 22 – представитель рода *Micrococcus* sp.).

Заключение

Высокая степень загрязнения вод исследуемых водоёмов на Апшеронском полуострове углеводородными веществами подтверждается количеством нефтеокисляющих бактерий в воде – от 10^3 до 10^5 кл./см³.

Выявлено, что наибольшая численность сапротрофных и нефтеокисляющих бактерий обнаруживается на станциях, подверженных сильной антропогенной нагрузке. Вместе с тем, как показали результаты биомониторинга, в результате постоянного загрязнения в водах исследуемых водоёмов сформировался активный углеводородокисляющий бактериоценоз, который играет определённую роль в разложении органических загрязнений. Деструкция органических веществ в водоёмах хотя и имеет место – в пределах 0,1–1,7 мгС/(дм³ · сут), однако скорость этого процесса не может обеспечить очистку водоёмов от постоянно поступающих загрязнений. Следовательно, водоёмы Апшеронского полуострова, загрязнённые органическими и неорганическими веществами – углеводородами, фенолами, детергентами, СПАВ и др., характеризуются биологической активностью и определённой актуальной самоочищающей способностью.

Доминирующая роль в процессах деструкции принадлежит представителям УОМ, к которым относятся МО родов *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, которые окисляют углеводороды и промежуточные продукты, а также гетеротрофная микрофлора, которые участвуют в деструкции простых органических веществ. Изучение нефтеокисляющей способности показало, что из выделенных

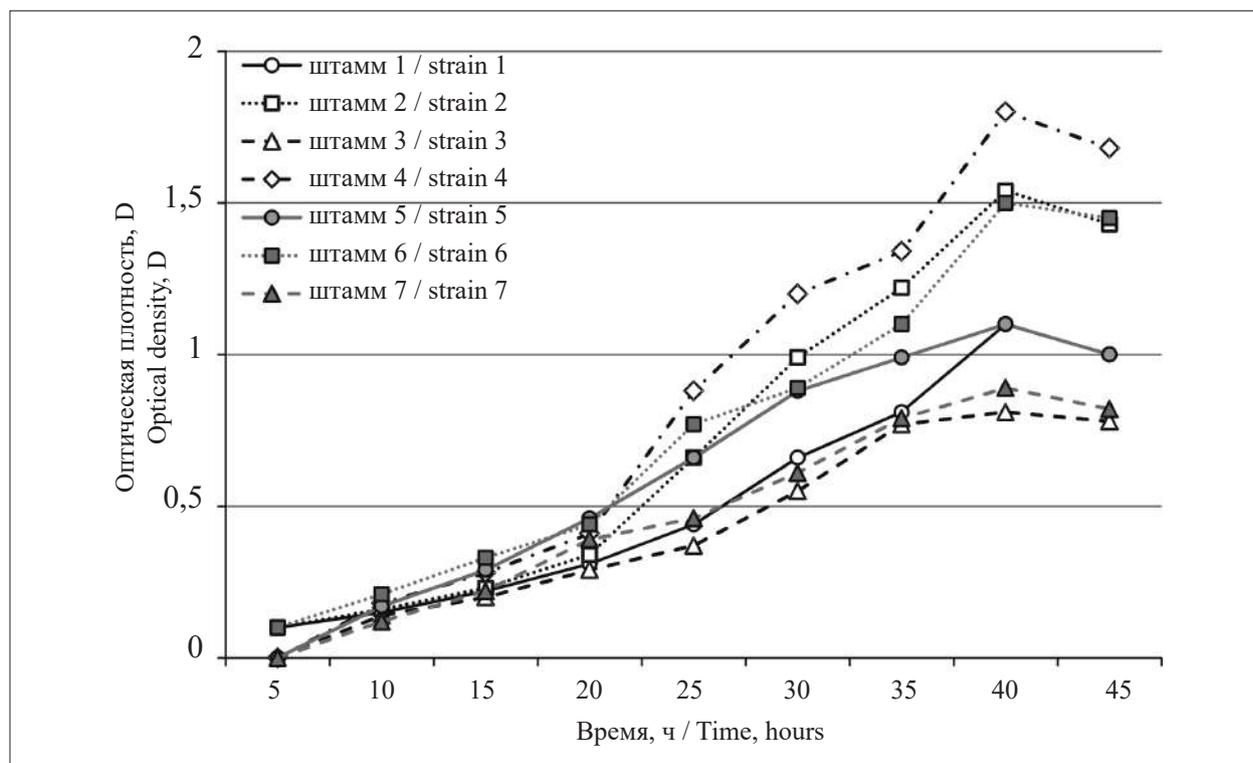


Рис. Интенсивность потребления нефти 7 штаммами
Fig. Oil consumption intensity by 7 strains

16 штаммов 7 культур обладали высокой нефтеокисляющей способностью – больше 70–77%. Исследования свойств этих микроорганизмов открывает перспективы для создания биопрепаратов.

References

1. Talybov A.G. Cartographic analysis of the landscape and ecological conditions of the Absheron Peninsula. Baku: Chashyroglu, 2004. 191 p. (in Russian).
2. Kahramanova Sh.N. The main sources of pollution of lakes in the city of Baku // Akademicheskij vestnik Ural-NIiproekt RAASN. 2012. No. 2. P. 22–29 (in Russian).
3. Voroshilova A.A., Dianova E.V. Oil-oxidizing bacteria – indicators of the intensity of biological oxidation of oil in natural conditions // Mikrobiologiya. 1952. V. 21. No. 4. P. 408–415 (in Russian).
4. Dedkov Yu.M., Nasibulina B.M., Kolesnichenko A.M. The effect of petroleum hydrocarbons on the aquatic ecosystem // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Ser. Estestvennye nauki. 2006. No. 2. V. Himiya i himicheskaya ekologiya. P. 120–123 (in Russian).
5. Morozov N.V. Ecological biotechnology: purification of natural and wastewater by macrophytes. Kazan: KGPU, 2001. 395 p. (in Russian).
6. Telitchenko M.M. Self-cleaning ponds and water issues // Hydrobiological Journal. 1986. No. 2. P. 137–140 (in Russian).
7. Fyodorov V.D. Pollution of aquatic ecosystems (principles of study and assessment of action) // Samochishenie i bioindikaciya zagryznennyh vod. Moskva: Nauka, 1980. P. 21–38 (in Russian).
8. Evans A.E.V., Hanjra M.A., Jiang Y., Qadir M., Drechsel P. Water quality: Assessment of the current situation in Asia // Int. J. Water Resour. Dev. 2012. V. 28. P. 195–216. doi: 10.1080/07900627.2012.669520
9. Tundisi J.G., Matsumura-Tundisi T., Abe D.S. Ecological dynamics of Barra Bonita reservoir: Implications for its biodiversity // Braz. J. Biol. 2008. V. 68. No. 4. P. 1079–1098. doi: 10.590/S1519-69842008000500015
10. Interstate standard. GOST 17.1.5.05-85. Nature protection (SSOP). Hydrosphere. General requirements for sampling surface and seawater, ice, and precipitation. Moskva: Standartinform, 1985. P. 305–316 (in Russian).
11. Kuznecov S.I., Dubinina G.A. Methods for the study of aquatic microorganisms. Moskva: Nauka, 1989. 288 p. (in Russian).
12. Pozdnyakova N.N., Balandina S.A., Turkovskaya O.V. Degrative activity of fungi towards oil hydrocarbons under high temperature // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 4. P. 69–75 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-4-069-075
13. Workshop on Microbiology / Ed. N.S. Egorova. Moskva: MGU, 1976. 220 p. (in Russian).
14. Workshop on Microbiology / Ed. A.I. Netrusova. Moskva: Akademiya, 2005. 608 p. (in Russian).
15. Methodical instructions of MUC 4.1.1013-01. Determination of the mass concentration of hydrocarbons in water. Moskva, 2001. 16 p. (in Russian).
16. GOST 2177-99. Mineral oils. Determination of the fractional composition. Moskva: IPK, 1999. 23 p. (in Russian).
17. Cherkashin S.A. Some aspects of the influence of oil hydrocarbons on fish and crustaceans // Vestnik Dalnevostochnogo otdeleniya RAN. 2005. No. 3. P. 83–91 (in Russian).
18. Ilinskij V.V. Bacterioplankton of the surface waters of the Central Arctic in the period of the spring calendar // Mikrobiologiya. 1995. V. 64. No. 5. P. 696–704 (in Russian).
19. Espeche M.E., Mac Cormak W.P., Fraile E.R. Factors affecting growth of an *n*-hexadecane degrader *Acinetobacter* species isolated from a highly polluted urban river // Intern. Biodeterioration. 1994. V. 33. No. 2. P. 187–196. doi: 10.1016/0964-8305(94)90037-X
20. Salmanov M.A., Talybly A.G., Gasanov G.F. Biodegradation of oil pollution in the offshore areas // Hydrobiological Journal. 2014. V. 50. No. 2. P. 68–72 (in Russian).

Последствия воздействия промышленных предприятий Армении на содержание тяжёлых металлов в почвах

© 2021. А. Р. Сукиасян¹, д. т. н., доцент, С. З. Кроян², к. с.-х. н., доцент, С. Г. Скугорева³, к. б. н., н. с., А. А. Киракосян¹, к. т. н., доцент, У. К. Казарян⁴, д. с.-х. н., доцент,

¹Национальный политехнический университет Армении, 0009, Армения, г. Ереван, ул. Теряна, д. 105,

²Национальный университет архитектуры и строительства Армении, 0009, Армения, г. Ереван, ул. Теряна, д. 109,

³Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,

⁴Филиал НАУА “Научный центр почвоведения, агрохимии и мелиорации им. Г. Петросяна”, 0004, Армения, г. Ереван, пр. Адмирала Исакова, д. 24, e-mail: sukiasyan.astghik@gmail.com

Проведены исследования по оценке степени загрязнения почв Армении тяжёлыми металлами (ТМ) вблизи действующих (Каджаранский медно-молибденовый комбинат и Разданский цементный завод) и не работающих в настоящее время (Алавердский горно-металлургический комбинат и Ванадзорский химический завод) промышленных предприятий. Отбор образцов почв осуществляли с площадок при удалении на 0,5; 1,5; 2,5; 5; 10; 15 и 25 км от источника загрязнения. Анализ результатов химического анализа почв показал, что на расстоянии до 5 км от техногенных источников почвы сильно загрязнены соединениями меди, цинка и свинца. По мере удаления от источника загрязнения до 25 км происходит достоверное снижение концентраций всех ТМ и сравнительный ряд представлен следующей последовательностью: Zn > Cu > Pb > Co > Mo. При удалении на 25 км отмечается существенное снижение антропогенной нагрузки на почву. Наибольшее 50-кратное снижение суммарного содержания ТМ установлено для почв вблизи с Алавердским горно-металлургическим комбинатом, а наименьшее – с Разданским цементным заводом. Для остальных рассмотренных предприятий снижение значения коэффициента суммарного загрязнения составило в среднем в 25 раз. Полученная информация может быть использована для учёта миграционной и накопительной способностей ТМ в почве при организации природоохранных мероприятий в зависимости от удалённости основного источника загрязнения.

Ключевые слова: почвы, тяжёлые металлы, антропогенное загрязнение, удалённость от источника загрязнения, суммарный коэффициент загрязнения почв.

Consequences of the impact of some industrial plants on the content of heavy metals in soils

© 2021. A. R. Sukiasyan¹ ORCID: 0000-0001-5549-3146, S. Z. Kroyan² ORCID: 0000-0002-6627-7761, S. G. Skugoreva³ ORCID: 0000-0002-5902-5187, A. A. Kirakosyan¹ ORCID: 0000-0003-4447-8383, H. Gh. Ghazaryan⁴ ORCID: 0000-0003-2905-9324

¹National Polytechnic University of Armenia, 105, Teryan St., Yerevan, Republic of Armenia, 0009,

²National University of Architecture and Construction of Armenia, 109, Teryan St., Yerevan, Republic of Armenia, 0009,

³Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

⁴Branch of NAUA “Scientific Centre of Soil Sciences, Agrochemistry and Melioration after H. P. Petrosyan”, 24, Admiral Isakov Ave., Yerevan, Republic of Armenia, 0004, e-mail: sukiasyan.astghik@gmail.com

Studies have been carried out to assess the degree of soil pollution in Armenia with heavy metals (HM) near existing (Kajaran Copper-Molybdenum Plant and Hrazdan Cement Plant) and currently not operating (Alaverdi Mining and Metallurgical Plant and Vanadzor Chemical Plant) industrial enterprises. The selection of soil samples was carried out from the plots at a distance of 0.5, 1.5, 2.5, 5, 10, 15 and 25 km from the source of pollution. Analysis of the results of chemical analysis of soils showed that at a distance of up to 5 km from technogenic sources, soils are heavily contaminated with compounds of copper, zinc and lead. As the distance from the pollution source increases to 25 km, a significant decrease in the concentrations of all HMs occurs, and the comparative series is represented by the following sequence: $Zn > Cu > Pb > Co > Mo$. At a distance of 25 km, a significant decrease in anthropogenic load on the soil is noted. The greatest 50 times decrease in the total HM content was found for soils near the Alaverdi Mining and Metallurgical Combine, and the smallest in the case of the Hrazdan Cement Plant. For the rest of the considered enterprises, the decrease in the value of the coefficient of total pollution was 25 times on the average. The information obtained can be used to take into account the migration and storage capacity of HMs in the soil when organizing environmental measures, depending on the remoteness of the main source of pollution.

Keywords: soil, heavy metals, anthropogenic pollution, remoteness from the source of pollution, the total coefficient of soil pollution.

По своему географическому расположению Армения находится в зоне высокого риска стихийных бедствий и подвержена влиянию различных опасных факторов. С одной стороны, особенностью территории Армении является многокомпонентный рельеф, состоящий из совокупности крутых горных зон, плато, а также чрезвычайно фрагментированных возвышений [1]. При этом разница в высотах может достигать до 3,5 км, тем самым определяя высокий уровень природных опасностей. С другой стороны, в регионе широко развита сеть горнодобывающих и обрабатывающих промышленных предприятий, быстрое развитие которых, наряду с недостаточностью механизмов контроля за уровнем загрязнения близлежащих территорий, носит необратимый характер [2, 3].

Почва является своеобразной конечной субстанцией оседания и накопления тяжёлых металлов (ТМ), которые попадают в окружающую среду (ОС) в большей степени в результате антропогенной деятельности [4]. Быстро расширяющиеся промышленные зоны, шахты, накопление отходов от сжигания угля, применение удобрений и пестицидов, орошение сточными водами способствуют аккумуляции и последующему загрязнению почв соединениями ТМ [5]. В свою очередь, промышленные выбросы, отходы при добыче, обработке природных ресурсов также содержат в своём составе соединения ТМ [6]. Ситуация усугубляется циркуляцией и миграционными процессами последних в компонентах ОС [7, 8]. Так, дальнейший перенос ТМ в почве существенно зависит от (химической) формы его нахождения, он стимулирует такие процессы, как осаждение и растворение минералов, ионный обмен, адсорбция и десорбция, комплексообразование, биологическая иммобилизация и мобилизация и т. д. [9]. Данные

процессы приводят к эвтрофикации и загрязнению водных объектов токсикантами, а последствия, вызванные неконтролируемыми заброшенными шахтами, сравнимы с эффектом мины замедленного действия [10, 11]. В итоге возрастают потенциальные риски в экосистеме через прямой контакт с загрязнённой почвой по пищевой цепи (вода-почва-растение-человек или вода-почва-растение-животное-человек) [12]. Среди последствий антропогенных нарушений необходимо особо отметить отклонения в естественных геохимических циклах, связанных с высокой способностью ТМ к аккумуляции [13].

В сложившейся экологической ситуации создание систем мониторинга и анализ полученной информации позволит выявить латентный характер пространственно-временных антропогенных нарушений. Исходя из вышесказанного, целью работы было оценить степень загрязнённости почв тяжёлыми металлами на различном удалении от промышленных предприятий Армении как действующих, так и работающих в настоящее время.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследований были выбраны коричнево-лесные и чернозёмные типы почв на территории Армении вблизи Алавердского горно-металлургического и Каджаранского медно-молибденового комбинатов, а также Ванадзорского химического и Раданского цементного заводов. Для проведения оценки загрязнения почв ТМ производили отбор образцов почв из верхнего горизонта (с глубины 0–25 см) на площадках мониторинга при удалении на 0,5; 1,5; 2,5; 5; 10; 15; 25 км от источника загрязнения (рис.) методом конверта по ГОСТ 17.4.1.02-83 с учётом преобладающего направления ветров в Армении [14].

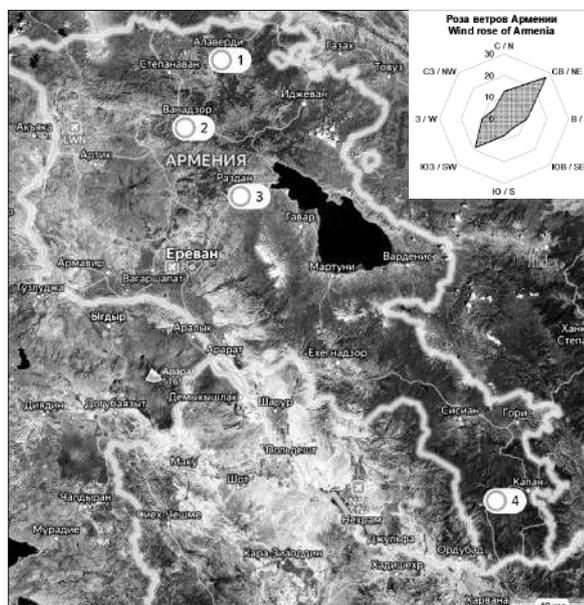


Рис. Схема расположения отбора проб почвы с указанием розы ветров в Армении:
 1 – Алавердский горно-металлургический комбинат, 2 – Ванадзорский химический завод,
 3 – Разданский цементный завод, 4 – Каджаранский медно-молибденовый комбинат
Fig. Scheme of the location of the soil samples with an indication of the wind rose in Armenia:
 1 – Alaverdi Mining and Metallurgical Combine, 2 – Vanadzor Chemical Plant, 3 – Hrazdan Cement Plant, 4 – Kajaran Copper-Molybdenum Combine

Отбор проб осуществляли неметаллическими инструментами. Объединённую пробу составляли путём смешивания пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Все проведённые эксперименты имели до 10 технических повторностей анализа одной пробы и статистически обработаны [15]. Образцы помещали в тёмные стеклянные контейнеры и транспортировали при температуре +4 °С для лабораторных (инструментальных) измерений, которые проводили в течение 24 ч. После очистки от остатков корней, насекомых и других твёрдых составляющих, почву растирали в фарфоровой ступке и просеивали через сито. Подготовленные почвы подвергали озолению, последующему растворению золы в 0,5н соляной кислоте по [16]. Содержание валовых форм Cu, Pb, Zn, Mo и Co определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «AAS-1» (Германия) с последующим пересчётом на сухой вес почвы.

Для интерпретации полученных результатов сравнивали некоторые геоэкологические коэффициенты с учётом кларковых и предельно допустимых концентраций (ПДК) химических элементов [17]. Суммарный показатель загрязнения (Z_c) представляет собой сумму коэффициентов концентрации (K_{k_i}) загрязнителей по отношению к фоновым значениям (при их превышении), его рассчитывали по формуле [18]:

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_{k_i} - (n-1), \quad (1)$$

n – число учитываемых ТМ; K_{k_i} – коэффициент концентрации, его определяли по формуле:

$$K_{k_i} = \frac{C_n}{C_\phi}, \quad (2)$$

где C_ϕ – фоновое содержание ТМ в почве, мг/кг [17]; C_n – содержание ТМ в почве участка мониторинга, мг/кг.

Значения $0 < Z_c < 16$ соответствуют низкому; $16 < Z_c < 32$ – среднему (умеренно опасному); $64 < Z_c < 128$ – высокому (опасному); $Z_c > 128$ – чрезвычайно высокому уровню загрязнения.

Определяли также уровень опасности загрязнения почв (K_o) по содержанию ТМ в почвенных образцах по формуле:

$$K_o = \frac{C_n}{C_{\text{ПДК}}}, \quad (3)$$

где $C_{\text{ПДК}}$ – предельно допустимая концентрация [19] ТМ в почве, мг/кг.

Результаты и обсуждение

В данной работе были исследованы изменения содержания в почве Zn и Pb, относящихся к классу высокоопасных элементов,

а также Mo, Cu и Co, принадлежащих к классу умеренно опасных металлов [13], по мере удаления от источника загрязнения (промышленного предприятия).

Содержание тяжёлых металлов в почвах.

Алавердский горно-металлургический комбинат существует более 250 лет. Комбинату отводилась ведущая роль в горнодобывающей промышленности Армении. К лету 2018 г. эксплуатация медеплавильного комбината была остановлена по требованию Государственной природоохранной инспекции. Согласно результатам проведённой инспекции, выбросы диоксида серы на предприятии необходимо было сократить на 90%, а при имеющейся технологии это было невозможно. Последствия функционирования предприятия привели к загрязнению ТМ более 10 тыс. га плодородных земель, что обусловлено направлением господствующих ветров [14], особенностями рельефа [3], состоянием растительного покрова [20] и т. д. Наибольшее накопление ТМ наблюдалось в радиусе до 2,5 км, при этом сравнительный ряд исследуемых ТМ имел следующий вид: $Cu > Pb \geq Zn > Co > Mo$ (табл. 1).

Каджаранский медно-молибденовый комбинат является действующим предприятием и эксплуатирует руду, обеспеченность которой составляет более 150 лет. Основными его продуктами являются молибденовый и медный концентраты, с содержанием 50% молибдена и 15% меди. Согласно полученным данным, на расстоянии до 1,5 км от источника загрязнения наибольшее значение по содержанию отмечается для меди, а сравнительный ряд по содержанию ТМ имеет следующий вид: $Cu > Zn > Pb > Co > Mo$.

Следующим источником техногенного загрязнения земель Армении на протяжении многих десятилетий является гигант химической промышленности Ванадзорский химический завод, который в настоящее время не работает. Исходя из географического расположения завода в Ванадзорской котловине, пробоотбор почв был произведён в западном направлении в направлении господствующих ветров [20]. Максимальное накопление ТМ в Ванадзорской техногенной зоне зафиксировано на территории в 0,5–2,5 км от источника, где сравнительный ряд металлов имеет вид: $Pb > Zn > Cu > Co > Mo$.

Армянская икона строительной индустрии – Разданский цементный завод был построен в 1970 г. Шахты завода и производственные линии обеспечивают добычу сырья

высочайшего качества и производство цемента объёмом около 1,2 млн т в год.

Производство цемента оказывает воздействие на ОС на всех этапах производственного процесса, к числу которых относятся выбросы загрязняющих веществ (ЗВ) в атмосферу в виде пыли и газов при проведении взрывных работ на карьерах [21]. При производстве цемента распространённые в атмосфере и постепенно осаждающиеся на почве ЗВ содержат различные ТМ.

Было показано, что наибольшее процентное снижение содержания ТМ по мере удаления от источника было зафиксировано для Pb, немного меньше – для Zn и Cu, в среднем составляя 52% [22].

В следующем цикле исследований были определены изменения концентрации исследуемых ТМ в юго-западном направлении от источника загрязнения с учётом розы ветров для данного региона [20]. Согласно полученным результатам, наибольшие значения содержания исследуемых ТМ в техногенной зоне Разданского цементного завода зафиксированы в диапазоне 0,5–2,5 км в виде следующего сравнительного ряда: $Zn > Pb > Cu$.

Для всех четырёх рассмотренных промышленных предприятий по мере удаления от источника загрязнения на расстояние до 25 км накопление техногенных выбросов в почве уменьшается и сравнительный ряд для исследуемых ТМ имеет следующую последовательность: $Zn > Cu > Pb > Co > Mo$. В случае с Алавердским горно-металлургическим комбинатом максимальное содержание ТМ в почвенном слое фиксируется в направлении преобладающих ветров [20]: содержание меди на расстоянии 25 км от источника загрязнения превышало принятые нормативы в 1,5 раза, свинца – в 2,8 раза, молибдена в 1,7 раза, цинка – в 1,3 раза, кобальта – в 1,9 раза [19]. При исследовании степени загрязнённости почвы на расстоянии 25 км от Ванадзорского химического завода концентрации Zn, Cu и Pb в образцах уменьшились в среднем на 83%, а Co и Mo – в среднем на 63%. По мере удаления на 25 км от Разданского цементного завода в образцах почвы установлено достоверное снижение концентраций Zn и Pb в среднем на 78%, а Cu – на 53%.

Суммарный показатель загрязнения почв тяжёлыми металлами. На основании полученных данных были рассчитаны ряды геохимических коэффициентов, которые позволяют оценивать степень техногенной нагрузки на ОС региона вне зависимости

Таблица 1 / Table 1

Содержание тяжёлых металлов в почвах на различном удалении от источника загрязнения
The content of heavy metals in soils at various distances from the source of pollution

Удалённость от источника загрязнения, км Distance from the source of pollution, km	Содержание тяжёлых металлов в образцах почвы, мг/кг The content of heavy metals in soil samples, mg/kg				
	Cu	Pb	Zn	Mo	Co
Алавердский горно-металлургический комбинат / Alaverdi Mining and Metallurgical Combine					
0,5	840±40	415±13	416±14	40,0±0,5	71,0±2,2
1,5	788±28	395±16	324±11	38,6±0,5	63,1±2,0
2,5	629±20	241±8	173±6	31,0±0,5	40,0±1,4
5	352±11	113,0±2,4	161,2±2,6	14,00±0,16	31,5±1,1
10	182±4	39,2±0,5	90,0±1,2	7,5±0,09	32,0±1,1
15	84,1±1,0	28,0±0,5	75,8±1,0	6,0±0,07	20,0±0,4
25	54,2±0,9	21,6±0,3	69,8±1,5	2,4±0,03	16,00±0,34
Ванадзорский химический завод / Vanadzor Chemical Plant					
0,5	340,0±11	562±18	491±17	5,60±0,18	38,0±1,7
1,5	256,1±9	426±14	446±15	4,80±0,16	27,1±1,1
2,5	210,9±9	440±15	360±12	4,00±0,14	26,3±1,0
5	180,0±6	210±7	277±9	3,10±0,07	25,2±1,0
10	115,7±4	45,6±0,9	94,2±2,9	3,00±0,08	18,1±0,9
15	98,0±3,0	34,1±1,1	85,2±2,0	2,80±0,08	18,0±0,6
25	66,2±1,8	20,2±0,5	71,3±1,5	2,10±0,09	14,2±0,5
Каджаранский медно-молибденовый комбинат / Kajaran Copper-Molybdenum Combine					
0,5	612±26	323±10	415±16	144±6	190±10
1,5	422±18	213±8	291±11	43,4±1,8	141±7
2,5	165±5	47,4±1,5	249±9	17,8±0,7	86,1±2,9
5	76,1±2,7	30,2±1,0	187±5	8,7±0,4	61,5±3,7
10	78,1±2,0	22,4±0,7	80,4±2,3	7,8±0,3	45,4±1,8
15	73,9±3,1	26,4±0,9	71,1±2,6	6,70±0,24	39,8±1,2
25	69,3±1,5	23,2±0,5	74,0±3,0	5,70±0,29	37,7±1,1
Разданский цементный завод / Hrazdan Cement Plant					
0,5	101,2±1,8	92,4±1,9	229±4	–	–
1,5	75,8±1,4	87,1±1,8	215,6±3,9	–	–
2,5	72,0±1,2	82,7±1,2	189,4±3,6	–	–
5	64,2±1,2	78,4±1,1	163,7±3,1	–	–
10	59,3±0,9	42,4±0,6	95,3±1,3	–	–
15	54,4±0,5	31,6±0,4	53,0±0,9	–	–
25	47,3±0,4	18,1±0,13	55,2±0,8	–	–
Кларк/фон Clark/background	47/55	17/32	83/100	1,56/6	23/8

Примечание: «–» – концентрации Co и Mo не определены.
Note: “–” – the concentration of Co and Mo is not determined.

от того, действуют промышленные предприятия на данный момент времени или их эксплуатация приостановлена. Установлено, что чрезвычайно опасный уровень загрязнения был у образцов почвы, взятых на исследуемых площадках при удалении 0,5 км от источника загрязнения (табл. 2). При последующем трёхкратном удалении от предприятий значение коэффициента Z_c снижалось до умеренно опасного уровня за-

грязнённости. Начиная с 10 км удалённости от Каджаранского медно-молибденового комбината, загрязнение почвы является безопасным для человека. Вблизи Разданского цементного завода отмечали низкий уровень загрязнения по значениям Z_c в пределах до 5 км. При дальнейшем удалении от источника загрязнения в пределах до 25 км изменения коэффициента составило около 90%. Анализ почв двух недействующих предприятий по-

Таблица 2 / Table 2

Значения суммарного показателя загрязнения (Z_c) почв тяжёлыми металлами (Cu, Pb, Zn, Mo, Co) на разном удалении от источника загрязнения
The values of the total index number of contamination (Z_c) of soils with heavy metals (Cu, Pb, Zn, Mo, Co) at a distance from the source

Источник загрязнения Source of pollution	Удалённость от источника загрязнения, км Distance from the source of pollution, km						
	0,5	1,5	2,5	5	10	15	25
Алавердский горно-металлургический комбинат Alaverdi Mining and Metallurgical Combine	72,04	67,39	47,25	22,42	9,46	5,07	1,49
Ванадзорский химический завод Vanadzor Chemical Plant	47,49	36,15	34,42	18,61	4,99	3,69	2,02
Каджаранский медно-молибденовый комбинат Kajaran Copper-Molybdenum Combine	133,74	54,99	20,46	9,90	6,92	6,01	5,02
Разданский цементный завод* Hrazdan Cement Plant*	8,35	7,33	6,68	5,95	2,90	1,65	0,74

Примечание: * – значения суммарного показателя загрязнённости (Z_c) рассчитаны для Cu, Pb, Zn.
Note: * – the values of the total pollution index (Z_c) are calculated for Cu, Pb, Zn.

Таблица 3 / Table 3

Уровень опасности загрязнения почв по содержанию тяжёлых металлов
Soil pollution hazard level based on the content of heavy metals in soil samples

Удалённость от источника загрязнения, км Distance from the source of pollution, km	Коэффициент опасности загрязнения почв (K_o) Danger coefficient of soil contamination (K_o)				
	Cu	Pb	Zn	Mo	Co
Алавердский горно-металлургический комбинат / Alaverdi Mining and Metallurgical Combine					
0,5	15,3	13,1	4,2	6,7	8,9
1,5	14,3	12,3	3,2	6,4	7,9
2,5	11,4	7,5	1,7	5,2	5,1
5	6,4	3,5	1,6	2,3	3,9
10	3,3	1,2	0,9	1,3	4,1
15	1,5	0,9	0,8	1,1	2,5
25	1,2	0,7	0,7	0,4	2,1
Ванадзорский химический завод / Vanadzor Chemical Plant					
0,5	6,2	17,6	4,9	0,9	4,8
1,5	4,7	13,3	4,5	0,8	3,4
2,5	3,8	13,8	3,6	0,7	3,3
5	3,3	6,6	2,8	0,5	3,2
10	2,1	1,4	0,9	0,5	2,3
15	1,8	1,1	0,9	0,5	2,3
25	1,2	0,6	0,7	0,4	1,8
Каджаранский медно-молибденовый комбинат / Kajaran Copper-Molybdenum Combine					
0,5	11,1	10,1	4,2	24	17,6
1,5	7,7	6,7	2,9	7,2	10,8
2,5	3,2	1,5	2,5	3,1	7,7
5	1,4	0,9	1,9	1,5	5,7
10	1,4	0,7	0,8	1,3	5,2
15	1,3	0,8	0,7	1,1	4,7
25	1,3	0,7	0,7	1,1	2,1
Разданский цементный завод / Hrazdan Cement Plant					
0,5	1,8	2,9	2,3	–	–
1,5	1,4	2,7	2,2	–	–
2,5	1,3	2,6	1,9	–	–
5	1,2	2,5	1,6	–	–
10	1,1	1,3	1,1	–	–
15	1,0	1,0	0,5	–	–
25	0,9	0,6	0,6	–	–

Примечание: «–» – концентрации Co и Mo не определены.
Note: “–” – the concentration of Co and Mo is not determined.

казал, что значение суммарного показателя загрязнения по содержанию ТМ колеблется от умеренно опасного до опасного уровня в зависимости от удалённости от источника загрязнения (табл. 2).

Уровень опасности загрязнения почв тяжёлыми металлами. По установленным критериям, опасность загрязнения растёт прямо пропорционально содержанию ТМ в исследуемых образцах с учётом их ПДК [9, 13, 17]. При значении коэффициента $K_0 > 1$ опасность загрязнения высокая, особенно вблизи источника загрязнения, где она порой имеет запредельные значения.

На расстоянии 0,5 км от Алавердского горно-металлургического комбината значения K_0 были высокими для Cu, Pb и почти в два раза меньшими для Zn, Co и Mo. Для данных металлов на удалении 25 км от комбината значение коэффициента K_0 меньше 1 (табл. 3).

Максимально высокий уровень опасности загрязнения почв на расстоянии 0,5 км от Ванадзорского химического завода был по свинцу ($K_0 = 17,59$), а минимальный – для молибдена ($K_0 = 0,9$). По мере удаления от источника отмечается снижение загрязнения почвы, что выражается в значениях коэффициента опасности загрязнения почв. Так, на 25 км удалении от источника загрязнения для меди и кобальта K_0 в среднем равен 0,9, а для свинца, цинка и молибдена – 0,6.

При исследовании загрязнённости почвы вблизи Каджаранского медно-молибденового комбината, установлено, что загрязнение почвы вблизи предприятия имеет наибольшее значение по молибдену ($K_0 = 24$) и кобальту ($K_0 = 17,6$), а наименьшее – по цинку ($K_0 = 4,2$). На самом удалённом участке пробоотбора высокий уровень опасности загрязнения почв был по меди ($K_0 = 1,3$) и кобальту ($K_0 = 2,1$), а по свинцу, цинку и молибдену отмечали низкий уровень опасности ($K_0 = 0,81$).

Наибольший уровень опасности загрязнения почв вблизи Разданского цементного завода был по свинцу ($K_0 = 2,9$). Данная степень загрязнения сохранялась до 5 км от источника, далее наблюдалось её резкое снижение. Аналогичная ситуация наблюдалась по концентрации цинка ($K_0 = 2,3$). Загрязнение соединениями меди было стабильно высоким (табл. 3).

Заключение

Армения является регионом, где одной из причин нестабильности экологической

ситуации является бурное развитие горно-добывающей и обрабатывающей отраслей промышленности. Последнее неизбежно сопровождается широкомасштабным загрязнением ОС выбросами ЗВ и отходами промышленности, содержащими соединения ТМ. Анализ полученных результатов по всем четырём промышленным предприятиям показал, что верхний слой почв участков, находящихся на расстоянии до 5 км от источников, сильно загрязнён соединениями меди, цинка и свинца. По мере удаления от источников до 25 км происходит достоверное снижение концентраций ТМ в почве для всех элементов, а сравнительный ряд в целом представляется в следующей последовательности: $Zn > Cu > Pb > Co > Mo$.

Оценка степени загрязнения ОС близлежащих к предприятиям территорий по изменениям концентраций ТМ является информативным параметром. Так, в ходе проведённых исследований по оценке степени загрязнения почв выявлена интенсивная аккумуляция ТМ в почвах в непосредственной близости (в радиусе до 5 км) как действующих, так и не работающих на данный момент времени предприятий. По всей вероятности, процессы миграции ТМ на антропогенно загрязнённых территориях могут быть обусловлены рельефом местности и направлением ветра. Так, при удалении на 25 км от источника загрязнения с учётом доминирующих направлений ветра происходит существенное снижение антропогенной нагрузки на почву. Установлено наибольшее снижение суммарного содержания ТМ в 50 раз в случае с Алавердским горно-металлургическим комбинатом, а наименьшее – в 13 раз, при рассмотрении участков вблизи с Разданским цементным заводом. На территориях остальных предприятий (Каджаранский медно-молибденовый комбинат и Ванадзорский химический завод) установлено снижение значения коэффициента Z_c в среднем в 25 раз. Полученная информация может быть использована для учёта миграционной и аккумулирующей способности ТМ в почвах при организации природоохранных мероприятий в зависимости удалённости от источника загрязнения.

References

1. Resources of mediterranean and caucasus Countries / Eds. Y. Yigini, P. Panagos, L. Montanarella. Luxembourg: Publications Office of the EU, 2013. 243 p. doi: 10.2788/91322

2. Rahman S.H., Khanam D., Tanveer M.A., Islam M.Sh., Ahsan M.A., Akbor M.A. Assessment of heavy metal contamination of agricultural soil around Dhaka export processing zone (DEPZ), Bangladesh: Implication of seasonal variation and indices // *Applied Sciences*. 2012. V. 2. P. 584–601. doi: 10.3390/app20305854
3. Dzhugaryan O.A. Ecotoxicology of technogenic pollution. Smolensk: Oikumena, 2000. 280 p. (in Russian).
4. Levshakov L.V. Rationing of the content of heavy metals in the soil // *Bulletin of the Kursk State Agricultural Academy*. 2011. No. 3. P. 51–53 (in Russian).
5. Khan S., Cao Q., Zheng Y.M., Huang Y.Z., Zhu Y.G. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China // *Environmental Pollution*. 2008. V. 152. P. 686–692.
6. Olkova A.S., Mahanova E.V. Comparative analysis of the ecological state of soils near waste landfills of different periods of operation // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 35–42 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-035-042
7. Ji K., Kim J.K., Lee M.J., Park S., Kwon H.J., Cheong H.K., Jang J.Y., Kim D.S., Yu S., Kim Y.W., Lee K.Y., Yang S.O., Jhung I.J., Yang W.H., Paek D.H., Hong Y.Ch., Choi K. Assessment of exposure to heavy metals and health risks among residents near abandoned metal mines in Goseong, Korea // *Environmental Pollution*. 2013. V. 178. P. 322–328. doi: 10.1016/j.envpol.2013.03.031
8. Tkachenko T.E. Monitoring of industrial facilities as the basis for preventing technogenic emergencies // *Scientific and educational problems of civil protection*. 2013. No. 6. P. 62–65 (in Russian).
9. Vodyanitskiy Yu.N., Ladonin D.V., Savichev A.T. Soil contamination with heavy metals. Moskva: Soil Institute after. V.V. Dokuchaeva RAAS, 2012. 306 p. (in Russian).
10. Sukiasyan A.R. Influence of heavy metals content in water of small rivers used for irrigation of maize of Armenian population // *Theoretical and Applied Ecology*. 2018. No. 4. P. 40–45 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-4-040-045
11. Sukiasyan A.R., Kirakosyan A.A. Heavy metal pollution of river waters and coastal soils adjacent to the tailing storage facility territory // *Water and Ecology*. 2021. No. 3 (83). P. 79–84 (in Russian). doi: 10.23968/2305-3488.2020.25.3.79-84
12. Skugoreva S.G., Ashihmina T.Ya., Fokina A.I., Lyalina E.I. Chemical grounds of toxic effect of heavy metals (review) // *Theoretical and Applied Ecology*. 2016. No. 1. P. 4–13 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-1-014-019
13. Sukiasyan A.R. New approach to determining the environmental risk factor by the biogeochemical coefficients of heavy metals // *South of Russia: ecology, development*. 2018. V. 13. No. 4. P. 108–118 (in Russian). doi: 10.18470/1992-1098-2018-4-108-118
14. General information about the weather in Armenia (climate in Armenia) [Internet resource] <http://weather-archive.ru/Pogoda/Armenia> (Accessed: 16.03.2019).
15. Kirakosyan A.A., Sukiasyan A.R. Using MATLAB as an Express Method for Evaluating Experimental Results // *International Youth Conference: Information Technologies*. Yerevan, 2005. P. 34–37 (in Russian).
16. Tadevosyan A.V., Ambartsumyan A.F., Sukiasyan A.R., Kirakosyan A.A., Shamiyan A.G. Express-method for diagnostics of heavy metals // *Bulletin of the National Academy of Sciences of Armenia and SEUA, Series of Technical Sciences*. 2008. No. 61 (3). P. 402–406 (in Russian).
17. Kasimov N.S., Vlasov D.V. Clarkes of chemical elements as reference standards in ecogeochemistry // *Bulletin of the Moscow University. Ser. 5. Geography*. 2015. No. 2. P. 7–17 (in Russian).
18. Müller G. Die Schwermetallbelastung der sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse Eine Bestandsaufnahme // *Chemical Zeitung*. 1981. V. 105. P. 157–164.
19. The decision of the RA Government “On approval of the procedure for assessing the influence of economic activities on land resources” [Internet resource] <https://www.arlis.am/DocumentView.aspx?DocID=13401> (Accessed: 03/16/2019).
20. Thematic maps of Armenia. Part A. P. 65 [Internet resource] <https://www.cadaastre.am/news/atlasA> (Accessed: 16.03.2019).
21. Kumar S.S., Singh N.A., Kumar V., Sunisha B., Preeti Sh., Deepali S., Nath Sh.R. Impact of dust emission on plant vegetation in the vicinity of cement plant // *Environ Eng Manag J*. 2008. V. 7. P. 31–35. doi: 10.1145/1346256.1346261
22. Rühling A., Tyler G. Changes in atmospheric deposition rates of heavy metals in sweden a summary of Nationwide Swedish Surveys in 1968/70–1995 // *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*. 2001. V. 1. P. 311–323. doi: 10.1023/A:1017584928458

Флуктуирующая асимметрия в комплексном эколого-биогеохимическом мониторинге хвостохранилища

© 2021. С. Ф. Тютиков, д. б. н., с. н. с., в. н. с.,
 В. В. Ермаков, д. б. н., профессор, г. н. с., А. П. Дегтярёв, н. с.,
 В. Н. Данилова, н. с., У. А. Гуляева, м. н. с.,
 Институт геохимии и аналитической химии
 им. В. И. Вернадского Российской академии наук,
 119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19,
 e-mail: tyutikov-sergey@rambler.ru

Наряду с развитием современных методов экологического тестирования значима оценка возможностей комплексного эколого-биогеохимического мониторинга объектов накопленного экологического вреда (хвостохранилищ). Помимо непосредственного определения уровней токсикантов в объектах окружающей среды и биоты всё чаще применяются методы морфометрии, например, расчёт флуктуирующей асимметрии. В районе Унальского хвостохранилища (Северная Осетия) определяли флуктуирующую асимметрию листьев берёзы пушистой, содержание в них Pb, Cd, Zn, Cu, хлорофиллов *a* и *b*, каротина, цистеина, металлотioneинов и цистеина. Выявлена высокая положительная корреляция между содержанием свинца и флуктуирующей асимметрией листьев. Корреляция между содержанием суммы металлов в почвах и растениях, содержанием глутатиона и металлотioneинов в экстрактах листьев берёзы, с одной стороны, и флуктуирующей асимметрией, с другой, оказалась умеренно положительной.

Ключевые слова: флуктуирующая асимметрия, эколого-биогеохимический мониторинг, глутатион, металлы, металлотioneины, фитохелатины.

Fluctuating asymmetry in the integrated environmental and biogeochemical monitoring of the tailings dam

© 2021. S. F. Tyutikov ORCID: 0000-0001-9076-1759,
 V. V. Ermakov ORCID: 0000-0003-2457-2831, A. P. Degtyaryov ORCID: 0000-0002-2668-8427,
 V. N. Danilova ORCID: 0000-0003-3308-8443, U. A. Gulyaeva ORCID: 0000-0001-5585-903X,
 Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,
 19, Kosygina St., Moscow, Russia, 119991,
 e-mail: tyutikov-sergey@rambler.ru

The assessment of opportunities of various methods of complex ecologo-biogeochemical monitoring of objects of the accumulated environmental damage (tailings dams) in modern biospheric conditions is very significant. Organisms of different levels of the organization are applied: from infusorians to the highest mammals and the human body. In addition to direct determination of levels of toxicants in organism researchers often use their morphometric parameters, in particular – the fluctuating asymmetry. Calculation of this parameter for sheet plate of the birch growing near the Unalsky tailings dam (North Ossetia) was compared to determination of biologically active sulfur-containing components (metallothioneins, glutathione, cysteine) and pigments (a-chlorophyll, b-chlorophyll, carotene). In the technogenic horizons of urbozem and natural soils, leaves and hay crops of plants the content of microelements is found. In soils and urbozem it is revealed: Pb – 10.5–589, Cu – 7.0–891, Zn – 23–4156, Cd – 0.2–91, As – 5–18.8, Se – 0.05–4.6 mg/kg. High positive correlation between the content of Pb in soils and asymmetry of birch leaves ($r = 0.89$) is established. On other metals correlation was low ($r = 0.18–0.24$). Floristic inspection found noticeable decrease in phytovariety and biomass on technogenic platforms. Value of the fluctuating asymmetry is moderately correlated with amount of metals in soils and leaves. The same relation is found between its value and content of glutathione and metallothionein in extracts of birch leaves. Correlation with levels of pigments (a-chlorophyll and carotenoids) was not observed. Comparison of the fluctuating asymmetry of leaves of white birch with the total content of metals and the concentration in water extract confirms certain correlation between these parameters. Higher concentration of the sum of metals and sulfur-containing biologically active agents is followed by increase in value of asymmetry.

Keywords: fluctuating asymmetry, ecological and biogeochemical monitoring, glutathione, metals, metallothioneins, phytochelatin.

На современном этапе развития биосферы статус химических элементов в её абиотических компонентах и биоте становится одним из важнейших факторов, оказывающих как прямое, так и опосредованное влияние на популяции живых организмов, определяющих качество среды их обитания и обуславливающих в конечном итоге антропогенную микроэволюцию [1]. Наряду с развитием экологического тестирования [2], очевидным является значимость оценки возможностей различных методов комплексного эколого-биогеохимического мониторинга (ЭБГХМ) объектов накопленного экологического вреда, в частности, хвостохранилищ пульпы горнообогатительных комбинатов. Важным результатом применения методов ЭБГХМ в экотоксикологии служит выход на изучение закономерностей перехода индивидуальных изменений химического состава отдельных организмов, проявляющихся в экстремальных геохимических условиях, к популяционным и биоценотическим [3], а также разработка подходов к «свёртыванию информации» [4]. Применительно к нашей теме, следует остановиться на использовании морфометрических параметров организмов, применяемых для интегрированной оценки экологического состояния объектов накопленного экологического вреда.

Среди других подходов к оценке экологического состояния загрязнённых территорий широко используют измерение флуктуирующей асимметрии (ФА) у различных организмов [5–7]. Имеются данные о низкой эффективности метода [8–11] в условиях умеренного загрязнения. Установлено определённое влияние на параметры ФА растений стадии вегетации, возраста и микроклиматических факторов [12, 13]. Некоторые виды реагируют на запылённость увеличением ФА листьев [14]. В работе [15] в условиях слабого загрязнения среды металлами не выявлено чёткой связи между показателем ФА берёзы повислой и накоплением в листьях ТМ.

Целью настоящей статьи является оценка возможности использования ФА листовой пластины берёзы пушистой (*Betula pubescens* L.) в комплексном ЭБГХМ объектов накопленного экологического вреда на примере Унальского хвостохранилища (УХ) в Республике Северная Осетия – Алания.

Материалы и методы исследования

Исследования растений, произрастающих на территориях с различной степенью антропогенного воздействия, выполнены в 2019 г.

по традиционной биогеохимической (БГХ) схеме, включающей комплексное исследование и отбор проб почв и растений на стационарных площадках. Исследования были сосредоточены на 8 площадках с различной степенью загрязнения ТМ. Это площадки 2 и 3 на дамбе УХ и площадки 1, 4, 5 и 6, которые находятся на различном расстоянии от этого источника загрязнения металлами. Условно фоновые площадки 7 и 8 расположены в Зарамагской котловине (верхняя часть Ардонского ущелья) и выше с. Бурон. Здесь сформировались мезофитные разнотравные луга. Высота над уровнем моря составляет около 930–990 м.

На каждой площадке осуществляли общепринятые флористические и геоботанические исследования. С каждого дерева берёзы отбирали по 80 листьев с 4-х сторон (север, юг, запад, восток) на высоте 1,8–2 м с максимального количества доступных веток. После отбора листьев в этот же день проводили измерения – определение 5 параметров, среднее относительное различие на признак и степень ФА [16]. Расчёт величины ФА проводили по общепризнанной методике [17] с помощью оригинальной программы [18], а сравнение с фоновыми территориями – на основании базы данных [19].

Листья берёзы экстрагировали смесью метилового спирта и 0,1М фосфатного буфера (рН 6,8) для определения металлотиионеинов, глутатиона и цистеина, а затем определяли посредством жидкостной хроматографии низкого давления в виде флуоресцентных производных после реакции с N-9-(акридинил)-малеимидом (НАМ). Растительные пигменты экстрагировали этанолом и определяли спектрофотометрически на СФ-320 («Хитачи») по методике [20]. Для определения водорастворимой фракции ТМ листья экстрагировали дистиллированной водой в течение 6 ч на холоду. Содержание ТМ определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии в пламенном и беспламенном вариантах на приборах ООО «КОРТЭК», используя стандартные образцы растений и почв. Количественное определение металлов, пигментов и фитохелатинов проводили в трёх повторностях из разных навесок.

Результаты и обсуждение

В естественных и техногенных почвах в непосредственной близости к УХ содержание ТМ оказалось закономерно высоким (табл. 1). Градиент концентраций метал-

Таблица 1 / Table 1

Содержание металлов и суммы металлов (ΣMe) в почвах (в числителе) и листьях берёзы (в знаменателе) в пределах Унальской котловины и фоновых участков (в мг/кг сухого вещества)
 The content of metals and the amount of metals (ΣMe) in the soils (in the numerator) and birch leaves (in the denominator) of the Unal basin and background areas (in mg/kg of dry matter)

№ No.	Место отбора Place of selection	Тип почвы, горизонт Soil type, horizon	Содержание металлов Content of metals				
			Cu	Pb	Zn	Cd	ΣMe
Загрязнённые почвы Унальского хвостохранилища / Contaminated soils Unal Tailings							
1	База МГУ, горный луг / MSU base, mountain meadow	горная лугово-степная Ав 0–8 см / mountain meadow-steppe Av 0–8 cm	$\frac{46,8 \pm 3,3}{5,7 \pm 0,4}$	$\frac{44,6 \pm 4,0}{4,1 \pm 0,4}$	$\frac{285 \pm 29}{107 \pm 10}$	$\frac{1,1 \pm 0,2}{0,3 \pm 0,1}$	$\frac{387 \pm 30}{117 \pm 9}$
2	Дамба УХ / Unal Tailings Dam	технозём 0–12 см technozem 0–12 cm	$\frac{187 \pm 9}{12,9 \pm 0,7}$	$\frac{280 \pm 25}{24,3 \pm 1,2}$	$\frac{589 \pm 59}{1776 \pm 18}$	$\frac{3,2 \pm 0,2}{11,9 \pm 0,6}$	$\frac{1059 \pm 82}{1825 \pm 141}$
3	Северо-восточная часть УХ / North-East part of the Unal Tailings Dam	технозём 0–10 см technozem 0–10 cm	$\frac{892 \pm 45}{9,5 \pm 0,5}$	$\frac{589 \pm 53}{33,7 \pm 3,0}$	$\frac{4156 \pm 42}{600 \pm 60}$	$\frac{91,0 \pm 4,6}{6,1 \pm 0,3}$	$\frac{5728 \pm 444}{649 \pm 50}$
4	500 м южнее УХ 500 m south of the Unal Tailings Dum	аллювиальная AdA ₁ 0–10 см alluvial AdA ₁ 0–10 cm	$\frac{127 \pm 6}{8,9 \pm 0,5}$	$\frac{259 \pm 23}{31,8 \pm 2,9}$	$\frac{1002 \pm 100}{403 \pm 40}$	$\frac{7,0 \pm 0,4}{3,9 \pm 0,2}$	$\frac{1396 \pm 108}{448 \pm 35}$
6	У подножья горы At the foot of the mountain	аллювиальная AdA ₁ 0–12 см alluvial AdA ₁ 0–12 cm	$\frac{52,4 \pm 2,6}{12,5 \pm 0,6}$	$\frac{174 \pm 16}{19,8 \pm 1,8}$	$\frac{444 \pm 44}{305 \pm 31}$	$\frac{8,9 \pm 0,4}{1,7 \pm 0,1}$	$\frac{679 \pm 53}{339 \pm 26}$
7	На склоне горы On the side of the mountain	горно-луговая Ав 0–10 см mountain meadow Av 0–10 cm	$\frac{73,2 \pm 3,7}{9,0 \pm 0,5}$	$\frac{234 \pm 21}{16,5 \pm 1,5}$	$\frac{296 \pm 30}{345 \pm 35}$	$\frac{2,6 \pm 0,1}{7,3 \pm 0,4}$	$\frac{606 \pm 50}{378 \pm 29}$
Фоновые почвы / Background soils							
8	Посёлок Зарамаг Zaramag village	горная лугово-степная Ав 0–10 см	$\frac{7,0 \pm 0,4}{6,9 \pm 0,4}$	$\frac{13,0 \pm 1,2}{4,5 \pm 0,4}$	$\frac{60 \pm 6}{144 \pm 14}$	$\frac{0,20 \pm 0,01}{0,50 \pm 0,03}$	$\frac{81 \pm 6}{156 \pm 12}$
9	Посёлок Бурон Buron village	mountain meadow-steppe Ав 0–10 cm	$\frac{14,6 \pm 0,7}{6,5 \pm 0,3}$	$\frac{10,5 \pm 0,9}{2,9 \pm 0,3}$	$\frac{23,3 \pm 2,3}{157 \pm 16}$	$\frac{0,40 \pm 0,02}{0,30 \pm 0,02}$	$\frac{49 \pm 4}{167 \pm 13}$

лов по экспериментальным площадкам: $3 > 4 > 2 > 6 > 7 > 1 > 8 > 9$. Высокое содержание ТМ на площадке 4 объясняется преобладающими ветрами, дующими вверх по ущелью и дефляцией пульпы с поверхности УХ.

Градиент концентраций металлов в почвах отражается на их содержании в растениях (табл. 1). Анализ листьев берёзы показал отражение градиента концентраций металлов и их суммы на обследованных площадках с незначительным изменением порядка: $2 > 3 > 4 > 7 > 6 > 9 > 8 > 1$. Сильная положительная корреляция установлена между содержанием свинца в почвах и листьях берёзы ($r = 0,89$). Это связано с очень высоким содержанием этого металла в пульпе УХ (от 1137 до 1878 мг/кг). По другим металлам корреляция была слабой ($r = 0,18-0,21$). Листья берёзы, отобранные на удалении от дамбы, по содержанию ТМ приближаются к условно фоновым участкам, но содержание цинка остаётся вы-

соким в результате специфического аккумулярования микроэлемента.

В таблице 2 представлены данные по общему содержанию и водорастворимым формам ТМ в листьях берёзы. В условиях загрязнения (в районе дамбы УХ – площадки 2 и 3), а также на прилегающих территориях (площадки 1, 4, 5 и 6), несмотря на их удалённость от хранилища пульпы (до 1,5–2 км), содержание ТМ в водной вытяжке высокое. Оно изменяется от 16 до 40,2% (от общего содержания). При этом на фоновых участках (площадки 7 и 8) содержание суммы водорастворимых форм металлов составляет 6,2–6,5% от общего содержания.

Флористическое обследование экспериментальных площадок показало заметное снижение числа обитаемых видов растений на техногенных участках (площадки 2 и 3). Общее количество видов здесь не превышало 30, в то время как на площадках 1, 5 и 6 оно достигало 47–56 видов на 100 м². Снижалась

Таблица 2 / Table 2

Извлекаемое водой содержание металлов в листьях берёзы пушистой *Betula pubescens* (мг/кг)
The metal content extracted by water in the leaves of the white birch *Betula pubescens* (mg/kg)

№ No.	Pb		Cd		Cu		Zn		ΣMe	ΣMe-Э ΣMe-E	%Э %-E
	Э / E	%	Э / E	%	Э / E	%	Э / E	%			
1	0,30± 0,07	4,4± 0,4	0,28± 0,01	17,5± 0,9	0,64± 0,03	5,6± 0,3	34,0± 3,4	15,9± 1,6	118± 9	35,0± 2,8	29,7± 2,3
2	4,13± 0,37	6,8± 0,6	1,28± 0,06	4,30± 0,22	2,30± 0,12	3,3± 0,2	385± 39	8,7± 0,9	1825± 141	393± 30	21,5± 1,7
3	2,34± 0,21	6,9± 0,6	0,82± 0,04	13,7± 0,7	0,64± 0,03	6,7± 0,3	178± 18	13,0± 1,3	649± 50	182± 14	28,0± 2,2
4	3,21± 0,29	5,4± 0,5	0,12± 0,01	6,7± 0,3	1,15± 0,06	6,8± 0,3	115,0± 11,5	15,1± 1,5	445± 35	119± 9	22,6± 1,8
6	2,16± 0,19	5,5± 0,5	0,050± 0,003	3,3± 0,2	1,12± 0,06	4,5± 0,2	51,1± 5,1	84± 8,4	339± 26	54,1± 4,2	16,0± 1,2
7	0,19± 0,02	1,30± 0,12	0,39± 0,02	3,2± 0,2	0,85± 0,04	5,6± 0,3	150± 15	26,0± 2,6	370± 29	152± 12	40,2± 3,1
8	0,15± 0,01	3,30± 0,30	0,020± 0,001	4,0± 0,2	0,12± 0,01	1,4± 0,1	9,1± 0,9	6,3± 0,6	156± 12	9,4± 0,7	6,2± 0,5
9	0,12± 0,01	4,1± 0,37	0,010± 0,001	3,3± 0,2	0,15± 0,01	2,3± 0,1	10,3± 1,0	6,6± 0,7	167± 13	10,6± 0,8	6,5± 0,5

Примечание: Э – содержание металла, экстрагируемого водой, % – процент извлечения от общего содержания металла в листьях берёзы, ΣMe – сумма общего содержания металлов, мг/кг, ΣMe-Э – общая сумма экстрагируемых металлов, мг/кг, %-Э – процент извлечения всех металлов от их общего содержания в листьях берёзы.

Note: E – the content of metal extracted by water, % – the percentage of extraction of the total metal content in birch leaves, ΣM – the sum of the total metal content, mg/kg, ΣMe-E – the total amount of extracted metals, mg/kg, %-E – the percentage of extraction of all metals from their total content in the leaves of the white birch.

Таблица 3 / Table 3

Содержание суммы металлов в почвах и растениях, общего глутатиона, МТ и пигментов в листьях берёзы и корреляция флуктуирующей асимметрии с металлами, фитохелатинами и пигментами
The content of the sum of metals in soils and plants, total glutathione, MT and pigments in birch leaves and the correlation of fluctuating asymmetry with metals, phytochelatins and pigments

№ No.	ФА FA	ΣMe_ почва ΣMe_ soil	ΣMe_ листья ΣMe_ leaves	Гл Gl	ΣMT ΣMT	Хл. а Ch. a	Хл. б Ch. b	ΣКар ΣCar
1	0,0498±0,0209	387±43	117±11	18,5±1,7	12,6±0,9	1,7±0,1	0,6±0,1	0,59±0,10
2	0,0547±0,0163	1059±92	1825±23	56,7±4,4	25,5±3,0	2,3±0,4	0,4±0,1	0,64±0,07
3	0,0539±0,0214	5728±588	649±75	19,8±2,2	21,1±2,9	1,3±0,2	0,4±0,1	0,38±0,04
4	0,0472±0,0179	1396±121	448±39	27,4±1,9	17,4±2,3	2,1±0,3	0,8±0,1	0,63±0,09
6	0,0423±0,0167	679±92	339±48	19,5±1,7	14,8±2,2	2,0±0,4	0,7±0,1	0,51±0,08
7	0,0446±0,0212	606±78	378±41	25,1±1,3	12,6±1,8	1,7±0,2	0,6±0,1	0,59±0,08
8	0,0454±0,0054	81±10	156±18	11,2±0,8	25,5±3,0	2,3±2,8	0,4±0,1	0,64±0,08
9	0,0423±0,0032	49±6	167±18	10,4±0,6	21,1±3,2	1,2±0,2	0,4±0,1	0,38±0,05
	r	+0,60	+0,70	+0,63	+0,80	+0,10	-0,34	+0,11

Примечания: ФА – значение параметра флуктуирующей асимметрии, ΣMe_ почва – сумма металлов в почве, ΣMe_ листья – сумма металлов в листьях, Гл – содержание общего глутатиона в листьях, МТ – содержание металлотионеинов в листьях, Хл. а – хлорофилл а, Хл. б – хлорофилл б, ΣКар – сумма каротиноидов. Содержание металлов в почве и листьях в мг/кг воздушно-сухой массы. Содержание Гл, МТ и пигментов в мг/кг сырого вещества; r – коэффициент корреляции между ФА и другими параметрами.

Notes: FA – value of parameter of the fluctuating asymmetry, ΣMe_soil – the sum of metals in the soil, ΣMe_leaves – the sum of metals in leaves, Gl – the sum of glutathione in leaves, MT – the content of metallotioneins in leaves, Ch. a – chlorophyll a, Ch. b – chlorophyll b, ΣCar – the sum of carotenoids. The content of metals in the soil and leaves in mg/kg of air-dry mass. Content of Gl, MT and pigments in mg/kg of fresh material; r correlation coefficient between FA and other parameters.

также общая биомасса укоса с 1 м². Проективное покрытие на наиболее загрязнённых площадках снижалось до 5–10% по сравнению с фоном (площадки 8 и 9).

Данные по ФА листьев берёзы пушистой представлены в таблице 3. Значения колеблются значительно у деревьев с наиболее загрязнённых площадок и даже для одного и того же дерева. Максимальное значение ФА наблюдается для листьев берёзы на площадке 3, около сливной трубы из хвостохранилища, в 50–60 м от его бетонной стены. При этом для листьев, отобранных с восточной стороны, ФА наибольшая. Подобное явление наблюдается и на площадке 1, где содержание металлов в почвах и листьях берёзы относительно низкое. Видимо, это связано с неодинаковой освещённостью растений. И в том, и в другом случае берёзы затенены со стороны наибольшего значения ФА. В первом случае это происходит от соседних деревьев, а во втором – от стены здания. Минимальный уровень ФА листьев берёзы отмечен для фоновых площадок (8 и 9), не испытывающих влияния хвостохранилища. Полученные для этих участков значения ФА выше величин, характерных для фоновых регионов Центральной России [9].

Следует заметить, что достоверных отличий значений ФА листьев берёзы между различными площадками не наблюдалось из-за высоких отклонений от среднего значения в условиях загрязнения. Только в одном случае была выявлена существенная разница значений ФА между площадками 2 (УХ) и 9 (фон).

Были определены коэффициенты корреляции между ФА листьев берёзы, содержанием суммы металлов в почвах и листьях, а также уровнями пигментов и хелатинов (табл. 4). Оказалось, что значение ФА умеренно коррелирует с суммой металлов в почвах и листьях. Такая же связь обнаружена с содержанием глутатиона и металлотioneинов в экстрактах. Относительно пигментов (хлорофилл *a*, хлорофилл *b* и каротиноиды) и ФА корреляции не наблюдалось. Для большинства растений не было выявлено чёткой связи между пигментами и концентрацией металлов в растениях. Следует отметить высокую корреляцию между содержанием суммы водорастворимых форм металлов в листьях берёзы и содержанием в них металлотioneинов и глутатиона.

Заключение

Результаты исследований показали определённую положительную связь значений ФА

листовой пластины с содержанием металлов в почвах и листьях берёзы. Так, коэффициент корреляции для пары ФА – сумма металлов в листьях оказался равным +0,70, а для пары ФА – сумма металлов в почвах +0,60. Значение ФА коррелировало также с уровнем содержания МТ в листьях ($r = +0,80$). При этом связь суммы металлов и концентраций МТ в листьях была высокой ($r = +0,88$). Это свидетельствует о том, что в листьях берёзы, произрастающей в пределах Унальского хвостохранилища, в ответ на избыток металлов усиливается синтез блокирующих металлы веществ – МТ и других серосодержащих фитохелатинов.

Значения ФА сильно колеблются. Это отражается на средних данных этого параметра и ошибки среднего арифметического. В результате высокого варьирования ФА отдельных листьев берёзы на разных площадках оценка статистических различий между ними оказалась затруднительной, несмотря на то, что степень отклонений от среднего значения также является параметром изменчивости морфологического признака. В целом, ФА листьев деревьев можно использовать как дополнительный экологический маркер среди других параметров оценки объектов накопленного экологического вреда.

References

1. Bolshakov V.N., Moiseenko T.I. Anthropogenous evolution of animals: facts and their interpretation // *Ekologiya*. 2009. No. 5. P. 323–332 (in Russian). doi: 10.1134/S1067413609050014
2. Olkova A.S. Modern trends in the development of the methodology of bioassay aquatic environments // *Theoretical and Applied Ecology*. 2018. No. 3. P. 19–26. doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-019-026
3. Bezel' V.S. Ecological toxicology: population and biocenotic aspects. Ekaterinburg: Goshchitskiy, 2006. 280 p. (in Russian).
4. Vorobeychik E.L. Ecological rationing: on the way to the generalizing theory // *Ecological rationing and quality management of soils and lands*. Moskva: NIA-Priroda, 2013. P. 29–38 (in Russian).
5. Lutskan E.N., Shadrina E.G. Bioindicator assessment of state of environment of the city of Aldan on the basis of the analysis of the fluctuating asymmetry of Asian white birch // *Mezhdunar. Zhurn. Prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy*. 2013. No. 8–2. P. 139–142 (in Russian).
6. Graham J.H., Whitesell M., Fleming M., Or H.H., Nevo T., Raz S. Fluctuating asymmetry of plant leaves: batch processing with LAMINA and continuous symmetry measures // *Symmetry*. 2015. V. 7. No. 1. P. 255–268. doi: 10.3390/sym7010255

7. Coda J.A., Martiner J.J., Steinmann A.R., Comez V.D. Fluctuating asymmetry as an indicator of environmental stress in small mammals // *Mastozoologia Neotropical*. 2017. V. 24. No. 2. P. 313–321.
8. Kozlov M.V. As it is not necessary to study the fluctuating asymmetry // *Sibirskiy lesnoy zhurnal*. 2018. No. 4. P. 81–84 (in Russian).
9. Palmer A.R., Strobeck C. Fluctuating asymmetry analyses revisited // *Developmental instability: causes and consequences* / Ed. M. Polak. Oxford: Oxford Univ. Press., 2003. P. 279–319.
10. Sandner T.M., Matthies D. Fluctuating asymmetry of leaves is a poor indicator of environmental stress and genetic stress by inbreeding in *Silene vulgaris* // *Ecol. Indicators*. 2017. V. 79. P. 247–253.
11. Telhado C., Silveria F.A., Fernandes G.W., Cornelissen T. Fluctuating asymmetry in leaves and flowers of sympatric species in a tropical montane environment // *Plant Species Biology*. 2017. V. 32. No. 1. P. 3–12. doi: 10.1111/1442-1984.12122
12. Téllez T.R., Møller A.P. Fluctuating asymmetry of leaves in *digitalis thapsi* under field and common garden conditions // *International Journal of Plant Sciences*. 2006. V. 167. No. 2. doi: 10.1086/499613
13. Valkama J., Kozlov M. V. Impact of climatic factors on the developmental stability of mountain birch growing in a contaminated area // *J. Appl. Ecol.* 2001. V. 38. No. 3. P. 665–673.
14. Mendes G., Boaventura M.G., Cornelissen T. Fluctuating asymmetry as a bioindicator of environmental stress caused by pollution in a pioneer plant species // *Environ Entomol.* 2018. V. 47. No. 6. P. 1479–1484. doi: 10.1093/ee/nvy147
15. Opekunova M.G., Basharin R.A. Use of the fluctuating asymmetry of leaves of birch (*Betula pubescens* Ehrh.) for assessment of environmental pollution near Kostomuksha // *Vestnik SPGU*. 2014. Ser. 7. V. 3. P. 58–70 (in Russian).
16. Yermakov V.V., Tyutikov S.F., Gulyaeva U.A., Degtyaryov A.P., Danilova V.N. Biomonitoring of ecological condition of mining and processing works and adjacent territories // Certificate of state register database. No. 2020620044. Application: 14.01.2020. Date of publication: 14.01.2020 (in Russian).
17. Zakharov V.M., Baranov A.S., Borisov V.I., Vavletsky A.V., Kryazheva N.G., Chistyakova E.K., Chubishvili A.T. Environmental health: assessment methodology. Moskva: Tsentr ekologicheskoy politiki Rossii, 2000. 65 p. (in Russian).
18. Tyutikov S.F. Calculation of the fluctuating asymmetry for geoenvironmental monitoring // Certificate of state registration of a computer program No. 2020614097. Application: 26.03.2020. Date of publication: 26.03.2020 (in Russian).
19. Tyutikov S.F., Proskuryakova L.V. Biomonitoring of ecological condition of background territories of the Central Russia // Certificate of state register database. No. 2020622532. Application: 07.12.2020. Date of publication: 07.12.2020 (in Russian).
20. Yermakov V.V., Perelomov L.V., Khushvakhtova S.D., Tyutikov S.F., Danilova V.N., Safonov V.A. Biogeochemical assessment of the urban area in Moscow // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2017. V. 189. P. 641–651. doi: 10.1007/s10661-017-6363-y

Редкоземельные элементы в почвах и растениях луговых биоценозов

© 2021. Е. В. Дабах, к. б. н., доцент, с. н. с.,
Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: ecolab2@gmail.com

Изучалось содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) в дерново-подзолистых супесчаных почвах водораздела и аллювиальных дерновых среднесуглинистых почвах поймы, а также в произрастающих на них растениях двух видов: *Dactylis glomerata* L. и *Cirsium arvense* (L.) Scop. в окрестностях промышленной зоны г. Кирово-Чепецка Кировской области. Показано, что содержание лантаноидов в обеих почвах невысокое, но в пойме оно в 3,0–4,3 раза выше, чем на водоразделе, Y и Sc – в 4,5 и 5,9 раза соответственно. В суглинистых почвах поймы при нормализации по хондриту проявляется отрицательная европиевая аномалия ($Eu^* = 0,78$). Содержание РЗЭ в растениях низкое, особенно на водоразделе, и коррелирует с общим их содержанием в почвах. Наиболее бедны РЗЭ *D. glomerata*. При общей тенденции к уменьшению коэффициента биологического поглощения (КБП) с увеличением атомной массы, выявлено, что *C. arvense* и, в меньшей степени, *D. glomerata* активнее поглощают из почвы La и Eu по сравнению с другими лёгкими лантаноидами. Кроме того, *D. glomerata* отличается высоким КБП Tb.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, лантаноиды, дерново-подзолистые почвы, аллювиальные почвы, *Dactylis glomerata* L., *Cirsium arvense* (L.) Scop., пойма, водораздел.

Rare earth elements in soils and plants of meadow biocenoses

© 2021. E. V. Dabakh ORCID: 0000-0002-6088-4819
Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: ecolab2@gmail.com

We studied the content of rare earth elements (REE) in soddy-podzolic sandy loam soils (Albeluvisols Umbric) of the watershed and alluvial soddy medium loamy soils (Fluvisols Umbric) of the floodplain, as well as in the meadow plants of two species growing on them: *Dactylis glomerata* L. and *Cirsium arvense* (L.) Scop. in the vicinity of the industrial zone of the city of Kirovo-Chepetsk, Kirov region. It was shown that the content of lanthanides in both soils is low, but in the floodplain it is 3–4.3 times higher than in the watershed, Y and Sc – 4.5 and 5.9 times, respectively. In the loamy soils of the floodplain, when normalized to chondrite, a negative europium anomaly ($Eu^* = 0.78$) appears. The content of REE in plants is low, especially in the watershed, and correlates with their total content in soils. *D. glomerata* is the poorest in REEs plant species. With a general trend towards a decrease in the biological absorption coefficient (BAC) with an increase in atomic mass, it was revealed that *C. arvense* and, to a lesser extent, *D. glomerata* absorb La and Eu from the soil more actively than other light lanthanides. In addition, *D. glomerata* has a high BAC in terbium.

Keywords: rare earth elements, lanthanides, Albeluvisols Umbric, Fluvisols Umbric, *Dactylis glomerata* L., *Cirsium arvense* (L.) Scop., floodplain, watershed.

Современные тенденции в изучении редкоземельных элементов (РЗЭ) в почвах и осадочных породах связаны с использованием их в качестве маркеров каких-либо экзогенных геологических [1, 2], почвенных процессов [1, 3, 4], их удобрительным эффектом [5], и возмож-

ным загрязнением техногенных ландшафтов в условиях возрастающей добычи и всё более активного применения РЗЭ в промышленности [6–8]. Во всех случаях необходимо иметь представление о нормальном содержании РЗЭ в почвах и произрастающих на них растениях.

В России, как и во всём мире, интерес к РЗЭ, в частности, к их распространению и поведению в почвах, распределению по профилю и в системе почва–растение возрастает [9–15]. Учитывая разнообразие ландшафтов на территории России, актуальность этих вопросов остаётся неизменной.

Цель настоящей работы – оценить содержание РЗЭ в почвах и растениях, распространённых на склоне водораздела и в пойме в окрестностях промышленного центра, а также выявить особенности, характерные для редкоземельного состава конкретного почвенного типа и вида растений.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были почвы и растения, образцы которых отбирались в окрестностях г. Кирово-Чепецка Кировской области на сенокосном лугу на склоне водораздела и на заброшенном лугу в пойме р. Вятки.

На водоразделе распространены дерново-подзолистые супесчаные почвы на водноледниковых супесях, подстилаемых на глубине менее 60 см карбонатным элювием глин. В травостое разнотравно-злакового луга проективное покрытие злаков составляет 60%, разнотравья – 25%.

Почвы пойменного участка – аллювиальные дерновые зернистые среднесуглинистые на аллювии. В травостое крупнозлакового пойменного луга проективное покрытие злаков достигает 79%, разнотравья – 11%.

На обоих участках среди злаков доминирует ежа сборная (*Dactylis glomerata* L.), из разнотравья преобладает бодяк полевой (*Cirsium arvense* (L.) Scop.), распространение которого обусловлено нарушением поверхности луга при проведении сельскохозяйственных работ.

Смешанные образцы почв составлялись из индивидуальных проб, отобранных методом конверта.

Растения *C. arvense* и *D. glomerata* были собраны на пробных площадках размером 0,5 м × 0,5 м в конце вегетационного сезона (начало сентября) методом квадрата: отбирали пять образцов, состоящих из вегетативных побегов *D. glomerata*, отрастающих вторично, и генеративных побегов *C. arvense*.

Элементный состав растений и почв определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (PQ-2, Elemental, Англия) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

(ICAP-61, Thermo Jarrell Ash, США) в институте проблем технологии и микроэлектроники особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка Московской области). Относительное стандартное отклонение для всех элементов не превышало 0,3 при измерении содержания этих элементов до пятикратного предела обнаружения (5 · ПО) и не превышало 0,15 при измерении содержания > 5 · ПО.

Свойства почв представлены в [16]. Показано, что по степени кислотности (pH_{KCl} 5,9) почвы на водоразделе относятся к категории «близкие к нейтральным», в пойме (pH_{KCl} 4,0) – «очень кислые». Более высокие значения pH в дерново-подзолистой почве обусловлены близким к поверхности подстилением карбонатных глин. Содержание органического вещества (2,84%) в почве на водоразделе соответствует типичным для дерново-подзолистых почв значениям, аллювиальные почвы богаты органическим веществом (7,58%). Содержание минеральных форм азота оценивается как очень низкое в почвах на водоразделе, как низкое – в пойме. При хорошей (от средней до повышенной) обеспеченности обеих почв обменным K, аллювиальные почвы очень бедны, а дерново-подзолистые богаты подвижным P.

Результаты и обсуждение

Содержание РЗЭ в почвах на трёх обследованных участках водораздела довольно близкое и составляет в среднем $50,7 \pm 3,8$ мг/кг (среднее значение ± стандартное отклонение), в том числе лантаноидов – $40,9 \pm 2,8$ мг/кг. Среднее содержание РЗЭ в почвах поймы (5 участков) составляет $187,7 \pm 11,3$ мг/кг, лантаноидов – $147,7 \pm 9,7$ мг/кг. Эти значения находятся в пределах диапазона концентраций, характерных для почв Европы [8, 17]. Концентрации РЗЭ в почвах непосредственно на участках отбора растительных образцов представлены в таблице. Содержание РЗЭ в аллювиальных почвах поймы р. Вятки и дерново-подзолистых почвах водораздела соответствует данным по аналогичным почвам бассейна р. Камы [13].

Нормализованное по хондриту (вещество каменных метеоритов) содержание лантаноидов в почвах представлено на рисунке 1. Картина распространения элементов в аллювиальных почвах поймы весьма сходна с элювием пермских глин [18], что, по-видимому, свидетельствует об участии этих пород в формировании левобережной поймы р. Вятки в районе г. Кирово-Чепецка. Значения характерной отрицательной европиевой аномалии (Eu*)

Таблица / Table

Содержание РЗЭ в почвах и растениях на водоразделе и в пойме (мг/кг)
REE content in soils and plants on the watershed and in the floodplain (mg/kg)

Элемент Element	Водораздел / Watershed			Пойма / Floodplain		
	дерново- подзолистая почва Albeluvisols Umbric	<i>Cirsium arvense</i>	<i>Dactylis glomerata</i>	аллювиальная дерновая почва Fluvisols Umbric	<i>Cirsium arvense</i>	<i>Dactylis glomerata</i>
La	9,1	0,20	0,032	27	0,38	0,076
Ce	19,1	0,26	0,051	59,6	0,45	0,11
Pr	2	0,032	0,005	6,4	0,059	0,012
Nd	7,4	0,11	0,021	24,5	0,22	0,045
Sm	1,4	0,016	0,0033	5	0,040	0,0082
Eu	0,34	0,0047	< 0,002	1,2	0,017	0,0038
Gd	1,1	0,013	< 0,003	4,4	0,040	0,0082
Tb	0,17	< 0,003	< 0,003	0,65	0,0046	< 0,003
Dy	1	0,0082	< 0,002	4,3	0,026	0,0057
Ho	0,19	0,0012	< 0,0006	0,82	0,0051	0,0012
Er	0,59	0,0035	< 0,0006	2,2	0,013	0,0025
Tm	0,092	< 0,0005	< 0,0005	0,3	0,0011	< 0,0005
Yb	0,67	0,0036	< 0,001	2,2	0,0069	0,0022
Lu	0,09	0,0006	0,0003	0,32	0,0011	0,0006
Суммарное содержание лантаноидов Total content of lanthanides	43,24	н. о. n. d.	н. о. n. d.	138,89	н. о. n. d.	н. о. n. d.
Sc	3,7	0,061	< 0,05	16	0,052	< 0,05
Y	5,4	0,048	0,011	24,8	0,17	0,039
Суммарное содержание РЗЭ Total content of REE	52,34	н. о. n. d.	н. о. n. d.	176,69	н. о. n. d.	н. о. n. d.

Примечание: н. о. – не определено / Note: n. d. – not defined.

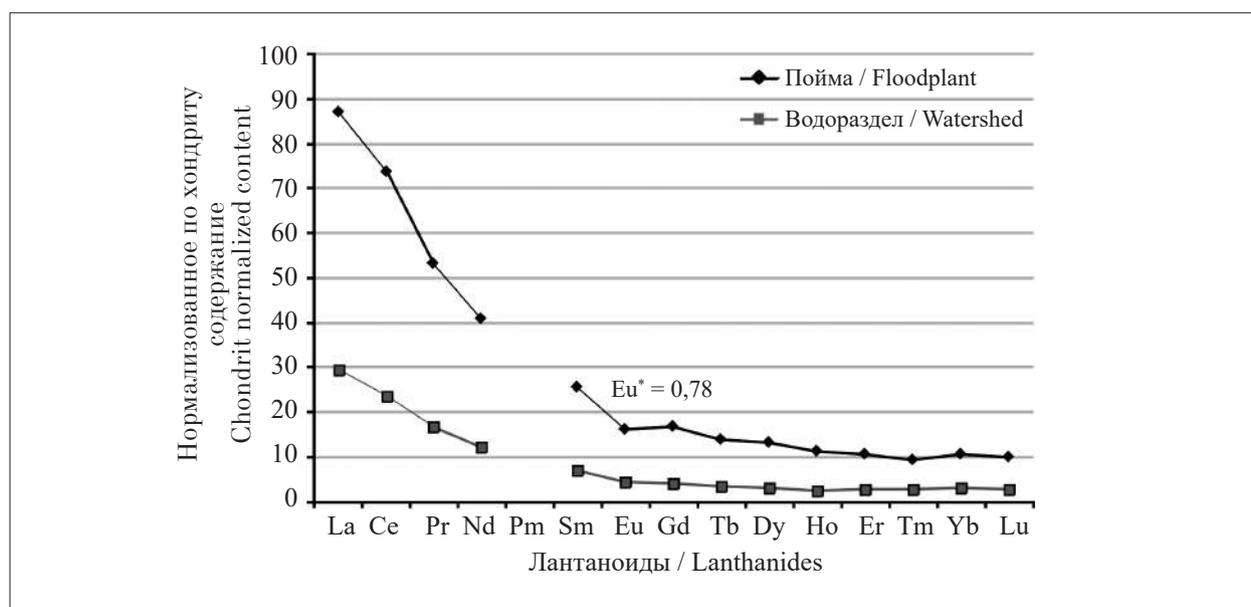


Рис. 1. Нормализованное по хондриту содержание лантаноидов в почвах поймы и водораздела
Fig. 1. Chondrite-normalized content of lanthanides in the soils of the floodplain and watershed

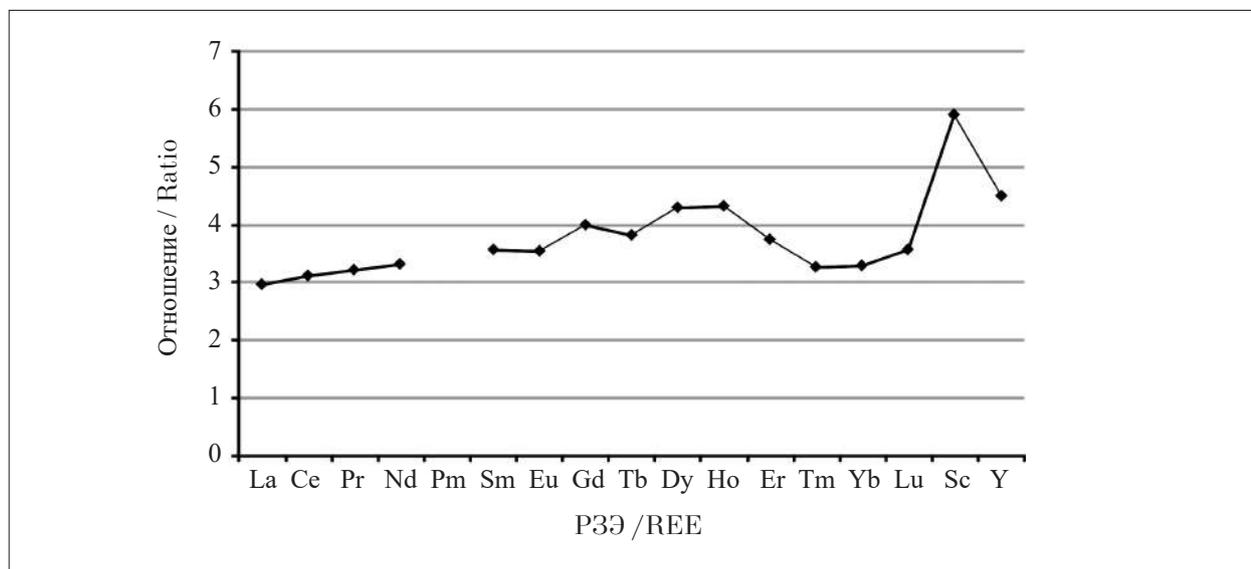


Рис. 2. Соотношение PЗЭ в почвах поймы и водораздела
Fig 2. The ratio of REE in the soils of the floodplain and watershed

составляют 0,66 в глинах и 0,78 – в пойменной почве. Подобная аномалия, обусловленная, вероятно, зависимостью поведения элемента от окислительно-восстановительных условий, отмечалась ранее для почв межгрядного понижения на этом участке поймы р. Вятки [18].

Отношение содержания лантаноидов в почвах поймы и водораздела составляет от 3 до 4,3, Y и Sc – 4,5 и 5,9 соответственно (рис. 2). Оно несколько выше для тяжёлых лантаноидов от Gd до Er. Согласно литературным данным лёгкие лантаноиды выщелачиваются полнее, чем тяжёлые. Вероятно, лёгкие лантаноиды входят в состав менее устойчивых минералов, чем тяжёлые [9]. В глинистых почвах по сравнению с песчаными обычно выше содержание лёгких PЗЭ, так как тяжёлые PЗЭ ассоциируются с более устойчивыми к выветриванию минералами, сосредоточенными в крупных фракциях [19]. При более тяжёлом среднесуглинистом составе пойменных почв по сравнению с супесчаными почвами водораздела следовало бы ожидать иное распределение отношений PЗЭ. Можно предположить, что это несоответствие распространения лёгких и тяжёлых PЗЭ в почвах разного гранулометрического состава обусловлено такими преимущественными факторами как минералогический состав и, главным образом, содержание органического вещества. Почвы пойм богаче силикатными соединениями Fe, Al и Mn, увеличивающими поглотительную способность почв, в том числе, в отношении PЗЭ. Кроме того, было доказано, что независимо от типа почв, PЗЭ ассоциируются главным

образом с органическим веществом (которого в пойме в 3 раза больше), образуя металлоорганические комплексы, что влияет на поведение элементов в системе почва–растение [13].

Возможно, за счёт того, что тяжёлые лантаноиды образуют более прочные комплексы с органическими лигандами, чем лёгкие, и ими обогащены растворимые фракции [20], в условиях нисходящей миграции растворов на водоразделе происходит относительное обеднение ими корнеобитаемой толщи по сравнению с поймой.

Содержание PЗЭ в растениях *C. arvense* и *D. glomerata* на дерново-подзолистых и аллювиальных почвах низкое – ниже значений, приводимых для *Agrostis capillaris*, относящейся также, как и *D. glomerata*, к семейству злаковые, произрастающей на камбисолах [21]. Концентрации элементов существенно различаются в зависимости от вида растения и местоположения участка.

Полученные результаты соответствуют обобщённым литературным данным, согласно которым содержание лантаноидов в растениях значительно варьирует, и разные виды растений, произрастающие на одном и том же месте, поглощают различные PЗЭ в непостоянных соотношениях [15].

На более бедных и менее кислых почвах водораздела содержание лантаноидов в растениях значительно ниже, чем в пойме (табл.). Независимо от типа ландшафта *C. arvense* накапливает большее количество PЗЭ по сравнению с *D. glomerata*. Благодаря более высокой подвижности в почвах, лёгкие PЗЭ активнее

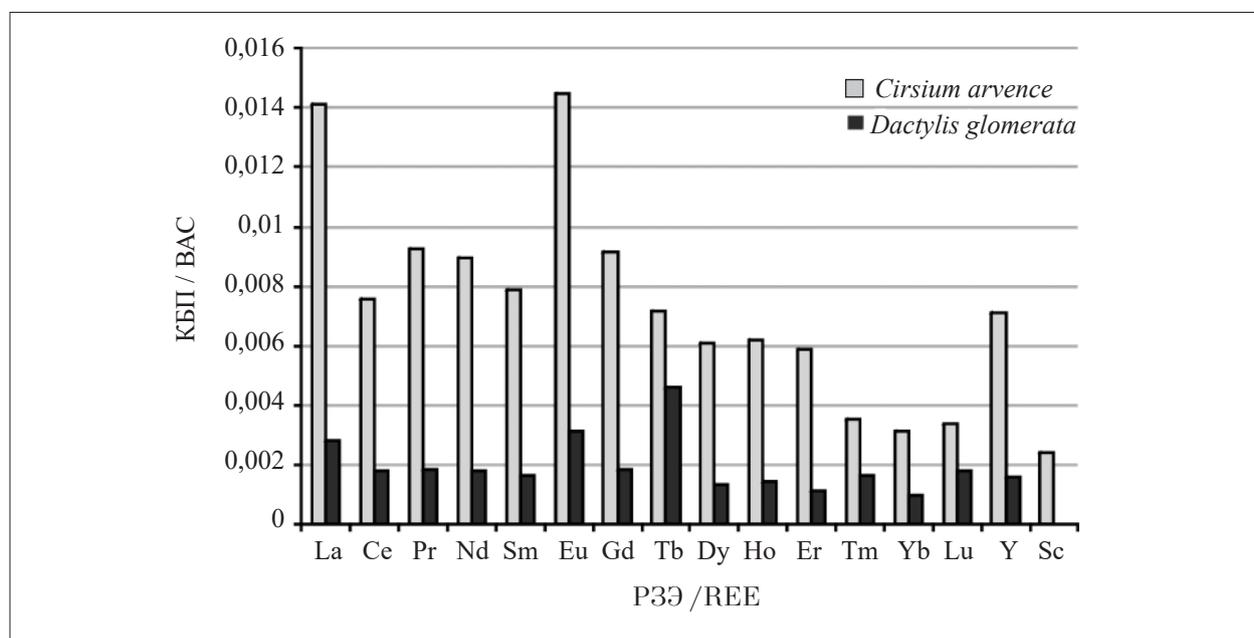


Рис. 3. Коэффициенты биологического поглощения (КБП) РЗЭ растениями в пойме
 Fig. 3. Biological absorption coefficients (BAC) of REE by plants in the floodplain

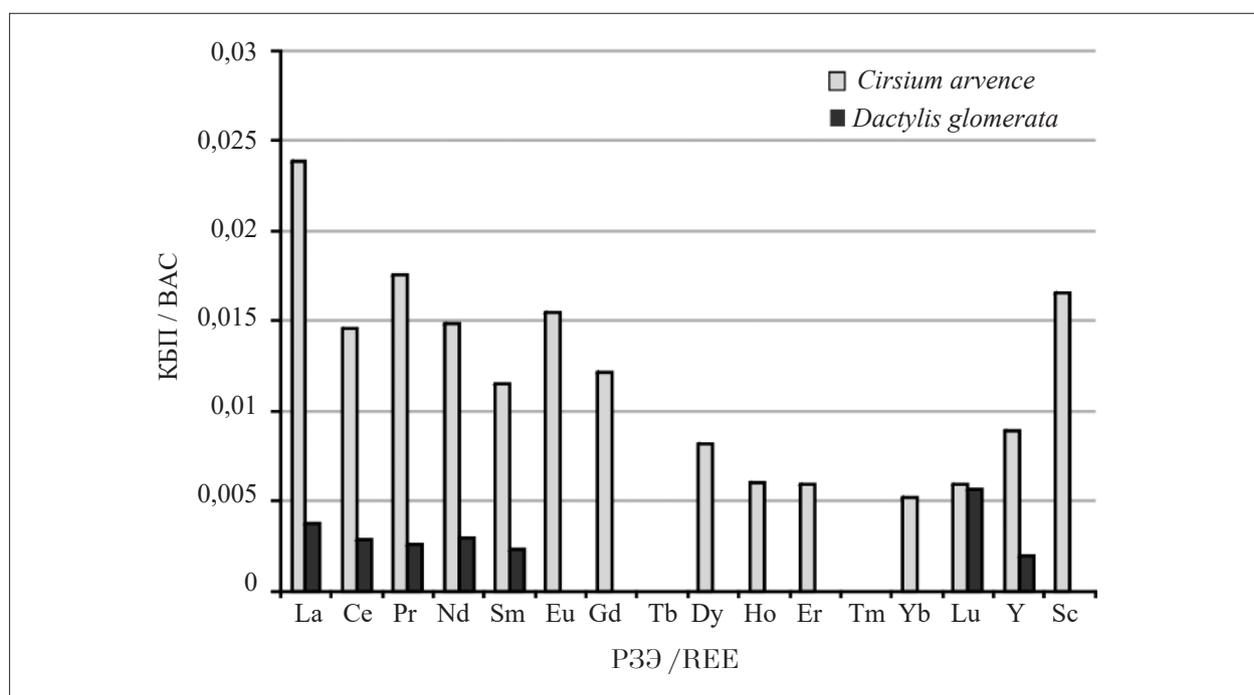


Рис. 4. Коэффициенты биологического поглощения РЗЭ растениями на водоразделе
 Fig. 4. Biological absorption coefficients (BAC) of REE by plants in the watershed

поглощаются растениями, обеспечивая более высокие концентрации их в тканях растений по сравнению с тяжёлыми РЗЭ [8].

Коэффициенты биологического поглощения (КБП) РЗЭ (концентрации в растениях нормализованы по валовому содержанию элементов в почвах) очень низкие, составляют от сотых до тысячных долей для обоих видов растений. В *C. arvense* они выше, чем в *D. glom-*

erata (рис. 3, 4). По [22] отношение содержания РЗЭ в растениях к содержанию в почвах составляет от 0,04 до 0,09. В [23] приводятся данные разных авторов, согласно которым КБП РЗЭ указывается в пределах от 0,003 до 0,20 (20%). Полагают, что растения, содержащие значительно меньшие количества РЗЭ по сравнению с почвами, выполняют барьерную функцию в пищевой цепи, препятствуя пере-

носу РЗЭ из почвы в организмы животных и человека [24], причём при поглощении из почвы (в отличие от аэрогенного поступления элементов) максимальное накопление РЗЭ отмечено в корнях растений [25]. Следует отметить, что при меньшей концентрации РЗЭ в почвах и растениях на водоразделе КБП выше. При общей тенденции к уменьшению КБП с увеличением атомной массы, выявлено, что *C. arvense* и, в меньшей степени, *D. glomerata* более активно поглощают из почвы лантан и европий по сравнению с другими лёгкими лантаноидами (рис. 3). Кроме того, *D. glomerata* отличается высоким КБП тербия. Соизмеримые нормализованные концентрации и повышенное содержание тербия характерны для ели обыкновенной (*Picea abies*), однако в изученных луговых травах не проявляется цериевая аномалия, выявленная для хвои *Picea abies* и листьев *Rubus fruticosus* [26].

Коэффициенты корреляции между содержанием лантаноидов в растениях *C. arvense* и в почве довольно высокие: на водоразделе 0,97, в пойме 0,95, что несколько противоречит литературным данным, согласно которым поглощение РЗЭ коррелирует с концентрациями легко растворимых соединений и редко хорошо коррелирует с их общими концентрациями в почвах [22]. Как в растениях *C. arvense*, так и в почвах в условиях поймы происходит относительное накопление средних членов ряда

лантаноидов – от Eu до Er (рис. 5). Вследствие очень низкого содержания тяжёлых РЗЭ в растениях *D. glomerata* на водоразделе (ниже ПО метода) подобный вывод невозможно сделать в отношении этого представителя семейства злаковые.

Несмотря на то, что Y и Sc объединяют с лантаноидами в одну группу РЗЭ, в литературе отмечены некоторые особенности их поведения в почвах [14] и растениях [23]. Согласно нашим данным, в отличие от других элементов, скандий в растениях *C. arvense* на водоразделе накапливается в больших количествах, чем в пойме. Подобную закономерность отмечали для ряда эссенциальных микроэлементов – Cu, Zn, B, Mo [16].

Выводы

1. Содержание РЗЭ в окрестностях химических предприятий г. Кирово-Чепецка невысокое, соответствует диапазону средних концентраций в почвах разных регионов мира. В супесчаных дерново-подзолистых почвах на склоне водораздела содержание лантаноидов в 3–4,3 раза ниже, чем в среднесуглинистых аллювиальных дерновых почвах поймы. Для Y и Sc это отношение больше – 4,5 и 5,9 соответственно.

2. Нормализованное по хондриту содержание лантаноидов в аллювиальных почвах

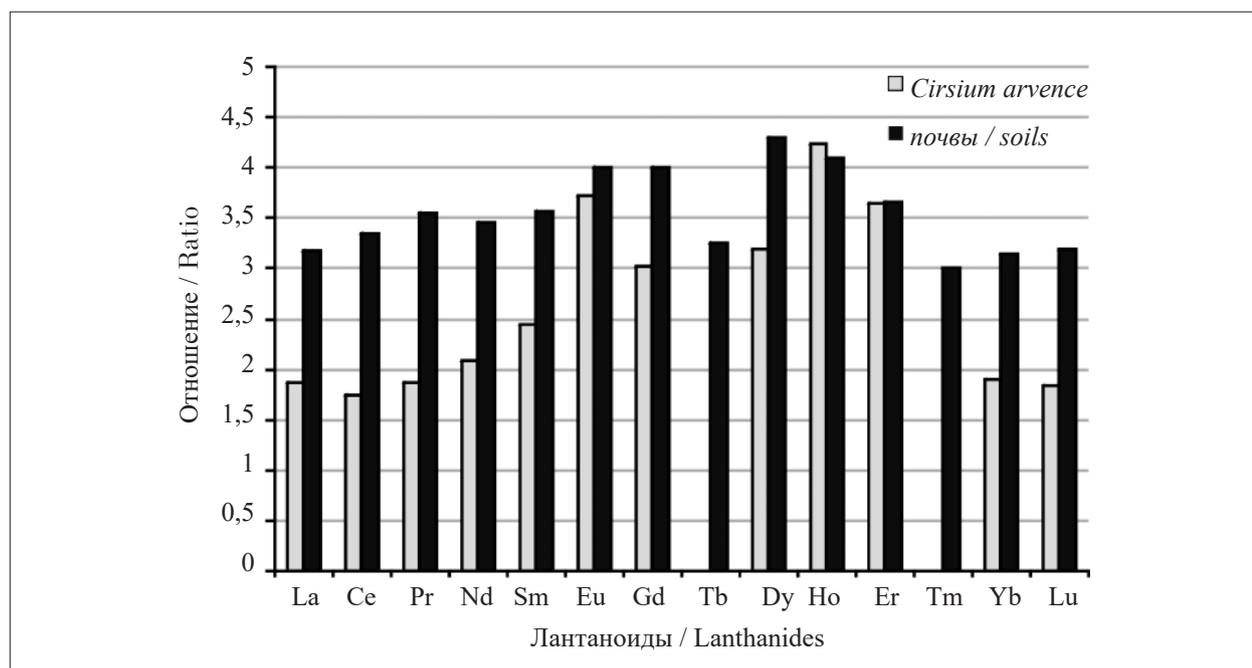


Рис. 5. Отношение содержания лантаноидов в почвах и в растениях *C. arvense* в пойме к их содержанию на водоразделе
 Fig. 5. The ratio of the content of lanthanides in soils and in *C. arvense* plants in the floodplain to their content in the watershed

характеризуется отрицательной европиевой аномалией $Eu^* = 0,78$. Подобная аномалия ранее была отмечена в элювии пермских глин, широко распространённых на территории Предуралья.

2. На более бедных и менее кислых почвах водораздела содержание лантаноидов в растениях двух видов значительно ниже, чем в пойме. Независимо от типа ландшафта *C. arvense* накапливает большее количество РЗЭ по сравнению с *D. glomerata*.

3. Коэффициенты корреляции между содержанием лантаноидов в растениях *C. arvense* и в почве довольно высокие: на водоразделе 0,97, в пойме – 0,95.

4. Коэффициенты биологического поглощения РЗЭ очень низкие, составляют от сотых до тысячных долей для обоих видов растений. При меньшей концентрации РЗЭ в почвах и растениях на водоразделе КБП лантаноидов выше. *Cirsium arvense* и в меньшей степени *D. glomerata* более активно поглощают из почвы La и Eu по сравнению с другими лантаноидами. Кроме того, *D. glomerata* отличается высоким КБП тербия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УРО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

References

1. Wen X.-Y., Huang Ch.-M., Tang Y., Gong-Bo S.-L., Hu X.-X., Wang Z.-W. Rare earth elements: a potential proxy for identifying the lacustrine sediment source and soil erosion intensity in karst areas // J Soils Sediments. 2014. V. 14. P. 1693–1702. doi: 10.1007/s11368-014-0928-y
2. Yu R., Lin C., Yan Y., Hu G., Huang H., Wang X. Distribution and provenance implication of rare earth elements and Sr-Nd isotopes in surface sediments of Jiulong River, Southeast China // J. Soils Sediments. 2019. V. 19. P. 1499–1510. doi: 10.1007/s11368-018-2135-8
3. Liu G., Xiao H., Liu P., Zhang Q., Zhang J. An improved method for tracing soil erosion using rare earth elements // J. Soils Sediments. 2016. V. 16. P. 1670–1679. doi: 10.1007/s11368-016-1356-y
4. Liu S., Guo Z.C., Halder M., Zhang H.X., Six J., Peng X.H. Impacts of residue quality and soil texture on soil aggregation pathways by using rare earth oxides as tracers // Geoderma. 2021. V. 399. Article No. 115114. doi: 10.1016/j.geoderma.2021.115114
5. Pang X., Li D., Peng A. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil // J. Soils Sediments. 2001. V. 1 (2). Article No. 124. doi: 10.1007/BF02987718
6. Ladonin D.V. Lanthanides in the soils of the impact zone of the Cherepovets Metallurgical Plant // Pochvovedenie. 2017. No. 6. P. 680–689 (in Russian).
7. Saiano F., Scalenghe R. Soil REE patterns as tracers of the emplacement of metal-rich anthropogenic materials. A case study in Moa (Cuba) // J. Soils and Sediments. 2019. V. 19. P. 2777–2784. doi: 10.1007/s11368-019-02283-w
8. Ramos S.J., Dinali G.S., Oliveira C., Martins G.C., Moreira C.G., Siqueira J.O., Guilherme L.R.G. Rare Earth elements in the soil environment // Curr Pollution Rep. 2016. V. 2. P. 28–50. doi:10.1007/s40726-016-0026-4
9. Vodyanitskiy Yu.N. Geochemical fractionation of lanthanides in soils and rocks (literature review) // Pochvovedenie. 2012. No. 1. P. 69–81 (in Russian).
10. Vodyanitskiy Yu.N., Rogova O.B. Biogeochemistry of lanthanides in soils // Byulleten Pochvennogo instituta im. V.V. Dokuchaeva. 2016. V. 84. P. 101–118 (in Russian).
11. Perelomov L.V., Asainova Zh.S., Yoshida S., Ivanov I.V. The content of rare earth elements in the soils of the Prioksko-Terrasny Biosphere Reserve // Pochvovedenie. 2012. No. 10. P. 1115–1126 (in Russian).
12. Alekseenko V.A. Rare chemical elements in soils of landscapes of the southern European part of Russia // Modern problems of soil pollution. III Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya. Moskva: MGU, 2010. P. 20–26 (in Russian).
13. Fedotov P.S., Rogova O.B., Dzhendloda R.Kh., Karandashev V.K. Metal-organic complexes as a major sink for rare earth elements in soils // Environmental Chemistry. 2019. V. 16. No. 5. P. 323–332. doi: 10.1071/EN18275
14. Ladonin D.V. Comparative assessment of adsorption of rare earth elements by some types of soils // Pochvovedenie. 2019. No. 10. P. 1163–1171 (in Russian). doi: 10.1134/S0032180X1910006X
15. Kotelnikova A.D., Rogova O.B., Stolbova V.V. Lanthanides in soil: intake, content, effect on plants, genotoxicity (review of current assessments) // Pochvovedenie. 2021. No. 1. P. 100–119 (in Russian). doi: 10.31857/S0032180X21010056
16. Dabakh E.V., Kislitsina A.P., Domnina E.A. Comparative study of the content of trace elements in the system soil – plants of meadow biocenoses // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 1. P. 139–146 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-1-139-146
17. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. Fourth edition. CRC Press, 2010. P. 147–157.
18. Dabakh E.V. Rare earth elements in soil of natural and technogenic landscapes of Kirov region // Theoretical and Applied Ecology. 2016. No. 3. P. 56–67 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-3-068-075
19. Ayres M., Harris N. REE fractionation and Nd-isotope disequilibrium during crustal anatexis: constraints

from Himalayan leucogranites // *Chem Geol.* 1997. V. 139. P. 249–269.

20. Elderfield H., Upstillgoddard R., Sholkovitz E.R. The rare-earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. P. 971–991.

21. Tyler G., Olsson T. Plant uptake of major and minor elements as influenced by soil acidity and liming // *Plant Soil.* 2001. No. 230. P. 307–321.

22. Tyler G. Rare earth elements in soil and plant systems — a review // *Plant and Soil.* 2004. V. 267. P. 191–206.

23. Kastori R.R., Maksimovi I.V., Zeremski-Škori T.M., Putnik-Deli M.I. Rare earth elements-yttrium and higher plants // *Zbornik Matice srpske za prirodne nauke / Proc. Nat. Sci, Matice Srpska Novi Sad.* 2010. No. 118. P. 87–98. doi: 10.2298/ZMSPN1018087K

24. Wen B., Yuan D.A., Shan X.Q., Li F.L., Zhang S.Z. The influence of rare earth element fertilizer application on the distribution and bioaccumulation of rare earth elements in plants under field conditions // *Chem. Speciat. Bioavailab.* 2001. V. 13. No. 2. P. 39–48. doi: 10.3184/095422901783726825

25. Brioschi L., Steinmann M., Lucot E., Pierret M.C., Stille P., Prunier J., Bado P.M. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the enviromental availability of antropogenic REE. *Plant Soil.* 2013. V. 336. P. 143–163. doi: 10.1007/s11104-012-1407-0

26. Wyttenbach A., Tobler L., Schleppe P., Furrer V. Variation of the rare earth element concentrations in the soil, soil extract and in individual plants from the same site // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1998. V. 231. No. 1–2. P. 101–106. doi: 10.1007/BF02388013

Primary comparative assessment of the environmental safety of alternative options for the location of a hazardous industrial facility

© 2021. V. A. Zhigulsky¹ ORCID: 0000-0001-9971-9266*

D. V. Zhigulskaya² ORCID: 0000-0003-3163-4308*

V. F. Shuisky¹ ORCID: 0000-0002-6110-823X*

E. Yu. Chebykina¹ ORCID: 0000-0002-2449-2180*

¹Eco-Express-Service LLC,

32/3, Zanevsky Prospekt, Saint-Petersburg, Russia, 195112,

²ECOPLUS LLC,

P.O. Box 123, Saint-Petersburg, Russia, 195027,

e-mail: ecoplus@ecoexp.ru, e.maximova@ecoexp.ru

A technology of pre-design comparative assessment of hazardous industrial facilities alternative location options is described in this paper. The technology was designed by the St. Petersburg ecologic and design company Eco-Express-Service LLC. Options' comparison is carried out in two stages using a score/ranking multi-criteria assessment: at first, the determination and comparison of environmental safety criteria, and then – a summary assessment of all set of criteria. 4 competitive methods are used for consolidation of obtained results into general comparative scoring. These methods differ in specification degree of the criteria indicator significance and interrelation of different types of object. Stages of technology application are illustrated with concrete examples. The pre-design comparative assessment technology was tested for alternative options of the Russian section of the Nord Stream 2 offshore gas pipeline and the Complex for processing ethane-containing gas on the territory of the Kingisepp municipal district of the Leningrad region. Main positive effects and advantages of its use are determined by the increase of construction environmental safety and essential economy of the federal, regional and local budgets and investors by eliminating unfavourable object location options at early stages of development.

Keywords: environmental safety, production facility, technology of assessment, criteria, anthropogenic impact.

УДК 504.05

Первичная сравнительная оценка экологической безопасности альтернативных вариантов размещения опасного производственного объекта

© 2021. В. А. Жигульский¹, к. т. н., директор,

Д. В. Жигульская², к. и. н., зав. лабораторией,

В. Ф. Шуйский¹, д. б. н., начальник отдела,

Е. Ю. Чебыкина¹, к. б. н., зам. начальника отдела,

¹ООО «Эко-Экспресс-Сервис»,

195112, Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Заневский, д. 32, к. 3,

²ООО «ЭКОПЛУС»,

195027, Россия, г. Санкт-Петербург, а/я 123,

e-mail: ecoplus@ecoexp.ru, e.maximova@ecoexp.ru

В работе описывается технология предпроектной сравнительной оценки альтернативных вариантов размещения опасных производственных объектов, разработанная Санкт-Петербургской эколого-проектной компанией «Эко-Экспресс-Сервис». Сравнение вариантов производится на основе многокритериальной балльно-рейтинговой оценки в два этапа: сначала – определение и сравнение значений критериев экологической безопасности, затем – обобщающая сводная оценка по всей совокупности критериев. Для сведения полученных результатов в общую сравнительную балльную оценку используются 4 конкурентных метода, различающиеся степенью детализации учёта индикаторной значимости критериев и соотношения разнотипных участков объекта. Этапы применения технологии проиллюстрированы конкретными примерами. Технология предпроектной сравнительной оценки апробирована для альтернативных

вариантов размещения трассы Российского участка морского трубопровода Nord Stream 2 и Комплекса переработки этансодержащего газа на территории Кингисеппского муниципального района Ленинградской области. Основные положительные эффекты и преимущества предлагаемой технологии обусловлены увеличением экологической безопасности строительства и существенной (на порядок величин) экономией средств федерального, регионального и местного бюджета и инвесторов за счёт исключения неблагоприятных вариантов размещения объекта ещё на ранних стадиях проработки.

Ключевые слова: экологическая безопасность, опасный производственный объект, технология оценки, критерии, антропогенное воздействие.

According to standard design cycle scheme, all location options are comprehensively considered and compared within the typical environmental project documentation [1, 2]. According to Decree of the Russian Government of 16 February 2008 No. 87 “Regulation on composition of design documentation sections and requirements to their contents” (paragraph 25), section 8 “Environmental Protective Measures Plan” should contain results of capital construction impact assessment on the environment. At the same time, according to the “Regulations on environment impact assessment in Russian Federation” (approved by the Order of the State Committee on Ecology of the Russian Federation of 16 May 2000 No. 372), during this assessment it is necessary to determine and consider the expected environmental impact of several alternative object locations and justify the choice of the best option (paragraphs 1.6, 2.4, 3.2.2, 4, 5, 11). The Order of the State Committee on Ecology of the Russian Federation of 16 May 2000 No. 372 is not applicable since 01.09.2021, however, the coming into force the Order of the Ministry of Natural Resources and Environment of the Russian Federation dated 01.12.2020 No. 999 “On approval of requirements for environmental impact assessment materials”, instead of previous Order, retains the requirement to assess the expected environmental impact of several alternative options for the location of hazardous industrial facilities (with an justification for choosing the best option).

Thus, it is necessary to consider several alternative options for the implementation of planned activity (including the choice of facility location) and to develop the project documentation for each of option, including its environmental components [3, 4]. Accordingly, a full expensive and time-consuming complex of measures is carried out for all, even the most dangerous location options: multifaceted engineering surveys are carried out, then environmental impact assessment (EIA) is carried out on their basis, and taking into account its results environmental protective design measures are developed and etc. [4, 5–7].

The purpose of this work is to present the technology of pre-design comparative environmental assessment of hazardous industrial facilities alternative options, which allows to eliminate the least environmentally friendly options for locating hazardous industrial facilities at the earliest design stage, with minimum labour input, cost and time consumption.

Accordingly, publication problems are: 1) comparative assessment method description; 2) analysis of its main advantages, novelty and positive effects; 3) some information about approbation.

Materials and methods

The technology of pre-design comparative assessment of hazardous industrial facilities alternative options was designed by the St. Petersburg ecologic and design company “Eco-Express-Service” LLC [8, 9]. The following original databases served as the material for its creation:

1. Database “Database for hydraulic works’ impact assessment on ecosystems of inland sea and territorial waters in the Russian Federation, 2001–2019”, which is registered by Federal Service for Intellectual Property (Rospatent) [10]. It includes detailed characteristics of anthropogenic impacts on the environment for more than 300 projects.

2. Database “Coastal ecosystems of inland sea waters and territorial sea of the Russian Federation”, also registered by Rospatent [11]. The database includes hydrological and hydrochemical indicators and indexes, value characteristics of aquatic and terrestrial ecosystems, bottom soils and coastal areas’ soils, macrophytes, phytoplankton, zooplankton, zoobenthos, ichthyocoenosis communities, seafowl, waterfowl and semiaquatic birds, marine mammals, terrestrial semiaquatic biota.

Two examples of choosing the location of hazardous industrial facilities are used for demonstration of technology:

1) A comparative environmental assessment of two alternative options for the Russian section

of the Nord Stream 2 offshore gas pipeline (the customer is Nord Stream 2 AG, 2016).

The Nord Stream 2 project [12] provides the construction of two offshore gas pipelines with a total capacity of 55 billion m³ of gas per year from Russia to Germany along the bottom of the Baltic Sea. The gas pipeline route is planned to pass through the territorial waters or the exclusive economic zones of Russia, Finland, Sweden, Denmark and Germany. In 2015–2016 “Eco-Express-Service” LLC has executed a comparative environmental assessment of two alternative options for the Russian section route of the gas pipeline with different approaches to the marine area: through the Kurgalsky peninsula (the “Narva Bay” option); through the Kolganpya cape at the Soikinsky Peninsula (the “Kolganpya” option).

The endpoints of these alternative routes coincide and are located on the border of the Russian territorial waters and the Finnish exclusive economic zone.

2) Comparative environmental assessment of three alternative options of location the Complex for processing ethane-containing gas on the territory of the Kingisepp municipal district of the Leningrad region (the customer is “SRDI OG “PETON” LLC, 2018) [13].

The complex for processing ethane-containing gas near Ust-Luga seaport includes a gas processing plant, a gas-chemical plant, a gas-chemical complex and utilities, infrastructure and offsites. Main pipelines construction of feedstock gas and methane fraction (DN1400, PN10 MPa) in one technical corridor is provided. A comparative multicriteria assessment of two Complex options was carried out according to the following variants:

- option 1 – a site near gas-compressor station “Slavyanskaya” (Ust-Luga rural settlement), 700 ha;
- option 2 – a site on lands of the Ust-Luga Multimodal Complex (Vistino rural settlement). According to this option, two Complex configurations of 715 ha and 780 ha were compared.
- option 3 – a site on lands of Ust-Luga Industrial Park, 865 ha.

Information support for comparing location options according to the technology being presented required the determination of corresponding criteria values. Short-term targeted selective engineering surveys (mainly environmental) were conducted for this purpose. All researches within these surveys were conducted in full accordance with standard regulatory requirements.

Results and discussion

Technology for comparative assessment of environmental safety of hazardous industrial facilities alternative location options

Comparative assessment of object location alternative options is carried out in two stages.

Stage 1. Determination of environmental safety criteria values and their comparative analysis. Comparative assessment of environmental safety of object location alternative options is based on a criteria system characterizing both various components of the environment and technical and technological objects’ differences. As the criteria system is focused on identification and quantification of dangerous and harmful effects on the environment, positive externalities of object construction and operation are not directly taken into account in calculations.

At the first stage:

- testing of potential criteria (selection of such criteria for which empirical values can be determined with equal degree of representativeness);
- determination of empirical values for criteria that have successfully passed the test.

Criteria. The number of criteria considered, depending on the object nature and environment characteristics, varies from 230 to 400.

The whole set of criteria is divided into five criteria groups: group No. 1 – technical and technological options’ differences; group No. 2 – environmental restrictions; group No. 3 – initial state of the environment; group No. 4 – environmental impact; group No. 5 – characteristics of possible accidents.

An example of criteria group No. 1 and comparison of their values for two route options of Nord Stream 2 gas pipeline is given in Table 1.

Stage 2. Unifying score/ranking multiple-criteria comparative assessment. Four competitive methods were used in order to combine the results obtained into an overall comparative score – Eq. (1–4).

1. Scoring which does not involve weighting factors for the criteria, or the results of object zoning (X_1).

2. Scoring involving weighting factors for all the criteria but not the results of object zoning (X_2).

3. Scoring which does not involve weighting factors for the criteria but involves the results of object zoning (X_3).

4. Scoring which involves weighting factors for all the criteria and the results of object zoning (X_4).

Table 1

Criteria group No. 1 and an example of comparing their values
(for two route options of Nord Stream 2 gas pipeline)

Comparative assessment criterion	Units	“Narva Bay” option (N)	“Kolganpya” option (K)	Ratio (N/K)	Option preference
Total length of the Russian part of the route	m	118000	156700	0.75	N
Length of onshore part of the route	m	4000	750	5.71	K
Length of offshore part of the route	m	114000	156000	0.73	N
Length of a coastal trench	km	3.9	1.6	2.44	K
Depth of pipeline output to a seabed surface	m	12.7	17.5	0.73	N
Area of a temporary cofferdam	m ²	41000	29725	1.38	K
Volume of coastal dredging	m ³	425000	354000	1.2	K
Volume of additional dredging near zones of military activity	m ³	240000	2400000	0,1	N
Volume of additional dredging for protection against ice gouging and vessel grounding	m ³	0	320000	0	N
Volume of additional dredging for protection at route crossing points with East and West navigation canals	m ³	0	1680000	0	N
Total volume of dredging	m ³	665000	4754000	0.14	N
Volume of rock dumping for flattening of pipe buckling (preliminary assessment)	m ³	900000	1011000	0.89	N
Volume of rock dumping for correction of unsupported width	m ³	180000	300000	0.6	N
Volume of stone and gravel berm next to vessel anchorage 10A	m ³	0	70000	0	N

Note: A full example of technology using for comparing two route options of Nord Stream 2 is presented in a scientific report of “Eco-Express-Service” LLC, which is in free access on the website of Nord Stream 2 AG [14].

Summary assessment using methods No. 3 and 4 provides relatively discrete and quality-specific zonation of future natural and technical system within the planned object area. The nature of expected object impact and the environment state vary significantly less within these zones than outside. Accordingly, a structure of all imperative factors within the object area is relatively constant, and a set of all considered criteria with high indicator weights ($W = 4-5$) is almost the same.

The simplest examples of such zonation are:

- separation of the main gas pipeline route into offshore and onshore sections (Nord Stream 2 gas pipeline route) [14];

- separation of the production facility territory into areal and linear sections (Complex for processing ethane-containing gas near Ust-Luga seaport).

The resulting estimates (by the methods No. 1–4) are given according to the formulas with corresponding numbers:

$$X_1 = N, \tag{1}$$

$$X_2 = \sum_{i=1}^N W_i \tag{2}$$

$$X_3 = \sum_{j=1}^m \left(\frac{S_j}{S} \cdot n_j \right) \tag{3}$$

$$X_4 = \sum_{j=1}^m \left(\frac{S_j}{S} \cdot \sum_{k=1}^{n_j} W_k \right), \tag{4}$$

where N – total number of criteria that gives one option the edge over alternative options with regard to the entire object area as a whole (without zoning);

W – weighting factor of a criterion characterizing its indicator significance according to a five-point scale ($W = (1, \dots, 5)$) (it is awarded to all criteria by expert groups of specialists);

W_i – weighting factor of the i^{th} criterion that gives one option the edge over alternative options with regard to the entire object area as a whole (without zoning) ($i = (1, \dots, N)$);

Table 2

An example of unifying score/ranking multiple-criteria comparative assessment (for two route options of Nord Stream 2 gas pipeline)

Assessment method, No.	“Narva Bay” option (N) (points)	“Kolganpya” option (K) (points)	Ratio (N/K)	Option preference
1	213	109	1.95	N
2	877	408	2.15	N
3	182	77	2.36	N
4	758	290	2.61	N

m – number of different object zones that are characterized by essentially different nature of the impact on the environment and (or) are located in contrasting environmental conditions;

n_j – total number of criteria that gives one option the edge over alternative options in j -zone ($k = (1, \dots, n_j)$);

W_k – weighting factor of the k^{th} criterion that gives one option the edge over alternative options in j -zone ($k = (1, \dots, n_j)$);

s_j – j -zone area ($j = (1, \dots, m)$);

S – total area of the object ($S = \sum_{j=1}^m S_j$).

All alternative options are compared in pairs for each of four indicators (X_1, \dots, X_4) and the best options predominance multiplicity over the others is compared. The maximum predominance multiplicity is compared according to X_1, \dots, X_4 indicators and a general conclusion is given.

An example of unifying score/ranking multiple-criteria comparative assessment for two route options of Nord Stream 2 gas pipeline is given in Table 2.

It is clear that final scoring for both options varies slightly depending on the comparison method used. The differences in assessment are least striking when using the simplest method of adding up points but not involving the indicator value of every criteria. Involving the differences in the diagnostic values of the criteria and using weighting factors significantly and results of object zoning improves the resolution of the comparison, as the differences in scores noticeably increase. Nevertheless, the choice of preferable option is the same for any of four alternative methods.

Main advantages and positive effects of application the technology of pre-design comparative assessment of hazardous industrial facilities alternative options

The technology makes possible to identify the safest production facility location options at the early design stages and to give a quantitative

environmental assessment of compared options. These are main advantages and novelty of the technology.

Much less complete and much faster, selective targeted engineering surveys are required for criteria selection and determination of their values. Their results are also processed according to a simplified brief scheme. As a result, the worst, most environmentally hazardous location options are rejected at the earliest design stage, with minimum labour input, time consumption and financial costs. And only the best options, which have been preliminary selected, undergo a full procedure of design cycle.

Expected economic, social and other positive effects of using this technology are caused:

- by an increase in the environmental safety of transport and industrial construction;
- by substantial (by an order of values) cost savings of federal, regional and local budget and investors, that are being spent for justification of the transport and production facilities’ location choice, for their design and construction;
- by obvious positive externalities of transport and industrial system safe development for the region population and, accordingly, by minimization of technogenic impact and its negative effects.

Particularly, the effect of cost savings, spent for planned objects design, is determined by the following components:

1) Prevention of meaningless costs for design study of environmentally hazardous options for object location. It is caused by an accelerated rejection of the worst options based on the minimum set of engineering survey results, necessary and sufficient to determine the criteria values. The cost of a full cycle of environmental works within the hazardous industrial facilities design decreases by an order of values (more accurate decrease of this cost depends on initial quantity of planned alternative location options of a particular hazardous industrial facility, on characteristics of the facility and the environment).

This statement can be briefly illustrated by a particular recent example. “Eco-Express-

Service” LLC has executed a work “Comparative environmental assessment of alternative location options for Complex for processing ethane-containing gas on the territory of the Kingisepp municipal district of the Leningrad region” in 2018 by order of “SRDI OG “PETON” LLC. Three object location options at different places were compared.

The work has been done using the considered technology of multi-criteria assessment.

One of the options, which has obvious advantages over the others in considerably greater environmental safety (option No. 1, a site near gas-compressor station “Slavyanskaya”), has been selected and recommended according to work results. The price of all these works was 2,0 million rubles (hereinafter, when analyzing the example, the prices are indicated in accordance with the work period (2018)). The price of standard engineering surveys for all three alternative options (the area of three sites was 700 ha, 780 ha and 715 ha) would be in total not less than 22 million rubles (7.0, 7.8 and 7.2 million rubles respectively). Development of only one set of environmental project documentation (environmental protective measures plan, including the results of environment impact assessment) for each of these three options would have cost at least 2 million rubles, in total it is not less than 6 million rubles. So, the cost of engineering surveys and preparing an environmental project documentation would be 9–10 million rubles for one of alternative options, that is 27–30 million rubles for all three options. Therefore, the cost of comparative assessment of alternative location options using the considered multi-criteria assessment technology turned out to be 13–15 times less than using the traditional design cycle scheme.

2) Besides, it is also necessary to take into account a substantial prevented damage to various components of the environment and society caused by a fast rejection of the riskiest options of object construction. The reality is that, the risk of accidents during hazardous industrial facilities’ construction and operation (and, therefore, the associated environmental and economic damage) can be reduced several times – from 2 to 5 due to the technology of preliminary multicriteria comparative assessment.

3) Finally, the effect of preventable damage to human health (including its economic equivalents) can also be additionally taken into account due to well-timed prevention of potential impact of hazardous and harmful production factors justified by this technology.

Technology approbation

The technology considered is certified against the regulatory requirements (certificate of conformity No. FSK.RU.0002.F0005798 of the Federal Technical Regulation and Metrology Agency (Rosstandart)). Positive expert reviews of Institute of Geography RAS and Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University were given. There are positive reviews of design works’ customers (from Nord Stream 2 AG (Nord Stream-2 gas pipeline), from “SRDI OG “PETON” LLC (Complex for processing ethane-containing gas) etc.). The technology was awarded the third prize at the International Competition of scientific, technical and innovative developments aimed at the development of the Arctic and continental shelf with the assistance of the Russian Federation Government and the Ministry of Energy of the Russian Federation in 2018. The evidence of competence to use this technology is also positive state environmental expert review and state expertise approval for the Nord Stream 2 gas pipeline construction (the Russian section).

The validity of this technology application is also evidenced by the environmental seal of approval and favourable conclusion of RF State Expert Evaluation Department on the project of Nord Stream 2 gas pipeline (Russian section) construction. Results of a project cycle confirmed the preliminary result of the gas pipeline dislocation options comparing, obtained based on the technology presented here. The Narva Bay option was selected and implemented. At present, the offshore section of the first gas pipeline string of Nord Stream 2 has been technically completed. A pipelay was completed and gas pipeline offshore sections placed from the Russian and German sides were interconnected in 2021. Pipe-laying works on the offshore section of the second gas pipeline string are continuing now [15].

The decision on the final configuration of complex project for processing ethane-containing gas was made in March 2019. The results of a detailed comparative environmental assessment of Complex location alternative options also fully confirmed the conclusion made initially based on the presented technology in favor of option No. 1 (a site near gas-compressor station “Slavyanskaya” (Ust-Luga rural settlement)). The project received a favourable conclusion of RF State Expert Evaluation Department [16]. Gazprom and RusGazDobycha began the complex construction in May 2021 [17].

Therefore, this technology application turned out to be effective in choosing alternative options, and the final decision on hazardous industrial facilities location coincided with the results of the comparative environmental assessment of alternative options. This illustrates the applicability of the proposed technology for a comparative express assessment of the possible hazardous industrial facilities location options to other similar objects.

Conclusion

Therefore, the technology considered significantly simplifies, speeds up and makes cheaper the procedure of comparative environmental assessment of various location options for production facilities.

At the same time, economic, social and other positive effects are caused by a decrease in the environmental risk of hazardous industrial facilities' construction and operation, as well as substantial (by an order of values) savings of costs and time, spent for choosing location option.

Main application scopes of the technology are: industrial and transport construction and design; assessment and regulation of industrial and transport facilities' environmental impact; territorial and marine spatial planning.

References

1. Khovavko I.Yu. Environmental Impact Assessment: Russian and International experience // Moscow University Economics Bulletin. 2010. Series 6. Economics. No. 4. P. 96–111 (in Russian).
2. Kamdina L.V. Environmental imperative of modernization of nature-intensive industries // Bulletin of Chelyabinsk State University. Series Economics. 2011. No. 35 (251). P. 75–80 (in Russian).
3. Mylarshchikov A.M. Systematization of anthropogenic impact on the environment assessing methods // Internet-journal "Naukovedenie". 2012. No. 3. P. 1–18 (in Russian).
4. Kharitonov G.B. Analysis of methodologies and techniques for assessing environmental damage from negative anthropogenic impact on the environment // Problems of modern economics. 2010. No. 1–2. P. 27–31 (in Russian).
5. Environmental Impact Assessment of Projects. Guidance on the preparation of the Environmental Impact Assessment Report (Directive 2011/92/EU as amended by 2014/52/EU). European Union, 2017. 130 p.
6. Guidance on EIA Scoping. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. European Commission, 2001. 35 p.
7. Lokhov A.S., Gubaidullin M.G., Korobov V.B., Tutygina A.G. Geographical and ecological land zoning of on-shore oil pipeline location by level of hazard to environment from emergency oil spills in Arctic region // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 43–48 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-043-048
8. Zhigulsky V.A., Shuisky V.F., Shchashchayev Y.A., Bylina T.S. "Eco-Express-Service" LLC: experience in the assessment and forecasting of impacts on aquatic ecosystems at hydroconstruction // Fishery protection in Russia. 2011. No. 2 (6). P. 42–47 (in Russian).
9. Zhigulsky V.A., Shuisky V.F., Maximova T.V., Maximova E.Yu. Quantitative estimation of anthropogenic environmental risk (by the example of tasks of marine spatial basing) // Ecology and Industry of Russia. 2014. No. 8. P. 40–43 (in Russian).
10. Zhigulsky V.A., Shuisky V.F., Chebykina E.Yu. Database for hydraulic works' impact assessment on ecosystems of inland sea and territorial waters in the Russian Federation, 2001–2019 // Certificate of the database state registration No. 2020620240, 10.02.2020. Registration form No. 2019622362, 11.12.2019 (in Russian).
11. Zhigulsky V.A., Shuisky V.F., Chebykina E.Yu., Zhigulskaya D.V. Coastal ecosystems of inland sea waters and territorial sea of the Russian Federation // Certificate of the database state registration No. 2020622836, 29.12.2020. Registration form No. 2020622660, 14.12.2020 (in Russian).
12. Official website of Nord Stream 2 AG – Saint-Petersburg, Background Story. Pipeline Construction. Nord Stream 2 AG. 2019 [Internet resource] <https://www.nord-stream2.com/en/pdf/document/180/> (Accessed: 02.08.2021).
13. Official website of Gazprom. Decision made to implement major gas processing and liquefaction project near Ust-Luga. Gazprom 2019 [Internet resource] <https://www.gazprom.com/press/news/2019/march/article477709/> (Accessed: 02.08.2021).
14. Official website of Nord Stream 2 AG – Saint-Petersburg, 2016. Comparative environmental assessment of route options Nord Stream 2 offshore pipeline, Russian Section. "Eco-Express-Service" LLC [Internet resource] <https://www.nord-stream2.com/ru/pdf/document/86/> (Accessed: 02.08.2021) (in Russian).
15. Official website of Nord Stream 2 AG. The Offshore part of one line of Nord Stream 2 has been mechanically completed [Internet resource] <https://www.nord-stream2.com/media-info/news-events/the-offshore-part-of-one-line-of-nord-stream-2-has-been-mechanically-completed-149/> (Accessed: 02.08.2021).
16. Official website of Information & Analytical Agency PortNews. Complex for processing natural oil gas in Ust-Luga was approved by FAI Glavgosexpertiza [Internet resource] <https://portnews.ru/news/310396/> (Accessed: 02.08.2021) (in Russian).
17. Official website of Gazprom. Construction begins on Complex for processing ethane-containing gas near Ust-Luga [Internet resource] <https://www.gazprom.com/press/news/2021/may/article529200/> (Accessed: 02.08.2021).

Оценка воздействия фильтрационных вод полигонов захоронения твёрдых бытовых отходов и активных илов на качество воды малых рек гумидной зоны

© 2021. М. В. Зобков, к. т. н., с. н. с., М. В. Зобкова, м. н. с.,
А. В. Сабьлина, к. х. н., с. н. с., Т. А. Ефремова, м. н. с.,
Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН,
ФИЦ «Карельский научный центр РАН»,
185030, Россия, г. Петрозаводск, пр. А. Невского, д. 50,
e-mail: duet@onego.ru

На основании сезонных изменений химического состава воды малых водотоков (рек Нелукса и Сельгская) и фильтрационных вод полигонов захоронения твёрдых бытовых отходов (ТБО) и активных илов (АИ) станции биологической очистки г. Петрозаводска, определены химические компоненты-маркеры воды этих полигонов. Такими для полигона АИ являются компоненты ионного состава (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-), содержание органического вещества (биохимическое потребление кислорода за 5 суток, цветность, химическое потребление кислорода, перманганатная окисляемость, $\text{C}_{\text{орг}}$), биогенных элементов и их форм ($\text{P}_{\text{общ}}$, $\text{P}_{\text{мин}}$, NH_4^+ , NO_2^- , $\text{N}_{\text{общ}}$, $\text{N}_{\text{орг}}$), газов (CO_2 , O_2), тяжёлых металлов (Mn, Cr, Co, Zn, Ni, Cu), а также электропроводность, взвешенные вещества, pH, фенолы и синтетические поверхностно-активные вещества. Маркерами воздействия полигона ТБО являлись Na^+ , Cl^- , pH, HCO_3^- , CO_2 , NO_3^- , $\text{Fe}_{\text{общ}}$ и Mn^{2+} .

На основе водного баланса полигонов, определён объём эмиссии химических веществ с их территории, а также их вклад в вынос этих веществ с реками в Онежское озеро. Так, на долю полигона АИ приходится около 20% всех выносимых рекой взвешенных веществ, 17% органических легкоокисляемых веществ, 14% NO_2^- , 3,2% $\text{N}_{\text{орг}}$ и 10% $\text{N}_{\text{общ}}$. При этом весь NH_4^+ , выносимый рекой, поступает с полигона. Наиболее значимый вклад в вынос химических веществ с водами р. Нелукса полигон ТБО вносит по NH_4^+ (12%), $\text{N}_{\text{общ}}$ (2,0%), Cl^- (2,5%) и Na^+ (1,2%). За счёт небольшого объёма поступления сточных вод с полигона ТБО, загрязнение р. Нелукса в настоящий момент незначительное, и на всём течении её воды относятся к слабо загрязнённым. Установлено, что основной сток загрязнённых вод поступает в р. Сельгскую, вода которой классифицируется как грязная ниже точки впадения стоков полигона АИ.

Ключевые слова: фильтрационные воды, твёрдые бытовые отходы, активные илы, химический баланс, загрязнение.

Assessment of the impact of seepage waters in landfills for solid waste and activated sludge on the water quality of small rivers in the humid zone

© 2021. M. V. Zobkov ORCID: 0000-0003-3859-3991, M. V. Zobkova ORCID: 0000-0002-8106-3665,
A. V. Sabylina ORCID: 0000-0003-4753-8046, T. A. Efremova ORCID: 0000-0003-1074-1083
Northern Water Problems Institute,
Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences,
50, Al. Nevsky St., Petrozavodsk, Russia, 185030,
e-mail: duet@onego.ru

Based on seasonal studies of chemical compound of drainage waters of landfill site, active sludge dump and small rivers (Neluksa and Sel'gskaya) draining their territory, the chemical markers of the waste dump impact were established. Water and chemical balance of waste dumps is established and the volumes of different chemical components discharge with drainage waters and rivers into the Lake Onego are calculated. River heads were not contaminated and were considered as a background stations. Drain waters of active sludge dump strongly contaminate the Sel'gskaya river water downstream their inlet point. Contamination was established by the following chemical variables: mineral composition (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-), organic matter (BOD_5 , Color, COD_{Cr} , COD_{Mn} , TOC), nutrients (P_{tot} , $\text{P}_{\text{мин}}$, NH_4^+ , NO_2^- , N_{tot} , $\text{N}_{\text{орг}}$), gases (CO_2 , O_2), heavy metals (Mn, Cr, Co, Zn, Ni, Cu), conductivity, suspended matter, pH, phenols, and synthetic surfactants. These components were considered as markers of active sludge impact. Active sludge dump makes up 20% of suspended matter, 17% of labile organics (BOD_5), 14% NO_2^- , 3,2% $\text{N}_{\text{орг}}$, and 10% N_{tot} of the total river

discharge. All volume of NH_4^+ discharge in the lake is supplied by active sludge dump. The sound influence was also observed for COD_{Cr} (2.5%), COD_{Mn} (2.0%), Cu (4.5%), Zn (2.7%), TDS (3.5%), Cl^- (2.7%) and Na^+ (2.5%).

Drain waters of landfill site affected the Neluksa River in a much lesser degree, differences in chemical composition downstream the drainage waters inlet were established for Na^+ , Cl^- , pH, HCO_3^- , CO_2 , NO_3^- , total Fe, Mn, which can be considered as markers of landfill site impact. The share of landfill site in NH_4^+ discharge is 12%, N_{tot} – 2.0%, Cl^- – 2.5%, and Na^+ – 1.2%. Total petroleum hydrocarbons contamination in the region has diffusive character and mainly originates from precipitation.

Keywords: drainage waters, solid domestic waste, active sludge, chemical balance, contamination.

Образование твёрдых бытовых отходов (ТБО) в последнее время привлекает всё большее внимание с точки зрения их влияния на состояние окружающей среды (ОС). Ежегодно в России образуется порядка 55–60 млн т ТБО [1], из них вторичной переработке подвергается только 3–7%, остальная часть попадает на полигоны и несанкционированные свалки, из которых только 8% соответствует санитарным требованиям [1, 2].

Основными агентами, формирующими воздействие полигона на ОС, являются фильтрат, образующийся в анаэробной зоне полигона, и биогаз, объём образования которых, в свою очередь, зависит от величины инфильтрации атмосферных осадков в тело полигона [3]. Биогаз образуется в результате жизнедеятельности микроорганизмов и в основном состоит из CH_4 и CO_2 , он может содержать более 100 различных примесей, а фильтрат представляет собой токсичный раствор [4].

Город Петрозаводск – важный промышленный центр Республики Карелия с населением около 280 тыс. человек [5], расположен на берегу Онежского озера. Полигон захоронения ТБО и активных илов (АИ) станции биологической очистки сточных вод г. Петрозаводска, расположенный в окрестностях города, является потенциальным источником загрязнения поверхностных и подземных вод. Объём отходов, аккумулирующихся на полигоне, по последним данным, составляет около 812 тыс. м^3 в год [6]. Они представляют собой несортированные твёрдые муниципальные отходы, состоящие в основном из органических веществ (25%), картона (10%), пластиковых бутылок (8%), стекла (8%), полимерных ёмкостей (6%) и полиэтиленовой плёнки (3%) [7].

Климат Республики Карелия с избыточным увлажнением (550–750 мм в год) и малым испарением (310–420 мм в год), а также геоморфологические особенности рельефа с малой мощностью четвертичных отложений [8] способствуют преимущественной миграции поллютантов с поверхностными водами, и в меньшей степени – с подземными и путём эолового переноса.

Цель исследований – изучить влияние полигона захоронения ТБО и АИ на химический состав воды малых притоков Онежского озера.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

1) Определить химический состав традиционных вод полигона захоронения ТБО и АИ.

2) Оценить влияние стока полигона на качество воды малых рек, дренирующих его территорию (р. Нелукса и р. Сельгская).

3) Оценить объём выноса химических веществ с полигонов ТБО и АИ, а также со стоком малых рек, подверженных влиянию полигона, в Онежское озеро.

Материалы и методы исследования

Полигон захоронения ТБО и АИ расположен в центральной части Карелии, в районе $61^\circ 42'$ с. ш. и $34^\circ 26'$ в. д. на расстоянии 13 км от г. Петрозаводска и 4,5 км от побережья Онежского озера (рис.). Площадь полигона ТБО составляет 31,8 га. Когда в 2004 г. полигон захоронения АИ был образован, его площадь составляла 2,4 га, с тех пор она постепенно расширялась и в настоящий момент составляет 16,5 га [9]. Граница полигонов ТБО и АИ обвалована, ширина обваловки – 2,5–3,0 м. Для сбора и частичной очистки загрязнённых вод на территории полигона организованы отстойники. Воды, вытекающие из отстойников при их переполнении, и воды, напрямую фильтрующиеся с территории полигона через его обваловку, формируют загрязнённый антропогенный сток.

Полигоны расположены на водораздельной территории, подвергнутой лесной мелиорации в первой половине 1970-х гг. Сток с них поступает в малые реки посредством мелиоративных каналов (рис.). С территории полигона АИ часть поверхностного стока поступает в отстойник, концентрируется там и стекает при его переполнении в мелиоративную канаву. Часть стока напрямую отводится с территории полигона АИ в систему мелиоративных каналов, минуя отстойник.

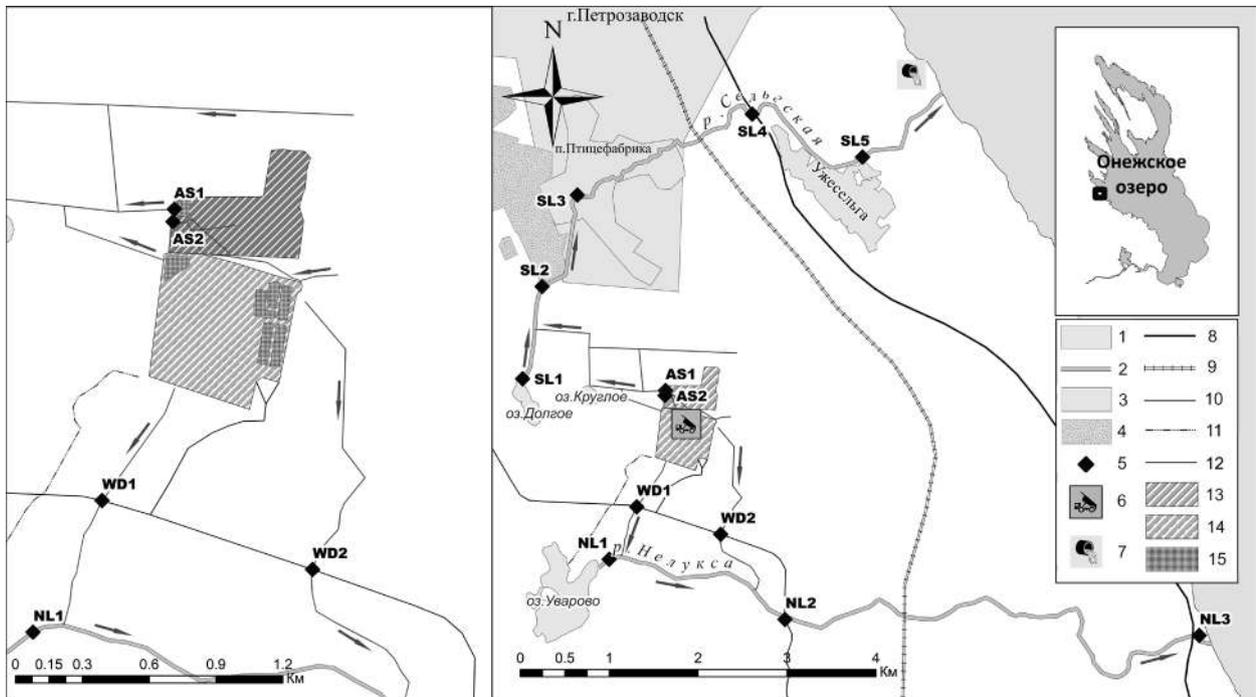


Рис. Схема размещения полигонов ТБО и АИ и станций отбора проб воды:

- 1 – озёра; 2 – реки; 3 – территория населённых пунктов; 4 – помётные поля птицефабрики;
- 5 – станции отбора проб воды; 6 – полигоны захоронения ТБО и АИ; 7 – выпуск сточных вод г. Петрозаводска; 8 – автомагистраль; 9 – железная дорога; 10 – дорога на полигон;

11 – нефункционирующие мелиоративные каналы; 12 – функционирующие мелиоративные каналы

Fig. Map of landfill site and active sludge dump allocation with sampling stations: 1 – lakes; 2 – rivers; 3 – populated places; 4 – manure sludge fields; 5 – sampling stations; 6 – waste dumps; 7 – WWTP discharge; 8 – federal highway; 9 – railway line; 10 – road to waste dumps; 11 – dry drain; 12 – active reclamation system

С полигона ТБО сток направлен на юг и поступает в р. Нелукса, а с полигона АИ – в северо-западном направлении и поступает в р. Сельгская. Реки Нелукса и Сельгская – малые водотоки. Среднегодовой расход воды р. Нелукса составляет $0,29 \text{ м}^3/\text{с}$, длина – $9,7 \text{ км}$, площадь водосбора – $27,3 \text{ км}^2$ [10]. Для р. Сельгской средний расход равен $0,20 \text{ м}^3/\text{с}$, длина – $7,8 \text{ км}$, площадь водосбора – 21 км^2 [11].

Сезонный отбор проб осуществляли в 2017–2020 гг. на 12 станциях. Пробы воды отбирали на фоновых участках (в истоках из озёр, до точки поступления стоков полигонов) и нескольких станциях ниже по течению для отслеживания изменения состава воды и выявления других источников загрязнения (рис.).

Химический анализ проводили по следующим показателям: минерализация, электропроводность и ионный состав воды (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-), органическое вещество (ОВ) (цветность, перманганатная окисляемость (ПО), химическое потребление кислорода (ХПК), общее содержание органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$), биохимическое потребление кислорода за 5 суток (БПК_5)),

биогенные элементы ($\text{P}_{\text{общ}}$, $\text{P}_{\text{мин}}$, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , $\text{N}_{\text{орг}}$), растворённые газы (CO_2 , O_2), pH воды, взвешенные вещества, загрязняющие вещества (нефтепродукты, фенолы, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), тяжёлые металлы: Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Co, Ni).

Определение химического состава природных вод проводили в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии Института водных проблем Севера КарНЦ РАН по аттестованным методикам. Оценка загрязнённости рек выполнена по РД 52.24.643-2002 с использованием удельного комбинаторного индекса загрязнённости воды (УКИЗВ). В работе применяли предельно допустимые концентрации (ПДК) для водоёмов рыбохозяйственного назначения [12]. Для статистической обработки данных использовано программное обеспечение SofaStatistics (www.sofastatistics.com). В статистических тестах использовался уровень значимости $p < 0,05$.

Объём выноса веществ с площади полигона ТБО рассчитывали по концентрации веществ в воде и водному балансу полигона, определённого по [13]. Расход на образование

биогаза не учитывали в связи с отсутствием данных. Разницу между биохимически образующей и потребляемой влагой считали равной нулю [14].

Результаты и обсуждение

Фильтрационные воды полигонов.

Фильтрационные воды полигона захоронения АИ были высоко минерализованы (около 0,3–0,4 г/л), относились к гидрокарбонатно-аммонийному типу, вторым главным катионом является ион натрия, вторым анионом – хлорид-ион.

В фильтрате полигона ТБО наблюдалась очень высокая минерализация (более 1 г/л), в составе катионов преобладал ион натрия, вторым по величине содержания катионом был аммоний. В анионном составе преобладали гидрокарбонаты, хлориды также вносили существенный вклад в общую минерализацию. Влияния полигона на станции WD2 не зафиксировано. По всей видимости, сточные воды в неё не поступали в существенном количестве. Характеристика сточных вод полигона ТБО дана по точке WD1.

По косвенным показателям содержания ОВ больше всего выделялись фильтрационные воды полигона ТБО: они имели экстремально высокие показатели ХПК (89,1–298,7 мгО/л), ПО (47,8–105,2 мгО/л) и ЦВ (284–639°). Довольно высокие значения ХПК наблюдались и в фильтрационных водах полигона АИ (148,0–154,8 мгО/л). Эти показатели отражают загрязнение трудноокисляемым ОВ. Фильтрационные воды обоих полигонов также имели высокие значения БПК₅, превышающие ПДК от 4 до 31 раза, что отражает их загрязнение легкоокисляемыми органическими веществами.

Фильтрационные воды полигонов ТБО и АИ различались и по содержанию биогенных элементов. Так, в водах полигона АИ отмечали экстремально высокие концентрации $P_{\text{общ}}$ (выше 1 мг/л), при этом в его составе преобладал $P_{\text{мин}}$ (более 70%). Содержание $P_{\text{общ}}$ в стоке полигона ТБО было в несколько раз ниже, чем АИ, при этом только 35% его представлено $P_{\text{мин}}$. Содержание $N_{\text{общ}}$ составляло 35–71 мг/л, в основном азот в воде содержался в аммонийной форме. Его концентрация особенно велика в стоках полигона ТБО (примерно в 2 раза выше, чем АИ). Также в водах полигона ТБО отмечены высокие концентрации NO_3^- , а содержание NO_2^- было близким для обоих полигонов.

Среди исследованных металлов превышения ПДК в фильтрационных водах отмечено только для Cu (от 6 до 11,5 раз) и Zn (от 2 до 3,7 раз). Концентрация нефтепродуктов в большинстве случаев оставалась ниже ПДК и только в одном случае незначительно её превышала.

Приходная часть водного баланса полигона захоронения АИ на 75% представлена атмосферными осадками и отжимной влагой (25%). Расходная часть обусловлена испарением (25%) и поверхностным стоком фильтрационных вод (75%). Расчётный объём стока фильтрационных вод с территории полигона АИ составляет 102,7 тыс. м³/год. Приходная часть водного баланса полигона ТБО на 83% представлена атмосферными осадками и 17% отжимной влагой; расходная обусловлена испарением (49,6%), влагой, расходуемой на насыщение отходов до полной влагоёмкости (50,0%) и стоком (0,4%). Расчётный объём стока фильтрационных вод с территории полигона ТБО составляет около 1 тыс. м³/год.

Влияние полигонов захоронения ТБО и АИ на состав воды малых водотоков. Истоки рек Нелукса и Сельгская относились к маломинерализованным водам (сумма ионов не более 10 мг/л), имели слабокислую среду (рН в среднем 4,4–4,5) и очень низкое содержание HCO_3^- . В анионном составе преобладали анионы органических кислот, преобладающим катионом на фоновых участках рек являлся Ca^{2+} , что характерно для притоков Онежского озера [15]. Значения БПК₅ в истоках не превышали ПДК, наблюдались минимальные для них концентрации $P_{\text{общ}}$ и $P_{\text{мин}}$: NL1 – 32 и 4 мкг/л, а SL1 – 25 и 2 мкг/л соответственно. Низкая доля $P_{\text{мин}}$ (9–12%) в истоках рек свидетельствует о нахождении фосфора в органической форме, связанной с природными соединениями, что характерно для водных объектов Карелии [16]. Содержание $C_{\text{орг}}$ на фоновых участках рек было относительно низким (22,6–26,5 мг/л), как и других косвенных показателей содержания ОВ. В целом по комплексу исследованных показателей вода в истоках рек характеризовалась как «слабо загрязнённая».

Влияние фильтрационных вод полигонов на химический состав воды прослеживалось на всех участках рек ниже их впадения. В районе впадения стоков полигона АИ в р. Сельгскую выявлены наибольшие отличия от фоновых значений по компонентам ионного состава (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-), органического вещества (БПК₅, ЦВ,

ХПК, ПО, $C_{орг.}$), биогенным элементам ($P_{общ.}$, $P_{мин.}$, NH_4^+ , NO_2^- , $N_{общ.}$, $N_{орг.}$), газовому составу (CO_2 , O_2), тяжёлым металлам (Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}), а также электропроводности, взвешенным веществам, рН, фенолам и СПАВ (табл.). Разница в этих показателях для фонового участка и участка ниже впадения стоков полигона АИ была статистически значима (Mann Whitney U-тест; $p < 0,05$), что позволяет использовать их как компоненты-маркеры загрязнения вод стоками полигона АИ. На всех загрязнённых участках реки наблюдалось изменение в составе главных ионов, в частности, преобладающим катионом был ион натрия. Воды р. Сельгской практически на всём течении ниже впадения стоков полигона АИ по критерию УКИЗВ являются устойчиво «грязными». Несмотря на то, что р. Нелукса подвержена влиянию стоков полигона ТБО, последствий серьёзного антропогенного воздействия на неё установлено не было, её воды на всем течении относятся к «слабо загрязнённым». Это указывает на то, что в настоящий момент основной сток загрязнённых вод поступает в р. Сельгскую. Статистически значимое различие в химическом составе воды между фоновым участком и станцией, расположенной ниже впадения стоков полигона ТБО, было выявлено только по нескольким химическим показателям: Na^+ , Cl^- , рН, HCO_3^- , CO_2 , NO_3^- , $Fe_{общ.}$, Mn^{2+} (Mann Whitney U-test; $p < 0,05$), которые предлагается использовать как компоненты-маркеры воздействия полигона ТБО (табл.).

В районе впадения сточных вод полигона АИ в р. Сельгская практически по всем выявленным компонентам-маркерам происходит их скачкообразный рост и затем постепенное уменьшение, а именно: по ионному составу, электропроводности, содержанию лабильных, трудноокисляемых и взвешенных веществ, аммоний, большинству тяжёлых металлов, фенолов и СПАВ. Постепенное уменьшение концентраций этих веществ отражает разбавление сточных вод в результате боковой приточности с водосборной территории. Содержание кислорода имеет обратный ход, что объясняется постепенным насыщением вод кислородом вниз по течению в результате их контакта с атмосферой.

Вместе с тем ход других показателей несколько отличается. Отмечается резкий скачок в точке впадения стоков и относительно однородные и экстремально высокие концентрации $P_{мин.}$ и $P_{общ.}$ в среднем и нижнем течении реки, при сохранении высокой доли фосфатов

(61–92%) в общем пуле фосфора. Похожим образом ведут себя и величины рН. Такое поведение этих показателей объясняется поступлением высокощелочных вод, обогащённых фосфором, с помётных полей птицефабрики. Вероятно, этим же объясняется и смещённый пик содержания Zn, имеющий максимум в районе поступления этих стоков. Второй резкий пик имеет содержание SO_4^{2-} на станции SL4, что, вероятно, является следствием загрязнения вод стоками с автомагистрали и железной дороги.

Содержание ОБ во всех реках было высоким, что связано с малой озёрностью и сильной заболоченностью их водосборных территорий. Высокощелочные фильтрационные воды полигона АИ, дренирующие заболоченную территорию, способствуют вымыванию гумусовых веществ из почвы и торфа и их усиленному поступлению в р. Сельгская. В этой связи на станции SL2 значения всех показателей содержания ОБ в течение всего периода наблюдений были выше, чем в дренажных водах полигона АИ (табл.).

За исследованный период содержание нефтепродуктов в воде всех участков рек изменялось от 0,04 до 0,44 мг/л, что указывает на их загрязнение. Даже на фоновых станциях были выявлены превышения ПДК, что очевидно связано с их поступлением с атмосферными осадками. Полигоны ТБО и АИ не оказывают существенного влияния на содержание нефтепродуктов в исследуемых реках.

Превышение ПДК по фенолам было выявлено на всех станциях. Наибольшее загрязнение по этому показателю установлено в р. Сельгская в районе впадения стоков полигона АИ, в среднем концентрация фенолов в этой точке достигала 0,056 мг/л, а зимой 2020 г. превышала ПДК в 110 раз. Содержание СПАВ во всех реках было ниже ПДК.

Из всех металлов выделялась Cu, её содержание изменялось в пределах 1,1–13,2 мкг/л, т. е. на всех участках рек было выявлено превышение ПДК. Надо отметить, что повышенные концентрации Cu, а также $Fe_{общ.}$ и фенолов отмечаются во многих водных объектах гумидной зоны, что указывает на региональную специфику вод [17]. Несмотря на повышенный природный фон по содержанию тяжёлых металлов и фенолов, загрязнённые участки реки Сельгская явно выделяются по этому показателю (табл.).

Расчёт, проведённый на основе водного баланса полигонов ТБО и АИ, а также данных о среднегодовых расходах рек Нелукса

Таблица / Table

Основные компоненты-маркеры влияния полигонов АИ и ТБО на качество воды и их распределение вдоль по течению исследованных рек (средние значения)
Chemical markers of Active Sludge and Waste Dump impact on water quality of rivers and their distribution along river's courses (mean values)

Показатель Index	Река, станция / River, station							
	Сельгская / Sel'gskaya					Нелукса / Neluksa		
	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	NL1	NL2	NL3
Cl ⁻ , мг/л / mg/L	1,4	246,6*	54,7	35,8	28,1	1,0	1,6	1,5
SO ₄ ²⁻ , мг/л / mg/L	2,0	10,5	6,6	12,2	7,2	2,2	2,5	3,1
Na ⁺ , мг/л / mg/L	1,1	187,1	41,8	28,4	20,3	1,2	2,0	2,4
K ⁺ , мг/л / mg/L	0,5	147,9	31,4	18,4	12,2	0,4	0,8	0,9
Ca ²⁺ , мг/л / mg/L	1,2	37,0	18,8	19,9	16,4	1,6	2,6	2,9
Mg ²⁺ , мг/л / mg/L	0,5	29,1	11,8	10,3	8,1	1,0	1,5	1,7
α, мксм/см / μS/cm	26	2373	639	404	278	30	33	37
pH	4,5	7,7	7,2	7,2	7,3	4,4	5,9	6,5
CO ₂ , мг/л / mg/L	13,6	50,0	37,1	13,7	12,0	14,5	8,0	4,9
HCO ₃ ⁻ , мг/л / mg/L	0,0	732,7	241,1	147,5	96,4	0,0	9,4	12,7
Взвешенные вещества, мг/л TSS, mg/L	3,7	31,6	35,8	7,6	6,8	3,3	3,9	5,1
Цветность, ° / Color, °	195	819	380	288	256	259	211	196
C _{орг.} , мг/л / TOC, mg/L	23,5	127,5	59,2	39,5	38,3	26,5	23,3	22,6
ПО, мгО/л / COD _{Mn} , mgO/L	29,7	132,4	67,7	44,7	42,6	33,0	29,1	27,5
XПК, мгО/л / COD _{Cr} , mgO/L	58,4	358,7	162,3	103,0	97,6	68,9	59,9	59,1
БПК ₅ мгО ₂ /л / BOD ₅ , mgO ₂ /L	0,95	21,1	6,1	7,0	2,8	1,0	1,1	0,9
O ₂ , мг/л / mg/L	8,1	2,3	5,8	7,5	8,3	7,7	9,9	10,4
P _{мин.} , мг/л / P _{min.} , mg/L	0,002	0,914	1,238	0,822	1,019	0,004	0,016	0,023
P _{общ.} , мг/л / P _{tot.} , mg/L	0,025	1,502	1,412	0,933	1,102	0,032	0,044	0,053
NH ₄ ⁺ , мгN/л / mgN/L	0,05	8,48	0,45	1,68	0,30	0,09	0,13	0,07
NO ₂ ⁻ , мгN/л / mgN/L	0,001	0,043	0,052	0,723	0,015	0,001	0,001	0,001
NO ₃ ⁻ , мгN/л / mgN/L	0,02	1,54	0,52	2,04	1,45	0,05	0,06	0,08
N _{орг.} , мгN/л / N _{org.} , mgN/L	0,5	14,6	9,7	7,8	5,6	0,6	0,3	0,4
N _{общ.} , мгN/л / N _{tot.} , mgN/L	0,5	16,8	10,7	12,2	7,1	0,7	0,5	0,6
Fe, мг/л / mg/L	0,49	1,65	4,50	2,17	1,43	0,63	0,77	0,83
Mn, мг/л / mg/L	0,03	0,77	0,48	0,17	0,12	0,03	0,04	0,04
Фенолы, мг/л / Fenol, mg/L	0,013	0,056	0,035	0,012	0,011	0,013	0,010	0,008
СПАВ, мг/л / Surfactants, mg/L	0,02	0,08	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02
Cr, мкг/л / μg/L	1,0	35,2	8,7	4,4	2,8	1,6	1,2	1,3
Co, мкг/л / μg/L	0,5	4,8	1,9	1,1	0,8	0,6	0,4	0,4
Ni, мкг/л / μg/L	1,62	14,64	5,37	3,69	3,18	1,76	1,25	1,46
Cu, мкг/л / μg/L	1,09	13,24	6,33	3,93	3,27	1,40	1,15	1,44
Zn, мкг/л / μg/L	5,68	15,46	32,92	5,18	20,05	4,22	4,12	4,26

Примечание: * – экстремально высокие значения относительно фоновых величин для рек и значения, превышающие ПДК, выделены жирным шрифтом.

Note: * – extremely high values comparing with background levels in rivers and values exceeding permissible concentrations are marked in bold font.

и Сельгская, показал, что полигон захоронения АИ вносит существенный вклад в вынос химических веществ с водами р. Сельгская в Онежское озеро. Так, на долю полигона АИ приходится около 20% всех выносимых рекой взвешенных веществ (8,5 т), 17% органических легкоокисляемых веществ (2,9 т O_2 по БПК₅), 14% NO_2^- (0,01 тN), 3,2% $N_{орг.}$ (1,1 тN) и 10% $N_{общ.}$ (4,5 тN). При этом весь NH_4^+ , выносимый рекой, по всей видимости, поступает с полигона (1,9 тN). На долю трудно окисляемых веществ по ХПК и ПО приходится только 2,5% (15,6 тO) и 2,0% (5,5 тO) соответственно. Доля полигона АИ в выносе Cu и Zn составляет 4,5% (0,9 кг) и 2,7% (3,0 кг) соответственно, минеральных веществ – 3,5% (42 т), из них Cl^- – 2,7% (4,5 т), а Na^+ – 2,5% (3,4 т). С фильтрационными водами полигона также поступает около 1,1% $P_{мин.}$ (74 кг) и 1,4% $P_{общ.}$ (100 кг). Наиболее значимый вклад в вынос химических веществ с водами р. Нелукса полигон ТБО вносит по NH_4^+ (50 кгN или 12%), $N_{общ.}$ (70 кгN или 2,0%), Cl^- (200 кг или 2,5%) и Na^+ (170 кг или 1,2%). По остальным исследованным компонентам химического состава воды вклад полигонов ТБО и АИ в их вынос с реками незначительный (менее 1%).

Заключение

Проведён анализ воздействия полигонов захоронения ТБО и АИ на химический состав воды малых водотоков. Выявлены основные компоненты-маркеры, влияющие на качество воды водотоков в результате воздействия стоков полигонов. Определены объёмы выноса химических веществ с фильтрационными водами полигонов и реками, определена доля выноса веществ, приходящихся на фильтрационные воды полигонов.

Воды р. Сельгская в настоящий момент относятся к классу грязных на всём своём течении ниже впадения стоков полигона захоронения АИ. Он вносит основной вклад в загрязнение вод органическими, минеральными веществами и азотом. Также существенный вклад полигон вносит в загрязнение воды реки фосфором. Усилению этого вида загрязнения способствует поверхностный сток с помётных полей птицефабрики. В меньшей степени в загрязнение вод реки вносят вклад объекты транспортной инфраструктуры, расположенные в нижнем течении. Загрязнение поверхностных вод нефтепродуктами в исследуемом районе носит распределённый характер: они поступают на водосборную территорию с ат-

мосферными осадками и выносятся в водные объекты с поверхностным стоком, в основном в весеннее половодье. Загрязнение р. Нелукса в результате воздействия фильтрационных вод полигона ТБО в настоящее время не значительное.

Статья подготовлена при финансовом обеспечении федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (ИВПС КарНЦ РАН). Полевые работы и аналитические исследования выполнены при поддержке гранта РФФ № 19-17-00035.

Исследования выполнены на научном оборудовании Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук».

References

1. Wastes in Russia: refuse or valuable resource? Scenarios for the development of the solid municipal waste management sector / Moscow: IFC, World Bank Group, 2013 [Internet resource] <http://biotech2030.ru/wp-content/uploads/2018/04/Othody-v-RF.pdf> (Accessed: 08.04.2021) (in Russian).
2. Povorov A.A., Pavlova V.F., Shinenkova N.A. Drainage water treatment of the landfill site // Santechnika. 2019. No. 3. P. 42–47 (in Russian).
3. Kazakova L.G. Reclamation of the unauthorized landfill territory of urban zone // Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrialnogo universiteta. 2018. No. 2 (24). P. 30–34 (in Russian).
4. Chusov A.N., Maslikov V.I., Molodtsov D.V. Researches of Biogas Composition on Landfill // Bezopasnost v tekhnosfere. 2013. V. 2. No. 6. P. 24–28 (in Russian). doi: 10.12737/2158
5. ROSSTAT, 2019a. Federal State Statistics Service. Population of the Russian Federation in municipal districts for January 1, 2019 [Internet resource] https://gks.ru/storage/mediabank/mun_obr2019.rar (Accessed: 08.04.2021) (in Russian).
6. ROSSTAT, 2019b. Federal State Statistics Service. Parameters of municipal district 2019 [Internet resource] https://www.gks.ru/free_doc/new_site/bd_munst/munst.htm (Accessed: 08.04.2021) (in Russian).
7. GKU RK “Karelpriroda”. In Karelia the study of morphological composition and amount of solid municipal waste continues [Internet resource] <https://gov.karelia.ru/news/01-02-2021-v-karelii-prodolzhaetsya-rabota-po-izucheniyu-morfologicheskogo-sostava-i-kolichestva-tverdykh-kommu/> (Accessed: 08.04.2021) (in Russian).
8. Lakes of Karelia. Reference book / Eds. N.N. Filatov, V.I. Kukharev. Petrozavodsk: Karelian Research Centre of RAS, 2013. 464 p. (in Russian).

9. Satellite data Landsat, Google Earth pro, 2020 [Internet resource] <https://www.google.ru/maps/@61.698662,34.4519404,1438m/data=!3m1!1e3> (Accessed: 08.04.2021).

10. Kulikova T.P. Zooplankton in water-bodies of the Lake Onego catchment. Petrozavodsk: Karelian Research Centre, Russian Academy of Science, 2007. 223 p. (in Russian).

11. Water bodies of Petrozavodsk city: Uchebnoe posobie / Eds. A.V. Litvinenko, T.I. Regerand. Petrozavodsk: Karelian Research Centre, Russian Academy of Science, 2013. 109 p. (in Russian).

12. Quality standards for fishery water bodies, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of fishery water bodies (Utv. Prikazom Minselkhoza Rossii ot 13.12.2016. No. 552) (in Russian).

13. STP VNIIG 210.01.NT-05. Method of calculation of hydrology characteristics of mancaused loaded territories. Sankt-Peterburg: OAO VNIIG im. B.E. Vedeneeva, 2005. 100 p. (in Russian).

14. Vaisman Y., Chudinov S., Kravchenko D. Management of the water balance of shw landfill waste on the example of the landfill in the city Krasnokamsk // Vestnik PNIPU. Urbanistika. 2012. No. 1. P. 43–57 (in Russian).

15. Sabylina A.V. Chemical composition of tributaries water // The largest lakes-reservoirs of the north-west European part of Russia: current state and changes of ecosystems under climate variability and anthropogenic impact. Petrozavodsk: Karelian Research Centre, Russian Academy of Science, 2015. P. 61–67 (in Russian).

16. Ryzhakov A.V., Zobkova M.V., Lozovik P.A. Patterns in the concentration and distribution of phosphorus forms in water bodies of the humid zone // Trudy KarNTS RAN. 2016. No. 9. P. 33–45 (in Russian). doi: 10.17076/lim304

17. Lozovik P.A., Shkiperova O.F., Zobkov M.B., Platonov F.V. Geochemical properties of Karelian surface water and their classification by chemical parameters // Trudy KarNTS RAN. 2006. No. 9. P. 130–143 (in Russian).

К вопросу об использовании отходов от водообессоливающих ионообменных установок электростанций

© 2021. А. Ю. Просеков, член-корреспондент РАН,
д. т. н., зав. кафедрой, ректор,
И. В. Тимощук, д. т. н., профессор,
А. К. Горелкина, д. т. н., доцент,
Кемеровский государственный университет,
650056, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, д. 6,
e-mail: irina_190978@mail.ru

В настоящий момент охрана окружающей среды (ОС) и ресурсосбережение является одним из центральных аспектов устойчивого развития человечества и биосферы в целом. Экологическая ситуация в современном мире усугубляется накоплением значительных объёмов производственных отходов. Наиболее эффективным можно считать подход, при котором утилизация отходов одного производства обеспечивает эффективное решение задачи охраны ОС для других производств. Исследована возможность использования кислых отходов (регенератов), образующихся при работе ионообменных установок на гидро- и теплоэлектростанциях, для повышения сорбционной ёмкости углеродных сорбентов по фенолу за счёт изменения химии поверхности угля – появление на поверхности сорбента новых кислородсодержащих функциональных групп фенольного типа (-ОН), сильнокислотных (карбок- сильные, -СООН) и слабокислотных (лактонные, -СОО-). Установлено влияние длительности процесса на сорбционную ёмкость активных углей (АУ) по отношению к фенолу: обработка сорбентов кислым регенератом в течение 6 ч повышает сорбционную ёмкость на 31–33, 8 ч – на 48–50, 10 ч – на 50–52, 12 ч – на 52–54%. При увеличении концентрации серной кислоты до значений более 2 моль/дм³ адсорбционная способность модифицированных образцов по отношению к фенолу снижается. Для аналитического описания экспериментальных изотерм адсорбции фенола использовали уравнение Дубинина-Радускевича и уравнение Брунауэра, Эммета и Теллера. Величины предельного адсорбционного объёма позволяют предположить, что адсорбция фенола подчиняется объёмному механизму заполнения пор. Значения характеристической энергии свидетельствуют о том, что сорбция фенола идёт в основном в микро- и мезопорах адсорбентов. Величина теплоты адсорбции свидетельствует о физической природе взаимодействия фенола с поверхностью АУ. Установлено, что увеличение сорбционной ёмкости активных углей различной природы (АБГ, АГ-З, БАУ) за счёт модифицирования серной кислотой углеродных сорбентов позволяет увеличить поглотительную способность по фенолу в 1,35 раза и обеспечить дополнительную адсорбцию, тем самым повысить эффективность и экономичность очистки сточных вод от фенола.

Ключевые слова: сточные воды, фенол, активные угли, водообессоливающие ионообменные установки.

On the issue of the use of waste from water desalting ion exchange units of power plants

© 2021. А. Ю. Prosekov ORCID: 0000-0002-5630-3196*
I. V. Timoshchuk ORCID: 0000-0002-1349-2812*
A. K. Gorelkina ORCID: 0000-0002-3782-2521*
Kemerovo State University,
6, Krasnaya St., Kemerovo, Russia, 650043,
e-mail: irina_190978@mail.ru

At present, environmental protection and resource conservation is one of the central points of sustainable development of mankind and biosphere as a whole. The current environmental conditions are deteriorated with massive industrial waste accumulation. The most effective approach is in which waste disposal from one industry provides an effective solution to environmental protection for other industries. We investigated the possibility of using acidic waste (reclaims) formed by ion-exchange units at hydro and thermal power stations to increase phenol absorptive capacity with carbon sorbents by changing coal surface chemistry – appearance on the sorbent surface of new oxygen-containing functional groups of phenolic type (-OH), strongly acidic (carboxylic, -COOH) and slightly acidic (lactonic, -CO-). The effect of the process duration on the sorption capacity of activated carbon (AC) in relation to phenol was established: treatment

of sorbents with acid regenerate for 6 hours increases the sorption capacity by 31–33, 8 h – by 48–50, 10 h – by 50–52, 12 h – by 52–54%. By increasing the sulfuric acid concentration more than 2 mol/dm³, the adsorption capacity of the modified samples to phenol is reduced. For the analytical description of experimental isotherms of phenol adsorption, the Dubinin-Radushkevich equation and the Brunauer, Emmet and Teller equation were used. The marginal adsorption volume values suggest that the adsorption of phenol is subject to a volumetric pore filling mechanism. The values of the characteristic energy indicate that the sorption of phenol occurs mainly in micro- and mesopores of adsorbents. The amount of heat of adsorption indicates the physical nature of the interaction of phenol with the surface of the AC. It was found that an absorptive capacity increase of various active coals (ABG, AG-3, BAU) due to modification of carbon sorbents with sulfuric acid allowed increase phenol adsorption capacity in 1.35 times and provide additional adsorption, thereby increasing efficiency and economy of wastewater treatment from phenol.

Keywords: waste water, phenol, active carbon, water desalting ion exchange plants.

В эпоху техносферы охрана окружающей природной среды является одним из значимых факторов, оказывающих влияние на дальнейшее развитие человечества. Всё большее обострение получают проблемы контаминации гидросферы различными токсикантами техногенного характера. Наблюдается загрязнение поверхностных водоисточников неочищенными или недостаточно очищенными сточными водами (СВ), содержащими токсичные органические соединения, в том числе фенолы, и, как следствие, отмечается снижение биоразнообразия в экосистемах, исчезновение и гибель живых организмов.

Фенолы являются побочными продуктами производства лаков, красителей, взрывчатых веществ, пестицидов, пластмасс. Сточные воды химической, анилинокрасочной, нефтеперерабатывающей промышленности содержат фенолы с концентрацией 10 г/дм³ и более. Помимо фенолов техногенного происхождения, в водоёмах присутствуют низкомолекулярные фенолы, которые накапливаются в результате микробиологической и гидролитической деструкции гумусовых соединений и фульвокислот, поступающих в водоём из почв, разложения животных и растительных остатков. Фенол в концентрациях, превышающих допустимые, обладает общетоксическим, нейротоксическим, аллергенным действием, вызывает поражение сердечно-сосудистой системы, почек, печени, является причиной онкологических заболеваний [1–3].

Создание и внедрение в производственный процесс малоотходных и безотходных технологий, обеспечивающих утилизацию СВ одного производства для повышения экономичности другого производства, является одним из способов решения проблемы охраны окружающей среды и ресурсосбережения.

Используемые в практике методы извлечения фенола из СВ, обладают рядом недостатков: требуются значительные затраты

реагентов, электроэнергии, высоких температур, образуются побочные продукты. В связи с этим перспективной составляющей деконтаминации СВ является использование новых надёжных и высокоэкономичных технологий в производственных процессах.

Для деконтаминации загрязнителей из сточных вод может быть рекомендован эффективный адсорбционный метод на активных углях (АУ) [4]. Существует огромное множество углеродных материалов, отличающихся сырьём и способом активации. Сегодня появился новый класс дешёвых сорбентов – полукоксов, например, сорбент марки АБГ.

Ранее [5, 6] нами было установлено, что полукоксы обладают невысокой сорбционной ёмкостью по отношению к контаминантам органической природы (3,54 ммоль/г). Для повышения их сорбционной ёмкости целесообразно применение реагентов органической природы, щелочей, минеральных кислот, например, раствора серной кислоты, приводящих к изменению состояния поверхности адсорбента и его структуры, а как следствие, увеличению сорбционной ёмкости АУ.

Серная кислота является основным компонентом СВ, образующихся на электростанциях (гидроэлектростанциях, теплоэлектростанциях) при использовании ионообменных смол для очистки значительных объёмов воды и многократного восстановления их обменной ёмкости. Отходы от работы ионообменных установок на катионите составляют около 23–25% от общего объёма обессоливаемой воды, они представлены в основном солями Ca²⁺ со средней концентрацией 0,016 моль/дм³ и H₂SO₄ (усреднённая концентрация 0,5 моль/дм³).

Целью исследования является выявление принципиальной возможности использования кислых стоков от ионообменных установок, применяемых на электростанциях, для модифицирования АУ с последующей адсорбцией на них фенола.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были: сорбент на основе каменноугольного сырья марки АГ-3, древесный дроблёный АУ марки БАУ, произведённый в г. Пермь на НПО «Сорбент» и полукокс марки АБГ. АБГ – буроугольный газифицированный углеродный сорбент, получаемый из каменноугольного сырья (полукокс), производитель ЗАО «Карбоника-Ф», г. Красноярск. Полукокс производится из угля, добываемого на разрезе «Канско-Ачинский». Уникальная технология его получения обеспечивает низкую стоимость и высокую экологичность, так как в основу технологии положен принцип автотермической (без внешнего теплоподвода) неполной газификации угля, без конденсации продуктов термического разложения, следовательно, отсутствуют технологические СВ, а продуктами являются только полукокс и горючий газ.

Адсорбцию фенола из водных растворов изучали в широком интервале концентраций от 0,0001 до 20 ммоль/дм³ (0,0001; 0,0010; 0,0020; 0,0200; 0,2000; 0,5000 1,0000; 2,0000; 5,0000 10,0000; 20,0000). Для построения изотерм были получены параметры адсорбции. Адсорбент массой 100,0 мг помещали в колбу, затем дозатором добавляли 100,0 см³ раствора фенола, концентрация которого варьировала в указанном выше диапазоне. Колбы герметично закрывали для исключения потерь фенола и перемешивали при постоянной температуре (20±2 °С) на приборе WSTAZASARKA UNIWERSALNA typ WU-4 (Польша) с терморегуляцией в течение 24 ч. По полученным результатам производили расчёт величины адсорбции (уравнение 1) и строили графическую зависимость её величины от исходной концентрации вещества в растворе.

Дополнительно АУ в течение 2–6 ч обрабатывали кислыми регенератами ионообменных установок ($t = 20 \pm 1$ °С) при соотношении массы сорбента в граммах к объёму регенерата в см³ 1 : 5, 1 : 10, 1 : 15 с последующей отмывкой трёхкратным объёмом обессоленной воды. Содержание фенола в водных растворах после адсорбции определяли методом молекулярной абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре UV-2700 (Шимадзу) по собственному поглощению при длине волны 235 нм.

Количество адсорбированного органического вещества (ммоль/г) рассчитывали по формуле (1):

$$a = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где C_0 и C_p – исходная и равновесная концентрация (ммоль/дм³), соответственно; V – объём раствора (дм³), m – навеска угля (г).

Повышение адсорбционной ёмкости сорбентов определяли сравнением степени извлечения фенола из водных растворов обработанными и необработанными АУ (формула 2):

$$\varepsilon = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100. \quad (2)$$

Основные адсорбционные параметры оценивали с использованием теории объёмного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина-Радушкевича (уравнение (3) в линейной форме) и С. Брунауэра, П. Эммета и Е. Теллера (БЭТ) (уравнение 4):

$$\ln(q) = \ln(q_0) - (RT/E)^2 (\ln(C_s/C_e))^2 = \ln((\rho \cdot W_0)/M) - (RT/E)^2 (\ln(C_s/C_e))^2, \quad (3)$$

где q_0 – предельная адсорбционная ёмкость (моль/г); E – характеристическая энергия адсорбции (Дж/моль); ρ – плотность адсорбата (г/см³); W_0 – предельный объём адсорбционного пространства (см³/г);

$$a = a_m \frac{K}{\left(1 - \frac{C_p}{C_s}\right) \cdot \left[1 + (K-1) \cdot \frac{C_p}{C_s}\right]} \cdot \frac{C_p}{C_s}, \quad (4)$$

где a_m – адсорбционная ёмкость насыщенного монослоя, зависящая от размера площади проекции молекулы растворённого вещества (моль/г); K – константа уравнения полимолекулярной адсорбции; C_p и C_s – концентрации равновесного и насыщенного растворов адсорбируемого вещества, соответственно (ммоль/дм³).

Для случая адсорбции из водных растворов величину теплоты адсорбции можно определить по формуле:

$$-Q = RT - \ln(K+1). \quad (5)$$

Объём пор (см³/г), занятых адсорбируемым веществом, определяли по формуле:

$$W_0 = a_0 \cdot V, \quad (6)$$

где V – молярный объём адсорбируемого вещества, найденный из соотношения: $V = M/\rho$, где M – молярная масса адсорбируемого вещества, а ρ – плотность этого вещества в жидком состоянии.

Коэффициент детерминации (R^2) определяли по формуле (7) [6]:

$$R^2 = 1 - \frac{D_1}{D_2}, \quad (9)$$

где D_1 – дисперсия разности экспериментальных и расчётных данных; D_2 – дисперсия экспериментальных данных.

Результаты и обсуждение

По результатам экспериментальных исследований адсорбции исследуемого загрязнителя из водных растворов сорбентами АБГ, АГ-3, БАУ получены изотермы адсорбции (рис. 1). Для промышленных и модифицированных сорбентов на основе уравнения, которое было предложено М.М. Дубининым и Л.В. Радужкевичем, и уравнения БЭТ [7–9] рассчитаны значения параметров адсорбции фенола из модельных растворов СВ ионообменных установок теплоэлектростанций (табл. 1).

Установлено, что присутствие солей Ca^{2+} в регенерате не оказывает влияния на эффективность обработки АУ и последующую адсорбцию загрязнителей. Осадок CaSO_4 при таком содержании компонентов в регенерате не выпадает, так как не достигается величина произведения растворимости ($\text{PP}(\text{CaSO}_4) = 2,25 \cdot 10^{-4}$).

На обработанных описанным способом сорбентах АБГ, АГ-3, БАУ проводилась ад-

сорбция фенола из водных растворов в статических условиях. Влияние соотношения (масса АУ : объём регенерата) на сорбционную ёмкость АУ по отношению к фенолу представлено в таблице 2. Установлено влияние длительности процесса на сорбционную ёмкость АУ по отношению к фенолу: обработка АУ кислым регенератом в течение 6 ч повышает сорбционную ёмкость на 31–33, 8 ч – на 48–50, 10 ч – на 50–52, 12 ч – на 52–54%.

Величины предельного адсорбционного объёма W свидетельствуют, что адсорбция фенола подчиняется объёмному механизму заполнения пор, значения характеристической энергии – сорбция фенола идёт в основном в микро- и мезопорах адсорбента. Изотерма адсорбции фенола АУ предполагает физическую природу адсорбции (табл. 1). Рассчитанная величина теплоты адсорбции свидетельствует о физической природе взаимодействия фенола с поверхностью активных углей АБГ, АГ-3, БАУ, так как теплота физической адсорбции составляет 10–40 кДж/моль [10, 11].

На основе экспериментальных исследований установлено повышение адсорбционной ёмкости АУ по фенолу после модифицирования кислыми стоками, что обусловлено появлением на поверхности сорбента новых кислородсодержащих функциональных групп (КФГ) фенольного типа

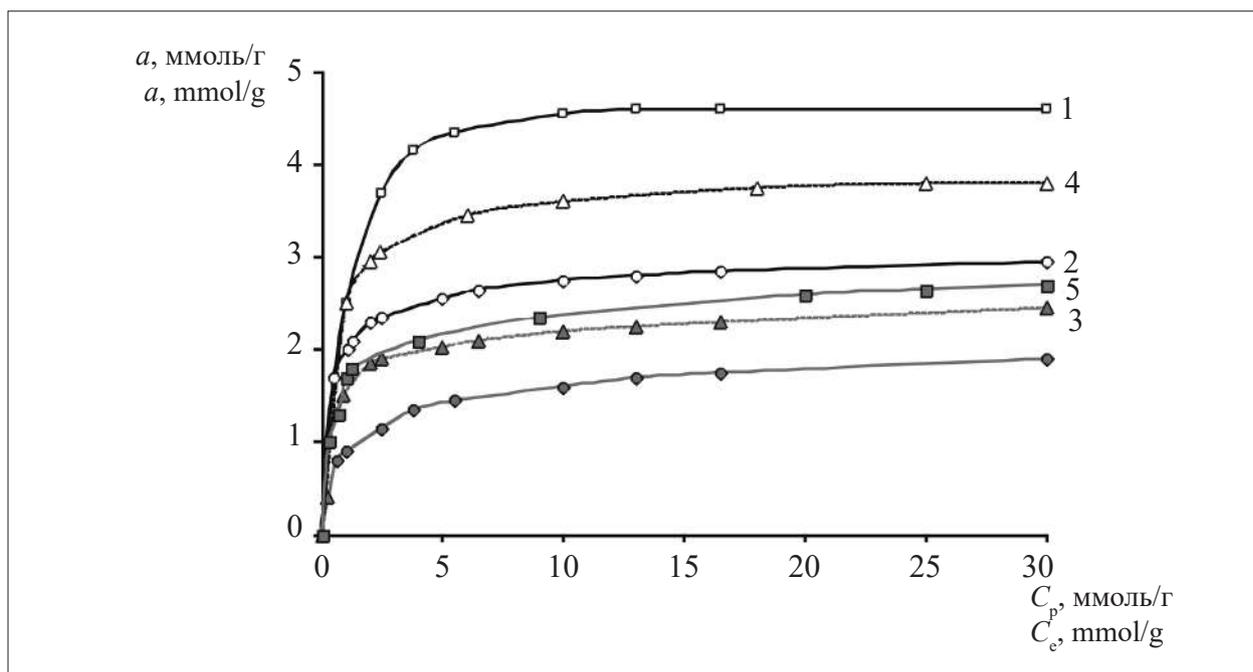


Рис. 1. Экспериментальные изотермы адсорбции фенола АУ марки БАУ (1, 4), АГ-3 (2, 5), АБГ (3, 6), где промышленный образец (2, 4, 6), модифицированный кислыми регенератами теплоэлектростанций (1, 3, 5)

Fig. 1. Isotherms of phenol adsorption AC BAU (1, 4), AG-3 (2, 5), ABG (3, 6), where an industrial sample (2, 4, 6) modified with acid regenerates of thermal power plant (1, 3, 5)

Таблица 1 / Table 1

Параметры адсорбции фенола из водных растворов АУ
Parameters of phenol adsorption from aqueous solutions of AC

Марка угля Brand of sorbent	Тип уравнения / Type of equation						
	БЭТ / BET			Дубинина-Радушкевича Dubinin-Radushkevich			
	a_{max} , ммоль/г mmol/g	$-Q$, кДж/моль kJ/mol	R^2	a_0 , ммоль/г mmol/g	W_0 , см ³ /г cm ³ /g	E_0 , кДж/ммоль kJ/mmol	R^2
АБГ / ABG	2,30	14,73	0,99	2,19	0,0935	13,45	0,98
АБГ (H ₂ SO ₄) ABG (H ₂ SO ₄)	2,39	13,99	0,98	2,65	0,114	12,95	0,98
АГ-3 / AG-3	2,50	13,10	0,98	2,70	0,250	15,20	0,97
АГ-3 (H ₂ SO ₄) AG-3 (H ₂ SO ₄)	2,71	14,32	0,97	2,95	0,295	14,65	0,98
БАУ / BAU	3,46	13,05	0,99	4,12	0,477	12,89	0,99
БАУ (H ₂ SO ₄) BAU (H ₂ SO ₄)	3,62	12,94	0,98	4,61	0,518	13,05	0,97

Таблица 2 / Table 2

Влияние соотношения (масса АУ : объём регенерата) на сорбционную ёмкость АУ
Effect of the ratio (mass of AC : volume of regenerate) on the sorption capacity of AC

№ No.	Соотношение m (г) : V (см ³) Proportion m (g) : V (cm ³)	Повышение сорбционной ёмкости АУ, % Increasing the sorption capacity of the AC, %		
		АБГ / ABG	АГ-3 / AG-3	БАУ / BAU
1	1 : 5	16	14	18
2	1 : 10	33	31	36
3	1 : 15	35	32	38

(-ОН), сильнокислотных (карбоксильные, -COOH) и слабокислотных (лактонные, -COO-), являющихся дополнительными адсорбционными центрами, в связи с чем увеличивается количество фенола, взаимодействующего по специфическому механизму адсорбции за счёт водородных связей между КФГ сорбентов и ОН-группой фенола. При этом степень очистки растворов повышается.

Для выяснения влияния концентраций модификатора на адсорбцию органических веществ была изучена адсорбция фенола из водных растворов на исходном и модифицированном кислотой образцах. Установлено, что с увеличением концентрации серной кислоты до значений более 2 моль/дм³ адсорбционная способность модифицированных образцов по отношению к фенолу снижается. Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод, что модифицирование кислотой углеродных сорбентов позволяет увеличить адсорбцию фенола в 1,35 раза.

В результате проведённых исследований были выбраны следующие условия утилизации кислых регенератов водообессоливающих установок: обработка промышленных АУ

кислым регенератом с последующей отмывкой трёхкратным объёмом обессоленной ионным обменом воды. Рекомендовано соотношение массы АУ в граммах к объёму регенерата в см³ 1 : 10, продолжительность модифицирования 8 ч, так как более длительная обработка приводит к незначительному увеличению сорбционной ёмкости: на 2–4% при 10–12 ч модифицирования.

Учитывая возможность повышения адсорбционной ёмкости, низкие себестоимость и расходы на транспортировку, незначительные затраты на модифицирование и возможность эффективной утилизации (полукокс не требует регенерации в связи с тем, что отработанный сорбент может быть использован для получения товарной продукции на ОАО «Кокс», г. Кемерово) можно сделать вывод, что в Кузбассе применение полукокса для извлечения фенола из СВ с исходной концентрацией до 1 г/дм³ целесообразно.

Заключение

Обработка АУ кислым регенератом водообессоливающих установок позволяет ути-

лизировать кислый регенерат ионообменных установок, снижая объём СВ.

Обработка сорбентов кислыми регенератами водообессоливающих установок приводит к образованию вторичных адсорбционных центров на поверхности АУ, способных взаимодействовать с функциональными группами органических веществ за счёт специфического механизма адсорбции с образованием водородной связи между OH^- -группами фенола и кислородсодержащими функциональными группами АУ, обеспечивая их дополнительную адсорбцию, повышая адсорбционную ёмкость сорбентов и эффективность очистки СВ от фенола.

Таким образом, обоснована возможность использовать кислые стоки от ионообменных установок, применяемых на электростанциях, для модифицирования АУ с последующим применением обработанных сорбентов для очистки СВ, содержащих фенол, одновременно решается две задачи: повышение эффективности очистки одних промышленных отходов (сточных вод, содержащих фенол) за счёт утилизации другого отхода (кислого регенерата ионообменных установок).

Работа выполнена в рамках государственного задания для выполнения научно-исследовательских работ по теме «Разработка подходов к фиторемедиации посттехногенных ландшафтов с использованием стимулирующих рост растений ризобактерий (PGPB) и «омиксных» технологий», дополнительное соглашение № 075-03-2021-189/4 от 30.09.2021 (внутренний номер 075-ГЗ/Х4140/679/4).

References

1. Fukushima T., Hara-Yamamura H., Urai M., Kasuga I., Kurisu F., Miyoshi T., Kimura K., Watanabe Y., Okabe S. Toxicity assessment of chlorinated wastewater effluents by using transcriptome-based bioassays and Fourier transform mass spectrometry (FT-MS) analysis // *Water Research*. 2014. V. 52. P. 73–82. doi: 10.1016/j.watres.2014.01.006
2. Itoh S., Gordon B., Callan P. Regulations and perspectives on disinfection by-products: importance of estimating overall toxicity // *Journal of Water Supply: Research and Technology Aqua*. 2011. V. 60. No. 5. P. 261–274. doi: 10.2166/aqua.2011.068
3. Stalter D., O'Malley E., Gunten U., Escher B.I. Fingerprinting the reactive toxicity pathways of 50 drinking water disinfection by-products // *Water Research*. 2016. V. 91. P. 19–30. doi: 10.1016/j.watres.2015.12.047
4. Gorelkina A., Krasnova T., Timoshchuk I., Gora N., Golubeva N. Study of the dynamics of the adsorption of trichloroethylene (TCE) on active carbons // *Ecology and Industry of Russia*. 2019. V. 23. No. 9. P. 30–35 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2019-9-30-35
5. Krasnova T.A., Timoschuk I.V., Gorelkina A.K., Dugarjav J. The choice of sorbent for adsorption extraction of chloroform from drinking water // *Foods and Raw materials*. 2017. V. 5. No. 2. P. 189–196. doi: 10.21603/2308-4057-2017-2-189-196
6. Krasnova T.A., Gorelkina A.K., Gora N.V., Golubeva N.S., Timoshchuk I.V., Buyanova I.V. Study of the kinetics of trichloroethylene adsorption from aqueous solutions // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 2. P. 51–56 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-051-056
7. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domracheva L.I. Evaluation of the sorption efficiency of lead(II) ions using models of kinetics and sorption isotherm // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 3. P. 44–51 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-044-051
8. Shumilova M.A., Petrov V.G. Adsorption models for describing the equilibrium in the arsenite-ion-soil system // *Theoretical and Applied Ecology*. 2017. No. 4. P. 32–38 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-4-032-038
9. Shumilova M.A., Petrov V.G. Zinc ion adsorption by soils of the Republic of Udmurtia // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 1. P. 73–78 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-1-073-078
10. Koganovsky A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Roda I.G. Adsorption of organic substances from water. Leningrad: Chemistry, 1990. 256 p. (in Russian).
11. Koganovsky A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Marutovsky R.M., Roda I.G. Wastewater treatment and use in industrial water supply. Moskva: Chemistry, 1983. 288 p. (in Russian).

Комплексная оценка токсичности речных и сточных вод, формируемых на загрязнённой промышленными отходами территории

© 2021. Т. А. Мусихина¹, к. г. н., зав. кафедрой,
А. А. Юрлов¹, аспирант, Е. А. Земцова¹, к. х. н., доцент,
В. Ю. Филатов², к. х. н., зам. директора по экологии,

¹Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

²ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»,
613040, Россия, г. Кирово-Чепецк, Пожарный переулок, д. 7,
e-mail: mta_mta@mail.ru

В промышленной зоне вблизи г. Кирово-Чепецка происходит загрязнение реки Елховки не только за счёт сбросов промышленных сточных вод, но и за счёт выноса загрязняющих веществ (ЗВ), в том числе соединений ртути, из подземных горизонтов по причине ненадлежащего размещения промышленных отходов на её водосборной площади и выноса ЗВ из донных отложений, что подтверждается статистическими данными и результатами ранее выполненных экологических исследований. Химический анализ показал наличие соединений ртути как в сточных водах, так и в пробах воды, отобранных в верхнем течении реки Елховки.

При исследовании токсичности воды изучено влияние отобранных проб воды на выживаемость биотест-организма (*Daphnia magna* Straus), всхожесть семян сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) и горчицы сарепской (*Brassica juncea* L.). Для определения влияния исследуемых вод был проведён цитогенетический анализ меристемы корешков проростков семян сосны обыкновенной, которые используются как биомаркеры кумулятивного негативного воздействия на окружающую среду. При цитогенетических исследованиях применялся анафазно-телофазный метод анализа и микроядерный тест микропрепаратов. Выявлено токсическое действие на тест-объекты речных вод во всех исследуемых створах в районе выхода загрязнённых ртутными отходами грунтовых вод, выноса ртути из донных отложений и выпуска ртутьсодержащих стоков. Выявлены цитогенетические нарушения в проростках семян сосны обыкновенной при воздействии речных и сточных вод. Результаты оценки токсичности дают основание говорить о наличии негативного влияния ртутьсодержащих сточных и речных вод на тест-объекты и необходимости проведения мероприятий по снижению уровня ртутных загрязнений.

Ключевые слова: размещение отходов, сброс сточных вод, качество воды, цитогенетические исследования, биотические показатели, тест-объекты.

Comprehensive assessment of the toxicity of river and waste waters, formed on the territory contaminated by industrial waste

© 2021. Т. А. Musikhina¹ ORCID: 0000-0003-4714-0572[?]

А. А. Iurlov¹ ORCID: 0000-0003-0795-2154[?] Е. А. Zemtsova¹ ORCID: 0000-0001-5480-4723[?]

В. Ю. Filatov² ORCID: 0000-0001-8501-0223[?]

¹Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

²LLC "Halopolymer Kirovo-Chepetsk",

7, Pozharnyy Pereulok, Kirovo-Chepetsk, Russia, 613040,

e-mail: mta_mta@mail.ru

The Elkhovka river is polluted in the industrial zone near the city of Kirovo-Chepetsk. This environmental problem is associated with the pollution of a water body due to improper disposal of waste in the catchments of watercourses, removal of pollutants, including mercury compounds, from underground horizons and bottom sediments, as well as industrial wastewater discharges. Mercury compounds in quantities exceeding the current quality standards were detected in the study of water samples from three sites in the upper reaches of the Elkhovka river and discharged wastewater.

The influence of the selected samples on the survival rate of the biotest of zooplankton – crustaceans (*Daphnia magna* Straus), on seed germination of *Pinus sylvestris* L. and *Brassica juncea* L. was studied.

The selected samples were evaluated for toxic-genetic characteristics. A cytogenetic analysis of the root meristem of *P. sylvestris* seedlings, used as biomarkers of the cumulative negative impact on the environment, was carried out. The anaphase-telophase method of analysis and micronucleus test of micropreparations were used in cytogenetic studies.

The presence of toxic effects of river and waste waters on test objects was revealed in all the investigated sections in the area of drainage of groundwater contaminated with mercury waste and discharge of mercury-containing waste. Cytogenetic disturbances in seedlings of *P. sylvestris* seeds under the influence of river and waste waters were revealed. The results of assessing the toxicity of river and waste waters in the area of discharge of groundwater contaminated with waste give grounds to speak of the presence of a negative impact of mercury-containing waste on test objects and the need to take measures to reduce the level of mercury pollution.

Keywords: waste disposal, wastewater discharge, water quality, cytogenetic studies, biotic indicators, test objects.

Размещение промышленных отходов в районе г. Кирово-Чепецка обуславливает загрязнение расположенных вблизи водных объектов за счёт дренажа загрязнённых грунтовых вод. Химический состав речной воды в районе исследования во многом формируется за счёт выноса загрязняющих веществ из донных отложений, сброса сточных вод и разгрузки грунтовых вод, в химическом составе которых содержатся соединения ртути, алюминия и железа [1]. Одним из наиболее опасных ингредиентов является ртуть, которая вследствие специфичности физико-химических свойств является хорошим мигрантом в окружающей среде (ОС), а её соединения обладают достаточно разнообразным спектром токсического воздействия на биоту [2, 3]. В воде ртуть представлена в нескольких формах: водорастворимой (недиссоциированные молекулы и ионы), нерастворимой, а также в составе комплексных соединений [4]. Бактерии в донном иле рек преобразуют неорганические соединения ртути в более токсичные соединения, такие как этил- и метилртуть, которые обладают большей биодоступностью, легче проникая через клеточные мембраны. В тканях гидробионтов ртуть накапливается преимущественно в метилированной форме, способной вызвать острый токсический эффект [4, 5]. Также отмечается, что ртуть приводит к снижению всхожести и ингибированию роста ряда растений [6]. Важнейшее значение в экологической патологии представляет локальное ртутное загрязнение, связанное с химическими объектами по производству хлора [2]. На исследуемой территории в 90-е годы потери ртути от производства хлора складывались из твёрдых отходов в виде сульфида ртути (98,6%), выбросов в атмосферу (1,3%) и сбросов в водотоки (0,1%) [7]. Общее количество ртути, циркулирующее в электролизерах, по данным на 2011 г., составляло около 120 т [8]. Размещённые отходы накоплены в количестве более 100 тыс. т в виде ртутьсодержащих шла-

мов [7, 9]. Толщина слоя загрязнённых ртутью грунтов составляет в среднем 3,5–5,0 м. За последние 20 лет со сточными водами в Елховку сброшено около 40 кг ртути, её среднегодовой за период 2012–2016 гг. сброс фиксируется на уровне 0,002–0,004 т/год [10].

Содержание растворённых форм ртути в воде р. Елховки в разные фазы водного режима в 2018 г. изменялось в пределах 0,00001–0,00077 мг/дм³ и превышало рыбохозяйственные нормативы. Такие значения могут быть обусловлены поступлением ртутьсодержащих сточных, грунтовых, ливневых и талых вод прилегающей к производству территории и за счёт вымывания ртути из донных отложений в русле р. Елховки [3, 11].

Все вышеперечисленные виды негативного воздействия химического производства на ОС, так или иначе, влияют на состояние водных объектов в районе исследования, что отмечалось ранее [1, 3, 7–12].

Цель работы заключалась в комплексной оценке токсичности вод реки Елховки с использованием биотест-организмов различных систематических групп: ракообразных *Daphnia magna* Straus; семян сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) и горчицы сарептской (*Brassica juncea* L.).

Объекты и методы исследования

Приём биотестирования используют как основной методический подход при разработке регламентов на определение химических веществ. Работ, посвящённых биотестированию водной среды, опубликовано достаточно, их цель во многом определяется необходимостью оценки токсичности химических соединений и препаратов для разработки нормативов допустимого сброса сточных вод, а также определения класса опасности отходов. Гораздо меньше публикаций касается биотестирования природных вод, когда можно получить интегральную оценку

токсического загрязнения водного объекта. В этом случае требуется учитывать факторы среды, например, фазы водного режима и гидрохимические характеристики водного объекта. Особого внимания заслуживают варианты методик биотестирования, позволяющие наряду с данными по выживаемости (всхожести) проводить токсико-генетические оценки, когда они проводятся по мутагенности – частоте выявления мутантов в сравнении с контролем. Эти методы близки к цитогенетическим, когда исследуют традиционные показатели: частоту хромосомных aberrаций, митотический индекс и т. п. [13]. В нашем случае из всех исследуемых на выживаемость (всхожесть) тест-объектов цитогенетические исследования наиболее приемлемо было провести на семенах сосны обыкновенной, поскольку хвойные деревья, как правило, обладают высокой ёмкостью удерживания, и учёт хромосомных aberrаций в клетках корневой меристемы проростков отражает техногенное воздействие на растения [14].

Для проведения химического анализа и биотестирования были отобраны пробы воды на 4 участках р. Елховки: № 1 – в 50 м выше по течению от выпуска сточных вод (начальный створ), № 2 – выпуск сточных вод в реку (в 6,8 км от устья), № 3 – в 50 м ниже по течению от выпуска сточных вод, № 4 – в 400 м ниже по течению от выпуска сточных вод (замыкающий створ).

Следует отметить, что, кроме выпуска ртутьсодержащих сточных вод, на этом участке реки также разгружаются загрязнённые грунтовые воды, образуя естественные выходы в р. Елховку, и происходит миграция ртути из донных отложений [3]. Зимний период для отбора проб воды увязан с тем, что в эту фазу водного режима (зимняя межень) сток реки формируется в основном за счёт подземного питания, а сточные воды имеют наименьшую кратность разбавления речными водами. Миграция ртути из донных отложений в зимнюю межень, согласно данным работы [3], минимальна. То есть можно говорить о том, что речной сток ниже по течению от выпуска стоков, а, следовательно, и химический состав воды р. Елховки, во время исследований во многом формировался за счёт подземной разгрузки грунтовых вод с территории, загрязнённой отходами промзоны и сброса сточных вод.

Измерение массовой концентрации общей и растворённой ртути в отобранных пробах осуществляли атомно-абсорбционным методом с зеемановской коррекцией неселективно-

го поглощения на анализаторе ртути РА-915 М согласно ПНД Ф 14:1:2:4:271-2012.

Оценку токсичности вод выполняли в соответствии с научными разработками и нормативами в сфере биотестирования [15–17] с использованием тест-объектов: ракообразных *D. magna*; семян сосны обыкновенной (*P. sylvestris*) и горчицы сарептской (*B. juncea*).

Для определения выживаемости в пробы воды объёмом 100 см³ из анализируемых источников помещали по 10 дафний в возрасте до 24 ч. Продолжительность биотестирования составляла 96 ч. По прошествии указанного времени в пробах подсчитывали количество живых особей [16].

Проращивание семян проводили в чашках Петри на двухслойной фильтровальной бумаге при 26 °С. Для определения всхожести проращивали 500 семян (по 100 шт. в каждом варианте опыта). Семена увлажняли дистиллированной водой (контроль) и водой четырёх отобранных проб. Одновременно определяли цитогенетические характеристики проростков семян сосны обыкновенной при воздействии всех отобранных проб, для чего было изготовлено 54 давленных микропрепарата и проанализировано 6623 клетки. При цитогенетических исследованиях корешки проростков семян фиксировали и помещали на хранение согласно общепринятым методикам [18–20]. После этого изготавливали давленные микропрепараты и производили их окрашивание ацетогомотоксилином по общепринятой методике [21–23]. При анализе микропрепаратов применяли традиционные анафазно-телофазный метод учёта хромосомных aberrаций и микроядерный тест [24–27].

Статистическую обработку полученных результатов проводили с помощью программы Microsoft Office Excel с использованием критерия Стьюдента для оценки выживаемости *D. magna* и критерия χ^2 (хи-квадрат) в четырёхпольных таблицах [28–30] для расчёта статистической значимости различий всхожести, митотических индексов, чисел клеток с патологиями митоза без профаз и с микроядрами, в сравнении с контрольным опытом с использованием дистиллированной воды. Разбавления исследуемых вод не проводили.

Результаты и обсуждение

Исследование химического состава сточных вод показало наличие ртути (валовая

и растворимая формы) во всех отобранных пробах. В сточных водах содержание для её валовой формы отмечено на уровне 12 ПДК_{х.п.} (ПДК, установленная для водных объектов хозяйственно-питьевого водоснабжения, согласно СанПиН 1.2.3685-21), для водорастворимой – на уровне 73 ПДК_{р.х.} (ПДК, установленная для водных объектов рыбохозяйственного значения согласно приказу Министерства сельского хозяйства РФ № 552 от 13 декабря 2016 г). В пробе № 4 (закрывающий створ) содержание ртути в валовой форме отмечается на уровне 6 ПДК_{х.п.}, а водорастворимой формы – на уровне 39 ПДК_{р.х.}. Содержание ртути в пробах № 1 (начальный створ) и № 3 (50 м ниже выпуска сточных вод) колеблется между показателями пробы № 2 и пробы № 4. Для пробы № 1 содержание ртути находилось на уровне 10 ПДК_{х.п.} (валовая форма) и 63 ПДК_{р.х.} (водорастворимая форма), для пробы № 3 – на уровне 9 ПДК_{х.п.} (валовая форма) и 57 ПДК_{р.х.} (водорастворимая форма).

Результаты определения выживаемости тест-объекта *D. magna* (табл. 1) показали, что под воздействием проб как сточных, так и речных вод, отмечали статистически значимое относительно контроля (дистиллированная вода) снижение выживаемости (при $P = 0,95$).

Наибольшая гибель тест-объектов отмечалась в пробе № 2 (ртутьсодержащие сточные воды), отобранной на выпуске в р. Елховку. Острого токсического воздействия на дафнии ни по одной из проб воды не выявлено (табл. 1).

Показатели всхожести тест-объектов горчицы сарептской и сосны обыкновенной представлены в таблице 2.

При воздействии всех проб выявлено статистически значимое снижение всхожести семян горчицы сарептской, при этом наихудшие показатели отмечены под воздействием пробы № 4 из створа, который расположен в 400 м ниже сбросов сточных вод, на этом расстоянии, вероятно, имеется разгрузка загрязнённых грунтовых вод в р. Елховку (табл. 2).

Всхожесть семян сосны обыкновенной также снизилась по отношению к контролю во всех пробах. Наибольшее снижение всхожести отмечено при воздействии пробы № 4 (закрывающий створ на р. Елховке).

Следует отметить, что семенная кожура большинства видов растений имеет низкую проницаемость для тяжёлых металлов, в том числе и ртути. Вероятно, выявленная более высокая чувствительность семян сосны обыкновенной объясняется особенностью строения семенной кожуры голосеменных растений и большей биодоступностью органических соединений ртути.

Результаты расчёта митотических индексов, чисел клеток с патологиями митоза без профаз и с микроядрами, попарное сравнение контроля и опыта представлены в таблице 3.

Митотическая активность снижается по сравнению с контролем под влиянием сточных вод. Статистически значимое уменьшение митотической активности отмечается при

Таблица 1 / Table 1

Показатели отклика *Daphnia magna* Straus / Response rates of *Daphnia magna* Straus

№ пробы / No. sample	Выживаемость, % / Survival, %
1	93,3±3,3
2	83,3±2,2
3	93,3±3,3
4	96,7±5,8

Таблица 2 / Table 2

Всхожесть тест-объектов / Germination of test objects

№ пробы No. sample	Всхожесть семян, % / Germination of seeds, %	
	горчица сарептская <i>Brassica juncea</i> L.	сосна обыкновенная <i>Pinus sylvestris</i> L.
1	95 $\chi^2 = 2,79; p \leq 0,1$	31 $\chi^2 = 0,82; p \leq 0,5$
2	93 $\chi^2 = 4,69; p \leq 0,05$	26 $\chi^2 = 2,83; p \leq 0,1$
3	92 $\chi^2 = 5,70; p \leq 0,05$	31 $\chi^2 = 0,82; p \leq 0,5$
4	90 $\chi^2 = 7,79; p \leq 0,01$	17 $\chi^2 = 10,7; p \leq 0,005$

Таблица 3 / Table 3

Цитогенетические характеристики меристемы корней проростков семян сосны обыкновенной относительно контроля / Cytogenetic characteristics of the meristem of the roots of *Pinus sylvestris* L. seedlings relative to the control

№ пробы No. sample	Митотический индекс Mitotic index		Патологии митоза без профаз Mitotic pathologies without prophase		Микроядра Micronuclei	
	%	χ^2	%	χ^2	%	χ^2
1	7,6±0,9	0,06 $p \leq 1$	10,2±3,7	1,21 $p \leq 0,5$	0,20±0,03	0,83 $p \leq 0,5$
2	4,8±0,5	6,36 $p \leq 0,025$	18,2±6,5	6,35 $p \leq 0,025$	0,28±0,05	1,59 $p \leq 0,25$
3	8,15±0,21	1,12 $p \leq 0,5$	29,4±5,8	13,83 $p \leq 0,001$	0,30±0,04	2,21 $p \leq 0,25$
4	5,18±0,33	4,46 $p \leq 0,05$	17,3±3,6	4,24 $p \leq 0,05$	0,11±0,01	0,51 $p \leq 0,5$

воздействии сточной воды и воды реки из нижнего по течению замыкающего створа № 4 – в 400 м от выпуска. Патологии митоза увеличиваются под влиянием воды из всех проб, при этом статистически значимое увеличение обнаружено под влиянием сточных вод и воды р. Елховки в нижерасположенных от места сброса сточных вод створах – пробы № 3 и № 4.

Количество микроядер относительно контроля статистически незначимо увеличивается под воздействием всех проб воды.

По результатам цитогенетических исследований можно предположить, что обнаруженное негативное влияние на тест-объекты обуславливается наличием ртути в анализируемых пробах воды, что согласуется с ранее проведёнными исследованиями о влиянии ртути на различные биологические виды [31].

Выводы

1. Выживаемость дафний снизилась под воздействием всех исследуемых проб. При этом наихудшие показатели выживаемости отмечены под влиянием пробы № 2 (ртутьсодержащие сточные воды). Острогo токсического воздействия на дафнии ни по одной из проб воды не выявлено.

2. Снижение всхожести семян горчицы сарептской и сосны обыкновенной отмечается под воздействием всех проб, при этом более значимое воздействие отмечено для пробы № 4 (речная вода в замыкающем створе).

3. Вода в замыкающем створе р. Елховки (проба № 4) в большинстве исследований наиболее токсична, что подтверждает тот факт, что на расстоянии до 400 м вниз по те-

чению от выпуска ртутьсодержащих сточных вод происходит дополнительное поступление химических загрязнений путём разгрузки загрязнённых подземных вод и выносом загрязнений из донных отложений.

4. Наряду со снижением всхожести семян, цитогенетическая характеристика меристемы корней проростков семян сосны обыкновенной показывает наличие негативного воздействия воды всех отобранных проб. Статистически значимые отклонения показателей митотической активности наблюдаются под влиянием сточных вод (проба № 2), по патологии митоза – под влиянием сточных вод (проба № 2) и воды р. Елховки в ниже расположенных от места сброса створах (пробы № 3 и № 4). Обнаруженное негативное влияние на тест-объекты, вероятно, обусловлено наличием ртути в пробах воды.

5. Полученные данные по исследуемому участку р. Елховки могут быть использованы при уточнении оценки накопленного экологического вреда на исследуемой территории, в частности, влияния разгрузки подземных вод с загрязнённых отходами территорий и выноса ртути из донных отложений р. Елховки в зоне санитарной охраны хозяйственно-питьевого водозабора; при регламентации сбросов промышленных ртутьсодержащих сточных вод, а также при составлении программы наблюдений в рамках экологического мониторинга в районе исследования.

References

1. Farbeeva E.A., Khodyashev M.B., Filatov V.Yu., Khodyashev N.B., Tangaeva E.A., Nozdryukhin A.D. The use

of carbon sorbents in the technology of wastewater treatment from mercury // Voronezh State University of Engineering Technologies Bulletin. 2018. V. 80. No. 4. P. 322–329 (in Russian). doi: 0.20914/2310-1202-2018-4-322-329

2. Avcin A.P., Zhavoronkov A.A., Rish M.A., Strochkova L.S. Mikroelement deviations of man: etiology, klassifikation, organ pathology // Medicine. Moskva: AMS USSR, 1991. P. 393–394 (in Russian).

3. Bogomolov A.V., Filatov V.Yu., Dyakov M.S., Khodyasheva E.M., Khodyashev M.B. Special features of the technogenic bottom sediments impact on the water bodies mercury pollution character // Water sector of Russia: problems, technologies, managment. 2020. No. 5. P. 94–106 (in Russian). doi: 10.35567/1999-4508-2020-5-6

4. Vasilkov G.V., Grishchenko L.I., Engashev G.V., Kanaev A.I., Larkova Z.I., Osetrov V.S. Fish diseases: A handbook / Ed. V.S. Osetrova. Moskva: Agropromizdat, 1989. 288 p. (in Russian).

5. Fedyushina O.Yu. Mercury in freshwater hydrobionts // Geochemistry of Living Matter: Materialy mezhdunarodnoy molodezhnoy shkoly-seminara. Tomsk: Tomsk Polytechnic University Publishing house, 2013. P. 180–182 (in Russian).

6. Skugoreva S.G. The effect of mercury(II) nitrate on seed germination, growth and development of barley seedlings // Actual problems of biology and ecology: Tezisy dokladov XII molodezhnoy nauchnoy konferentsii Instituta biologii Komi NTs UrO RAN. Syktyvkar, 2005. P. 221–222 (in Russian).

7. Albegova A.V., Vorozhova T.A. Assessment of environmental mercury pollution in the area of the city of Kirovo-Chepetsk // Regional and municipal problems of use of nature: Materialy 4-y mezhregionalnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Kirovo-Chepetsk: Kirovo-Chepetskaya tipografiya, 1996. P. 46 (in Russian).

8. Skugoreva S.G. Assessment of contamination of soils and wild plants with heavy metals // Regional and municipal problems of use of nature: Materialy 10-y Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Kirov, 2008. P. 73–75 (in Russian).

9. Burkov N.A. Assessment of the penetration of mercury, lead and cadmium into the environment // Regional and municipal problems of use of nature: Materialy 4-y mezhregionalnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Kirovo-Chepetsk: Kirovo-Chepetskaya tipografiya, 1996. P. 14 (in Russian).

10. Fuks S.I., Filatov V.Yu., Khitrin S.V., Devyaterikova S.L. Study of the possibility of reducing mercury contamination of the soil layer at the industrial zone of the chemical enterprise // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 55–60 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-055-060

11. Ashikhmina T.Ya., Lemeshko A.P., Kantor G.Ya., Dabakh E.V. Comprehensive survey of the territory in the area of radioactive waste storage of the Kirovo-Chepetsk branch of the office “Privolzhskiy territorial district” of

Federal State Unitary Enterprise “ROSRAO” // Modern radioecological situation in the Kirov region. Object monitoring of the state of the subsoil and its role in solving practical problems of the state corporation “ROSATOM” for the rehabilitation of radiation-hazardous objects of the Federal State Unitary Enterprise “ROSRAO”: Nauchno-prakticheskaya konferentsiya. Kirov: Loban, 2009. P. 63–76 (in Russian).

12. Olkova A.S., Skugoreva S.G., Adamovich T.A., Ashikhmina T.Ya. Assessment of the state of water objects by biotesting methods in the zone of influence of industrial enterprises (on the example of the Kirovo-Chepetsk chemical plant) // Theoretical and Applied Ecology. 2011. No. 3. P. 46–52 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2011-3-046-052

13. Pausheva Z.P. Practicum on plant cytology. Moskva: Agropromizdat, 1988. 271 p. (in Russian).

14. Belousov M.V., Mashkina O.S., Popov V.N. Cytogenetic response of Scots pine (*Pinus sylvestris* Linnaeus, 1753) (Pinaceae) to heavy metals // Comparative cytogenetics. 2012. No. 6 (1). P. 93–106. doi: 10.3897/CompCytogen.v6i1.2017

15. Lisovitskaya O.V., Terekhova V.A. Phytotest: main approaches, problems of laboratory method and actual solution // Ecological Soil Science Reports. 2010. V. 1. No. 13. P. 1–18 (in Russian).

16. The guidelines for determining the method of biotesting of toxicity of waters, bottom sediments, pollutants and drilling fluids. Moskva: REFIA, NIA – Nature, 2002. 132 p. (in Russian).

17. Kranner I., Colville L. Metals and seeds: Biochemical and molecular implications and their significance for seed germination // Environmental and Experimental Botany. 2011. No. 72. P. 93–105. doi: 10.1016/j.envexpbot.2010.05.005

18. Shafikova L.M. Chromosomal aberration of Scots pine growing under technogenic pollution conditions // Asia-Pacific Symposium on Forest Genetic Improvement. Beijing, China. 1994. P. 13.

19. Butorina A.K., Doroshev S.A. Using the cytogenetic characteristics of seedlings Scots pine seeds in environmental monitoring // Ecology of small and medium-sized cities: natural, socio-cultural and economic-political factors: Materialy mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Novomoskovsk, 2001. P. 120–121 (in Russian).

20. Pravdin L.F., Budaragin V.A., Krukliis M.V., Shershukova O.P. Methods of karyological study of conifers // Forest Science. 1972. No. 2. P. 67–75 (in Russian).

21. Dubinina L.G. Structural mutations in experiments with *Crepis capillaries* L. Moskva: Nauka, 1978. 188 p. (in Russian).

22. Makovleva O.A. Cytogenetics: methodical instructions for laboratory works. Buzuluk: Humanitarian and technological institute of Buzuluk (branch) OSU, 2013. 135 p. (in Russian).

23. Butorina A.K., Evstratov N. The first detected case of amitosis in pine // *Forest Genetics*. 1996. V. 37. No. 11. P. 137–139.
24. Alov I.A. Pathologies of mitosis // *Bulletin of AMS USSA*. 1965. No. 11. P. 58–66 (in Russian).
25. Butorina A.K., Kalaev V.N. Analysis of sensitivity of different criteria in cytogenetic monitoring // *Russian Journal of Ecology*. 2000. V. 31. No. 3. P. 186–189. doi: 10.1007/BF02762819
26. Kalaev V.N., Karpova S.S. Cytogenetic monitoring: assessment methods of the environmental pollution and of the condition of organism genetic apparatus. Voronezh: Voronezh State University, 2004. 80 p. (in Russian).
27. Butorina A.K., Kalaev V.N., Mironov A.N., Smorodina V.A., Mazurova I.E., Doroshev S.A., Sen'kevich E.V. Cytogenetic variation in populations of Scots pine // *Russian Journal of Ecology*. 2001. V. 32. No. 3. P. 198–202. doi: 10.1023/a:1011366328809
28. Lakin G.F. *Biometrics. Textbook for biologically specialized higher educational*. Moskva: Vysshaya shkola, 1990. 352 p. (in Russian).
29. Glantz S. *Medical and biological statistics*. Moskva: Praktika, 1999. 459 p. (in Russian).
30. Yancev A.V. *Selection of statistical criterions*. Simferopol: Tavricheskiy natsionalnyy universitet, 2012. 138 p. (in Russian).
31. Kriukov V.I. *Genetic monitoring of anthropogenic pollution of environment: Abstract of doctoral dissertation*. Tula, 2000. 48 p. (in Russian).

Перспективы повторного использования и безопасной утилизации металлосодержащих отходов (обзор)

© 2021. Д. О. Лемешев, к. т. н., доцент, декан, А. С. Протасов, аспирант, В. А. Колесников, д. т. н., профессор, зав. кафедрой, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, e-mail: protasov@muctr.ru, diolem@muctr.ru

Целью обзора является обобщение новейших тенденций в области переработки металлосодержащих отходов, прежде всего, отходов гальванического производства и выявление проблем, которые возникают при разработке методов регенерации ценных и утилизации опасных компонентов.

Многие виды металлосодержащих отходов такие, как гальваносток, шахтный дренаж, отходы металлообработки, металлургического производства и др., до недавнего времени относили к так называемым трудноизвлекаемым отходам, и они подлежали в лучшем случае захоронению на полигонах, что, помимо экономической нецелесообразности, является мощным фактором загрязнения окружающей среды. В настоящее время широко ведутся разработки по максимально полному извлечению ценных компонентов, вторичному использованию и безопасному захоронению опасных веществ.

В работе рассмотрены применяемые и разрабатываемые в настоящее время способы максимального извлечения ценных металлов из отходов, их достоинства и недостатки. Оценена возможность унификации применяемых методов многокомпонентных и смешанных отходов. Уделено внимание перспективам применения шламов в качестве добавок в различные материалы хозяйственного назначения. При этом рассмотрены как влияние вводимых добавок на физико-механические свойства конечного продукта, так и на степень инертности опасных веществ, экологическая безопасность материалов.

Освещены проблемы иммобилизации металлов в матрице основного материала, связанные с особенностями химического и фазового состава, геохимического распределения элементов, процессов, происходящих при высокотемпературной обработке при получении целевого продукта.

В настоящее время исследования по обезвреживанию отходов сводятся, как правило, к рассмотрению побочных продуктов одного предприятия или технологии, содержащей строго ограниченный набор извлекаемых и/или утилизируемых компонентов. Создание централизованных заводов по переработке металлосодержащих отходов позволит существенно увеличить их рентабельность, но значительно осложняет протяжённость технологической цепочки. Знание современных существующих и развивающихся методов в этой области способствует созданию наиболее эффективных технологий.

Ключевые слова: металлосодержащие отходы, гальваношламы, утилизация, высокотемпературные материалы, обезвреживание.

Modern methods of recovery, reuse and safe disposal of hazardous metal-containing waste

© 2021. D. O. Lemeshev ORCID: 0000-0001-5645-1909

A. S. Protasov ORCID: 0000-0003-1877-5034

V. A. Kolesnikov ORCID: 0000-0002-3965-4728

D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology,
9, Miusskaya Square, Moscow, Russia, 125047,
e-mail: protasov@muctr.ru

The purpose of this review is to summarize the latest trends in the processing of metal-containing waste, primarily waste from galvanic production, and to identify the problems that researchers face in the development of methods for the recovery of valuable and disposal of hazardous components.

Many types of metal-containing waste, such as galvanic waste, mine drainage, metalworking waste, metallurgical waste, etc. used to be classified as hard-to-recover waste and, at best, were subject to burial at landfills, which, in addition to economic inexpediency, is a powerful factor of environmental pollution. The development of the most complete recovery of valuable components, reuse and safe disposal of hazardous substances is currently under way.

The paper discusses the currently used and developed methods for the maximum extraction of valuable metals from waste, their advantages and disadvantages. The possibility of unification of the applied methods of multicomponent and mixed waste is evaluated.

Attention is paid to the use of sludge as additives in various materials for household purposes. At the same time, both the influence of the introduced additives on the physical and mechanical properties of the final product and the degree of inertization of hazardous substances and the environmental safety of materials are considered.

The problems of immobilization of metals in the matrix of the base material, associated with the peculiarities of the chemical and phase composition, the geochemical distribution of elements, the processes occurring during high-temperature processing in the process of obtaining the target product are highlighted.

Keywords: metal-containing waste, galvanic sludge, disposal, high-temperature materials, neutralization.

В настоящее время исследования в области нейтрализации отходов обычно ограничиваются рассмотрением технологии или побочных продуктов одного завода, содержащих строго ограниченный набор восстанавливаемых и/или перерабатываемых компонентов. Создание централизованных заводов по переработке металлосодержащих отходов значительно повысило бы их рентабельность, но значительно усложнило бы длину технологической цепочки. Знание существующих и развивающихся методов в этой области способствует созданию наиболее эффективных технологий.

Экспоненциальный рост численности населения земного шара, возрастающие потребности людей и одновременно с тем истощающиеся минеральные ресурсы заставляют всё чаще задумываться об экологической ситуации в мире.

Развитие промышленных предприятий и наращивание темпов производства приводит к тому, что с каждым годом количество невозвратных отходов увеличивается в разы, а, с другой стороны, быстрая индустриализация увеличивает спрос на тяжёлые, цветные и ценные металлы. В связи с этим остро встаёт вопрос изучения альтернативных источников металлов, в том числе способы максимально эффективного использования промышленных отходов, содержащих ценные компоненты, повторное их использование, восстановление и переработка.

В Российской Федерации утверждён Федеральный классификационный каталог отходов, в котором выделены девять блоков, разделённых по областям происхождения отходов. Отходы можно классифицировать по различным признакам: по агрегатному состоянию, по степени токсичности, по фазовому составу и др. Виды отходов, включающие в себя тяжёлые и цветные металлы – это нефтяные катализаторы, медицинские отходы, отходы производства электронных изделий, отработанные аккумуляторы, отходы металлообрабатывающей промышленно-

сти, летучая зола металлургических заводов, предприятий по производству удобрений, химической, лекарственной и красильной продукции, гальванических производств. Такие промышленные отходы содержат опасные элементы (Au, As, Pb, Ag, Ni, Mo, Co, Cu, Zn, Cr, радиоактивные элементы), неправильная утилизация которых приводит к негативным последствиям для человека и окружающей среды (ОС).

Изучение литературных источников показывает, что исследователи во всем мире успешно находят пути решения сложившейся ситуации. Однако свойства веществ очень многообразны, как и процессы, приводящие к изменениям этих свойств и структуры. Это накладывает множественные ограничения на применимость конкретных методов и методик, показывает практическую невозможность создания универсальной технологии переработки металлосодержащих отходов. Зачастую извлечение или обработка отходов для дальнейшего использования в своей стоимости превышает затраты на получение металлов или материалов из природного сырья.

Существует несколько принципиально разных способов обращения с металлосодержащими отходами. До недавнего времени большая часть их подлежала захоронению на полигонах. Главная причина такого подхода заключается в трудноизвлекаемости ценных компонентов и в экономической нецелесообразности. В связи с этим в настоящее время весьма перспективны исследования, направленные на разработку методов, позволяющих наиболее полно извлекать металлы, тем самым минимизируя неблагоприятное воздействие на ОС.

Целью обзора было обобщение новейших тенденций в области переработки металлосодержащих отходов, прежде всего, отходов гальванического производства и выявление проблем, которые возникают при разработке методов регенерации ценных и утилизации опасных компонентов.

Методы извлечения металлов из отходов

Методы утилизации или возврата в оборот металлосодержащих оксидных отходов условно можно классифицировать по принципу их использования: извлечение ценных компонентов; использование «как есть» в виде добавок к различным материалам, имеющим цель инертизации опасных веществ (ОВ) и использование продукта для хозяйственных нужд; совместное использование вышеперечисленных подходов.

Твёрдые металлургические отходы (шлаки, пыль и шламы) традиционно обрабатывают с помощью: пирометаллургии [1], гидрометаллургии [2], методов смешанного типа [3].

Пирометаллургический метод – это традиционный процесс, обычно включающий сжигание отходов, спекание и плавление при высоких температурах. Процесс извлечения облегчается добавлением углерода или любого углеродистого материала, такого как кокс. Методы термической обработки требуют больших затрат энергии, при этом выделяются загрязняющие вещества (ЗВ), что сопровождается потерями металла. Добавление извести и кокса может оказывать негативное влияние на ОС, но это сопоставимо с традиционной добычей металла [4].

Гидрометаллургия – это процесс извлечения металлов, включающий химические реакции, проводимые в водных или органических растворах [5]. Преимущества извлечения металлов этим способом – высокая степень извлечения и относительно низкое воздействие на ОС благодаря возможности контролировать процессы в широком диапазоне параметров, невысокие капитальные вложения и доступность для небольших предприятий. Типичными этапами этого процесса являются выщелачивание, концентрация/очистка и восстановление.

Методы основанные на механизме адсорбции, определяются физико-химическими свойствами адсорбента и тяжёлых металлов (ТМ) и условиями эксплуатации, т. е. температурой, количеством адсорбента, значением рН, временем адсорбции и начальной концентрацией ионов металлов [6]. Варианты сорбции на углеродных нанотрубках [7] показывают хорошие результаты, однако научных публикаций, в которых описывается количественная оценка, роль функциональных групп в сорбции ионов ТМ, недостаточно. В работе [8] приводятся данные по использованию биоорганического полимера хитозана, кото-

рый обладает уникальными свойствами, но низкой механической прочностью и плохой стабильностью, особенно в кислой среде. Для устранения недостатков используют химическую модификацию хитозана. Существует также опыт применения магнитных сорбентов (нацеленных на ферритмагнитные составы), биосорбентов, металлорганических структур.

Различные мембранные методы в настоящее время всё больше входят в практику очистки для удаления загрязняющих веществ из сточных и технологических вод. Варианты метода: нанофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос, прямой осмос, электродиализ [9].

Методы, основанные на электрохимическом окислении – восстановлении [10], применяются для выделения металлов с низким анодным потенциалом. Способ не отличается высокой универсальностью, так как эффективное извлечение металла возможно при подборе определённых характерных параметров и материала электрода, а выделение нескольких металлов делает процесс многостадийным.

Осаждение и коагуляция различных металлов, являясь также зависимым от многих параметров методами (произведение растворимости металла, рН среды, растворителя, осадителя), не могут быть универсальными и как вышеперечисленные способы применяется для стадийного фракционирования компонентов жидких или переведённых в раствор отходов [11].

Неизбежным негативным моментом в этих способах извлечения является то, что извлечение происходит не полностью, а побочными продуктами остаются технологические воды – истинные растворы ионов металлов и высокодисперсные взвеси нерастворимых гидроксидов, которые также требуют дальнейшей утилизации. Например, авторы работы по селективному извлечению Au, Ag, Cu и Zn из гальванических шламов двух ювелирных заводов с использованием смешанного процесса сульфатного обжига и выщелачивания тиосульфатом натрия показали, что наилучшие результаты по извлечению металлов составили: 78% для серебра, 77% для золота, 68% для меди, 49% для никеля и 73% для цинка [12]. Следует отметить весьма высокую степень извлечения ценных металлов без использования высокотоксичных цианидов, однако технологические воды всё ещё содержат ТМ и подлежат дальнейшему обезвреживанию и утилизации.

Эффективность и селективность экстракции пытаются повысить различными методами, например, биовыщелачиванием [13]. Относительно недавно в практику стала входить экстракция в совокупности с воздействием ультразвука [14], показана роль кавитации, индуцированной ультразвуком, которая влияет на химическую и физическую активность в системе твёрдое тело-жидкость.

Другой аспект большинства существующих технологий – избирательность методов [15, 16]. С одной стороны, это позволяет извлекать требуемый компонент и непосредственно направлять его на дальнейшую обработку, что является неоспоримым положительным моментом. С другой стороны, каждая технология разрабатывается с учётом элементарного и минералогического состава, что делает сложным или даже неосуществимым организацию централизованного перерабатывающего предприятия, способного универсально извлекать и утилизировать отходы сложного и тем более переменного состава. Это особенно актуально для относительно небольших предприятий, где затраты на переработку отходов могут значительно превосходить экономическую выгоду основного производства.

Методы иммобилизации загрязняющих веществ

Принципиально отличная, широко исследуемая, но также сильно зависимая от исходного состава методология утилизации твёрдых оксидных отходов заключается в иммобилизации компонентов в прочной матрице основного состава с целью получения инертного материала, пригодного для безопасного захоронения или использования в хозяйственных целях.

Среди отходов особое место занимает гальванический шлам и осадки гальванических ванн. Этот тип отходов находится в лидерах по невозвратности. Часто содержание органических растворителей делает обезвреживание их ещё более трудоёмким. Статистически усреднённый состав гальваношламов по данным работы [17] продемонстрирован в таблице.

Инкапсуляцию ЗВ можно также условно разделить на высокотемпературные и низкотемпературные технологии.

Иммобилизация гальванического шлама, богатого хромом, в матрице сульфоалюминатного цемента была продемонстрирована в исследовании, где были показаны приемлемые прочностные характеристики получаемого ма-

териала, эффекты внедрения Cr(III) в структуру этtringита $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ и высокую стойкость к выщелачиванию ионов трёхвалентного хрома [18]. Однако также было обнаружено, что окисление хрома до шестивалентного состояния способствует его вымыванию в окружающую среду, что, в свою очередь, накладывает определённые ограничения к условиям эксплуатации цемента.

Возможность применения отходов в цементной промышленности в качестве ускорителей твердения цементов показаны в работе [19]. В экспериментах использовали шлам, содержащий в основном большие количества оксида и гидроксида алюминия, что позволило повысить прочность цемента на 42%. В данном случае речь идёт не об обезвреживании отходов, а исключительно о вторичном использовании и, имея в виду экологические риски, авторы отмечают возможность использования разработанных ими методов лишь в случае высокой экономической эффективности.

В работе [20] исследована возможность получения покрытий смешением шлама с неионной асфальтовой эмульсией и последующее формирование вторичного асфальтового барьера с помощью быстро застывающей анионной асфальтовой эмульсии. Результаты стабилизации гальванических шламов с помощью асфальтовых эмульсий продемонстрировали преимущества данного вида стабилизации: высокую универсальность, основанную на способности создавать иммобилизирующий барьер против вымывания загрязнителей, возможность стабилизации влажных отходов, высокую гидрофобность асфальтового связующего, инертность и высокую стабильность в ОС. Экотоксичность материала была проверена на нескольких видах живых биологических объектов. Тесты показали, что стабилизация способствует снижению токсичности некоторых образцов более чем на два порядка [20].

Удержание традиционными керамическими глинами ионов Cu, Ni и Cr в условиях промышленного производства было исследовано в работе [21]. Было показано, что введение гальваношламов снижает механические и эксплуатационные характеристики керамической плитки. Установлено, что возможные механизмы стабилизации ионов металлов – макро- и микрокапсулирование, позволяющее инертнозировать металлы, однако разрушение изделий приводит к ускорению высвобождения ионов в ОС. Работа показывает неправомочность линейного масштабирования вполне

Таблица / Table

Концентрации элементов (в % от сухой массы) в осадках гальванических ванн [17]
Element concentrations (% dry mass) in the sediments of electroplating baths [17]

Элемент Element	Минимум Minimum	Максимум Maximum	Медиана Median	Среднее геометри- ческое Geometric mean	Стандартное геометрическое отклонение Geometric standard deviation	Коэффициент асимметрии Skewness	Количество шламов Number of sludges				
							шахтный дренаж acid mine drainage	металло- обработка metalfinishing	пирометал- лургия pyrometal- lurgical	производство Zn Zinc production	всего total
Al	0,00007	35,4	1,31°	0,938°	6,86	-1,17°	46	52	19	3	120
As	0,0002	15,9	0,030	0,054	36,7*	0,11	12	5	7	5	29
Ca	0,014	40,6	7,43°	4,51°	5,33	-1,37°	46	59	27	9	141
Cd	0,000004	9,02	0,012	0,010	34,8*	-0,44	21	13	9	10	53
Cl	0,0001	8,82	0,740°	0,463°	17,4*	-2,33°	1	11	1	0	13
Co	0,0002	3,10	0,013	0,020	19,3*	0,15	6	11	0	9	26
Cr	< 0,001	28,5	1,37°	0,737°	12,3*	-0,70°	6	60	2	1	69
Cu	0,0003	60,2	0,416°	0,253°	18,4*	-0,45°	41	63	7	9	120
Fe	0,002	74,0	7,71°	5,44°	6,37	-1,04°	46	70	21	13	150
K	< 0,0002	7,20	0,137	0,117	6,08	0,77	13	28	8	1	50
Mg	< 0,012	13,7	0,635	0,535	5,42	-0,79	44	30	21	8	103
Mn	0,001	27,9	0,155°	0,200°	9,06	0,58°	31	29	15	7	82
Na	0,002	9,57	0,568	0,456	4,95	-0,77	26	38	10	2	76
Ni	< 0,0005	36,0	0,500°	0,295°	14,9*	-0,56°	9	60	1	11	81
P	0,004	19,8	0,400	0,327	13,2*	-0,27	13	27	5	1	46
Pb	< 0,0002	16,2	0,080	0,086	14,9*	0,11	13	35	19	12	79
S	0,024	14,1	2,97°	2,20°	4,40	-0,83°	33	29	15	3	80
Si	0,001	39,8	0,868	0,809	6,25	-0,69	31	41	14	1	87
Sn	0,0007	3,76	0,660°	0,305°	5,88	-1,80°	1	16	7	1	25
Ti	0,003	3,54	0,035°	0,056°	5,09	0,96°	14	11	3	4	32
Zn	0,0003	55,7	1,99	1,46	10,0*	-0,99	44	67	26	13	150
Доля от общего числа источников (%) / Proportion of total sources (%)							32	47	14	7	100

успешных лабораторных условий на реальные производственные мощности [21].

Целью исследования работы [22] было изучение возможности применения стеклокерамических материалов из отходов содово-известкового стекла с добавлением гальванического шлама. В частности, была изучена экологическая совместимость стеклокерамических материалов для понимания происходящих явлений иммобилизации в исследуемой системе с целью переработки этих остатков экологически совместимым способом. Уделяется внимание влиянию пористости конечного материала и её влиянию на выщелачиваемость инкапсулированных ОВ, а также увеличению энергоэффективности высокотемпературных процессов [22]. Несмотря на хорошие результаты, полученные в результате исследований по обезвреживанию гальванических отходов, авторы справедливо предполагают, что данный метод пригоден для получения материала, предназначенного для дальнейшего захоронения на полигонах. Совершенствование метода позволило бы в будущем расширить области практического использования готового продукта [22].

Твёрдые отходы, содержащие большое количество CaO , SiO_2 и Al_2O_3 , которые после спекания превращаются в алюмосиликатную систему, можно использовать для получения стеклокерамических пенопластов. Авторы обзора [23] обобщают существующие технологии, уделяя большое внимание разработке технологических параметров, а также влиянию керамической фазы, стеклофазы и пористости на удержание ионов металлов. Также в работе подчёркиваются теоретические аспекты физико-химических превращений, происходящих при высокотемпературной обработке сырья, влияющих на свойства отдельных фаз, распределение компонентов и как следствие иммобилизующую способность стеклокерамической матрицы в отношении ОВ. Описаны способы получения стеклокерамических пенопластов с заданными свойствами – звуко- и теплоизоляционными, прочностными характеристиками [23].

Методы оценки и проблемы инкапсуляции опасных веществ

Несмотря на большое количество работ, посвящённых иммобилизации ионов металлов в керамической матрице, количественная и систематическая оценка степени иммобилизации опасных элементов в процессе производства

силикатной керамики в прошлом проводилась редко, а большинство опубликованных работ в основном посвящены технологическим вопросам [24]. Как правило, силикатная керамика производится из натурального сырья, содержащего незначительные количества вредных веществ. Это послужило причиной того, что в мировой практике отсутствуют нормативные документы, регулирующие содержание в керамических изделиях металлов как источников опасности. Целью работы [24] было обобщение данных по содержанию вредных веществ в различной керамике, включая керамические пигменты, глазури и пр., унифицировать способы оценки возможного влияния опасных компонентов на ОС и рассчитывать их через экспериментально наблюдаемые параметры.

Степень выщелачивания оценивают как количество исследуемого элемента, перешедшего в раствор, отнесённое к общему количеству элемента в материале, выражают в долях или процентах. Данный параметр зависит от природы компонента, характера среды: химического состава, pH, условий проведения эксперимента (температура, время экспозиции). Поэтому параметры проведения стандартизируют, исходя из условий предполагаемого использования конкретного материала.

Для более детального рассмотрения негативного воздействия на ОС материалов и изделий, для стандартизации характеристик основного состава материала как средства иммобилизации потенциально ОВ рассматриваются параметры эффективности инерттизации: мобилизованная фракция, коэффициент опасности, эффективность иммобилизации [24].

Эффективность иммобилизации ε_{HE} (hazardous elements – опасные элементы) выражает процент данного ЗВ, который не мобилизуется во время испытания на выщелачивание керамической массы, содержащей отходы:

$$\varepsilon_{\text{HE}} = \frac{\xi_{\text{total}} - \xi_{\text{leached}}}{\xi_{\text{total}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где ξ_{total} и ξ_{leached} – весовое содержание ОВ в основной массе и фильтрате, соответственно.

Мобилизованная фракция (f_{HE}) – доля ОВ, которая может высвободиться, от общего количества ОВ:

$$f_{\text{HE}} = \frac{\xi_{\text{leached}}}{\xi_{\text{total}}}. \quad (2)$$

Коэффициент опасности (HQ_{HE}) выражается следующим соотношением:

$$HQ_{HE} = \frac{\xi_{leached}}{\xi_{limit}}, \quad (3)$$

где ξ_{limit} – нормативный предел для инертного материала. Предельные значения выщелачивания опасных элементов уменьшаются в следующем ряду: Ba, Zn, Cu, Cr, Mo, As, Pb, Ni, Se, Sb, Cd и Hg (учитывая общепризнанные нормы) [24].

Фазы керамики рассматриваются как акцептор ионов металлов и определены степени встраивания в матрицу стеклофазы и в полиэдрические мотивы керамической фазы. Учитывается влияние факторов:

- окисляющая способность, так как ионы в различной степени окисления имеют разное сродство к матрице, а ионы металлов в высших степенях окисления имеют тенденцию к экстрагированию основаниями;

- значение pH среды, влияющее на выщелачиваемость;

- температура эксплуатации.

Рассмотрены [24] влияние обработки (температура и длительность), наличие пористости и распределение элементов в объёме, так как ионы, располагающиеся на границах раздела твёрдой фазы и жидкости, обладают различной активностью. Изучены геохимические особенности распределения ОВ. Так, например, коэффициенты разделения, полученные для системы шпинель/расплав, показывают сродство в следующем порядке: Cr, V, Zn, Ni, Mo, Cu, As и Pb, они обогащают кристаллическую фазу. Ионы Ba и Sb велики для размещения в кристаллической решётке шпинели и обогащают расплав. Для клинопироксена элементы Cr, Zn, Ni и V обогащают кристаллическую фазу, а Sb, As, Cu и Cd – расплав. Pb и Ba в этой системе распределяются практически равномерно.

В литературе описаны данные, согласно которым коэффициент опасности для Mo превышает пределы в 100% случаев, для Cr – в 30%, для As – в 28% и для Cu – в 12% случаев, что объясняется неполным синтезом керамической матрицы. Стоит упомянуть, что эти данные основаны на изучении литературных источников, касающихся силикатной керамики. Оксидная и фосфатная керамики в работе [24] не рассматривались.

Технология получения оксидного керамического материала из гальванических шламов недавно была предложена в Российском химико-технологическом университете им.

Д.И. Менделеева. Представлена многостадийная технологическая цепочка, включающая в себя флотационные, экстракционные, мембранные, электрохимические методы, позволяющие наиболее полно извлекать из шламов смешанного состава ценные элементы с получением влажных гидроксидов тяжёлых, цветных и чёрных металлов. Последняя стадия заключается в термическом удалении воды с последующим спеканием полученной смеси оксидов. В результате такой обработки могут быть получены гранулы, представляющие собой алюмосиликатную керамику, в структуре которой надёжно связаны различные компоненты первичных стоков. Полученный материал инертен к воздействию щелочей, кислот и растворителей и может использоваться в различных отраслях народного хозяйства [25].

Заключение

Таким образом, решение вопросов возврата в производство, обезвреживания и утилизации твёрдых отходов полностью зависит от их начального состава и способа последующей обработки. Комбинируя различные методы, можно комплексно подойти к утилизации отходов различных классов, а также смешанных отходов.

Для реализации подобных проектов необходимы теоретические и экспериментальные исследования. Это позволит более эффективно проводить предварительные стадии утилизации, более полно извлекать ценные компоненты. Глубокое понимание физико-химических процессов является основой для создания методов высокой степени инертности неизвлекаемых компонентов с получением материалов пригодных для использования в хозяйственных нуждах.

В большинстве случаев, используя современные наработки, можно обеспечить полное обезвреживание и многократный возврат в производство ценных продуктов, которые сейчас утилизируют захоронением на полигонах.

References

1. Bender O.W., Schroeter R.A., Garcia M.G., Szenté R.N. Treating electroplating residues with thermal plasmas // JOM. 1998. V. 50. No. 7. P. 32–35. doi: 10.1007/s11837-998-0190-0
2. Silva J.E., Soares D., Paiva A.P., Labrincha J.A., Castro F. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media // Journal of Hazardous Materials. 2005. V. 121. No. 1–3. P. 195–202. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.02.008

3. Rossini G., Bernardes A.M. Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. V. 131. No. 1–3. P. 210–216. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.035
4. Krishnan S., Zulkapli N.S., Kamyab H., Taib S.M., Din M.F.M., Majid Z.A., Chairapat S., Kenzo I., Ichikawa Y., Nasrullah M., Chelliapan S., Othman N. Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: An overview // *Environmental Technology & Innovation*. 2021. V. 22. No. 1–3. Article No. 101525. doi: 10.1016/j.eti.2021.101525
5. Jha M.K., Kumar V., Singh R.J. Review of hydro-metallurgical recovery of zinc from industrial wastes // *Resources, Conservation and Recycling*. 2001. V. 33. No. 1. P. 1–22. doi: 10.1016/S0921-3449(00)00095-1
6. Yang X., Wan Y., Zheng Y., He F., Yu Z., Huang J., Wang H., Ok Y.S., Jiang Y., Gao B. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 366. P. 608–621. doi: 10.1016/j.cej.2019.02.119
7. Karnib M., Kabbani A., Holail H., Olama Z. Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite // *Energy Procedia*. 2014. V. 50. P. 113–120. doi: 10.1016/j.egypro.2014.06.014
8. Ngah W.W., Fatinathan S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads // *Chemical Engineering Journal*. 2008. V. 143. No. 1–3. P. 62–72. doi: 10.1016/j.cej.2007.12.006
9. Abdullah N., Yusof N., Lau W.J., Jaafar J., Ismail A.F. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019. V. 76. P. 17–38. doi: 10.1016/j.jiec.2019.03.029
10. Yang X., Liu L., Tan W., Qiu G., Liu F. High-performance Cu²⁺ adsorption of birnessite using electrochemically controlled redox reactions // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. V. 354. P. 107–115. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.04.069
11. Ojovan M.I., Lee W.E., Kalmykov S.N. Treatment of radioactive wastes // *An introduction to nuclear waste immobilisation* / Eds. M.I. Ojovan, W.E. Lee, S.N. Kalmykov. Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 231–269. doi: 10.1016/B978-0-08-102702-8.00016-9
12. Amaral F.A.D., dos Santos V.S., Bernardes A.M. Metals recovery from galvanic sludge by sulfate roasting and thiosulfate leaching // *Minerals Engineering*. 2014. V. 60. No. 3. P. 1–7. doi: 10.1016/j.mineng.2014.01.017
13. Shanableh A., Omar M. Bio-acidification and leaching of metals, nitrogen, and phosphorus from soil and sludge mixtures // *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. 2003. V. 12. No. 4. P. 565–589. doi: 10.1080/713610989
14. Li C., Xie F., Ma Y., Cai T., Li H., Huang Z., Yuan G. Multiple heavy metals extraction and recovery from hazardous electroplating sludge waste via ultrasonically enhanced two-stage acid leaching // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. V. 178. No. 1–3. P. 823–833. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.013
15. de Souza E Silva P.T., de Mello N.T., Menezes Duarte M.M, Montenegro M.C.B.S.M., Araújo A.N., de Barros Neto B., da Silva V.L. Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. V. 128. No. 1. P. 39–43. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.07.026
16. Torras J., Buj I., Rovira M., de Pablo J. Chromium recovery from exhausted baths generated in plating processes and its reuse in the tanning industry // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. V. 209–210. P. 343–347. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.036
17. Chen D.T., Au W.Y., van Ewijk S., Roy A., Stegemann J.A. Elemental and mineralogical composition of metal-bearing neutralisation sludges, and zinc speciation – A review // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. V. 416. Article No. 125676. doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125676
18. Luz C.A., Rocha J.C., Cheriaf M., Pera J. Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement // *Construction and Building Materials*. 2009. V. 23. No. 2. P. 595–601. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.04.004
19. Stepanov S., Morozov N., Morozova N., Ayupov D., Makarov D., Baishev D. Efficiency of use of galvanic sludge in cement systems // *Procedia Engineering*. 2016. V. 165. No. 309. P. 1112–1117. doi: 10.1016/j.proeng.2016.11.827
20. Bednarik V., Vondruska M., Koutny M. Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions // *Journal of Hazardous Materials*. 2005. V. 122. No. 1–2. P. 139–145. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.021
21. Bocanegra J.J.C., Mora E.E., González G.I.C. Galvanic sludges: Effectiveness of red clay ceramics in the retention of heavy metals and effects on their technical properties // *Environmental Technology & Innovation*. 2019. V. 16. No. 6. Article No. 100459. doi: 10.1016/j.eti.2019.100459
22. Felisberto R., Santos M.C., Arcaro S., Basegio T.M., Bergmann C.P. Assessment of environmental compatibility of glass-ceramic materials obtained from galvanic sludge and soda-lime glass residue // *Process Safety and Environmental Protection*. 2018. V. 120. No. January/March (329). P. 72–78. doi: 10.1016/j.psep.2018.08.032
23. Zhang J., Liu B., Zhang S. A review of glass ceramic foams prepared from solid wastes: Processing, heavy-metal solidification and volatilization, applications // *The Science of the Total Environment*. 2021. V. 781. Article No. 146727. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146727
24. Ardit M., Zanelli C., Conte S., Molinari C., Cruciani G., Dondi M. Ceramisation of hazardous elements: Benefits and pitfalls of the inertisation through silicate ceramics // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. V. 423. No. Pt A. Article No. 126851. doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126851
25. Mazhuga A.G., Kolesnikov V.A., Sakharov D.A., Korolkov M.V. Technogenic waste of I and II hazard classes – a resource for obtaining secondary products // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 61–67 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-061-067

Комплексная переработка отходов обогащения фосфатных руд

© 2021. Д. Ю. Тураев, д. т. н., н. с.,
И. А. Почиталкина, д. т. н., профессор,
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,
e-mail: membr_electr@mail.ru, pochitalkina@list.ru

Производство высококачественных фосфатных удобрений, в частности кислых фосфатов кальция, требует использования руды, богатой фосфатами (выше 28% P_2O_5) и содержащей минимальное количество примесей, в числе которых и вредные. Отсутствие таких крупных природных месторождений приводит к необходимости обогащения имеющейся фосфатной руды, содержащей среднее количество фосфатов (14–23% P_2O_5) и загрязнённой различными примесями. Обогащение полиминеральных фосфатных руд приводит к получению их концентратов и отходов (шламов). Шлам представляет собой смесь из глинистых примесей, соединений железа, фосфора, содержащихся в исходной руде, а также токсичных поверхностно-активных веществ, используемых при её флотационном обогащении. Это препятствует использованию шлама в качестве вторичного источника сырья в какой-либо отрасли промышленности и его возврату в отработанные месторождения.

Отсутствие методов переработки шламов приводит к их накоплению и загрязнению окружающей среды: сокращается площадь плодородных земель, увеличивается загрязнение близлежащих природных водоёмов. Предлагаемая комплексная физико-химическая технология переработки отходов обогащения фосфатных руд с использованием азотной кислоты направлена на улучшение экологической обстановки в регионах-производителях фосфатного сырья и получение ряда ценных продуктов, важных для народного хозяйства: глауконитовый песок, глина, гидрофосфат- и нитрат кальция. Экспериментальным путём установлен выход продуктов переработки шлама, который составил: 68,6% глауконита, 6,91% глины, 12,9% технического гидрофосфата кальция, 18,2% технического нитрата кальция. Продукты переработки – глина и глауконитовый песок наиболее широко используются в строительной промышленности, в частности, в производстве кирпичей и бетона. Глауконитовый песок и глина используются в производстве сорбентов, красок и грунтовок. Гидрофосфат и нитрат кальция используются в сельском хозяйстве в качестве фосфор- и азотсодержащих удобрений, соответственно.

Ключевые слова: фосфатная руда, шламы, азотнокислотный способ переработки отходов, глауконитовый песок, глина, гидрофосфат кальция, нитрат кальция.

Complex processing of phosphatic ores enrichment waste

© 2021. D. Y. Turaev ORCID: 0000-0003-3228-1444*
I. A. Pochitalkina ORCID: 0000-0002-3964-4773*
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,
e-mail: membr_electr@mail.ru, pochitalkina@list.ru

The production of high-quality phosphate fertilizers, in particular calcium acid phosphates, requires the use of ore rich in phosphates (above 28 wt.% P_2O_5) and containing a minimum amount of impurities, including harmful ones. The absence of such large natural deposits leads to the need to enrich the existing phosphate ore containing an average amount of phosphates (14–23% P_2O_5) and contaminated with various impurities. Enrichment of polymineral phosphate ores leads to the production of their concentrates and waste (sludge). Sludge is a mixture of clay impurities, iron compounds, phosphate substances contained in the original ore, as well as toxic surfactants used in its flotation enrichment. This prevents the use of sludge as a secondary source of raw materials in any industry and its return to waste deposits.

The lack of methods for processing sludge leads to their accumulation and environmental pollution: the area of fertile land is shrinking, pollution of nearby natural water bodies increases. The proposed integrated physicochemical technology for processing phosphate ore dressing wastes using nitric acid is aimed at improving the environmental situation in the regions producing phosphate raw materials and obtaining a number of valuable products important for the national economy: glauconite sand, clay, hydrogen phosphate and calcium nitrate. The yield of sludge processing products was experimentally established, which amounted to: 68.6% glauconite, 6.91% clay, 12.9% technical calcium hydrogen phosphate, 18.2% technical calcium nitrate. Processing products – clay and glauconite sand are most widely used in the construction industry, in particular, in the production of bricks and concrete. Glauconite sand and clay are

used in the production of sorbents, paints and primers. Hydrophosphate and calcium nitrate are used in agriculture as phosphorus and nitrogen fertilizers, respectively.

Keywords: phosphatic ore, slimes, the nitric-acid method of processing of a waste, glauconitic sand, clay, hydrophosphate of lime, nitrocalcite.

Высокий спрос на фосфатные удобрения приводит к активной эксплуатации месторождений Российской Федерации, богатых качественной фосфатной рудой [1–2], что приводит к их истощению. Для сохранения темпов производства фосфатных удобрений необходимо расширение сырьевой базы за счёт более бедных фосфатных месторождений. Различные методы первичного обогащения сырья: механические (сепарационный просев) [3, 4] и гравитационно-флотационные с применением химических реагентов [5] позволяют повысить содержание основного компонента (фосфора), но образующиеся при этом отходы загрязняют окружающую среду (ОС). Отходы обогащения имеют полиминеральный состав: бентонитовую глину, глауконит (тёмно-зелёный песок) и остатки фосфатной руды, поэтому в целях использования их в качестве вторичного сырья по одному из компонентов требуется отделение остальных. Потенциальные области применения отходов обогащения фосфатных руд рассматривались в ряде работ [6–10]. Авторами работы [6] исследована возможность выделения соединений железа(III) с помощью метода магнитной сепарации и использования полученного остатка в качестве удобрений. Для использования глауконита в качестве обычного или магнитного сорбента показана предварительная очистка от примесей [7]. Перспектива использования глауконита в качестве песка для приготовления цементно-бетонной смеси возможна после удаления глинистых примесей, оказывающих негативное влияние на процессы твердения бетона, также остатки фосфатной руды, уступающие по механической прочности остальным компонентам бетона, что отрицательно сказывается на его качественных характеристиках. Применение глауконита в качестве тёмно-зелёного пигмента при производстве светостойких и химически стойких красок [8] возможно после предварительной очистки от мешающих компонентов, которые изменяют цвет пигмента и ухудшают реологические свойства краски. Железосодержащие глинистые примеси можно использовать в производстве гончарных изделий, кирпичей [9], в производстве цемента термическим спосо-

бом, но только после отделения от остальных компонентов шлама. Таким образом, для использования глины и глауконита в конкретных приложениях необходимо их разделение, а химическая переработка остатков фосфатной руды в фосфорсодержащие продукты позволит использовать их как удобрения [10].

Накопление и размещение фосфорсодержащего шлама сопровождается начислением штрафов за загрязнение ОС. Применение к отходам обогащения фосфатных руд известных технологий по переработке фосфатных руд на фосфатные удобрения малоэффективно и экономически нецелесообразно. Сернокислотная технология переработки фосфатных руд [11] сопровождается образованием техногенного отхода гипса [12, 13], загрязняющего ОС [14]. Глауконитовый песок и глинистые примеси мешают его утилизации. Электродуговой термический способ переработки фосфатной руды на H_3PO_4 , с последующим её использованием для производства фосфатных удобрений [15], имеет недостатки: значительные энергетические затраты, коррозия оборудования [16], образование токсичных соединений: CO и паров белого фосфора. При использовании данного способа переработки шлама затраты электроэнергии на единицу массы полученной H_3PO_4 увеличатся пропорционально уменьшению содержания фосфат-ионов в шламе по отношению к исходной руде. Кроме того, глина и глауконитовый песок превратятся в силикатные металлургические шлаки, имеющие весьма ограниченное применение в народном хозяйстве. Азотнокислотный способ переработки фосфатных руд на фосфатные удобрения чувствителен к примесям железа и образует большое количество $Ca(NO_3)_2$ [17, 18]. Азотнокислотный способ [19] является наиболее перспективным для очистки глауконита и глины в шламе от остатков фосфатной руды и наиболее подходящим для собственно переработки шлама.

Цель настоящей работы – исследовать возможность переработки отходов обогащения фосфатной руды на промышленно значимые продукты: глауконит, глину и минеральные удобрения.

Новизна данного исследования заключается в разработке технологии комплексной

переработки отходов обогащения фосфатных руд с получением ряда ценных продуктов.

Целесообразность данного исследования обусловлена: 1) отсутствием технологии комплексной переработки отходов обогащения фосфатных руд с получением ценных продуктов, 2) загрязнением ОС отходами обогащения фосфатных руд; 3) высокими затратами за размещение отходов.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали образец шлама после обогащения фосфатной руды, а также продукты его азотно-кислотного разложения.

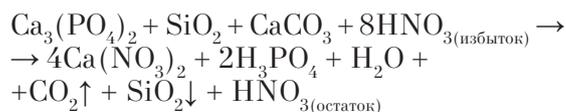
Состав растворов контролировался путём их анализа на содержание протонов, ионов кальция, железа, алюминия и фосфат-ионов, который проводили ацидометрическим, комплексонометрическим и редоксометрическим титрованием [20].

Микроструктуру полученных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (JEOL 1610 LV, Япония), их химический состав – методом рентгенофлуоресцентного анализа (SSD X-Max Inca Energy, Oxford Instruments, Великобритания) с использованием инструментальной базы Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

За результат измерений принимали среднее значение из трёх измерений. Погрешность рентгенофлуоресцентного анализа составляет до 2%. Обработку результатов исследований проводили с использованием стандартного программного обеспечения, входящего в комплект Microsoft Office 2007.

Результаты и обсуждение

Навеска шлама – отхода после обогащения фосфатной руды, содержащей важные для получения фосфорных удобрений элементы, масс. %: CaO – 10,0±0,2 (Ca – 7,16), P₂O₅ – 5,87±0,11 (P – 2,57), массой 120,0 г была смешана с дистиллированной водой, а в полученную суспензию добавлен раствор 63% азотной кислоты. После завершения реакции:



нерастворимая часть была отделена декантацией, полученный раствор профильтрован. Декантированный осадок промыт дистиллированной водой, промывная вода присоединена к фильтрату.

Промытый декантированный осадок методом многократного смешения с дистиллированной водой и отстаивания разделён на водно-песчаную и водно-глинистую фракцию, которые были высушены до постоянной массы. Образцы глауконитового песка и глины исследовали с помощью электронного микроскопа для определения структуры их поверхности и химического состава. Согласно результатам анализа, глауконитовый песок содержит (масс. %): Si – 15,75±0,30, Al – 3,91±0,08, Fe – 7,74±0,15, K – 2,25±0,04, Ca – 0,57±0,01, Mg – 0,76±0,01, P – 0,70±0,01, O – 51,5±1,0 (рис. 1).

Глина содержит (масс. %): Si – 7,09±0,14, Al – 2,44±0,05, Fe – 11,1±0,2, K – 1,02±0,02, Ca – 0,30±0,01, Mg – 0,39±0,01, P – 3,29±0,07, O – 45,4±0,9 (рис. 2). На основании по-

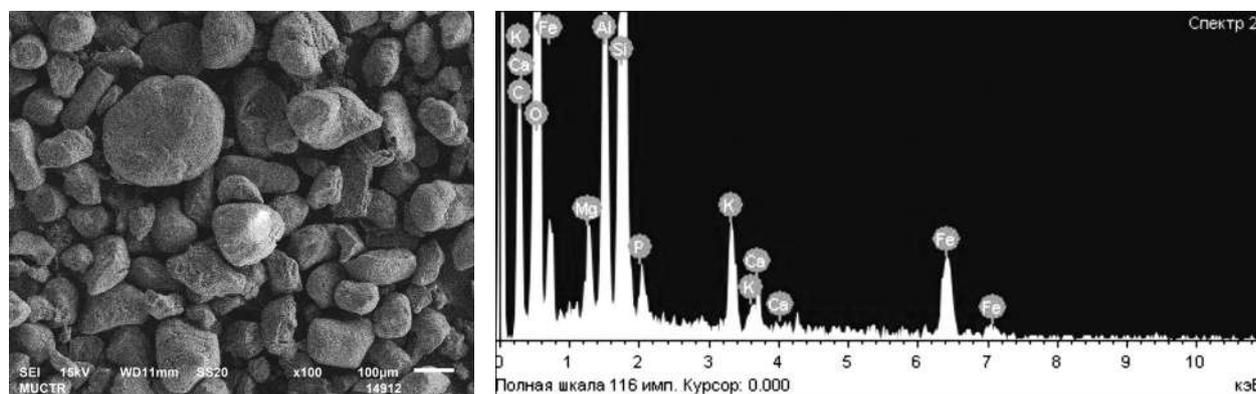


Рис. 1. Исследование структуры поверхности (слева) и элементного состава (справа) глауконита, полученного из шлама
Fig. 1. Research of a surface structure (at the left) and element composition (on the right) of glauconitic sand obtained from slimes

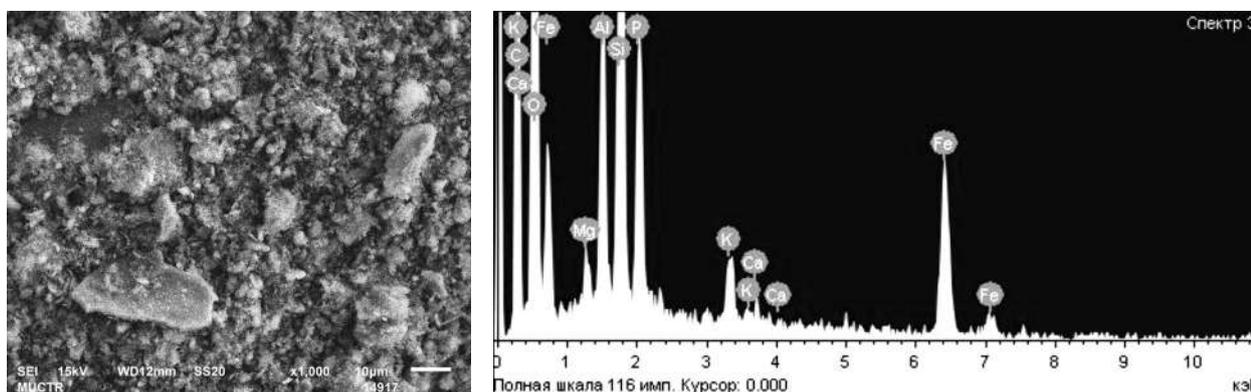


Рис. 2. Исследование структуры поверхности (слева) и элементного состава (справа) глины, полученной из шлама
Fig. 2. Research of a surface structure (at the left) and element composition (on the right) of the clay obtained from slimes

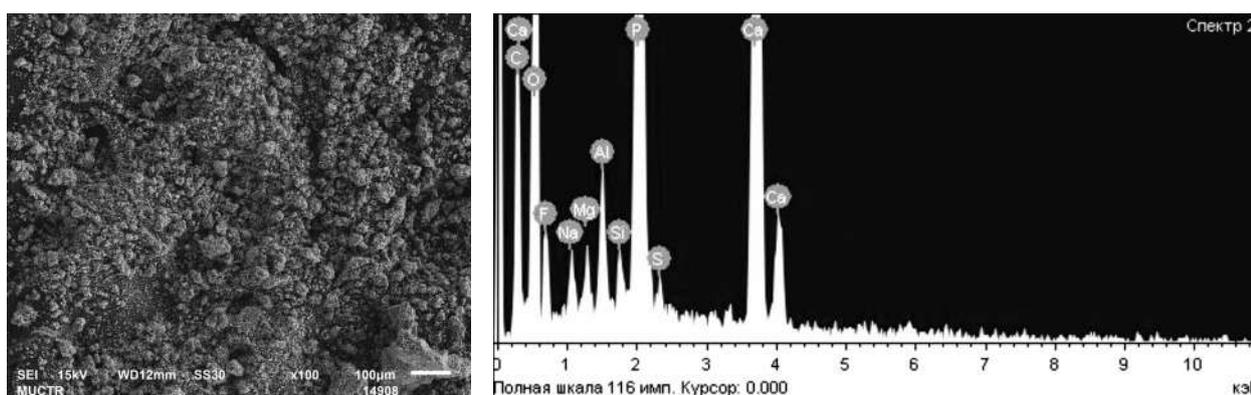


Рис. 3. Исследование структуры поверхности (слева) и элементного состава (справа) гидрофосфата кальция, полученного из шлама
Fig. 3. Research of a surface structure (at the left) and element composition (on the right) the hydrophosphate of lime obtained from slimes

лученных данных можно констатировать, что произошло растворение и удаление карбонатно-фосфатной составляющей шлама. При этом глина содержит большое количество соединений железа, что не позволяет её использовать для производства фарфора или фаянса, но делает возможным применение для производства кирпичей и цемента. Повышенное содержание фосфора в глине объясняется её высокими адсорбционными свойствами, а низкое содержание в ней кальция и магния подтверждает их успешную экстракцию в раствор.

Глауконитовый песок содержит достаточно много железа, что позволяет его использовать в качестве магнитного сорбента.

Из азотнокислого фильтрата был получен технический гидрофосфат кальция (15,49 г), который был исследован с помощью электронного микроскопа для определения структуры поверхности и химического состава, он

содержит (масс.%): Al – 1,14±0,02, Fe – 0, Ca – 17,8±0,4, Mg – 0,44±0,01, P – 14,38±0,28, O – 45,1±0,9 (рис. 3). Также был получен технический нитрат кальция (21,9 г).

Высокое содержание фосфора (32,9% в пересчёте на P₂O₅) в гидрофосфате кальция позволяет использовать его в качестве фосфорного удобрения, либо перерабатывать на более концентрированное по фосфору удобрение – дигидрофосфат кальция. Нитрат кальция можно использовать в качестве азотного удобрения, либо переработать на более концентрированное по азоту удобрение – нитрат аммония.

Переработка шлама азотнокислотным методом показала, что он состоит из глауконитового песка и глины в массовом соотношении 10 : 1. Поскольку количество накопленных отходов обогащения фосфатной руды в России исчисляется миллионами тонн, то переработка шлама сможет обеспечить песком

и глиной строительную промышленность на годы вперед. Кроме того, представленным методом переработки шлама извлекается 72,4% фосфора в виде соединений P(V) и попутно 62,1% кальция в виде нитрата кальция, которые можно использовать в качестве удобрения.

Заключение

В результате комплексной переработки отходов обогащения фосфатных руд (шлама) азотнокислотным способом получают ценные продукты для строительной промышленности – глауконит и глина в количестве, соответственно, 68,6 и 6,91% от массы исходного шлама. Попутно получают два вида удобрений, широко используемых в сельском хозяйстве: фосфорсодержащее (гидрофосфат кальция с содержанием P(V) в пересчёте на P₂O₅ 32,9%) и азотсодержащее (нитрат кальция) в количестве, соответственно, 12,9 и 18,2% от массы исходного шлама. Переработка шлама обеспечивает экологическую безопасность производства, исключает загрязнение близлежащих водоёмов и высвобождает занятые им под шламонакопители земельные территории.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в выполнении инструментальных методов анализа образцов методом РФА и СЭМ.

References

1. The order of the Government of the Russian Federation № 2914-r from December, 22nd 2018. About strategy of development of a mineralno-raw-material base of the Russian Federation till 2035 [Internet resource] <http://www.publication.pravo.gov.ru> (Accessed: 14.06.2021) (in Russian).
2. Lygach A.V. About a condition and prospects of use Egorevsky nodule phosphorites in Voskresensky municipal area of the Moscow area // Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten (nauchno-tekhnicheskiy zhurnal). 2018. No. 6. P. 29–37 (in Russian). doi: 10.25018/0236-1493-2018-6-0-29-37
3. Wei X.S., Huang Q.S., Li Y.X. Study on dense media separation and its application in Huaguoshu phosphorite deposit // Geol. Chem. Miner. 2010. V. 3. P. 186–188 (in Chinese).
4. Shariat S., Ramadi A., Salsani A. Benefication of low-grade phosphate deposits by a combination of calcinations and shaking tables // Southwest Iran. Minerals. 2015. No. 5. P. 367–379. doi: 10.3390/min5030367

5. Sun K., Liu T., Zhang Y.M., Liu X., Wang B., Xu C.B. Application and mechanism of anionic collector sodium dodecyl sulfate (SDS) in phosphate beneficiation // Minerals. 2017. No. 7. Article No. 29. doi: 10.3390/min7020029
6. Syrchina N.V., Ashihmina T.Ya., Bogatyryova N.N., Cantor G.Ya. Prospects for using phosphate rock enrichment tailings as fertilizers for organic farming // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 1. P. 160–167 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-160-166
7. Peregudov J.S., Mezhril R., Gorbunova E.M., Niftaliev S.I. Sorbent's rebuzzing on a basis glauconitic sand for assembly of oil and mineral oil // The condensed environments and interfaces. 2020. V. 22. No. 2. P. 87–95 (in Russian). doi: 10.17308/kcmf.2020.22/2852
8. VicArt. Goods for artists. Oil paint, Glauconite, "Master class" [Internet resource] <https://vikart-molbert.ru/kraski/masl-kraski/maslo-master-klass/glaukonit-master-klass-tuba-46-ml.html> (Accessed: 21.06.21) (in Russian).
9. Stroykomplekt. Brick production methods [Internet resource] https://www.strd.ru/info/kirpich/sposoby_proizvodstva_kirpicha (Accessed: 21.06.21) (in Russian).
10. Levin B.V., Davydenko V.V., Sushchev S.V., Rakcheeva L.V., Kuzmicheva T.N. The Urgency and practical steps on involving of low-grade phosphatic raw materials in processing on difficult fertilizers // Khimicheskaya promyshlennost segodnya. 2006. No. 11. P. 11–18 (in Russian).
11. Kijkowska R., Pawlowska-Kozinska D., Kowalski Z., Jodko M., Wzorek Z. Wet-process phosphoric acid obtained from Kola apatite. Purification from sulphates, fluorine, and metals // Separation and Purification Technology. 2002. V. 28. No. 3. P. 197–205. doi: 10.1016/S1383-5866(02)00048-5
12. Bingqi W., Lin Y., Tong L., Jianxin C. Study on the kinetics of hydration transformation from hemihydrate phosphogypsum to dihydrate phosphogypsum in simulated wet process phosphoric acid // ACS Omega 2021. No. 6. P. 7342–7350. doi: 10.1021/acsomega.0c05432
13. Klassen P.V., Sushchev S.V., Klados D.K., Mironov V.E., Rakcheeva L.V., Kochetkova V.V., Kuzmicheva T.N., Zlobina E.P. Studying of possibility of use of domestic phosphorites (on an example egor'evskich) for reception of an extraction phosphoric acid and mineral fertilizers // Khimicheskaya promyshlennost segodnya. 2010. No. 2. P. 24–31 (in Russian).
14. Pérez-López R., Macías F., Cánovas C.R., Sarmiento A.M., Pérez-Moreno S.M. Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: an insight from geochemical signatures // Sci. Total Environ. 2016. V. 553. P. 42–51. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.070
15. Soussi-Baatout A., Brahim Kh., Khattech I., Kamoun L., Jemal M. Thermochemical and kinetic inves-

tigations of the phosphoric attack of Tunisian phosphate ore // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018. No. 131. P. 3124–3132. doi: 10.1007/s10973-017-6825-z

16. Hang M., Xiao F., Bo Z. Self-anticorrosion for the combustion tower of heat recovered thermal process phosphoric acid production // *Process Safety and Environmental Protection*. 2018. V. 118. P. 330–347. doi: 10.1016/j.psep.2018.07.008

17. Pochitalkina I.A., Kondakov D.F., Vinokurova O.V. The behaviour of impurities of phosphorite of the Polpinskogo deposit in the course of acid extraction // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018. V. 63. No. 5.

P. 550–553 (in Russian). doi: 10.7868/S00444457-X18050033

18. Pochitalkina I.A., Kondakov D.F., Vinokurova O.V. Effect of physicochemical factors on textural characteristics of silica-rich phosphorite // *Neorganicheskie materialy*. 2019. V. 55. No.8. P.793–797 (in Russian).doi:10.1134/S0020168519080132

19. Marcato R., Giuliotti M. Production of dicalcium phosphate by treatment of phosphate rock concentrate with nitric acid // *Fertilizer research*. 1993. V. 34. P. 203–207. doi: 10.1007/BF00750565

20. Analytical chemistry. Chemical methods of the analysis / Ed. O.M. Petruhina. Moskva: Khimiya, 1992. 400 p. (in Russian).

Каталитическая окислительная деструкция красителя азорубина в сточных водах

© 2021. Т. В. Конькова, д. т. н., профессор,
И. С. Белкина, аспирант,
А. Д. Стоянова, к. т. н., ст. преподаватель,
В. А. Колесников, д. т. н., профессор,
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125480, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,
e-mail: kontat@list.ru

Исследована каталитическая активность кобальтсодержащих катализаторов типа Фентона на различных носителях (оксид алюминия, оксид кремния, цеолит, слоистый алюмосиликат) в процессе окислительной деструкции красителя азорубина пероксидом водорода в сточных водах. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что кобальт на поверхности катализаторов находится в двухвалентном состоянии, но в различных формах (CoAl_2O_4 , CoO , Co_2SiO_4 и в виде иона). Все катализаторы проявили высокую активность в деструкции красителя за исключением Co/SiO_2 , что обусловлено образованием фазы силиката кобальта. Он проявил также минимальную устойчивость к вымыванию активного компонента в раствор. Максимальную стабильность имеют катализаторы, в которых Co представлен в форме CoAl_2O_4 , при этом концентрация ионов кобальта, вымываемых в раствор, в нейтральной среде не превышала предельно допустимой. Катализатор $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ является перспективным материалом для обезвреживания сточных вод, содержащих органические красители.

Ключевые слова: катализаторы типа Фентона, окислительная деструкция, красители, сточные воды, азорубин.

Catalytic oxidative degradation of the azorubine dye in wastewater

© 2021. T. V. Kon'kova ORCID: 0000-0002-7151-6317, I. S. Belkina ORCID: 0000-0001-8072-6968,
A. D. Stoyanova ORCID: 0000-0001-6749-1770, V. A. Kolesnikov ORCID: 0000-0002-3965-4728,
Mendelev University of Chemical Technology,
9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,
e-mail: kontat@list.ru

The catalytic activity and resistance to leaching of the active component into a solution of Co-containing Fenton-type catalysts on carriers was investigated in the process of oxidative degradation of organic dyes with hydrogen peroxide in wastewater on the example of azorubin. Aluminum oxide, silicon oxide, zeolite, and natural montmorillonite were used as carriers. The XPS established that the cobalt on the surface of the catalysts is in a divalent state, but in the different forms: CoAl_2O_4 , CoO , Co_2SiO_4 and in the form of an ion, as evidenced by the binding energy of $\text{Co}2p$, equal to 781.7–782.3 eV. All catalysts showed high activity in the destruction of the dye in an acidic medium, with the exception of Co/SiO_2 , which is due to the formation of the cobalt silicate phase. With an increase in the pH of the solution, the degree of discoloration of azorubin in the presence of all catalysts decreases except CoNaY , which is due to a decrease in the oxidative potential of OH radicals in an alkaline medium. The activity of the CoNaY catalyst is practically insensitive to the pH of the solution, which is associated with the formation of perox compounds on the surface of the catalyst that can oxidize the adsorbed dye. The leaching of cobalt ions into the solution from the catalyst surface is inversely proportional to the increase in pH. The maximum stability was shown by catalysts in which cobalt is presented in the form of CoAl_2O_4 , while the concentration of Co^{2+} leached into solution in a neutral medium was 0.05 mg/L, which did not exceed the maximum permissible concentration. During 10 repeated cycles of the $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ catalyst, the degree of discoloration of the dye solution was 89–92%, while the total loss of the active component in the solution during this time did not exceed 0.5 wt.%. The presented catalyst is a promising material for the neutralization of wastewater containing organic dyes.

Keywords: Fenton-type catalysts, oxidative destruction, dyes, wastewater, azorubine.

Загрязнение воды красителями является серьёзной экологической проблемой и требует внимания, поскольку солнечный свет не проходит через такую воду, что снижает интенсивность фотосинтеза. Кроме того, многие красители токсичны для животных и растений, обитающих в воде. Азурин – это органический моноазокраситель, широко используемый в пищевой, фармацевтической, косметической промышленности. В работах [1, 2] выявлено негативное действие азурин на крыс, а именно, влияние на липидный профиль и увеличение биомаркеров окислительного стресса, гепатотоксичность и онкогенез печени. Для удаления органических примесей и азурин, в том числе из сточных вод, описано несколько основных методов: адсорбционный [3–5], электрохимический [6] и каталитический [7–9]. Каталитическая окислительная деструкция красителей и других органических веществ в сточных водах с помощью катализаторов типа Фентона, содержащих соединения переходных металлов, в присутствии которых образуется высокоэффективный окислитель – OH⁻-радикалы из пероксида водорода, является перспективным методом очистки. Развитие подобных технологий сдерживается отсутствием катализаторов, устойчивых к выщелачиванию активных компонентов в воду в процессе окислительной деструкции. В периодической литературе имеется значительное количество работ на тему каталитической деструкции органических красителей, однако вопрос устойчивости катализаторов и вторичного загрязнения очищаемой воды ионами переходного металла обычно остаётся за рамками исследований [10–16]. Разработка стабильных катализаторов и соответственно технологий обезвреживания сточных вод, содержащих органические красители, остаётся на сегодняшний день актуальной задачей.

Целью данной работы являлся синтез катализаторов, а также анализ их активности и устойчивости в процессе окислительной деструкции красителя азурин в промышленных сточных водах.

Объекты и методы исследования

Каталитическую деструкцию красителя осуществляли в присутствии кобальтсодержащих нанесённых катализаторов. Носителями служили γ -Al₂O₃, силикагель, слоистый алюмосиликат монтмориллонит и цеолит. Катализаторы были получены различными способами. Co/Al₂O₃ и Co/SiO₂ синтезировали пропиткой

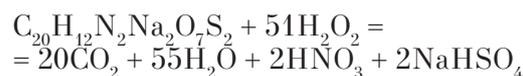
по влажёмкости гранулированных носителей 0,5М раствором Co(NO₃)₂, с последующей сушкой и прокаливанием при 600 °С. Катализаторы на основе цеолитов CoNaY получали методом ионного обмена высококремнистого цеолита NaY с молярным соотношением SiO₂/Al₂O₃, равным 4,8–4,9. Ионный обмен осуществляли при 80 °С, в соотношении объёмов твёрдой (Т) и жидкой (Ж) фаз Т : Ж = 1 : 10 из 0,1М раствора Co(NO₃)₂, прокаливанием при 500 °С. Катализаторы на основе природного монтмориллонита Co/ММТ получали методом пилларирования по методике, описанной в [17]. Содержание монтмориллонита в природном образце составляло 90–95%. Кобальт вводили в монтмориллонит в виде полигидроксикомплексов с алюминием. После ионного обмена образец подвергали сушке при комнатной температуре и прокаливали при 500 °С.

Пористую структуру катализаторов (удельную поверхность $S_{уд}$, суммарный объём пор V_{Σ} , объём микропор $V_{микро}$ и диаметр пор D) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при -196 °С на приборе Nova 1200 e. Перед измерением изотерм адсорбции образцы активировали при 300 °С в вакууме.

Содержание кобальта в катализаторах определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью INCA ENERGY анализатора в центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева на базе РХТУ.

Состояние кобальта в поверхностном слое анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на SPECS спектрометре.

Окислительную деструкцию азурин в присутствии синтезированных катализаторов с помощью пероксида водорода проводили при 60 °С, в интервале рН от 3 до 9, концентрации красителя 20 мг/л и содержания катализатора 5 г/л. Об эффективности процесса судили по обесцвечиванию раствора вследствие разрушения азогруппы и снижению его оптической плотности при длине волны 517 нм на спектрофотометре СФ-2000. Количество пероксида водорода, добавляемое в систему, было трёхкратным в соответствии со стехиометрическим и необходимым для полного окисления азурин до диоксида углерода и воды по реакции:



Процесс обесцвечивания осуществляли в течение 2 ч. Устойчивость катализаторов

в отношении вымывания кобальта в раствор определяли на основании концентрации ионов кобальта в растворе после катализа атомно-абсорбционным методом с помощью спектрометра Kvant AFA.

Результаты и обсуждение

Результаты низкотемпературной адсорбции азота свидетельствуют, что все катализаторы обладают развитой пористой структурой (рис. 1, табл. 1).

Максимальную удельную поверхность имеют катализаторы на основе цеолита и силикагеля, при этом цеолиты обладают практически микропористой структурой. Доля транспортных пор CoNaY не превышает 10% от общего сорбционного объёма пор, в то время, как у Co/SiO₂ катализатора микропоры отсутствуют. У Co/Al₂O₃ катализатора также присутствуют только мезопоры. Co/MMT имеет в своей структуре набор как микропор, так и мезопор. Размер пор у образцов практически соизмерим и находится в интервале от 3,8 до 6,6 нм.

По данным энергодисперсионной спектроскопии содержание активного компонента кобальта во всех катализаторах почти одинаково и составляет порядка 1 масс.% за исключением катализатора на основе цеолита, в нём содержание активного компонента составляет 3,1 масс.%.

Согласно РФЭС (табл. 2) и принимая во внимание литературные данные [18–22], кобальт в поверхностном слое всех образцов находится в двухвалентном состоянии. Значение энергии связи Co2р для образцов Co/Al₂O₃ и Co/SiO₂ максимально, что характерно для кобальта в составе алюмината CoAl₂O₄ со структурой шпинели и силиката Co₂SiO₄. Значение энергии связи кобальта на поверхности ММТ составляет 781,9 эВ, что свидетельствует о том, что часть его может присутствовать в составе оксида.

В цеолитном катализаторе, полученном методом ионного обмена, значение энергии связи Co2р равно 781,7 эВ, что также характерно для кобальта в состоянии Co²⁺. Можно предположить, что в цеолите кобальт находится

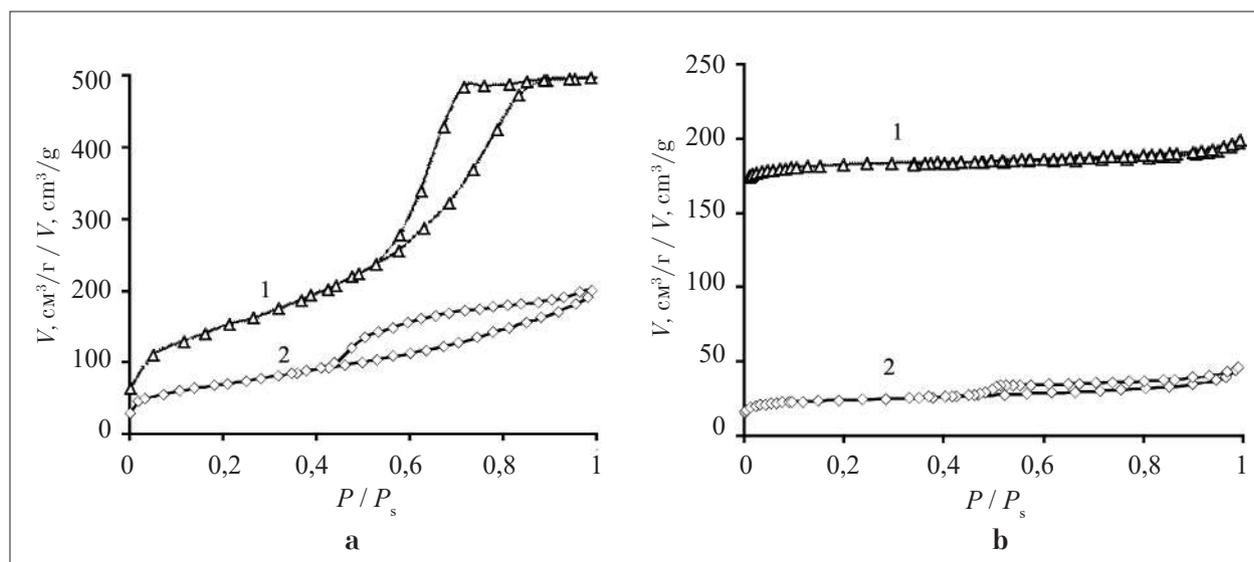


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота на поверхности катализаторов: а) 1 – Co/SiO₂, 2 – Co/Al₂O₃; б) 1 – CoNaY, 2 – Co/MMT
Fig. 1. Isotherms of nitrogen adsorption-desorption on catalysts: а) 1 – Co/SiO₂, 2 – Co/Al₂O₃; б) 1 – CoNaY, 2 – Co/MMT

Таблица 1 / Table 1

Характеристики пористой структуры катализаторов
 Characteristics of the porous structure of the catalysts

Образец Sample	C_{Co} масс.% / wt. %	$S_{\text{вл.}}^{\text{уд.}}, \text{m}^2/\text{г}$ $S_{\text{сп.}}^{\text{уд.}}, \text{m}^2/\text{г}$	V_{Σ} $\text{cm}^3/\text{г} / \text{cm}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{cm}^3/\text{г}$ $V_{\text{микро}}, \text{cm}^3/\text{г}$	D нм / nm
Co/MMT	1,4	411,1	0,083	0,063	4,0
Co/Al ₂ O ₃	1,0	188,3	0,357	0	3,6; 6,6
Co/SiO ₂	1,0	518,2	0,772	0	5,8
CoNaY	3,1	533,4	0,303	0,284	3,8

Таблица 2 / Table 2

Результаты анализа поверхности катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Results of analysis of the catalyst surface by X-ray photoelectron spectroscopy

Образец / Sample	Al2p	Si2p	O1s	Co2p
Co/MMT	74,8	102,9	532,3	781,9
Co/SiO ₂	0	102,9	532,3	782,3
Co/Al ₂ O ₃	74,5	0	532,4	782,2
3.5CoNaY	74,6	102,8	532,1	781,7

Таблица 3 / Table 3

Активность и устойчивость катализаторов к вымыванию активного компонента в раствор в зависимости от pH / Activity and resistance of the catalysts to leaching of their active component into solution in dependence on pH

Образец Sample	pH 3,0			pH 6,0			pH 9,0		
	X, %	C _{Co} , мг/л mg/L	Co _{выщ.} , Co _{leach} , %	X, %	C _{Co} , мг/л mg/L	Co _{выщ.} , Co _{leach} , %	X, %	C _{Co} , мг/л, mg/L	Co _{выщ.} , Co _{leach} , %
Co/MMT	82,7	3,56	5,09	10,1	1,29	1,84	0	0,17	0,24
Co/SiO ₂	24,0	19,92	39,84	4,2	1,39	2,78	0	0,13	0,26
Co/Al ₂ O ₃	93,2	0,18	0,36	90,3	0,05	0,10	60,4	0,03	0,06
CoNaY	95,0	24,38	13,93	96,1	0,62	0,35	93,7	0,27	0,15

Примечание: X – степень обесцвечивания раствора азорубина, C_{Co} – концентрация ионов кобальта в растворе после катализа, Co_{выщ.} – степень выщелачивания ионов кобальта в раствор с поверхности катализатора.

Note: X – degree of discoloration of the azorubine solution, C_{Co} – the cobalt concentration in the solution, Co_{leach} – the degree of the cobalt leaching into the solution.

ся преимущественно в виде иона, в то время не исключено, что он присутствует в кислородном окружении в виде оксида. Полученные экспериментальные результаты согласуются с литературными данными, а именно, что кобальт в оксидном состоянии имеет меньшую энергию связи, чем в составе шпинели или силиката. Значения энергии связи алюминия Al2p, кремния Si2p и кислорода O1s варьируют в меньшей степени.

Сравнительный анализ данных активности и стабильности катализаторов в зависимости от типа носителя (табл. 3) показал, что определяющим фактором является природа носителя, текстурные характеристики не оказывают существенного влияния. Наименее активным и устойчивым к выщелачиванию кобальта в раствор во всём интервале pH показал себя катализатор на основе оксида кремния, несмотря на высокую удельную поверхность. Конверсия азорубина в кислой среде не превышала 30%, а в нейтральной 10%, в щелочной среде равна нулю, в то же время выщелачивание активного компонента в раствор было существенным. Низкая активность и устойчивость к выщелачиванию ионов кобальта в раствор обусловлены образованием фазы силиката кобальта.

При увеличении pH раствора от 4 до 9 степень обесцвечивания азорубина в при-

сутствии Co/Al₂O₃ катализатора снизилась на 32,8%, при этом уменьшилась степень выщелачивания кобальта из катализатора в раствор. В щелочной среде и близкой к нейтральной концентрация Co²⁺ в растворе не превышала предельно допустимую. Очевидно, что образование алюмината кобальта способствует более прочному фиксированию активного компонента на поверхности носителя.

Активность катализаторов на основе высококремнистых цеолитов типа Y соизмерима с катализаторами на основе оксида алюминия, кроме того, она остаётся почти постоянной в широком интервале pH. В свою очередь, недостатком этих катализаторов является низкая устойчивость к выщелачиванию кобальта в раствор, что связано с присутствием кобальта в форме иона в полостях цеолита.

Катализатор Co/MMT проявил активность только в кислой среде, в нейтральной и щелочной активности крайне низка, что обусловлено присутствием фазы силиката кобальта наряду с алюминатной и оксидной. Устойчивость катализатора к вымыванию кобальта также невысока.

Окислительная деструкция органических веществ в водных растворах может происходить по двум механизмам. Первый механизм – когда OH⁻-радикалы, образуемые на поверхности катализатора, вступают во взаимодействие

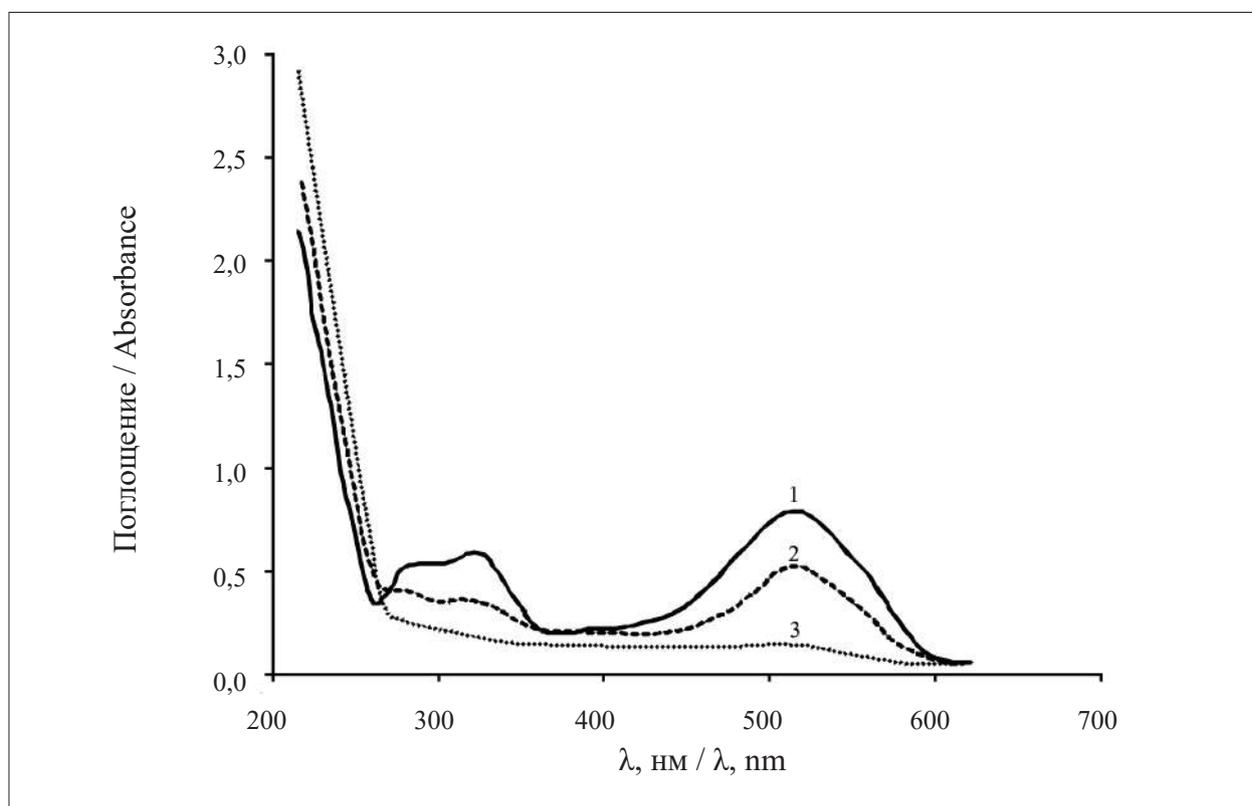


Рис. 2. Электронные спектры поглощения раствора азорубина в процессе катализа: 1 – исходный раствор, 2 – раствор через 45 мин катализа, 3 – раствор через два часа катализа
Fig. 2. Electronic absorption spectrum of the azorubine solution during catalysis: 1 – original solution, 2 – solution after 45 min of catalysis, 3 – solution after 120 min of catalysis

с органическими веществами в растворе, при этом окислительный потенциал OH^- -радикалов снижается при повышении pH раствора. При втором механизме окисление органических веществ может осуществляться пероксосоединениями переходных металлов на поверхности катализатора. В щелочной среде окисление красителя на цеолитных катализаторах протекает преимущественно по второму механизму, поскольку, кобальт в ионной форме обладает наибольшей реакционной способностью к образованию пероксосоединений. Этим и объясняется высокая активность цеолитных катализаторов при pH 9.

Анализ спектров поглощения раствора азорубина (рис. 2) показал, что в процессе катализа в первую очередь поддаются разрушению азогруппа и нафталиновые кольца, через два часа контакта пики поглощения в областях длин волн 517 и 322 нм, соответственно, практически отсутствуют.

Концентрация полупродуктов окислительной деструкции, а именно низших карбоновых кислот (уксусной, муравьиной, щавелевой), имеющих полосы поглощения в диапазоне 200–280 нм, возрастает в про-

цессе катализа и не снижается в исследуемом временном интервале. Для полной очистки сточных вод от красителей после стадии обезвреживания токсичных органических соединений (в течение не более 2 ч), раствор следует подвергнуть биологической очистке.

Проведённые циклические испытания показали, что в течение не менее 10 циклов работы $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора степень обесцвечивания раствора красителя составила 89–92%, при этом суммарная потеря активного компонента в раствор за это время не превышала 0,5 масс. %.

Заключение

Установлена зависимость между формой активного компонента, составом и пористой структурой носителя, а также активностью и стабильностью катализаторов типа Фентона в водных средах в широком диапазоне pH. Кобальт на поверхности носителей находится в двухвалентном состоянии в ионной форме, а также в виде оксида, алюмината или силиката. Все формы Co каталитически активны в процессе Фентона, за исключением силиката.

Катализатор, содержащий кобальт в форме CoAl_2O_4 , наиболее устойчив к выщелачиванию активного компонента в раствор во время катализа и может рассматриваться как перспективный материал для очистки сточных вод от органических красителей.

References

1. Amin K.A., Abdel Hameid H., Abd Elsttar A.H. Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats // *Food and Chemical Toxicology*. 2010. V. 48. P. 2994–2999. doi: 10.1016/j.fct.2010.07.039
2. Al Reza S., Hasan M., Hossain I., Zubair A. Study of a common azo food dye in mice model: Toxicity reports and its relation to carcinogenicity // *Food Science and Nutrition*. 2019. V. 7. P. 667–677. doi: 10.1002/fsn3.906
3. Ali I., Kon'kova T., Kasianov V., Rysev A., Panglisch S., Mbianda X.Y., Habila M.A., AlMasoud N. Preparation and characterization of nano-structured modified montmorillonite for dioxidine antibacterial drug removal in water // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 331. Article No. 115770. doi: 10.1016/j.molliq.2021.115770
4. Malviya A., Kaur D. Removal of toxic azo dyes from wastewater using bottom ash - equilibrium isothermal modeling, orient // *Journal of Chemistry*. 2012. V. 28 (2). P. 955–961. doi: 10.13005/ojc/280242
5. Razzaghi-Asl N., Nasehi P. Removal of hazardous heterocyclic dyes from aqueous solutions with ZnO adsorbent // *International Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2013. V. 2. P. 9–22.
6. Barrera H., Cruz-Olivares J., Frontana-Urbe B.A., Gómez-Díaz A., Reyes-Romero P.G. Electro-oxidation–plasma treatment for azo dye carmoisine (acid red 14) in an aqueous solution // *Materials*. 2020. V. 13. Article No. 1463. doi: 10.3390/ma13061463
7. Elami D., Seyyedi K. Removing of carmoisine dye pollutant from contaminated waters by photocatalytic method using a thin film fixed bed reactor // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2020. V. 55. P. 193–208. doi: 10.1080/10934529.2019.1673089
8. Alekhina M.B., Khabirova K.A., Kon'kova T.V., Prosvirin I.P. Y-type zeolites for the catalytic oxidative degradation of organic azo dyes in wastewater // *Kinetics and Catalysis*. 2017. V. 58. No. 5. P. 506–512. doi: 10.1134/S0023158417050019
9. Sohrabi M.R., Khavaran A., Shariati S., Shariati S. Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design // *Arabian Journal of Chemistry*. 2017. V. 10. P. S3523–S3531. doi: 10.1016/j.arabjc.2014.02.019
10. Sreeja P.H., Sosamony K.J. A comparative study of homogeneous and heterogeneous photo-Fenton process for textile wastewater treatment // *Procedia Technology*. 2016. V. 24. P. 217–223. doi: 10.1016/j.protcy.2016.05.065
11. Navalon S., Alvaro M., Garcia H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 99. No. 1–2. P. 1–26. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.07.006
12. Ali I., Alharbi O.M.L., Allothman Z.A., Badjah A.Y. Kinetics, thermodynamics and modeling of amido black dye photo-degradation in water using Co/TiO₂ nanoparticles // *Photochem. and Photobiol*. 2018. V. 94. P. 935–941. doi: 10.1111/php.12937
13. Galeano L.A., Gil A., Vicente M.A. Strategies for immobilization of manganese on natural clays: catalytic activity in the CWPO of methyl orange // *Applied Catalysis B*. 2011. V. 104. P. 252–260. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.03.023
14. Khataee A., Salahpour F., Fathinia M., Seyyedi B., Vahid B. Iron rich laterite soil with mesoporous structure for heterogeneous Fenton-like degradation of an azo dye under visible light // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. V. 26. P. 129–135. doi: 10.1016/j.jiec.2014.11.024
15. Babaei A.A., Kakavandi B., Rafieede M., Kalantarhormizi F., Purkara I., Purkaram I., Ahmadi E., Esmaeili S. Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. V. 56. P. 163–174. doi: 10.1016/j.jiec.2017.07.009
16. Lan H., Wang A., Liu R., Liu H., Qu J. Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe₂O₃ supported on activated carbon fiber // *J. of Hazard. Mater*. 2015. V. 285. P. 167–172. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.10.057
17. Kon'kova T.V., Alekhina M.B., Rysev A.P. Synthesis of Co-containing aluminosilicates with a microporous layered columnar structure from montmorillonite clays // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2013. V. 87. No. 10. P. 1762–1766. doi: 10.1134/S0036024413100105
18. Srisawad N., Chaitree W., Mekasuwandumrong O., Praserttham P., Panpranot J. Formation of CoAl₂O₄ nanoparticles via low-temperature solid-state reaction of fine gibbsite and cobalt precursor // *Journal of Nanomaterials*. 2012. V. 2012. P. 1–8. doi: 10.1155/2012/108369
19. Kaddouri A., Mazzocchia C. A study of the influence of the synthesis condition upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming // *Catalysis Communication*. 2004. V. 5. P. 339–345. doi: 10.1016/j.catcom.2004.03.008
20. Coulter K.E., Sault A.G. Effects of activation on the surface properties of silica-supported cobalt catalysts // *Journal of Catalysis*. 1995. V. 154. P. 56–64. doi: 10.1006/jcat.1995.1146
21. Kon'kova T.V., Alekhina M.B., Prosvirin I.P., Skornikova S.A. Cobalt containing catalysts based on Al₂O₃ for the oxidative destruction of organic dyes in the aqueous phase // *Kinetics and catalysis*. 2015. V. 56. No. 2. P. 206–211. doi: 10.1134/S0023158415020056
22. Tang Q., Zhang Q., Wang P., Wang Y., Wan H. Characterizations of cobalt oxide nanoparticles within waujasite zeolites and the formation of metallic cobalt // *Chemical Materials*. 2004. V. 16. P. 1967–1976. doi: 10.1021/cm030626z

Очистка сточных вод гальванического производства от ионов металлов с применением сорбции в статическом режиме и электрофлотации

© 2021. А. М. Гайдукова, к. т. н., доцент,

В. А. Колесников, д. т. н., профессор, зав. кафедрой,

А. А. Похвалитова, бакалавр,

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,

125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,

e-mail: agaydukova@muctr.ru

Проведены исследования сорбционного процесса извлечения ионов Fe^{3+} и Al^{3+} из водных растворов хлорида, нитрата и сульфата натрия в статическом режиме на промышленном порошковом сорбенте марки «ОУ-А». Определено влияние ионов Cl^- , NO_3^- и SO_4^{2-} на величину сорбции катионов металлов. По характеру изотерм адсорбции ионов металлов сделано предположение о механизмах процесса. Получены значения электрокинетического потенциала частиц угля в растворах солей, на основании которых подобраны флокулянты и проведена оценка их влияния на эффективность электрофлотационного процесса извлечения отработанного углеродного сорбента. Установлено, что из растворов нитрата и хлорида натрия при добавлении флокулянтов катионного и неионного типов можно извлечь отработанный сорбент с ионами Fe^{3+} в количестве до 1 г/л, а сорбент с ионами Al^{3+} – до 1,6 г/л в течение 10 мин. Проведённые экспериментальные исследования показали, что использование комбинированного метода, включающего в себя сорбцию с последующим извлечением отработанного сорбента в процессе электрофлотации позволит не только сократить продолжительность обработки сточных вод, но и обеспечит высокую степень их очистки.

Ключевые слова: сорбция, порошковый углеродный сорбент, электрофлотация, тяжёлые металлы, сточные воды, флокулянты.

Treatment of electroplating wastewater from metal ions with the use of sorption in static mode and electroflotation

© 2021. A. M. Gaydukova ORCID: 0000-0001-9820-9053*

V. A. Kolesnikov ORCID: 0000-0002-3965-4728*

A. A. Pokhvalitova ORCID: 0000-0002-2763-8173*

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,

9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,

e-mail: agaydukova@muctr.ru

Studies of the sorption process of extracting Fe^{3+} and Al^{3+} ions from aqueous solutions of sodium chloride, nitrate and sulfate salts in a static mode on an industrial powder sorbent of the “OU-A” brand have been carried out. The influence of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} anions on the value of sorption of metal cations was determined. By the nature of the adsorption isotherms of metal ions, an assumption about the mechanisms of the process was made. The values of the electrokinetic potential of coal particles in salt solutions were obtained, on the basis of which flocculants were selected and their effect on the efficiency of the electroflotation process for extracting spent carbon sorbent was evaluated. It was found that the spent sorbent with Fe^{3+} ions in an amount of up to 1 g/L, and the sorbent with Al^{3+} ions – up to 1.6 g/L within 10 minutes can be extracted from solutions of nitrate and sodium chloride salts by adding flocculants of cationic and nonionic types. The experimental studies have shown that the use of a combined method, including sorption treatment with subsequent extraction of the spent sorbent in the process of electroflotation, will not only reduce the duration of wastewater treatment, but also provide a high degree of their purification.

Keywords: sorption, powdered carbon sorbent, electroflotation, heavy metal, waste water, flocculants.

Сточные воды гальванических производств являются источниками загрязнения водоемов как соединениями тяжёлых и цветных металлов, так и органическими примесями, которые нарушают ход естественных процессов, оказывают вредное воздействие на условия жизни и здоровье людей [1, 2]. Характерной особенностью данного вида стоков является наличие минеральных солей (NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 и др.), входящих в состав технологических растворов. В большинстве случаев используют реагентные методы очистки сточных вод гальванических производств от ионов металлов, которые включают нейтрализацию и осаждение металлов в виде гидроксидов, карбонатов, сульфидов и др. Однако без применения дополнительных методов очистки использовать полученные в результате такой обработки стоки для систем оборотного водоснабжения предприятий нельзя. Сорбционный метод является одним из универсальных методов очистки вод как от органических примесей, так и от ионов тяжёлых металлов. Однако при использовании данного метода сохраняется необходимость выбора сорбента, обладающего высокой селективностью по отношению к ионам металлов на фоне высоких концентраций солей. Установлено, что величина сорбции ионов CrO_4^{2-} на активированном угле существенно снижается из раствора, содержащего ионы SO_4^{2-} [3].

В настоящее время производят несколько сотен угольных сорбентов различных по способу получения, исходному материалу, внешнему виду и другим характеристикам. Важными характеристиками являются пористость сорбента и морфология его поверхности, которые определяют удельный расход сорбента и соответственно экономичность сорбционной технологии [4]. В технологических схемах очистки промышленных предприятий используют сорбционные колонны, через которые пропускают водные растворы, т. е. сорбционные процессы протекают по динамическому типу, так как это более приемлемо для автоматизации производственного процесса и его непрерывности. Однако из литературных данных известно, что расход сорбента при реализации статического режима сорбции в 2–10 раз меньше, чем для реализации динамического режима очистки такого же количества примесей из водных растворов [4–6].

В настоящее время проводятся исследования, направленные на изучение методов седиментации, фильтрации, флотации и их

сочетания с флокуляцией и коагуляцией для извлечения углеродных сорбентов из очищенных водных растворов [7–10]. В РХТУ им. Д.И. Менделеева были проведены исследования по извлечению промышленных углеродных сорбентов марок «ОУ-Б» и «МеКС» из водных растворов сульфата и хлорида натрия электрофлотационным методом [11, 12]. Установлено, что солевой состав растворов влияет на эффективность электрофлотационного процесса. В растворах, содержащих хлорид-ионы, степень извлечения углеродного материала имеет более высокие значения.

Возможность применения электрофлотации для извлечения взвешенных веществ и нерастворимых примесей из растворов электролитов представляет интерес для технологических процессов регенерации, которые позволяют восстанавливать работоспособность технологических растворов. Электрофлотация находит широкое применение в технологических схемах очистки сточных вод большинства промышленных предприятий [13–16].

Цель настоящей работы – определение величины сорбции ионов металлов на промышленном порошковом сорбенте «ОУ-А» из растворов хлорида, нитрата и сульфата натрия в статическом режиме, а также определение факторов, влияющих на эффективность извлечения сорбента из водных растворов в процессе электрофлотации.

Объекты и методы исследования

В качестве сорбента использовали порошковый углеродный материал марки «ОУ-А», изготовленный на основе древесины берёзы с суммарным объёмом пор $0,75 \text{ см}^3/\text{г}$, в том числе объёмом микропор $0,28 \text{ см}^3/\text{г}$.

Сорбционные испытания проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании раствора с сорбентом в течение определённого времени. Далее сорбент отделяли отстаиванием и фильтрованием, а также в процессе электрофлотационной обработки раствора. Анализ влияния фоновых солей на величину сорбции ионов металлов проводили, используя модельные растворы солей NaCl , NaNO_3 и Na_2SO_4 с концентрацией 1 г/л . Величину сорбции (A , мг/л) определяли по формуле:

$$A = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где c_0 – начальная концентрация, c_p – остаточная концентрация загрязняющего

вещества в растворе или равновесная концентрация, V – объём обрабатываемого раствора, m – масса сорбента.

Сорбционные испытания проводили в кислой среде при pH 2,5. При увеличении значений pH солевых растворов (pH > 2,5) протекает процесс начала образования малорастворимых форм исследуемых металлов, которые в процессе фильтрации задерживаются на фильтрах вместе с углеродным сорбентом. При этом возникают трудности в определении истинной величины сорбции ионов металлов на углеродном сорбенте.

Концентрацию ионов Fe^{3+} и Al^{3+} определяли фотометрическим методом в присутствии сульфосалициловой кислоты и ксиленового оранжевого соответственно. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны 500 нм.

Для определения электрокинетического потенциала (ζ -потенциал) и среднего гидродинамического радиуса частиц использовали анализатор размеров частиц и дзета-потенциала Photocor Compact-Z. Размер частиц также был определён с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц LS 13 320 XR.

Исследования электрофлотационного процесса извлечения углеродных сорбентов были выполнены по методике, описанной в работе [14], с использованием лабораторного электрофлотационного аппарата непроточного типа с нерастворимыми металл-оксидными анодами. Эффективность электрофлотационного процесса извлечения угля из раствора оценивали по степени извлечения α (%), которую рассчитывали как отношение разницы между исходным и конечным содержанием угля в растворе к его исходному содержанию:

$$\alpha = \frac{c_0 - c_k}{c_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

Массовую концентрацию угля измеряли турбидиметрическим методом при помощи мутномера марки HI 98703.

Для повышения эффективности извлечения угля в раствор добавляли флокулянты серии Superfloc катионного (С-496), анионного (А-137) и неионного (N-300) типов в количестве до 5 мг/л. Полученные значения каждой точки являются средними величинами трёх повторных экспериментов; относительное значение стандартного отклонения находится в пределах 5,0%.

Результаты и обсуждение

Первоначально были проведены экспериментальные исследования по определению закономерности сорбции ионов железа(III) и алюминия(III) в статическом режиме из водных растворов. Из кинетических кривых (рис. 1) процесса видно, что сорбционное равновесие достигается за 30 и 60 мин в растворах, содержащих Al^{3+} и Fe^{3+} соответственно, при этом равновесная концентрация Fe^{3+} в растворе существенно ниже. Можно предположить, что уменьшение сорбции Al^{3+} связано с меньшим значением его ковалентного индекса (1,74) по сравнению с Fe^{3+} (2,14). Принято считать ковалентный индекс X_m^{2r} (X_m – электроотрицательность иона металла, r – ионный радиус, соответствующий наиболее часто встречающемуся координационному числу) мерой вовлечения ионов в ковалентное взаимодействие с поверхностью сорбента [17]. Таким образом, образование ковалентных связей ионов железа(III) с поверхностными функциональными группами сорбента вносит больший вклад в его сорбцию по сравнению с Al^{3+} .

В результате проведённых экспериментальных исследований сорбционного процесса извлечения ионов Fe^{3+} и Al^{3+} было установлено, что способность сорбента к поглощению ионов металлов из модельных растворов различных солей существенно различается (рис. 2 а, б).

Установлено, что в области низких равновесных концентраций ионов железа(III) до 2 мг/л в водном растворе, а также в растворах

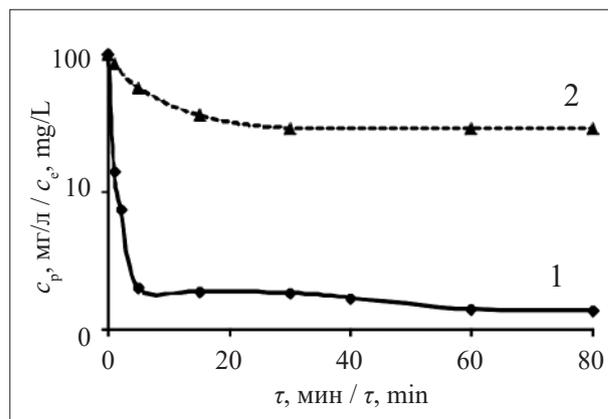


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации (c_p) Fe^{3+} (1) и Al^{3+} (2) в водном растворе от продолжительности сорбции; $c_0(M^{n+}) = 100$ мг/л
Fig. 1. Dependence of the equilibrium concentration (c_p) of Fe^{3+} (1) and Al^{3+} (2) in an aqueous solution on the duration of sorption; $c_0(M^{n+}) = 100$ mg/L

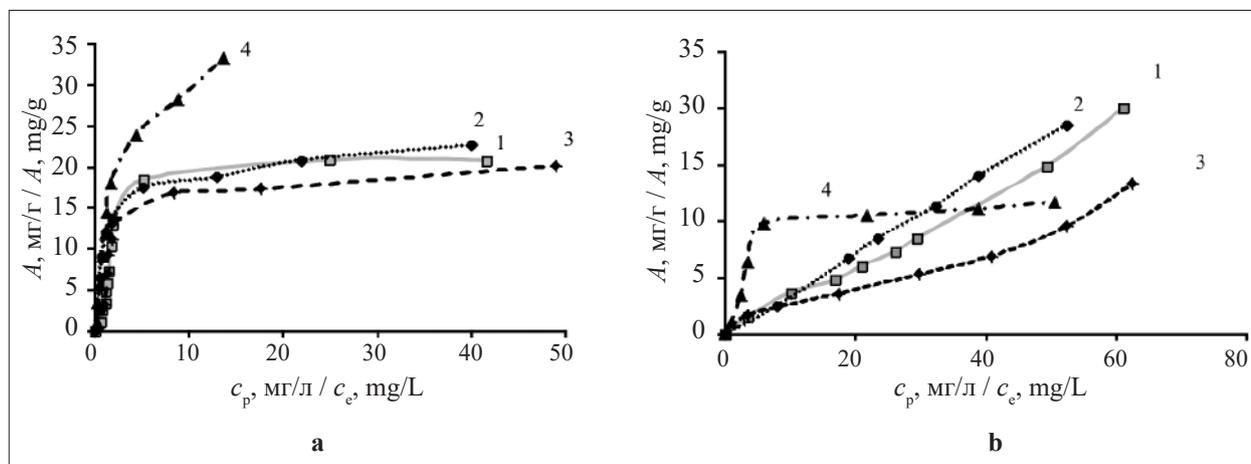


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов Fe^{3+} (а) и Al^{3+} (б) на порошковом углеродном сорбенте из воды (1), из растворов NaCl (2), Na_2SO_4 (3) и NaNO_3 (4)
Fig. 2. Isotherms of the adsorption of Fe^{3+} (a) and Al^{3+} (b) ions on a powdered carbon sorbent from water (1), a solution of NaCl (2), Na_2SO_4 (3), and NaNO_3 (4)

хлорида и сульфата натрия изотермы адсорбции параллельны оси ординат, что позволяет отнести их к типу Н по классификации Гильса. Данный тип изотерм наблюдается в случае специфического взаимодействия иона с поверхностными функциональными группами сорбента.

При увеличении концентрации ионов Fe^{3+} в растворе адсорбция протекает в микропорах за счёт Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения, при этом величина адсорбции практически не меняется, что свидетельствует о насыщении адсорбента. В то же время в растворе нитрата натрия наблюдается рост сорбционной ёмкости ионов Fe^{3+} на порошковом сорбенте. Полного насыщения адсорбента Fe^{3+} следует ожидать при достижении более высоких равновесных концентраций, что позволяет сделать вывод о перспективности использования порошкового сорбента для извлечения ионов железа (III) из нитратных растворов при высоких концентрациях (> 30 мг/л).

Изотермы поглощения Al^{3+} порошковым сорбентом относятся к S типу (классификация Гильса) (рис. 2 б), что свидетельствует о мономолекулярном механизме адсорбции. В растворе нитрата натрия наблюдается изотерма адсорбции Al^{3+} L типа. При увеличении равновесной концентрации ионов алюминия > 10 мг/л достигается насыщение адсорбционного слоя.

Далее были проведены исследования электрофлотационного процесса отделения отработанного углеродного материала от очищенных растворов после сорбции. Известно, что на эффективность процесса очистки существенное влияние оказывает размер частиц и

их электрокинетический потенциал для формирования флотокомплекса частица-пузырёк газа – определяющей стадии электрофлотационного процесса.

Установлено, что в растворах солей электрокинетический потенциал частиц угля имеет отрицательное значение от -35 мВ (в растворе Na_2SO_4) до -20 мВ (в растворе NaNO_3) и до -10 мВ (в растворе NaCl). Катионы металлов, сорбируясь на поверхности угля, смещают его электрокинетический потенциал в более положительную область, при этом в растворах хлорида и сульфата натрия значения электрокинетического потенциала частиц приближаются к нулю (0 – -5 мВ). В тоже время установлено, что в растворе NaNO_3 , содержащем исследуемые ионы металлов, кривая зависимости ζ – pH имеет классический вид, изоэлектрическая точка наблюдается при pH 7,9 в растворах с Fe^{3+} и при pH 8,9 в растворах с Al^{3+} , далее происходит перезарядка поверхности частиц угля, знак заряда меняется с положительного на отрицательный (рис. 3).

В результате проведённых экспериментальных исследований электрофлотационного процесса извлечения взвешенных веществ было установлено, что частицы дисперсной фазы, обладая незначительным размером (до 16 мкм), не захватываются электролитически выделяющимися пузырьками газа. Для увеличения размеров частиц было предложено использовать флокулянты различной природы. Процесс флокуляции определяется целым рядом факторов, к которым относят характеристику дисперсной фазы и состав дисперсионной среды, свойства самого флокулянта и условия его введения в раствор. Выбор природы

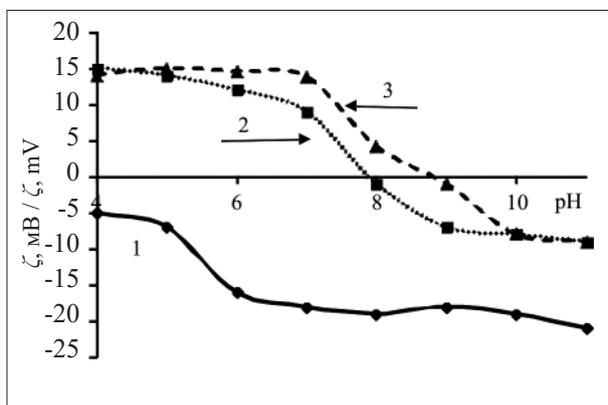


Рис. 3. Зависимость электрокинетического потенциала частиц от pH раствора NaNO_3 (1), содержащего ионы Fe^{3+} (2) и Al^{3+} (3)
Fig. 3. Dependence of the electrokinetic potential of the particles on the pH of the NaNO_3 solution (1) containing Fe^{3+} (2) and Al^{3+} (3) ions

флокулянта определяется электростатическим взаимодействием противоположно заряженных флокулянтов и частиц дисперсной фазы. Если величина электрокинетического потенциала частиц близка к нулю, то применяют неионные или слабо заряженные анионные или катионные флокулянты. На основании полученных зависимостей электрокинетического потенциала частиц угля от ионного состава раствора и значений его pH были выбраны флокулянты, добавление в раствор которых способствовало образованию крупных хлопьев размером до 55 мкм (рис. 4).

Следует отметить, что в процессе измерений происходит разрушение сфлокулирован-

ных крупных частиц до более мелких, о чём свидетельствует раздвоение пика на кривых. Анализ полученных данных позволил установить количество и средний диаметр частиц, присутствующих в растворе: 25% по объёму занимают частицы диаметром 26,3 мкм, ещё 25% частиц имеют размер 37,43 мкм, 15% имеет размер 46 мкм и 8% по объёму занимают частицы с диаметром 55,17 мкм, остальные частицы имеют размер менее 20 мкм. В процессе флокуляции частиц угля происходит адсорбция полимера на его поверхности только частью сегментов макромолекулы, остальные находятся в растворе в виде петель. При этом электрокинетический потенциал частиц уменьшается по абсолютной величине, что способствует эффективному захвату частицы пузырьком газа.

В лабораторной электрофлотационной установке были проведены исследования по определению концентрации угля в растворе, которую можно извлечь (со степенью извлечения более 90%) после сорбции ионов исследуемых металлов (рис. 5 а, б).

Из экспериментальных данных видно, что эффективность электрофлотационного процесса в растворах сульфата натрия ниже, чем в растворах хлорида и нитрата натрия. Можно предположить, что в растворах, содержащих SO_4^{2-} , процесс образования флотокомплекса «частица – пузырёк газа» затруднён. Пенный слой на поверхности раствора, содержащий углеродный материал, не устойчив и разрушается с течением времени. Установлено, что

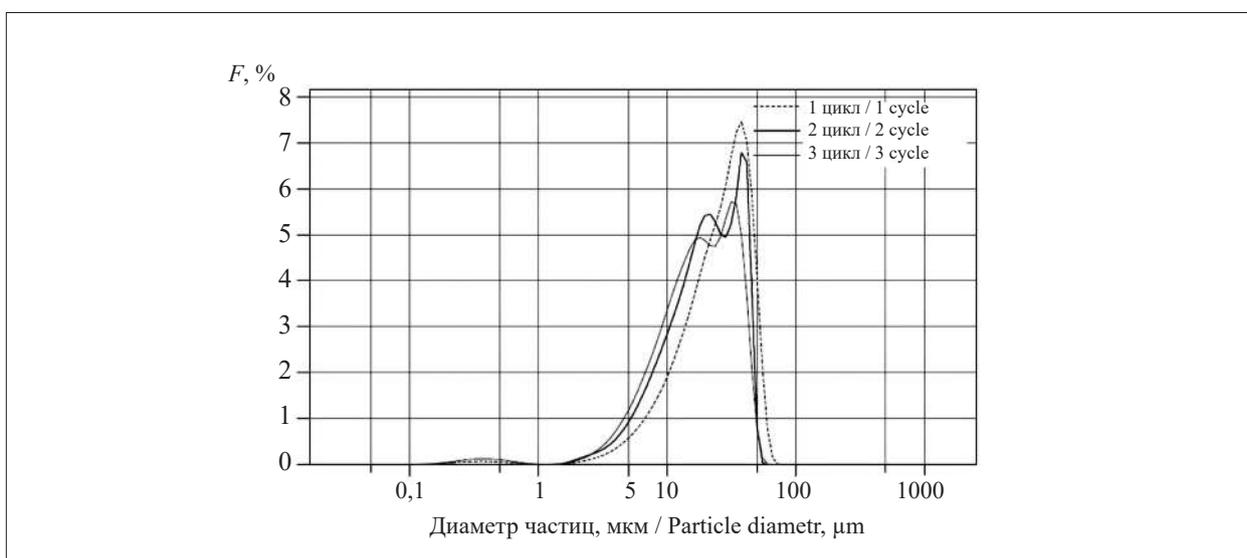


Рис. 4. Дифференциальная кривая распределения частиц угля по размерам после сорбции Fe^{3+} в растворе NaCl при добавлении флокулянта С-496 с течением времени
Fig. 4. Differential curve of the size distribution of coal particles after sorption of Fe^{3+} in NaCl solution with the addition of flocculant С-496 over time

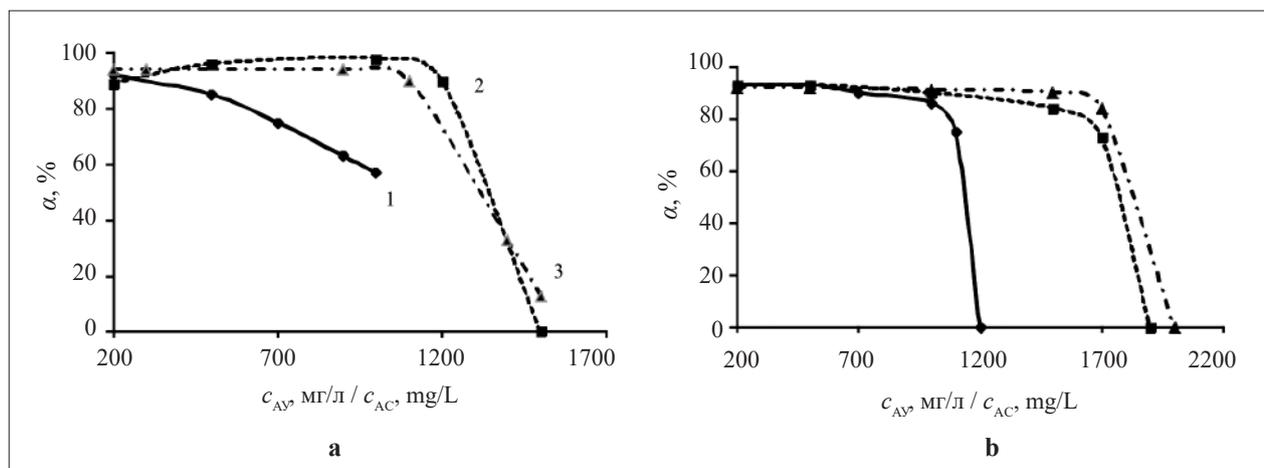


Рис. 5. Зависимость степени извлечения угля (α) от его концентрации (c_{AV}) в растворе после сорбции Fe^{3+} (а) и Al^{3+} (б) из растворов солей при добавлении флокулянтов: 1 – Na_2SO_4 ; 2 – $NaCl$; 3 – $NaNO_3$; $c(Fe^{3+}) = 25$ мг/л; $c(Al^{3+}) = 15$ мг/л

Fig. 5. Dependence of the degree of coal recovery (α) on its concentration (c_{AV}) in the solution after the sorption of Fe^{3+} (а) and Al^{3+} (б) from salt solutions with the addition of flocculants: 1 – Na_2SO_4 ; 2 – $NaCl$; 3 – $NaNO_3$; $c(Fe^{3+}) = 25$ mg/L; $c(Al^{3+}) = 15$ mg/L

из растворов солей нитрата и хлорида натрия при добавлении флокулянтов катионного и неионного типов можно извлечь отработанный сорбент с ионами Fe^{3+} в количестве до 1 г/л, а сорбент с ионами Al^{3+} – до 1,6 г/л. Следует отметить, что остаточная концентрация ионов металлов в растворах после электрофлотационной обработки не превышает нормы ПДК для сброса сточной воды в водоём рыбохозяйственного назначения.

Заключение

На основании проведённых исследований были получены изотермы адсорбции Fe^{3+} и Al^{3+} из растворов нитрата, хлорида и сульфата натрия на порошковом углеродном сорбенте и сделано предположение о механизмах сорбции. Установлено, что ионный состав раствора существенно влияет как на эффективность сорбционного извлечения металлов, так и на электрофлотационный процесс извлечения отработанных сорбентов.

На основании полученных значений электрокинетического потенциала частиц угля в растворах солей выбраны флокулянты, при использовании которых эффективность электрофлотационного процесса извлечения отработанного сорбента возрастает во всём исследуемом диапазоне значений pH. Установлен диапазон начальных концентраций сорбента в растворах солей, в котором степень электрофлотационного извлечения угля выше 90%.

Таким образом, использование комбинированного метода, включающего в себя сорбционную обработку раствора с последующим извлечением отработанного сорбента в процессе электрофлотации, является экономически эффективным решением для очистки и повторного использования сточных вод и технологических растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева (проект 3-2020-003).

References

1. Kolesnikov A.V., Kryuchkova L.A., Kisilenko P.N., Kolesnikov V.A. Electroflotation extraction of heavy non-ferrous metal ions in the composition of multicomponent mixtures from waste waters of electroplating industries // *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2015. V. 23. No. 4. P. 43–50 (in Russian).
2. Nester A.A., Nikitin O.O., Romanishina O.V., Mysliborskiy V.V., Ataev S.V., Tyutyunnik O.S., Gordiy N.M. Economic effect of environmental safety of galvanic production // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 86–92 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-086-092
3. Lach J. Influence of sulphate and chloride anions presence on sorption magnitude of chromium Cr(VI) // *Engineering and Protection of Environment*. 2002. V. 5. No. 2. P. 137–148.
4. Kyriakopoulos G., Doulia D. Adsorption of pesticides on carbonaceous and polymeric materials from aqueous solutions: a review // *Separation and Puri-*

fication Reviews. 2006. V. 35. No. 3. P. 97–191. doi: 10.1080/15422110600822733

5. López-Ramón M.V., Fontecha-Cámara M.A., Álvarez-Merino M.A., Moreno-Castilla C. Removal of diuron and amitrole from water under static and dynamic conditions using activated carbons in form of fibers, cloth, and grains // *Water Research*. 2007. V. 41. No. 13. P. 2865–2870. doi: 10.1016/j.watres.2007.02.059

6. Álvarez-Merino M. A., López-Ramón V., Moreno-Castilla C. A study of the static and dynamic adsorption of Zn(II) ions on carbon materials from aqueous solutions // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. V. 288. No. 2. P. 335–341. doi: 10.1016/j.jcis.2005.03.025

7. Schwentner G., Kremp W., Mauritz A., Hein A., Metzger S., Rößler A. Spurenstoffelimination in den Klärwerken Böblingen-Sindelfingen und Mannheim // *Gemeindetag Baden-Württemberg*. 2013. V. 5. P. 193–201 (in German).

8. Löwenberg J., Zenker A., Krahnstöver T., Böhler M., Baggenstos M., Koch G., Wintgens T. Upgrade of deep bed filtration with activated carbon dosage for compact micropollutant removal from wastewater in technical scale // *Water Res.* 2016. V. 94. P. 246–256. doi: 10.1016/j.watres.2016.02.033

9. Meinel F., Zietzschmann F., Ruhl A.S., Sperlich A., Jekel M. The benefits of powdered activated carbon recirculation for micropollutant removal in advanced wastewater treatment // *Water Res.* 2016. V. 91. P. 97–103. doi: 10.1016/j.watres.2016.01.009

10. Krahnstöver T., Wintgens Th. Separating powdered activated carbon (PAC) from wastewater – Technical process options and assessment of removal efficiency //

Journal of Environmental Chemical Engineering. 2018. V. 6. No. 5. P. 5744–5762. doi: 10.1016/j.jece.2018.09.001

11. Gaydukova A., Kolesnikov V., Stoyanova A., Kolesnikov A. Separation of highly dispersed carbon material of OU-B grade from aqueous solutions using electroflotation technique // *Separation and Purification Technology*. 2020. No. 245. Article No. 116861. doi: 10.1016/j.seppur.2020.116861

12. Gaydukova A.M., Nenashva A.S., Kolesnikov V.A., Vetlugin N.A. The extraction of activated carbon from aqueous solution in the presence of organic and inorganic compounds by the electroflotation method // *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2021. V. 43. No. 2. P. 116–122. doi: 10.3103/S1063455X21020077

13. Kyzas G.Z., Matis K.A. Electroflotation process: a review // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. V. 220. P. 657–664. doi: 10.1016/j.molliq.2016.04.128

14. Khelifa A., Moulay S., Naceur A.W. Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique // *Desalination*. 2005. V. 181. No. 1–3. P. 27–33. doi: 10.1016/j.desal.2005.01.011

15. Bande R.M., Prasad B., Mishra I.M., Wasewar K.L. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation // *Chemical Engineering Journal*. 2008. V. 137. No. 3. P. 503–509. doi: 10.1016/j.cej.2007.05.003

16. Chen X., Chen G. *Electroflotation // Electrochemistry for the Environment* / Eds. C. Comninellis, G. Chen. Springer, New York, NY, 2010. P. 263–277. doi: 10.1007/978-0-387-68318-8_11

17. Adsorption from solution at the solid liquid interface / Eds. G. Parfit, C. Rochester. Moskva: Mir, 1986. 488 p. (in Russian).

Энерго- и ресурсосберегающие технологии утилизации металлосодержащих гальваношламов

© 2021. Л. Н. Ольшанская, д. х. н., профессор,
Е. А. Татаринцева, к. т. н., доцент, Е. Н. Лазарева, к. х. н., доцент,
Е. В. Яковлева, к. х. н., доцент, О. А. Арефьева, к. б. н., доцент,
Саратовский государственный технический
университет имени Гагарина Ю. А.,
410054, Россия, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77,
e-mail: ecos123@mail.ru, tatarinceva-elen@mail.ru, ms.elena.lazareva@list.ru,
elenayakovleva1977@list.ru, oarefeva@inbox.ru

Рассмотрены экологические проблемы образования и накопления различных видов отходов, в частности гальванических шламов (ГШ), которые являются загрязнителями биосферных комплексов. Загрязняя воздух, почвы, поверхностные и подземные воды, они создают серьёзную экологическую опасность для окружающей среды и здоровья населения. Вместе с этим, ГШ зачастую содержат очень ценные компоненты – чёрные и цветные металлы, которые могут быть использованы для получения продуктов и товаров, имеющих важное народно-хозяйственное значение. В работе представлены результаты по утилизации ГШ в материалы для создания композиционных магнитосорбентов (КМС) при удалении различных нефтезагрязнений из сточных и поверхностных вод. Предложен термический способ ферритизации железо содержащих ГШ, при котором благодаря наличию железа материал приобретает магнитные свойства (индукция насыщения составила около 0,02 Тл) и может использоваться в качестве магнитной составляющей КМС, что значительно упрощает процесс очистки поверхности воды от плёнки нефти и нефтепродуктов с помощью магнитной сепарации. Эмпирически установлены основные параметры процесса ферритизации: $t = 1000$ °С и $\tau = 1,5$ ч. Для гидрофобизации ферритизированного ГШ (ФГШ) и получения гранулированных нефтесорбентов использовали парафин в соотношении компонентов 1 : 2 по массе. Установлено, что плавучесть полученных композиционных магнитосорбентов (КМС) в течение 96 ч составила 98–100%, водопоглощение не превышало – 0,2 г воды/г. Смачиваемость материалов оценивали методом измерения краевых углов сидящей капли, образуемой на поверхности уплотнённого слоя материала. Краевой угол равен 140°, что свидетельствует о хорошей гидрофобности материалов.

Предложены экологически безопасные способы изготовления КМС для очистки воды от нефти и нефтепродуктов. Показано, что при утилизации и рациональном использовании отходов ГШ в производстве композиционных магнитосорбентов для очистки водных объектов можно получить эколого-экономическую и социальную выгоду.

Ключевые слова: гальваношламы, утилизация, ферриты на основе железа, магнитосорбенты, извлечение, нефть, нефтепродукты.

Energy and resource-saving technologies for utilization of metal-containing galvanic sludges

© 2021. L. N. Olshanskaya ORCID: 0000-0002-8449-9368*
E. A. Tatarintseva ORCID: 0000-0002-5925-3227* E. N. Lazareva ORCID: 0000-0001-7867-9576*
E. V. Yakovleva ORCID: 0000-0002-8489-9804* O. A. Aref'eva ORCID: 0000-0002-2835-8595*
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
77, Polytechnicheskaya St., Saratov, Russia, 410054,
e-mail: ecos123@mail.ru, tatarinceva-elen@mail.ru, ms.elena.lazareva@list.ru,
elenayakovleva1977@list.ru, oarefeva@inbox.ru

The environmental problems of the formation and accumulation of various types of wastes, in particular, galvanic sludge (GS), which are pollutants of biosphere complexes, are considered. By polluting air, soil, surface and underground waters, they pose a serious ecological hazard to the environment and public health. Along with this, galvanic sludge often contains very valuable components – ferrous and non-ferrous metals, which can be used to obtain products and goods that are of great importance for national economic.

The paper presents the results on the utilization of galvanic sludge into materials for the creation of magneto sorbents (MS) when removing various oil contaminants from waste and surface waters. A method for ferritization of iron-containing galvanic waste is proposed, in which, due to the presence of iron, the material acquires magnetic properties and can be used as a magnetic component of composite MS, which greatly simplifies the process of cleaning the water surface from a film of oil and oil products using magnetic separation. During ferritization, films of mixed oxides of ions of heavy metals and iron – ferrites with the general formula $MeOFe_2O_3$ are formed on the surface of metal hydroxide particles. Investigation of the process of ferritization of iron-containing GS by the thermal method has been carried out. The main parameters of the ferritization process have been empirically established: $t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ and $\tau = 1.5\text{ h}$. Received powdery ferritized galvanic sludge (FGSt) has well-pronounced magnetic properties, the saturation induction determined using a vibration magnetometer was 0.02 T. This allows it to be used as a component in the preparation of composite MS. For hydrophobization of FGSt and obtaining granular oil sorbents, paraffin was used in a ratio of components 1 : 2 by weight. It was found that the buoyancy of the obtained composite magneto sorbents (CMS) for 96 h was 98–100%, respectively, the water absorption did not exceed 0.2 g water/g. The wettability of the materials was evaluated by measuring the contact angles of a sitting drop formed on the surface of the compacted layer of the material. The contact angle is 140° , which indicates good hydrophobicity of the materials.

Technological solutions have been developed, environmentally friendly methods of manufacturing composite sorption materials for purification of waste and surface waters from various types of oil and oil products have been proposed. It is shown that with the disposal and rational use of galvanic sludge waste in the production of composite MS for the purification of water bodies from oil and oil products, ecological, economic and social benefits can be obtained.

Keywords: galvanic sludge, utilization, iron-based ferrites, magneto sorbents, extraction, oil, oil products.

Экономика большинства стран базируется на использовании различных природных ресурсов (ПР), мировое потребление которых стало соизмеримо с их запасами. Постоянный рост народонаселения (на 80 млн чел./год) ведёт к увеличению использования ПР, и, соответственно, образованию отходов производства и потребления (1,0–1,5 кг в сутки от одного человека). Это огромное количество отходов с учётом, что численность населения около 7,8 млрд человек. Отходы, попадая на свалки или на ландшафты, загрязняют воз-

дух, почвы, поверхностную и подземную воду. Вместе с тем, они содержат ценные компоненты, которые могут быть востребованы для получения вторичных материальных ресурсов. Актуальной проблемой является рациональное управление отходами путём внедрения малоотходных технологий, применения инновационных способов переработки отходов. Без этого существует большая вероятность превращения планеты Земля в громадную свалку. Это особенно актуально с учётом того, что в ряде стран большая часть от общего ко-

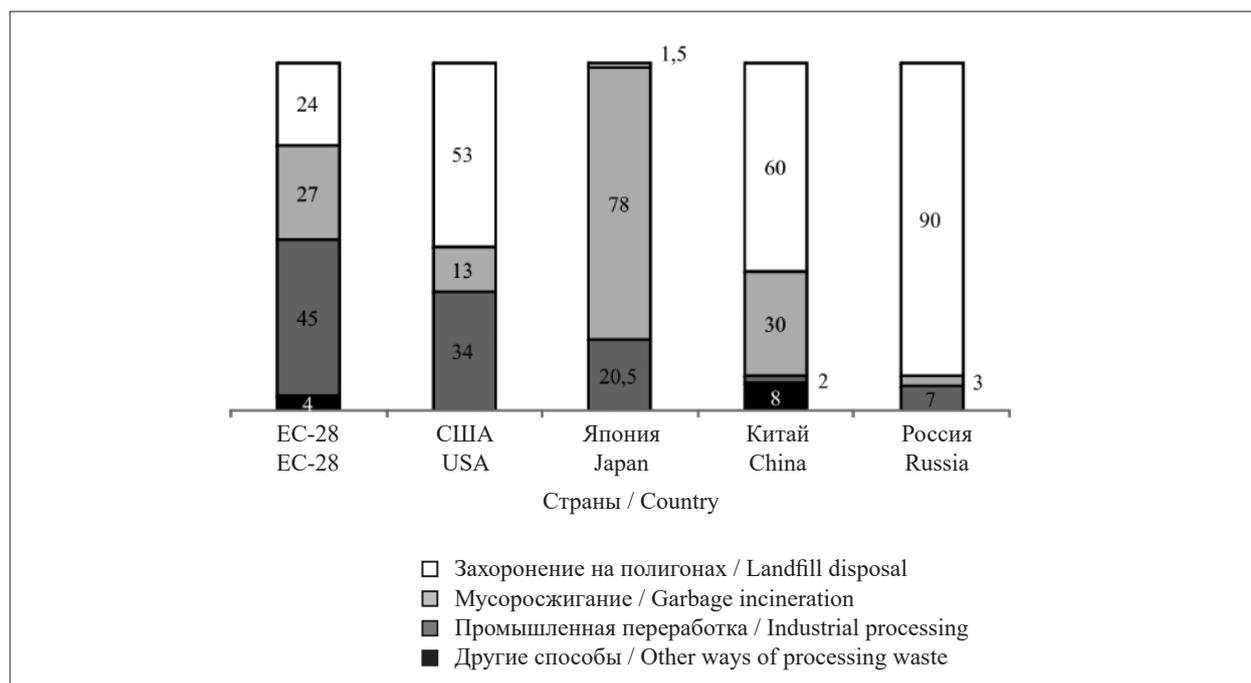


Рис. 1. Основные направления утилизации отходов по странам мира (в % к общему количеству отходов) [3]
Fig. 1. The main directions of waste disposal in the countries of the world (in % to the total amount of waste) [3]

личества отходов захораниваются на свалках и полигонах [3] (рис. 1).

Проведённые в России в конце XX века исследования состава накопленных гальваношламов (ГШ) показали, что они содержат огромное количество дефицитных ценных цветных металлов (около 30% Cr, Ni, Fe, Zn и др. от общего количества). Это послужило началом создания технологий их переработки и утилизации. Учитывая особую экологическую опасность воздействия ГШ на окружающую среду и здоровье населения, их необходимо утилизировать таким образом, чтобы происходило обезвреживание тяжёлых металлов (ТМ) путём перевода в слаборастворимые или нерастворимые малотоксичные соединения. После чего рекомендуется их извлечение для последующего применения – использования в качестве компонентов стройматериалов, керамики, асфальтовых смесей и др. [4–6]. Это приводит к безвозвратным потерям в больших количествах дорогостоящих компонентов ГШ – тяжёлых и цветных металлов, суммарная годовая стоимость которых составляет десятки миллионов долларов США. Торги, проводимые на Лондонской и других биржах, показывают, что цены, особенно на цветные металлы, в течение последних лет неуклонно растут и их извлечение из ГШ поможет решить проблему дефицита и уменьшить использование ПР. Выделение из ГШ чистых металлов, их соединений и последующее применение в различных отраслях народного хозяйства перспективно [5–9]. Для решения этих проблем в России планируется создание ряда региональных центров по комплексной переработке ГШ, что особенно актуально, так как предотвратить их образование не удастся и в будущем. При этом планируется решение задач по организации новых рабочих мест, снижению уровня безработицы при одновременном получении экономического эффекта экологической безопасности гальванического производства [10].

Целью настоящей работы является снижение антропогенного воздействия на окружающую среду железосодержащих отходов гальванических производств за счёт извлечения из них токсичных металлов и получения новых соединений для вторичного применения.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили: нефть Илишевского месторождения и нефтепродукты (керосин и масло И-20А); ГШ ООО Роберт БОШ Саратов (г. Энгельс), композиционные

магнитные сорбенты (КМС), изготовленные на основе ферритизированного ГШ + парафин в соотношении компонентов 1 : 2 по массе.

Изучение морфологии поверхности ферритизированного гальваношлама (ФГШ) проводили с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU фирмы Tescan. Для установления элементного состава веществ применяли рентгенофлуоресцентный спектрометр фирмы СПЕКТРОН. Определение удельной поверхности проводили на лазерном анализаторе ANALYSETTE 22 NanoTecplus. Размер наночастиц определяли на анализаторе «Malvern Zetasizer Nano ZS». Определение концентрации нефтепродуктов осуществляли на концентратометре нефтепродуктов КН-3, рН растворов контролировали с помощью ОВП метр Water Liner WRP-41.

Для определения токсичности КМС использовали ракообразных *Daphnia magna* Straus. Метод биотестирования основан на определении смертности дафний в опыте (в %) по отношению к контролю. Тест-объекты *D. magna* помещали в водную вытяжку из сорбционного материала. Продолжительность биотестирования составила 72 ч, результат определяли подсчётом выживших рачков. В случае смертности более 50% тест-объектов, проводили разбавление исследуемых водных вытяжек в 3, 9, 27 и 81 раз по ПНД Ф Т 14.1:2:4.12-06. По величине биологически безопасного разбавления, при котором рассчитанный индекс отклонения (I) превышает критерий токсичности воды, происходит установление качества воды. При этом в контрольном эксперименте гибель рачков не должна превышать 10%. Установлено отсутствие токсичности КМС и возможность его использования для очистки водных объектов. На основании приказа Минприроды России № 536 от 4.12.2014 г. КМС отнесён к V классу опасности.

Результаты, полученные при исследованиях, подвергали статистической обработке с использованием пакета программ Microsoft Excel 2010 с надстройкой «Описательная статистика» [11]. Для получения статистически достоверных данных каждый эксперимент был выполнен 3 раза с двумя параллельными определениями (X_1 и X_2), в качестве окончательного результата концентраций рассчитывали среднее арифметическое значение ($X_{cp.}$) при выполнении условия $[X_1 - X_2] \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{cp.}$, (r – предел повторяемости). Доверительный

интервал (погрешность измерения) в экспериментах составил не более 5%.

Результаты и обсуждение

Город Саратов и Саратовская область входят в десятку индустриально развитых регионов страны. Здесь имеются крупные предприятия машиностроительного профиля (ОАО «Трансмаш», ОАО завод металлоконструкций, ООО «Сигнал-недвижимость», ООО Роберт БОШ Саратов и др.) с крупными гальваническими цехами и участками, на территории которых накоплено и продолжает образовываться большое количество гальваноотходов, содержащих соединения железа, никеля, цинка, меди и других металлов. Выбор надёжных способов переработки и утилизации этих отходов и реализация малоотходных технологий весьма актуальны и своевременны. В составе ГШ предприятия ООО Роберт БОШ Саратов в наибольшем процентном соотношении находятся металлы: никель (64,59%) и железо (29,65%) и в незначительных количествах медь, цинк, хром, марганец и др. Присутствующие в ГШ никель, хром и медь определяют 2

и 3 классы опасности отхода для окружающей среды и здоровья человека. Для снижения класса опасности ГШ подвергали последовательной кислотной (HNO₃ или H₂SO₄) и щелочной (NaOH или KOH) обработке, для избирательного осаждения содержащихся в нём гидроксидов металлов (Ni, Cr, Cu, Zn) при установленных величинах pH (табл.) [12].

Наличие железа в составе гальваношлама позволяет получить магнетит и ферриты при ферритизации ГШ, что обусловило проявление у ферритизированного гальваношлама (ФГШ) магнитных свойств [13–15].

Известен метод образования ферритов ТМ путём химической стабилизации шламов при протекании процесса ферритизации [14] благодаря наличию ионов Fe(II). Полученный порошкообразный ФГШ обладает хорошо выраженными магнитными свойствами (установленная с помощью вибрационного магнитометра индукция насыщения составила 0,02 Тл). Это позволяет использовать его в качестве составного компонента при получении КМС.

При ферритизации на поверхности частиц гидроксидов металлов формируются плёнки

Таблица / Table

Ряд осаждения гидроксидов металлов из кислого раствора [12]
A series of precipitation of metal hydroxides from an acidic solution [12]

Ион / Ion	Fe(III)	Cr(III)	Cu(II)	Zn	Fe(II)	Ni(II)	Mn(II)	Mg
pH	1,5*–4,1**	4,0–6,8	5,3–6,2	5,4–8,0	6,5–9,7	7,2–9,5	7,8–10,4	9,4–12,4

Примечание: *первая цифра – начало осаждения; вторая – полное осаждение гидроксида.
Note: *the first digit is the beginning of precipitation; second – complete precipitation of hydroxide.

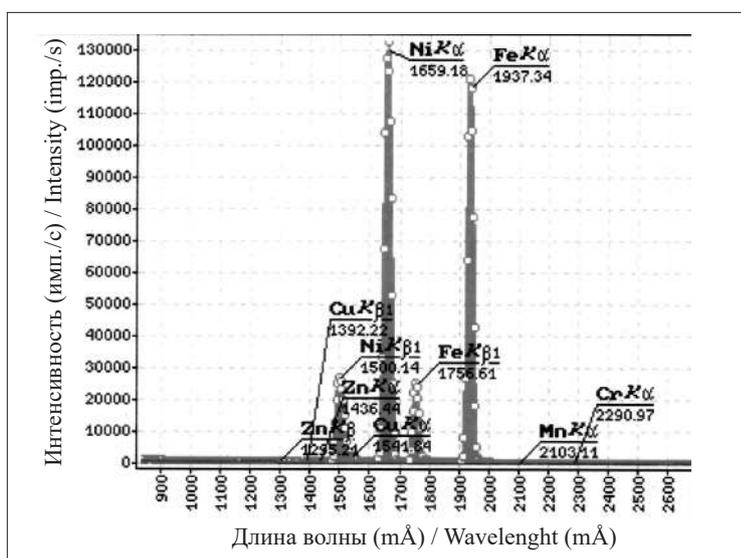


Рис. 2. Качественный анализ ГШ_{исх.}
Спектр Кристалл LiF200
Fig. 2. Qualitative analysis of GSt_{исх.}
Spectrum Crystal LiF200

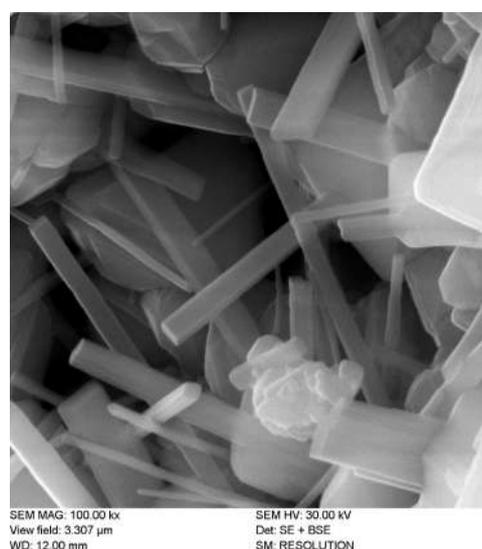


Рис. 3. Морфология поверхности ФГШ, ×100000
Fig. 3. Surface morphology of FGSt, ×100000

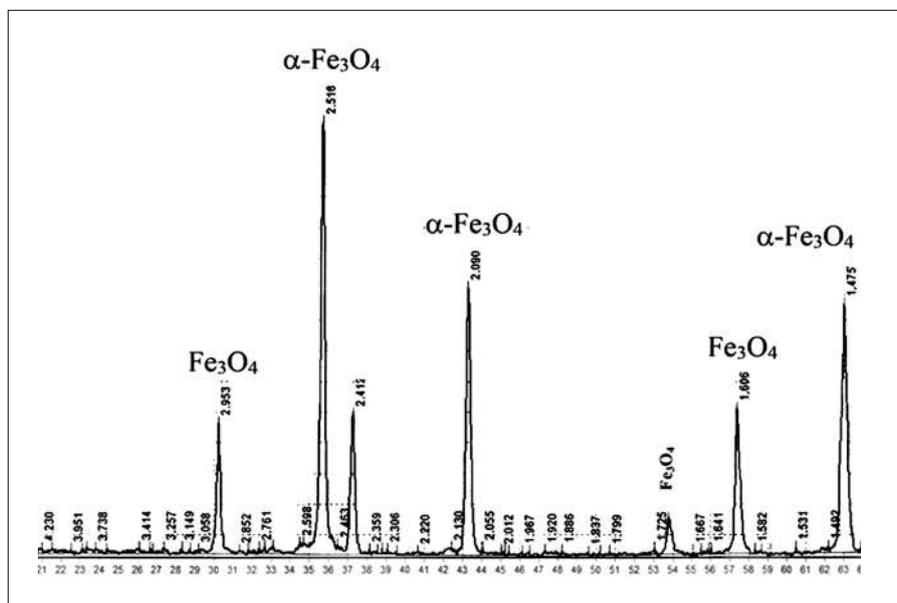


Рис. 4. Данные РФА ГШ после термической обработки
 Fig. 4. Data from the XRF of GS after heat treatment

смешанных оксидов ИТМ и железа – ферритов с общей формулой $MeOFe_2O_3$. Нами проведено исследование процесса ферритизации железосодержащего ФГШ термическим методом (ФГШ_т). Эмпирически установлены основные параметры процесса ферритизации: $t = 1000$ °С и $\tau = 1,5$ ч. Качественный анализ исходного ГШ и морфология поверхности ФГШ_т представлены на рисунках 2 и 3.

ФГШ_т использовали в качестве магнитной составляющей при изготовлении КМС для очистки сточных и поверхностных вод от нефти (Н) и нефтепродуктов (НП).

Морфология поверхности ФГШ_т, изученная с использованием сканирующего электронного микроскопа, представляет сформированные соединения ферритов шпинельного типа (рис. 3), с остроконечной формой кристаллов. Данные рентгенофазового анализа (РФА) полученного осадка (рис. 4) подтверждают отсутствие в обезвреженном шламе ионов других металлов и образование магнетитов $FeO + Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ при термообработке ГШ. На анализаторе ANALYSETTE 22 NanoTecplus была измерена площадь удельной поверхности ФГШ_т (3609 см²/см³) и распределение частиц по размерам (от 10 до 250 мкм).

Для гидрофобизации ФГШ_т и получения гранулированных нефтесорбентов использовали парафин в соотношении компонентов 1 : 2 по массе. Выбор парафина как связующего обусловлен присущими ему физико-химическими свойствами: меньшая плотность

($0,880$ – $0,915$ г/см³ – при 15 °С) по сравнению с водой, гидрофобность, инертность к большинству химических реагентов и нерастворимость в воде, а также его органическая природа, определяющая взаимодействие и средство разработанного материала к Н и НП. Установлено, что плавучесть полученных КМС в течение 96 ч составила 98–100%, водопоглощение не превышало – 0,2 г воды/г. Смачиваемость материалов оценивали методом измерения краевых углов сидящей капли, образуемой на поверхности уплотнённого слоя материала. Краевой угол равен 140°, что свидетельствует о хорошей гидрофобности материалов. При контакте с маслом марки И-20А и Н происходит полное смачивание материалов, что указывает на их высокую олеофильность. Смачиваемость представляет собой один из адгезионных эффектов и указывает на то, что адгезия является основным механизмом взаимодействия органических поллютантов с поверхностью разработанных материалов. Кинетические кривые сорбции Н и НП представлены в виде зависимостей изменения адсорбционной ёмкости во времени (рис. 5).

Сорбционное равновесие при насыщении всеми видами Н и НП достигается в первые 10–15 мин контакта. Максимальная сорбционная ёмкость КМС составила 1,8 г/г и характерна для масла в виду его большей вязкости по сравнению с остальными поллютантами. Сорбционные свойства КМС оценивали по степени очистки воды от нефтезагрязнений: масла И-20А, нефти Илишевского место-

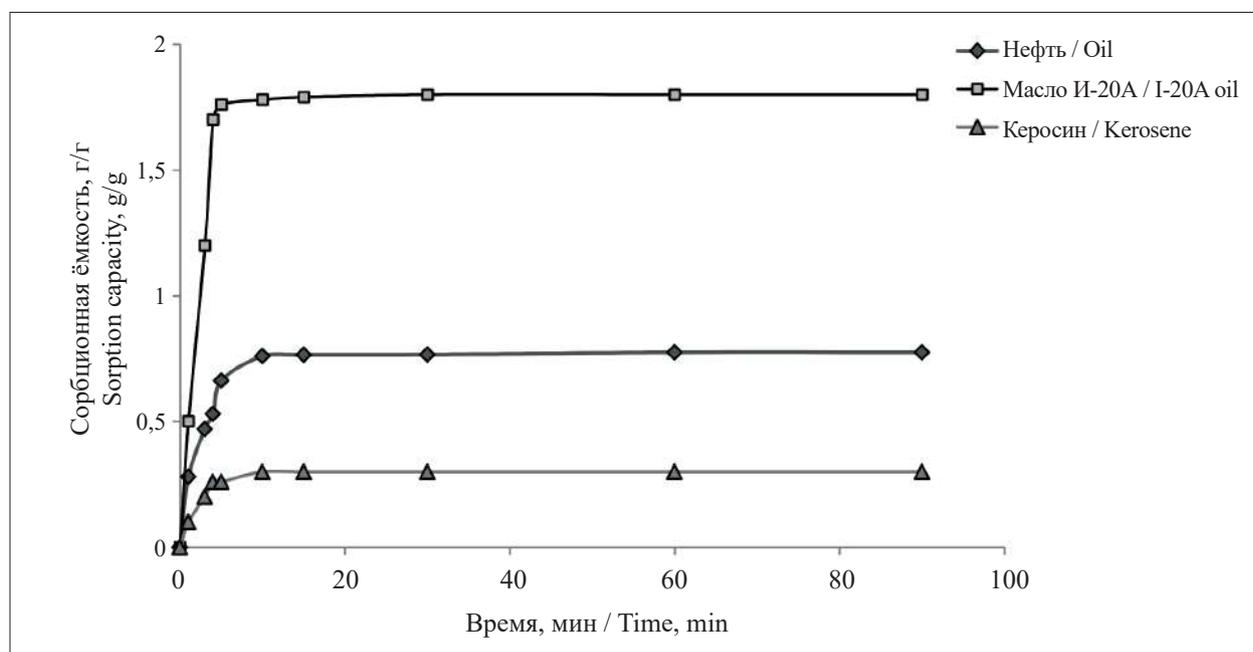


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции нефтепродуктов КМС
Fig. 5. Kinetic curves of sorption of petroleum products by CMS

рождения, керосина в статических условиях (условия сорбции: $v = 200$ об./мин, $m_{\text{кмс}} = 1$ г/100 см³, $\tau_{\text{сорбции}} = 1$ ч, $t = 20$ °С). Эффективность очистки воды от НП составляет 89,0–99,0%. При этом адсорбенты, насыщенные НП, сохраняли свои магнитные свойства. Изучено влияние толщины плёнки (1–5 мм) НП на сорбционную ёмкость полученных магнитосорбентов. Установлено, что контакт нефтяной плёнки с поверхностью КМС является наибольшим и препятствует контакту адсорбента с водой. Установлено, что максимальная сорбционная ёмкость КМС достигается при толщине плёнки около 3 мм и составляет, г/г: 0,3 (керосин), 0,4 (Н) и 1,3 (масло И-20А).

При контакте твёрдых олеофильных частиц магнитосорбента с плёнкой Н и вокруг них образуются мицеллы, которые взаимодействуют между собой с образованием специфической сетчатой структуры, что приводит к образованию агрегатов КМС-НП, которые легко удаляются с помощью магнита. Поверхность воды после удаления насыщенного КМС была чистой, без нефтяной плёнки.

Разработанные КМС могут быть использованы также в процессах удаления с водной поверхности других органических загрязнений при распылении порошка или мелких гранул. Сбор нефтесорбентов осуществляется судами со специальными магнитами, после чего проводят регенерацию НП и повторное использование сорбента. По завершении процесса сорбции поглощённые Н и НП из-

влекаются методом центрифугирования или на вакуум-фильтрах. Это позволяет повторно использовать НП в промышленности, а также регенерировать сорбенты с возможностью их повторного использования.

По истечении способности к сорбции/десорбции (после 5–7 циклов регенерации) материалы могут подвергаться утилизации, например, пиролизом с получением тепловой энергии или в качестве смолистых добавок в асфальтовые смеси при производстве дорожных покрытий. При этом порошок отходов стальной металлической пыли, образующийся на конечной стадии пиролиза, может быть возвращён в процесс получения магнитосорбентов.

Заключение

Представленные в работе данные по утилизации металлосодержащих ГШ для получения ферритов железа, обладающих магнитными свойствами для изготовления КМС, свидетельствуют о возможности использования ГШ при получении продуктов и товаров, имеющих важное народно-хозяйственное значение. Определены рациональные условия, разработаны технологические решения и предложены экологически безопасные принципиальные технологии изготовления КМС для эффективной очистки сточных и поверхностных вод от различных загрязнителей (нефть, нефтепродукты, органические вещества).

Показано, что при утилизации и рациональном использовании ГШ для применения в производстве КМС для очистки водных объектов от Н и НП можно получить экономическую и социальную выгоду. Так за счёт расширения производства ожидается увеличение количества рабочих мест, получение прибыли, расширение ассортимента продукции и др. Переработка ГШ позволит предприятиям снизить плату за хранение опасных отходов и получить дополнительную экономическую выгоду от реализации новой промышленной продукции. Одновременно с этим будет решён и ряд важных экологических проблем: уменьшение площадей для организации и содержания полигонов и свалок, снижение вредного воздействия ГШ на окружающую природную среду и здоровье населения.

References

1. Larionov N.M., Ryabyshenkov A.S. Industrial ecology: textbook. Moskva: Yurayt, 2016. 495 p. (in Russian).
2. All about waste Recycling, utilization, equipment, technologies [Internet resource] <http://www.waste.org.ua> (Accessed: 23.04.2021).
3. When will Russia be able to recycle waste like in Europe? [Internet resource] <https://www.factograph.info/a/29011375.html> (Accessed: 23.04.2021).
4. Remneva T.A., Volkov M.I. Utilization of galvanic sludge // Ecology and Industry of Russia. 2003. No. 8. P. 16–17 (in Russian).
5. Olshanskaya L.N., Lazareva E.N., Egorov V.V., Yakovlev A.V., Yakovleva E.V. Technological aspects of utilization of heavy metals and their compounds from galvanic sludge for secondary use. Saratov: SSTU named after Gagarin Yu.A., 2017. 127 p. (in Russian).
6. Sverguzova S.V., Tarasova G.I. Obtaining pigments-fillers from the tailings of enrichment of ferruginous quartzites // Building materials. 2005. No. 7. P. 13–15 (in Russian).
7. Maryin V.K., Kuznetsov Yu.S., Novokreshchenov S.Yu. Experience of utilization of industrial waste in the Penza region // Ecology and Industry of Russia. No. 5. P. 28–33 (in Russian).
8. Olshanskaya L.N., Lazareva E.N., Egorov V.V., Yakovlev A.V. Processing of iron and zinc-containing sludge from electroplating industries // PNRPU Bulletin. Applied ecology. Urban studies. 2016. No. 1 (21). P. 40–49 (in Russian).
9. Petrov V.G., Suksin N.E. Utilization of solid waste from galvanic production for the application of zinc coatings // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 106–109 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4304-2020-4-106-110
10. Nester A.A., Nikitin A.A., Romanishina O.V., Mysliborsky V.V., Ataev S.V., Tyutyunnik O.S., Gordiy N.M. Economic effect of ecological safety of galvanic production // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 86–92 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4304-2020-4-086-092
11. Makarova N.V., Trofinets V.Ya. Statistics in Excel. Moskva: Finans i statistika, 2002. 368 p. (in Russian).
12. Lurie Yu.Yu. Handbook of Analytical Chemistry. Moskva: Khimiya, 1971. 454 p. (in Russian).
13. Semenov V.V., Podolskaya Z.V., Buzaeva M.V., Klimov E.S. Sorption treatment of waste water from ions of heavy metals using galvanic sludge // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavod. North Caucasian region. Technical science. 2009. No. 6 (154). P. 99–101 (in Russian).
14. Tatarintseva E.A., Dolbnya I.V., Bukharova E.A., Olshanskaya L.N., Politaeva N.A. Purification of natural water and waste water from petroleum and petroleum products by sorption materials on a basis of industrial waste // IOP Conference Series Earth and Environmental Science V. 288. International Scientific and practical Conference: Water Power Energy Forum 2018. Kazan, 2019. Access 012030. doi: 10.1088/1755-1315/288/1/012030
15. Olshanskaya L.N., Chernova M.A., Bakanova E.K., Aref'eva O.A., Yakovleva E.V., Arzamastsev S.V. Technology of obtaining sorbents based on metal dust and carbonized biopolymers for purification of surface and waste water from oil and oil products // Ecology and Industry of Russia. 2020. V. 24. No. 3. P. 24–28 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2020-3-24-28

Влияние хвостов обогащения фосфоритов, используемых в качестве удобрения, на почвенные альго-цианобактериальные сообщества

© 2021. Л. В. Кондакова^{1,2}, д. б. н., профессор, с. н. с.,
 Н. В. Сырчина², к. х. н., доцент, с. н. с.,
 Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,
¹Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения
 Российской академии наук,
 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
²Вятский государственный университет,
 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
 e-mail: nvms1956@mail.ru, ecolab2@gmail.com

Проведено изучение реакции фототрофных микроорганизмов пахотных дерново-подзолистых почв на внесение хвостов обогащения фосфоритов в качестве удобрения. Отмечен положительный отклик почвенных микрофототрофов, проявившийся в увеличении числа видов в опытных вариантах по сравнению с контролем. На кислой (рН 4,3) почве в контрольном варианте было отмечено 13 видов микрофототрофов, в опытном – 16. Положительную реакцию к эфелю проявили цианобактерии, число их видов увеличилось в два раза, возросло число видов зелёных и жёлтозелёных водорослей. На почве (рН 5,5) внесение эфеля способствовало увеличению видового разнообразия зелёных водорослей, чувствительных к азоту. Фракции эфеля оказывают влияние на динамику реализации видового потенциала альгоцианофлоры. За месяц экспозиции почвенных культур (рН 5,5) в контрольном варианте выявлено 17 видов микрофототрофов, в опыте с внесением натурального эфеля – 21 вид, молотого эфеля – 27.

Хвосты обогащения фосфоритов Вятско-Камского фосфоритоносного бассейна имеют ценный химический состав (фосфориты, глауконит, кварц, известковые и глинистые минералы), характеризуются низким содержанием экотоксичных элементов и представляют собой ценное удобрение для сельскохозяйственных культур. Вовлечение в сельскохозяйственный оборот новых источников биогенных веществ, не находящихся в настоящее время практического применения и являющихся отходами другого производства, требует глубокого изучения.

Ключевые слова: техногенные отходы, хвосты обогащения фосфоритов, альгофлора, водоросли, цианобактерии.

The effect of enrichment tailings of phosphorites as fertilizers on soil algo-cyanobacterial communities

© 2021. L. V. Kondakova^{1,2} ORCID: 0000-0002-2190-686X
 N. V. Syrchina² ORCID: 0000-0001-8049-6760
 T. Ya. Ashikhmina^{1,2} ORCID: 0000-0003-4919-0047

¹Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch
 of the Russian Academy of Sciences,
 28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
²Vyatka State University,
 36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
 e-mail: nvms1956@mail.ru, ecolab2@gmail.com

We studied the reaction of phototrophic microorganisms of agricultural sod-podzol soil to input of fine-grained enrichment tailings of phosphorites used as a fertilizer. Soil microphototrophs reacted positively, as in the experimental variants the number of their species increased, as compared with the control variant. In acidic soil (pH 4.3) in the control variant we found 13 species of microphototrophs, in the experimental variant – 16 species. Cyanobacteria had a positive reaction to fine-grained enrichment tailings of phosphorites, as the number of their species got twice as many, and the number of green and yellow-green alga species increased. In soil (pH 5.5) the input of fine-grained enrichment tailings of phosphorites caused an increase of diversity of green alga species sensitive to nitrogen. Fractions of fine-grained enrichment tailings influence the dynamics of algocyanoflora species potential. For a month of soil cultures exposition (pH 5.5) we found 17 species of microphototrophs in the control variant, 21 species in the experiment with coarse fraction, and 27 species in the experiment with fine fraction.

Enrichment tailings of phosphorites of the Vyatka-Kama phosphorite basin have a chemical composition of value (phosphorites, glauconite, quartz, lime and clay minerals), the content of ecotoxic elements in them is low and they can be used as a fertilizer in agriculture. Agricultural use of new sources of biogenic substances which are actually the waste of other industries and which are now impracticable requires in-depth study.

Keywords: technogenic waste, phosphate rock enrichment tailings, algoflora, algae, cyanobacteria.

Фосфоритные руды относятся к невозобновляемым природным ресурсам, основным направлением практического использования которых является производство фосфорных удобрений. Особую ценность для переработки представляет руда, характеризующаяся не только высоким содержанием фосфора, но и низким содержанием экотоксичных элементов (в частности, кадмия), представляющих угрозу для окружающей среды. Мировые запасы таких фосфоритов весьма ограничены, что обуславливает необходимость внедрения ресурсосберегающих технологий, позволяющих использовать ценные компоненты руды с максимальной эффективностью.

Низкое содержание Cd характерно для желваковых фосфоритов Вятско-Камского фосфоритоносного бассейна. В настоящее время добыча руды на месторождении не ведётся, однако в период его активного освоения на территории хвостохранилища было накоплено более 20 млн т отходов – хвостов обогащения, которые, несмотря на ценный состав, до настоящего времени не находят практического применения. Технология обогащения включала промывку руды водой и грохочение. Реагентные методы на добывающем и перерабатывающем руду предприятии (Верхнекамском фосфоритном руднике) практически не использовались (за исключением непродолжительного периода испытаний технологии флотационного обогащения). В хвостохранилище в основном сбрасывалась незагрязнённая химическими реагентами, вмещающая фосфориты породы, включающая глауконит (до 60–70%), фосфориты мелких фракций, кварц, известковые и глинистые материалы [1]. В результате проведённых исследований было установлено, что доля P_2O_5 в отходе достигает 6–9%, K_2O – 3–4%, при этом содержание Cd не превышает 0,3 мг/кг [2]. Опубликованные данные свидетельствуют о том, что хвосты обогащения (эфеля) Верхнекамского фосфоритного рудника могут найти применение в качестве натуральных фосфорно-калийных удобрений или в качестве компонентов сложных удобрений. Особую ценность в этом плане представляют содержащиеся в эфелях глаукониты и фосфатные материалы [3].

Согласно данным [4], внесение глауконитов способствует не только обогащению почвы калием и фосфором, но и обуславливает увеличение в ней аммонийного и снижение нитратного азота относительно контроля. Внесение в почву 30 и 60 кг/га глауконитового концентрата оказало стимулирующее воздействие на всхожесть, энергию прорастания, высоту и зелёную массу растений овса голозёрного. В полевом опыте внесение в почву глауконита в дозе 0,3 т/га обеспечило увеличение урожайности зерна овса на 18%.

Альго-цианобактериальные сообщества являются составной частью любой наземной экосистемы. Данные сообщества в каждой почве относительно стабильны по флористическому составу, доминирующим и специфическим видам [7]. Минеральные удобрения влияют на жизнь почвы через изменение активной реакции почвенного раствора и улучшение условий питания. Реакция почвенных микроредотрофов (водорослей и цианобактерий) на внесение минеральных и органических удобрений активно изучалась в 60–70-е годы XX века в Кировском государственном сельскохозяйственном институте [7]. Новый подход к биоиндикации состояния среды пахотных дерново-подзолистых почв с помощью фототрофных микроорганизмов состоял в исследованиях фототрофных группировок «цветения» почвы [10]. Привнесение в экосистему дополнительных биогенных элементов мгновенно сказывается на количественных и качественных характеристиках сообществ микроредотрофов, влияет на их групповую структуру и видовое разнообразие. Размножение и процветание группировок цианобактерий (ЦБ) стимулирует внесение фосфорно-калийных удобрений. Длительное применение только минеральных удобрений при высоких дозах внесения азота приводит к упрощению структуры сообщества за счёт флористической неполноценности, связанной с выпадением цианобактериального компонента микрофлоры. Многолетний мониторинг пойменных почв в зоне влияния завода минеральных удобрений (г. Кирово-Чепецк) выявил при достаточно богатом видовом разнообразии альгоцианофлоры слабое развитие азотфиксирующих видов [11].

Органическое вещество водорослей и ЦБ быстро включается в трофические цепи экосистемы, участвует в биологическом круговороте веществ. Биомасса водорослей может обновляться в течение нескольких дней, при этом общая продукция может превышать биомассу в несколько раз и достигать нескольких центнеров живой массы [8]. Азотфиксирующие ЦБ вовлекают в биологический круговорот атмосферный азот. За счёт азотфиксации для почв умеренной зоны накопление азота составляет до 26 кг/га в год, на пахотных дерново-подзолистых почвах под озимой рожью и многолетними злаковыми травами – до 11 кг/га [9].

Использование методов альгоиндикации показало, что реакцией на изменение условий среды является изменение видового состава и численности микрорототрофов [10].

Литературных данных о влиянии на почвенную альгоцианофлору глауконитсодержащих хвостов обогащения не найдено.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния хвостов обогащения фосфоритной руды, используемых в качестве удобрения, на почвенные альго-цианобактериальные сообщества.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований использовались образцы эфеля, отобранные на тер-

ритории хвостохранилища Верхнекамского фосфоритного рудника в сентябре 2020 г. Химический анализ отобранных образцов проводился атомно-эмиссионным и масс-спектральными методами. Полученные данные приведены в таблице 1.

Пробы почв для исследования альгоцианофлоры отбирали в августе 2020 г. и мае 2021 г. в полевом опыте отдела агрохимии и кормопроизводства ФАНЦ НИИСХ Северо-Востока (с. Красное, Кировская область). Почва участка дерново-подзолистая среднесуглинистая на водно-ледниковых отложениях характеризовалась следующими показателями пахотного слоя: содержание гумуса – 1,9%; P_2O_5 – 68 мг/кг, K_2O – 107 мг/кг, pH_{KCl} – 4,4 (сильнокислая почва), гидролитическая кислотность – 5,08 мг-экв./100 г почвы, сумма поглощённых оснований – 10,65 мг-экв./100 г почвы, степень насыщенности основаниями – 69,3%, содержание подвижного алюминия от 4,23 до 5,24 мг/кг.

Изучение видового состава альгофлоры проводили методом постановки чашечных культур со стёклами обрастания. Идентификацию водорослей и ЦБ проводили по сериям определителей. При изучении альгофлоры почв использовали сравнительный анализ видового разнообразия контрольных и опытных вариантов. Опыты закладывали в трёхкратной повторности.

Таблица 1 / Table 1

Химический состав хвостов обогащения фосфоритов
Chemical composition of enrichment tailings of phosphorites

Агрохимическая и экологическая значимость Agrochemical and ecological value	Компонент Component	Размерность Dimension	Содержание в образцах эфеля Content in samples of fine-grained enrichment tailings
Макроэлементы Macroelements	P_2O_5		6,0
	K_2O		4,5
Мезоэлементы Mesoelements	$S_{\text{общ.}} / S_{\text{ген.}}$	%	1,0
	MgO		1,8
	CaO		9,6
Микроэлементы Microelements	MnO	%	0,071
	Fe_2O_3		13,5
	Cr	мг/кг mg/kg	171
	Co		75,2
	Cu		6,5
	Zn		110
	Mo		1,5
Экотоксичные элементы Ecotoxic elements	As		37,9
	Hg		< 0,005
	Pb		14,2
	Cd		0,18
Радиоактивные элементы Radioactive elements	Th	мг/кг mg/kg	11,6
	U		9,1

Таблица 2 / Table 2

Количество видов водорослей и цианобактерий в контрольных и опытных вариантах
(1 – число видов; 2 – процент)
The number of species of algae and cyanobacteria in control and experimental variants
(1 – the number of species; 2 – percentage)

Вариант эксперимента Variant of experiment	Cyanobacteria		Chlorophyta		Xanthophyta		Bacillariophyta		Всего видов The total species number	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1	3	25,3	7	58,4	2	16,3	0	0	12	100
2	6	37,4	8	50,3	2	12,3	0	0	16	100
3	11	50,3	9	40,3	2	9,4	0	0	22	100
4	11	39,0	12	42,0	4	14,0	1	3,0	28	100
Всего / Total	14	38,9	16	44,4	5	13,9	1	2,8	36	100

Варианты эксперимента по влиянию эфеля на реализацию видового состава альгоцианофлоры на почвах разной кислотности: 1 – почва (рН 4,3) без внесения эфеля; 2 – почва (рН 4,3) с внесением эфеля; 3 – почва (рН 5,5) без внесения эфеля; 4 – почва (рН 5,5) с внесением эфеля.

Варианты эксперимента по влиянию размера частиц эфеля на почвенную альгоцианофлору и динамику её развития: контроль – почва (рН 5,5) без внесения эфеля; натуральный эфель – почва (рН 5,5) с внесением натурального эфеля с размером частиц 0,045–1,25 мм; молотый эфель – почва (рН 5,5) с внесением молотого эфеля (размер частиц менее 0,18 мм). Молотый эфель получали размолотом натурального эфеля на шаровой мельнице.

Результаты и обсуждение

Данные о выявленном видовом составе водорослей и ЦБ в контрольных и опытных вариантах почв с рН 4,3 (варианты эксперимента №№ 1 и 2) и с рН 5,5 (варианты эксперимента №№ 3 и 4) приведены в таблице 2.

Всего в контрольных и опытных вариантах было выявлено 36 видов микрофототрофов: Cyanobacteria – 38,9%, Chlorophyta – 44,4%, Xanthophyta – 13,9%, Bacillariophyta – 2,8%.

Согласно результатам эксперимента, реакция альгоцианофлоры на внесение эфеля в почву (рН 4,3) проявилась в увеличении общего видового разнообразия микрофототрофов (табл. 2). Отмечено стимулирующее влияние эфеля на ЦБ в варианте с внесением эфеля (вариант № 2), по сравнению с контролем (вариант № 1), число видов ЦБ увеличилось в два раза.

В почве (рН 5,5) количество видов ЦБ было одинаковым в вариантах с внесением и без внесения эфеля (варианты №№ 3 и 4),

но вариант с внесением эфеля выявил большее число видов зелёных и жёлтозелёных водорослей. Видовой состав почвенной альгоцианофлоры приведён в таблице 3.

Видовой состав альгоцианофлоры характерен для пахотных почв региона. По числу видов преобладают зелёные водоросли и ЦБ, что характерно для почв лесной полосы [12].

Коэффициент общности Сьёренсена-Чекановского показывает высокое сходство альгофлор опытного (4) и контрольного (3) вариантов (80%) почвы с рН 5,5 и умеренное сходство альгофлор опытного (2) и контрольного (1) вариантов почвы с рН 4,3 (табл. 4).

Отмечено влияние фракций эфеля на реализацию представителей систематических групп почвенной альгоцианофлоры (табл. 5).

Применение эфеля в качестве удобрения оказало стимулирующее влияние на развитие водорослей, особенно зелёных. Увеличение их видового разнообразия способствует повышению их роли как накопителей органического вещества. Выделяемые водорослями в окружающую среду внеклеточные продукты и слизистые вещества оболочек оказывают влияние на физические и химические свойства почвы.

Влияние размеров частиц эфеля на динамику реализации видового потенциала почвенной альгоцианофлоры в месячной культуре (время экспозиции с 20.05.21 по 18.06.21) приведено в таблице 6.

За месяц экспозиции почвенной культуры в контрольном варианте выявлено 17 видов микрофототрофов, в опыте с эфелем крупной фракции – 21 вид, мелкой фракции – 27.

Положительное воздействие эфеля на видовое разнообразие азотфиксирующих ЦБ может быть обусловлено наличием в соответствующем отходе фосфора, а также серы, молибдена, кобальта. Известно, что эти эле-

Таблица 3 / Table 3

Видовой состав почвенной альгоцианофлоры, выявленный в разных вариантах эксперимента
Species composition of soil algalcyanoflora in different variants of the experiment

№ п\п No	Название видов Species name	Вариант эксперимента Variant of experiment			
		1	2	3	4
CYANOBACTERIA					
1	<i>Cylindrospermum licheniforme</i> (Bory) Kütz.			+	+
2	<i>Leptolyngbya angustissima</i> (W. et G.S. West) Anagn. et Kom.	+	+	+	+
3	<i>L. boryana</i> (Gom.) Anagn. et Kom.		+	+	+
4	<i>L. foveolarum</i> (Rabenh. et Gom.) Anagn. et Kom.		+	+	+
5	<i>Microcoleus vaginatus</i> (Vauch.) Gom.			+	+
6	<i>Nostoc linckia</i> (Roth) Born. et Flah. f. <i>linckia</i>			+	+
7	<i>N. linckia</i> (Roth) Born. et Flah. f. <i>muscorum</i> (Ag.) Elenk.				+
8	<i>N. paludosum</i> Kütz	+	+	+	+
9	<i>N. punctiforme</i> (Kütz.) Hariot	+	+	+	+
10	<i>Phormidium autumnale</i> (Ag.) Gom.			+	+
11	<i>Ph. boryanum</i> Kütz.		+		
12	<i>Ph. formosum</i> (Bory ex Gom.) Anagn. et Kom.			+	
13	<i>Pseudanabaena catenata</i> Lauterb.			+	+
Всего видов / The total number of species		3	6	11	11
CHLOROPHYTA					
14	<i>Actinochloris sphaerica</i> Korsch.				+
15	<i>Bracteacoccus minor</i> (Chodat) Petrova				+
16	<i>Chlamydomonas gloeogama</i> Korsch. in Pasch. var. <i>gloeogama</i>	+	+	+	+
17	<i>C. oblongella</i> Lund	+		+	
18	<i>C. minutissima</i> Korsch. in Pascher		+	+	+
19	<i>Chlorella minutissima</i> Fott et Novakova	+	+	+	+
20	<i>C. vulgaris</i> Beijer. var. <i>vulgaris</i>	+	+	+	+
21	<i>Chlorococcum infusionum</i> (Schrank) Menegh.	+	+	+	+
22	<i>Gongrosira debaryana</i> Rabenh.		+	+	+
23	<i>Myrmecia bisecta</i> Reisingl				+
24	<i>Scotiellopsis levicostata</i> (Hollerb.) Punccharova et Kalina				+
25	<i>Stichococcus chodatii</i> (Bial.) Heer.	+	+	+	+
26	<i>S. minor</i> Ндг.	+			
27	<i>Tetracystis aggregata</i> Brown et Bold		+	+	+
Всего видов / The total number of species		7	8	9	12
XANTHOPYTA					
28	<i>Botrydiopsis eriensis</i> Snow		+		+
29	<i>Pleurochloris commutata</i> Pasch.	+	+	+	+
30	<i>P. pyrenoidosa</i> Pasch.			+	+
31	<i>Heterococcus viridis</i> Chodat				+
Всего видов / The total number of species		1	2	2	4
EUSTIGMATOPHYTA					
32	<i>Eustigmatos magnus</i> (B. Petersen) Hibberd	+			
Всего видов / The total number of species		1	0	0	0
BACILLARIOPHYTA					
33	<i>Hantzschia amphioxys</i> (Ehr.) Grun. in Cleve et Grun.				+
Всего видов / The total number of species		0	0	0	1
Итого / Total		13	16	22	28

Примечание: / Note: «+» – наличие вида / the presence of the type.

Таблица 4 / Table 4
Коэффициенты Сьёренсена-Чекановского контрольных и опытных вариантов
Sorensen-Chekanovskiy coefficients of the control and experiment variants

Вариант эксперимента / Variant of experiment	1	2	3	4
1		68,0	62,0	48,0
2			73,0	63,0
3				80,0
4				

Таблица 5 / Table 5
Влияние фракций эфеля на почвенную альгофлору
The impact of fractions of fine-grained enrichment tailings on algoflora

Таксоны Taxons	Контроль Control	Натуральный эфель Coarse fraction	Молотый эфель Fine fraction
Cyanobacteria	3	3	4
Chlorophyta	5	10	14
Bacillariophyta	5	5	5
Xantophyta	4	3	4
Всего видов / Species in total	17	21	27

Таблица 6 / Table 6
Динамика реализации видового потенциала водорослей и ЦБ в опыте с натуральным и молотым эфелем, количество видов / The dynamics of algal and cyanobacterial species potential in the experiment with fractions of fine-grained enrichment tailings, number of species

Дата наблюдений Observation date	Контроль Control	Натуральный эфель Coarse fraction	Молотый эфель Fine fraction
01.06.21	9	11	16
07.06.21	13	15	21
18.06.21	17	21	27

менты оказывают стимулирующее влияние на процессы фиксации молекулярного азота [13–16]. Почвы Кировской области, которые использовались для проведения эксперимента, характеризуются низким содержанием значимых для процессов фиксации азота подвижных форм микроэлементов. По данным ФГБУ ГЦАС «Кировский» за 2017 г., средневзвешенное содержание Со в пашнях области составляет 0,84 мг/кг, Мо – 0,07 мг/кг. Внесение эфеля способствует обогащению почвы дефицитными биоэлементами, что положительно отражается на активности почвенных водорослей и ЦБ. Кроме того, содержащиеся в эфеле известковые компоненты и средние фосфаты обеспечивают повышение рН субстрата, благодаря чему оптимизируются условия жизнедеятельности альгоцианобактериальных сообществ.

Заключение

В условиях лабораторного эксперимента проведено изучение реакции фототрофных микроорганизмов пахотной дерново-подзолистой почвы на внесение эфеля, используемого

в качестве удобрения. Отмечена положительная реакция почвенных микрорототрофов, проявившаяся в выявлении большего видового разнообразия альгоцианобактериальной флоры в опытных вариантах по сравнению с контрольными. Изучение влияния хвостов обогащения фосфоритов, используемых в качестве удобрения, на почвенные альго-цианобактериальные сообщества является актуальной проблемой. Вовлечение в сельскохозяйственный оборот новых источников биогенных веществ, не находящихся в настоящее время практического применения и являющихся отходами других производств, требует глубокого изучения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УРО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

References

1. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatryyova N.N., Kantor G.Ya. Prospects for using phosphate rock enrich-

ment tailings as fertilizers for organic farming // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 1. P. 160–166 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-160-166

2. Syrchina N.V., Bogatyryova N.N., Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya. Tailings of enrichment of phosphorites of the Vyatka-Kama deposit as secondary material resources for the production of natural fertilizers // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 2. P. 102–106 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-2-102-106

3. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatyryova N.N., Kantor G.Ya. Glauconites of the Vyatka-Kama phosphorite-bearing basin // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 2. P. 117–122 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-117-122

4. Makarov B.I., Tereshchenko N.N., Rudmin M.A. Assessment of the efficiency of using glauconite as a fertilizer for spring grain // *Izvestiya KGTU*. 2020. No. 56. P. 143–156 (in Russian).

5. Dixon R.A., Kahn D. Genetic regulation of biological nitrogen fixation // *Nature Reviews Microbiology*. 2004. V. 2. No. 8. P. 621–631. doi: 10.1038/nrmicro954

6. Rousk K., Michelsen A. Nitrogen transfer from four nitrogen-fixer associations to plants and soils // *Ecosystems*. 2016. V. 19. P. 1491–1504. doi: 10.1007/s10021-016-0018-7

7. Shtina E.A., Gollerbach M.M. *Ecology of soil algae*. Moskva: Nauka, 1976. 143 p. (in Russian).

8. Domracheva L.I. Soil “bloomings” and the laws of its development. Syktyvkar: Institute of biology of Komi SC UB RAS, 2005. 336 p. (in Russian).

9. Pankratova E.M. The role of nitrogen-fixing algae in nitrogen accumulation in soil // *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya biologicheskaya*. 1979. No. 2. P. 188–197 (in Russian).

10. Ashikhmina T.Ya., Domracheva L.I., Kondakova L.V., Shirokikh I.G., Shirokikh A.A., Fokina A.I., Skugoreva S.G., Gornostaeva E.A., Soloveva E.S., Tovstik E.V., Ogorodnikova S.Yu., Zykova Yu.N. Microorganisms as agents of biomonitoring and bioremediation of contaminated soils / Eds. T.Ya. Ashikhmina, L.I. Domracheva. Kirov: VyatGU, 2018. 254 p. (in Russian).

11. Kondakova L.V., Dabakh E.V. Algosynusia of floodplain meadows on the technogenic territory // *Theoretical and Applied Ecology*. 2017. No. 3. P. 73–84 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-3-073-084

12. Kondakova L.V., Domracheva L.I. Flora of the Vyatka region. Part 2. Algae (Species composition, specific features of water and soil biocoenoses). Kirov: Kirovskaya oblastnaya tipografia, 2007. 197 p. (in Russian).

13. Wurzbarger N., Bellenger J.P., Kraepiel A.M.L., O Hedin L. Molybdenum and phosphorus interact to constrain asymbiotic nitrogen fixation in tropical forests // *PLoS ONE*. 2012. V. 7. No. 3. Article No. e33710. doi: 10.1371/journal.pone.0033710

14. Rubio L.M., Ludden P.W. Biosynthesis of the iron-molybdenum cofactor of nitrogenase // *Annual Review of Microbiology*. 2008. V. 62. No. 1. P. 93–111. doi: 10.1146/annurev.micro.62.081307.162737

15. Moisander P.H., Paerl H., Dyble J., Sivonen K. Phosphorus limitation and diel control of nitrogen-fixing cyanobacteria in the Baltic Sea // *Marine Ecology Progress Series*. 2007. V. 345. P. 41–50. doi: 10.3354/meps06964

16. Kosiorek M., Wyszowski M. Effect of cobalt on the environment and living organisms – a review // *Applied Ecology and Environmental Research*. 2019. V. 17. No. 5. P. 11419–11449. doi: 10.15666/aeer/1705_1141911449

Биоиндикация нефтезагрязнённых почв с использованием беспозвоночных

© 2021. Е. Н. Мелехина, к. б. н., с. н. с., А. А. Таскаева, к. б. н., с. н. с.,
Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: taskaeva@ib.komisc.ru

В статье рассматривается возможность применения коллембол (Collembola) как индикаторной группы почвенных беспозвоночных в случае нефтяного загрязнения, а также скорости процесса их восстановления в почвах, рекультивированных разными способами. Обследовано восемь опытных площадок с применением различных биопрепаратов и агрохимической обработкой почвы, а также фоновое сообщество в Усинском районе Республики Коми. Показано снижение разнообразия, численности ногохвосток, обеднение спектра их жизненных форм, перестройка структуры доминирования на опытных площадках спустя 12 лет после рекультивации. Чувствительными к нефтяному загрязнению оказались эуэдафические и гемиедафические виды. Выявлены виды, характерные для начальных стадий восстановления почвенных сообществ после нефтяного загрязнения (*Ceratophysella succinea*, *Proisotoma minima*, *Desoria hiemalis*), а также вид, который может быть чувствительным к нефтяному загрязнению (*Protaphorura jacutica*). Анализ разнообразия ногохвосток может служить альтернативой экотоксикологическим тестам при оценке эффективности методов рекультивации и скорости процессов восстановления нарушенных почв.

Ключевые слова: ногохвостки, загрязнение наземных экосистем, рекультивация, европейская часть России.

Bioindication of oil-contaminated soils using invertebrates

© 2021. E. N. Melekhina ORCID: 0000-0002-3738-6520*
A. A. Taskaeva ORCID: 0000-0002-4519-8458*

Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: taskaeva@ib.komisc

The article discusses the possibility of using springtails (Collembola) as an indicator group of soil invertebrates in the case of oil pollution, as well as the rate of their recovery in soils reclaimed by different methods. Eight experimental sites were examined with the use of various biological preparations, agrochemical soil treatment and the background community in the Usinsk region of the Komi Republic. A decrease in the diversity and abundance of springtails, a depletion of the spectrum of their life forms, and a restructuring of the dominance structure on the experimental sites 12 years after reclamation are shown. The euedaphic and hemiedaphic species were found to be sensitive to oil pollution. Species characteristic of the initial stages of restoration of soil communities after oil pollution (*Ceratophysella succinea*, *Proisotoma minima*, *Desoria hiemalis*), as well as a species that may be sensitive to oil pollution (*Protaphorura jacutica*), have been identified. Analysis of the diversity of springtails can serve as an alternative to ecotoxicological tests in assessing the effectiveness of reclamation methods and the rate of restoration of disturbed soils.

Keywords: springtails, pollution of terrestrial ecosystems, bioremediation, European part of Russia.

Загрязнение почв в результате разливов нефти и нефтепродуктов, в том числе при их транспортировке, является основной экологической проблемой в регионах развития нефтегазовой отрасли [1]. Нефть, попадая в почву, приводит к изменению её физико-химических свойств и нарушению активности почвенной биоты [1, 2]. В этой связи представляет интерес

биологическая оценка степени загрязнённости, а, следовательно, и состояния таких почв.

Биологические методы оценки состояния природной среды находят применение в современных экологических исследованиях. Одной из групп почвенных животных – биоиндикаторов являются коллемболы или ногохвостки (Collembola) [3]. Они используются

для мониторинга природных экосистем на уровне комплекса видов [3]. На территориях с высокой антропогенной нагрузкой они часто остаются единственной группой, по которой можно судить о степени воздействия на почву [4]. Коллемболы чувствительны к изменениям окружающей среды и применяются в экотоксикологических исследованиях [4]. Актуальность изучения коллембол как биоиндикаторов территорий, загрязнённых нефтью и нефтепродуктами, определяется, в первую очередь, тем, что эти факторы вызывают ответную реакцию у животных, которая зависит как от дозы загрязнителя, так и от длительности загрязнения [2, 4].

Тем не менее, работ о сообществах коллембол в загрязнённых нефтью почвах недостаточно. При этом большинство из них касается либо южных стран, либо южных территорий России [2, 5–7]. Ранее в Усинском районе Республики Коми были проведены многолетние исследования почвенных зооценозов на участках с нефтяным загрязнением [8–13]. Были выявлены закономерности многолетней динамики численности и относительного обилия ключевых таксономических групп микроартропод, в том числе ногохвосток. Коллемболы названы в числе индикаторных групп этапов восстановительной сукцессии. Однако до сих пор незначительное внимание уделяется использованию ногохвосток как биоиндикаторов для оценки процессов восстановления почв, подверженных нефтяным разливам. Биоценозы Севера вследствие суровых биоклиматических условий характеризуются относительно низкой способностью к самоочищению [13–15]. Как само загрязнение, так и мероприятия рекультивации могут приводить к существенному изменению сообществ микроартропод, в том числе коллембол, и их способности осуществлять экосистемные функции.

Цель данной работы состояла в изучении таксоценов коллембол на участках рекультивации и оценке их биоиндикационного потенциала в случае нефтяного загрязнения.

Материалы и методы исследований

Исследования проведены на экспериментальном участке № 20, расположенном в зоне деятельности нефтедобывающего предприятия ТПП «ЛУКОЙЛ-Усинскнефтегаз», на территории Возейского нефтяного месторождения Усинского района Республики Коми (66°37' с. ш., 57°07' в. д.). В 1996 г. здесь произошла

авария. К началу рекультивационных работ (2002 г.) содержание нефти в почве составляло от 87 до 465 мг/г [1]. Всего было заложено восемь вариантов опыта с использованием различных методов рекультивации, площадь каждой опытной площадки составляла 0,2 га. Предварительно, перед началом опыта, на всех площадках проведена техническая рекультивация: механическая уборка нефти и фрезерование почвы. Нами были обследованы следующие опытные площадки с применением биопрепаратов: П1: биопрепарат «Петролан», П4: биопрепарат «Универсал» с внесением минеральных удобрений, П5: биопрепарат «Омуг», П6: биопрепарат «Универсал» с внесением лигносорбента, П8: биопрепарат «Деконтам-3»; П9: биопрепарат «Родер». Состав биопрепаратов и разработчики указаны в работе [1]. Также в почву этих площадок были внесены минеральные удобрения, проведён посев трав. На площадке П7 проведена агрохимическая рекультивация: известкование почвы, внесение минеральных удобрений. В качестве контрольной выступала площадка П2 с применением только технической рекультивации без внесения биопрепаратов, минеральных удобрений и посева трав [1]. Фоновым сообществом было ивово-ерниковое осоково-хвощевое болото с торфяной почвой, без загрязнения нефтью. До разлива нефти на площади загрязнения было развито растительное сообщество, идентичное фоновому. Более подробное описание экспериментальных и фонового участков представлено в работах [9–12].

В августе 2014 г., спустя 12 лет после проведения рекультивации, на каждой опытной площадке и фоновом участке было отобрано по 10–12 почвенных проб размером 5 × 5 см на глубину до 10 см. Экстракцию коллембол осуществляли по общепринятой методике с использованием электоров Берлезе-Тульгрена в 96%-ный спирт в течение 7–10 дней – до достижения воздушно-сухого состояния почвы [3]. Жизненные формы выделены по системе [16].

Для оценки значимости различий между выборками использовали непараметрический критерий Манна-Уитни при $p < 0,05$. Видовое разнообразие оценивалось путем расчёта индексов Шеннона и Бергера-Паркера, дифференцирующее характеризовали путём попарного сравнения видового состава коллембол и графического представления результатов в виде дендрограммы. В качестве показателя соответствия использовали метод Уарда для

качественных данных. Статистическую обработку результатов проводили в программе PAST 3.0.

Результаты и обсуждение

Полученные результаты свидетельствуют о сильных различиях разнообразия и количественных показателей сообществ коллембол экспериментальных участков и фонового. Исследования северных территорий, затронутых деятельностью человека, также демонстрируют изменения состава и структуры населения ногохвосток [17–19]. Всего было зарегистрировано 24 вида коллембол (табл.), при этом видовой состав фонового участка сильно отличался от такового на опытных площадках (рис.). Аналогичная картина отмечена и другими авторами [2, 5]. Группировки ногохвосток на опытных площадках характеризовались достаточно низким для однократных учётов уровнем видового богатства (включали от 2 до 8 видов), о чём свидетельствует индекс Шеннона. Достоверных различий их разнообразия на площадках с различными методами рекультивации не выявлено, но оно оказалось статистически значимо выше в фоновом сообществе (12 видов).

Почти все обследованные группировки опытных площадок отличались повышенной относительной плотностью немногих видов (табл.), часто превышающей уровень эудоминирования (39,4%) по шкале Эн-

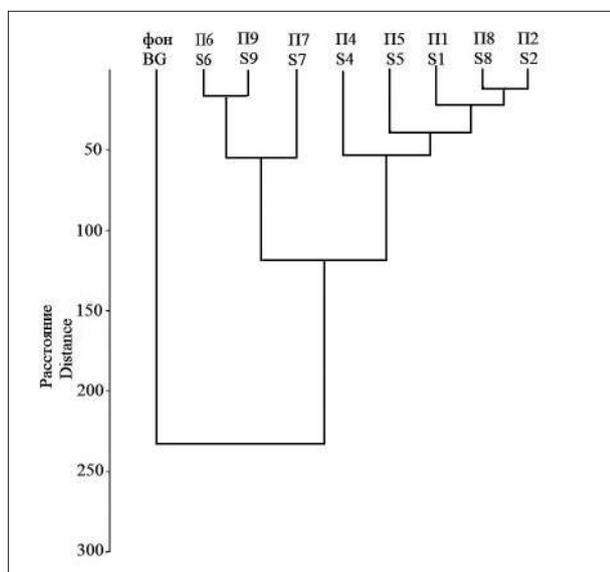


Рис. Кластерный анализ (метод Уарда) сообществ коллембол на исследованных участках
Fig. Cluster analysis (Wards method) of springtail communities in the sites in experimental plot and natural undisturbed plot

гельманна [20]. Средний уровень индекса доминирования Бергера-Паркера составлял $0,72 \pm 0,14$. На участках П6, П9 и П7 таким эудоминантом был вид *Desoria hiemalis*, обычный в районе исследований; на участках П8 и П2 – *D. olivacea*, обычно обильный во влажных местообитаниях [21], а на П5 – *Friesea truncata*. Более равномерное распределение видов по численности характерно лишь для фонового участка (индекс Бергера-Паркера равен 0,5). В целом, на всех исследованных участках преобладали космополитные и/или широко распространённые виды (табл.), среди которых вид *Desoria fennica* впервые отмечен для Республики Коми. Кроме того, для исследованных площадок выявлены некоторые особенности. Во-первых, обращает на себя внимание отсутствие *Folsomia quadrioculata* в почвах опытных площадок и его низкое обилие в фоновом сообществе. Это вид убиквист, он присутствует в чрезвычайно высоких плотностях (до 50 тыс. экз./м²) в самых различных биотопах, в том числе и нарушенных. В то же время он чувствителен к загрязнению радиоактивными элементами, тяжёлыми металлами [17] и, по-видимому, нефтью, которая является токсичной и отрицательно влияет на популяцию данного вида. Во-вторых, отсутствие *Parisotoma notabilis* в большинстве экспериментальных площадок также интересно, поскольку данный вид устойчив к различным антропогенным воздействиям и даже предпочитает умеренно нарушенные биотопы [22]. В-третьих, на площадке П2, где была проведена только техническая рекультивация, обнаружен устойчивый к высокому загрязнению вид *Proisotoma minima*. Это характерный вид начальных стадий сукцессии [22], поэтому его присутствие свидетельствует о ранних стадиях восстановления населения коллембол на данной площадке. Выявлен вид, который может быть чувствительным к нефтяному загрязнению (*Protaphorura jacutica*). Известно, что он широко встречается в восточно-европейских тундрах [23].

Ранее было показано, что в результате загрязнения нефтью массовая элиминация коллембол происходит в первые несколько дней, а их количество сокращается почти в 4–10 раз [5]. Восстановление происходит очень медленно; в наблюдениях [2] показатели численности не достигали контрольных значений даже спустя 7–8 лет после загрязнения. В работе [11] было показано, что сукцессии микроартропод на участках, загрязнённых нефтью, связаны с сукцессией растительного

Таблица / Table

Обилие (%) видов и жизненных форм коллембол на исследованных участках
Abundance (%) of species and life forms of Collembola in research sites

Вид Species	П1		П4		П5		П6		П8		П9		П7		П2		Фон	
	S1	S4	S5	S6	S8	S9	S7	S2	S3	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	Background
<i>Protaphorura jascutica</i> (M.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16,4
<i>Ceratophysella succinea</i> (G.)	57,1	—	—	20,0	—	—	—	—	—	—	6,8	—	—	—	—	—	—	—
<i>Brachystomella parvula</i> (S.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5
<i>Endonura reticulata</i> (A.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,7	—	—	—	—
<i>Friesea truncata</i> C.	—	—	58,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,4
<i>Micranura pugnata</i> B.	7,1	—	—	—	—	3,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,2
<i>Neanura muscorum</i> (T.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,7	—	—	—	—
<i>Desoria hiemalis</i> (S.)	—	—	20,8	52,0	—	—	—	—	—	—	69,5	—	—	68,2	—	—	—	7,6
<i>Desoria neglecta</i> (S.)	—	—	—	—	—	1,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Desoria olivacea</i> (T.)	—	—	—	—	71,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	59,3	—	—	—
<i>Desoria fennica</i> (R.)	—	26,8	—	—	—	—	—	—	28,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Desoria violacea</i> (T.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Folsomia quadrioculata</i> (T.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2
<i>Isotoma viridis</i> B.	—	—	—	3,0	—	—	—	—	—	—	1,7	—	—	—	—	—	—	3,1
<i>Pachyotoma crassicauda</i> (T.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2
<i>Parisotoma notabilis</i> (S.)	—	—	1,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,3	—	—	—	0,2
<i>Proisotoma minima</i> (A.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11,1	—	—	—
<i>Lepidocyrtus lignorum</i> (F.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,7	—	—	—	—	—	—	0,9
<i>Orchesella flavescens</i> (B.)	—	—	—	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Sminthurides schoetti</i> A.	—	29,6	1,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,7	—	—	—	—
<i>Sphaeridia pumilis</i> (K.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15,2	—	—	—	43,8
<i>Sminthurinus aureus</i> (L.)	28,6	5,6	17,0	22,0	—	—	—	—	—	—	13,6	—	—	5,3	—	—	—	1,4
<i>Sminthurinus concolor</i> (M.)	7,1	38,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Deuterosminthurus bicinctus</i> (K.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,7	—	—	—	—	—	—	—
Число видов на пробу / Species richness	0,9±0,3	1,4±0,4	3,2±0,6	2,5±0,6	2,0±0,5	3,8±1,1	3,3±0,7	2,2±0,5	2,2±0,5	2,0±0,5	3,8±1,1	3,3±0,7	2,2±0,5	3,3±0,7	2,2±0,5	2,2±0,5	2,2±0,5	6,6±0,5
Индекс разнообразия Шеннона / Shannon's index	0,2±0,1 ^b	0,3±0,1 ^b	1,0±0,2 ^{ab}	0,6±0,2 ^b	0,6±0,1 ^b	0,8±0,2 ^{ab}	0,7±0,2 ^b	0,6±0,2 ^b	0,6±0,2 ^b	0,6±0,1 ^b	0,8±0,2 ^{ab}	0,7±0,2 ^b	0,6±0,2 ^b	0,7±0,2 ^b	0,6±0,2 ^b	0,6±0,2 ^b	0,6±0,2 ^b	1,3±0,05 ^a
Индекс Бергера-Паркера Berge-Parker's index	0,9±0,1	0,9±0,1	0,6±0,1	0,8±0,1	0,6±0,1	0,7±0,1	0,7±0,1	0,8±0,1	0,6±0,1	0,6±0,1	0,7±0,1	0,7±0,1	0,6±0,1	0,7±0,1	0,7±0,1	0,7±0,1	0,7±0,1	0,5±0,03
Численность, тыс. экз./м ² Density, thous. Ind./m ²	0,7±0,3 ^b	4,0±2,0 ^{ab}	5,3±2,4 ^b	5,0±1,2 ^b	3,5±1,4 ^b	5,9±1,4 ^b	7,5±3,9 ^{ab}	3,5±1,4 ^b	3,5±1,4 ^b	3,5±1,4 ^b	5,9±1,4 ^b	7,5±3,9 ^{ab}	3,5±1,4 ^b	5,9±1,4 ^b	7,5±3,9 ^{ab}	2,7±0,6 ^b	2,7±0,6 ^b	21,1±3,4 ^a
Жизненные формы (%) / Life forms (%): Поверхностно обитающие / Epiedaphic Гемизафические / Hemi-daphic Эузафические / Euedaphic	92,9	100	98,1	100	100	96,6	89,4	100	100	96,6	89,4	100	96,6	89,4	88,9	88,9	88,9	64,0
	7,1	—	1,9	—	—	3,4	10,6	—	—	3,4	10,6	—	—	10,6	11,1	11,1	11,1	19,7
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16,3

Примечание: П1: биопрепарат «Петролан», П4: биопрепарат «Универсал» с внесением минеральных удобрений, П5: биопрепарат «Омуз», П6: биопрепарат «Универсал» с внесением лигносорбента, П8: биопрепарат «Деконтан-3», П9: биопрепарат «Родер», П7: агрохимическая рекультивация, П2: контроль. Жирным шрифтом выделены эудоминанты, подчерк означает, что вид отсутствует. Разные буквы указывают на достоверные различия между исследованными участками на основе теста Манна-Уитни при $p < 0,05$.

Note: S1: biopreparation "Petrolan", S4: biopreparation "Universal" with mineral fertilizers, S5: biopreparation "Omuz", S6: biopreparation "Universal" with lignin sorbents, BAG, S8: biopreparation "Dekontam-3", S9: biopreparation "Roder", S7: phytoremediation (without biopreparation), S2: control (only mechanical oil removal. No seed plants, fertilizing, or biopreparations). Eudominants are highlighted in bold, dash means that species is absent. Different letters indicate significant differences between the studied sites based on the Mann-Whitney test at $p < 0.05$.

сообщества после рекультивации. Так, на ранних стадиях сукцессии фитоценоза, через четыре года после рекультивации, коллемболы отсутствовали на опытных площадках, но на стадии сукцессии «высокое проективное покрытие сеяных злаков» зарегистрировано повышение их численности и относительного обилия [11]. Через семь лет после рекультивации коллемболы были доминирующей группой, с наиболее высоким обилием под сеянными злаками, как на площадках с биопрепаратами, так и на площадке «агрохимические методы». На площадке «Родер» относительное обилие коллембол под сеянными злаками (стадия «высокое проективное покрытие») составляло под двукисточником более 87% всей группировки, под тимофеевкой – 50%. Плотность населения коллембол под двукисточником достигала 220 тыс. экз./м², в то время как в почве фонового участка она составляла 4400 экз./м² [11]. Новые данные свидетельствуют о том, что спустя 12 лет после проведения рекультивации плотность ногохвосток составила 700–7550 экз./м², при этом оказалась достоверно ниже, чем на фоновом участке (21100 экз./м²). Можно предположить, что численность коллембол через 12 лет после рекультивации начинает приближаться к фоновым значениям: после её резкого увеличения, которое наблюдалось на определённой стадии восстановления, начинается её снижение, что вполне согласуется с полученными ранее данными о динамике относительного обилия коллембол [11, 12].

Спектр жизненных форм ногохвосток, являясь показателем стабильности протекающих экологических процессов в наземных экосистемах [24], выявил отсутствие почвенных видов на опытных площадках. Кроме того, полупочвенные виды присутствовали лишь на некоторых из них (табл.), в то время как на фоновом участке был представлен полный набор жизненных форм. Известно, что эу- и гемиедафические виды обладают избирательным преимуществом в загрязнённых почвах [25] и чувствительны к физическим нарушениям почвы [19]. Высокое обилие поверхностно обитающих форм коллембол на всех исследованных участках подчёркивает способность этих видов адаптироваться к быстрым изменениям окружающей среды благодаря их мобильности [26].

В соответствии с полученными данными по структуре доминирования, численности и спектру жизненных форм коллембол большинство анализируемых опытных площадок

образуют кластеры (рис.). Наиболее чётко вычленивается группировка ногохвосток фонового участка. Отдельный кластер образуют группировки ногохвосток, населяющих почвы площадок П6, П9 и П7, где применялись биопрепараты «Универсал», «Родер» и была проведена агрохимическая обработка. Население коллембол этих сообществ характеризовалось наиболее высокой численностью, высоким фаунистическим богатством и выровненной структурой (табл.). Третий кластер образуют группировки коллембол площадок П4, П5, П1, П8 и П2, для которых было характерно более низкое разнообразие, по сравнению с площадками второго кластера. Это указывает на то, что рекультивация торфяной почвы с применением биопрепаратов «Омуг», «Петролан», «Деконтам-3», а также при помощи только технической обработки, без высева трав и внесения минеральных удобрений, была менее эффективна. В целом можно заключить, что через 12 лет после проведения рекультивации сообщества коллембол находились в угнетённом состоянии, что подтверждалось низким разнообразием, численностью, упрощённой структурой таксоценоза, отсутствием почвенных видов.

Заключение

Показаны реакции почвенных беспозвоночных, на примере коллембол, на нефтяное загрязнение. Обследовано восемь опытных площадок с применением различных биопрепаратов, агрохимической обработкой почвы и фоновое сообщество. Установлено снижение численности и разнообразия ногохвосток на участках опытной рекультивации. Отмечена перестройка структуры доминирования, обеднение спектра жизненных форм, выпадение из состава группировок эуэдафических видов и снижение численности гемиедафических видов. Выявлен вид, который может быть чувствительным к нефтяному загрязнению (*Protaphorura jacutica*). Индикаторами ранних стадий восстановления почвенных сообществ можно считать виды *Ceratophysella succinea*, *Proisotoma minima*, *Desoria hiemalis*. Таким образом, коллемболы являются хорошими индикаторами состояния почвы, загрязнённой нефтью. Анализ разнообразия ногохвосток в почвенных образцах может служить альтернативой экотоксикологическим тестам при оценке эффективности методов рекультивации и скорости процессов восстановления нарушенных почв.

Авторы признательны М.Ю. Маркаровой за организацию полевых исследований. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-05028 мк и в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН АААА-А17-117112850235-2.

References

1. Nature-conservation measures on the refinery companies. Part 1: Rehabilitation of petroleum polluted soils in Usinsk district, Komi Republic. Syktyvkar: Komi nauchnyy tsentr UrO RAN, 2006. 208 p. (in Russian).
2. Artemyeva T.I. Complexes of soil animals and the issues of reclamation of technogenic territories. Moskva: Nauka, 1989. 111 p. (in Russian).
3. Gilyarov M.S. Zoological method of soil diagnostic. Moskva: Nauka, 1965. 175 p. (in Russian).
4. Kireeva N.A., Kabirov T.R., Dubovik I.E. Complex biotesting of oil contaminated soils // Theoretical and Applied Ecology. 2007. No. 1. P. 65–69 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2007-1-041-45
5. Utrobina N.M., Orlov O.I., Artemyeva T.I. Influence of soil pollution by oil on Collembola // Fauna and ecology of springtails (Collembola). Moskva: Nauka, 1984. P. 172–179. (in Russian).
6. Mordkovich V.G., Andrievsky V.S., Berezina O.G., Lyubchansky I.I., Marchenko I.I. The animal population as an indicator of the ecological status of the soils of the north of West Siberia under the action of pollution with oil // Contemporary problems of ecology. 2004. V. 4. P. 467–474 (in Russian).
7. García-Segura D., Castillo-Murrieta I.M., Martínez-Rabelo F., Gomez-Anaya A., Rodríguez-Campos J., Hernández-Castellanos B., Contreras-Ramos S.M., Barois I. Macrofauna and mesofauna from soil contaminated by oil extraction // Geoderma. 2018. V. 332. P. 180–189. doi: 10.1016/j.geoderma.2017.06.013
8. Melekhina E.N. The effect of oil pollution on the soil microfauna of the tundra communities of the extreme northern taiga // Ekologiya cheloveka. 2007. No. 1. P. 16–23 (in Russian).
9. Melekhina E.N., Markarova M.Yu., Shchemelinina T.N., Anchugova E.M., Kanev V.A. Secondary successions of biota in oil-polluted peat soil upon different biological remediation methods // Eurasian Soil Science. 2015. V. 48. P. 643–653. doi: 10.1134/S1064229315060071
10. Melekhina E.N., Markarova M.Yu., Anchugova E.M., Shchemelinina T.N., Kanev V.A. The efficiency assessment of oil polluted soil recultivation methods // Proceedings of the Komi Science Centre of the Ural Division of the Russian Academy of Sciences. 2016. No. 3. P. 61–70 (in Russian).
11. Melekhina E.N. Recovery of soil invertebrates after oil pollution: importance of composition and development degree of plant community // Vestnik Instituta biologii Komi nauchnogo tsentra Ural'skogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk. 2019. No. 1. P. 9–17 (in Russian). doi: 10.31140/J.VESTNIKIB.2019.1(208).2
12. Melekhina E.N. Recovery of soil microfauna successions in oil-polluted ecosystems of the European Subarctic // Biology Bulletin. 2020. V. 47. P. 97–105. doi: 10.1134/S1062359020010082.
13. Melekhina E.N., Kanev V.A., Markarova M.Yu., Nadezhkin S.M., Novakovskiy A.B., Taskaeva A.A., Tarabukin D.V., Velegzhaninov I.O., Rasova E.E. Assessment of the state of oil-polluted ecosystems of European Subarctic: a multidisciplinary approach // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 123–129 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-123-12
14. Markarova M.Yu. The use of hydrocarbon-oxidizing bacteria for the recovery of oil-contaminated land in the conditions of the Far North, Perm, 1999. 22 p. (in Russian).
15. Kireeva N.A., Rafikova G.F., Shchemelinina T.N., Markarova M.Yu. Biological activity of oil-contaminated and remediated peat-gley soils in the Komi Republic // Agrochemistry. 2008. V. 8. P. 68–75 (in Russian).
16. Stebaeva S.K. Springtails life forms (Collembola) // Zool. Journ. 1970. V. 49. No. 10. P. 1437–1455 (in Russian).
17. Coulson S.J., Fjellberg A., Melekhina E.N., Taskaeva A.A., Lebedeva N.V., Belkina O.A., Seniczak S., Seniczak A., Gwiazdowicz D.J. Microarthropod communities of industrially disturbed or imported soils in the High Arctic; the abandoned coal mining town of Pyramiden, Svalbard // Biology and Conservation. 2015. V. 24. P. 1671–1690. doi: 10.1007/s10531-015-0885-9
18. Olejniczak I., Boniecki P., Kaliszewicz A., Pan-teleeva N. The response of tundra springtails (Collembola, Hexapoda) to human activity on the Murman coast of the Kola Peninsula, Russia // Polar Science. 2018. V. 15. P. 99–103. doi: 10.1016/j.polar.2017.12.005
19. Taskaeva A.A., Mandrik E.A., Konakova T.N., Kudrin A.A. Characteristic of the microarthropods communities in post-agrozone and tundra soils of the European Northeast of Russia // Eurasian Soil Science. 2019. V. 52. P. 661–670. doi: 10.1134/S1064229319060127
20. Engelmann H.D. Zur dominanzklassifizierung von Bodenarthropoden // Pedobiologia. 1978. V. 18. P. 378–380 (in German).
21. Potapov M.B. Synopses on Palaearctic Collembola. III. Isotomidae. Görlitz. 2001. V. 73. 603 p.
22. Kuznetsova N.A., Potapov M.B. Changes in structure of communities of soil springtails (Hexapoda: Collembola) under industrial pollution of the south-taiga bilberry pine forests // Russian Journal of Ecology. 1997. V. 26. P. 386–392.
23. Babenko A.B., Potapov M.B., Taskaeva A.A. The Collembola fauna of the East-European tundra // Russian Entomological Journal. 2017. No. 26. P. 1–30.
24. Vandewalle M., De Bello F., Berg M.P., Bolger T., Dolédec S., Dubs F., Feld C.K., Harrington R., Harrison P.A., Lavorel S., Martins da Silva P., Moretti M., Niemela J., Santos P., Sattler T., Sousa J.P., Sykes M.T., Vanbergen A.J., Woodcock B.A. Functional traits as indicators of biodiversity response to land use changes across ecosystems and organisms // Biodiversity and Conservation. 2010. V. 19. P. 2921–2947. doi: 10.1007/s10531-010-9798-9
25. Filser J., Wittmann R., Lang A. Response types in Collembola towards copper in the microenvironment // Envir. Pol. 2000. V. 107. No. 1. P. 71–78. doi: 10.1016/S0269-7491(99)00130-X
26. Hopkin S.P. Biology of springtails, Insecta: Collembola. New York: Oxford University Press, 1997. 341 p.

Ремедиация грунтов, загрязнённых ртутьсодержащими отходами

© 2021. А. Н. Федосеев, аспирант,

А. С. Макарова, д. т. н., профессор,

А. Ю. Кушу, магистрант,

Российский химико-технологический университет

им. Д. И. Менделеева,

125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,

e-mail: Andrew7080@yandex.ru

В Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 г., утверждённой Указом Президента Российской Федерации от 19.04.2017 № 176, отмечено, что состояние окружающей среды на территории Российской Федерации оценивается как неблагоприятное по экологическим параметрам. Одной из наиболее загрязнённых территорий в результате антропогенной деятельности человека является территория городского округа г. Усолье-Сибирское Иркутской области, где в настоящее время присутствует значимое количество ртутьсодержащих отходов и загрязнённых ртутью грунтов.

Одним из способов снижения негативного воздействия на окружающую среду таких территорий при условии, что незначительному ртутному загрязнению (до превышения предельно-допустимой концентрации (ПДК) в 100 раз) подвержены большие территории, может быть стабилизация ртути *in situ*.

Образцы грунтов, отобранных с территории городского округа г. Усолье-Сибирское, содержали хром, никель и медь более чем в 10 раз выше ПДК, а ртуть – более чем в 100 раз. Установлено, что коэффициент транслокации ртути в растения горчицы белой (*Sinapis alba*) и клевера ползучего (*Trifolium repens*) уменьшается до 3 раз при использовании гиббереллиновых и ауксиновых кислот в качестве химических добавок в загрязнённый грунт. Полученные результаты свидетельствуют о возможности их использования в качестве вспомогательных компонентов при ремедиации почв для достижения допустимого уровня содержания ртути, установленного органами санитарно-эпидемиологического надзора с целью охраны растительного и животного мира, сохранения естественных экосистем.

Ключевые слова: ртутьсодержащие отходы, ремедиация почв, стабилизация *in situ*, загрязнение почв.

Remediation of territories contaminated with mercury waste

© 2021. A. N. Fedoseev ORCID: 0000-0003-1136-3926[†]

A. S. Makarova ORCID: 0000-0001-8097-4515[†], A. Yu. Kushu ORCID: 0000-0003-4018-015X[†]

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia,

9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,

e-mail: Andrew7080@yandex.ru

In the Environmental Safety Strategy of the Russian Federation for the period up to 2025, approved by Decree of the President of the Russian Federation No. 176 dated April 19, 2017, it is noted that the state of the environment in the territory of the Russian Federation is assessed as unfavorable in terms of environmental parameters. One of the most polluted places, as a result of modern human activities, is located on the territory of the urban district of Usolye-Sibirskoye, Irkutsk region, where at present there is a significant amount of mercury-containing waste and mercury-contaminated soils.

One of the ways to reduce the negative impact on the environment of such areas, provided that large areas are subject to insignificant mercury pollution (up to 100 times over the maximum permissible concentration (MPC)), can be stabilization of mercury *in situ*.

The paper presents the data obtained on the content of heavy metals in a soil sample from the territory of the urban district of Usolye-Sibirskoye (the concentration of chromium, nickel and copper is exceeded by more than 10 times, and mercury by more than 100 times). It was found that the coefficient of mercury translocation in plants, white mustard (*Sinapis alba*) and creeping clover (*Trifolium repens*), decreases by 3 times when gibberellic and auxinic acids are used as chemical additives in the soil. The results obtained indicate the possibility of their use as auxiliary components in soil remediation to achieve the permissible level of mercury content established by the sanitary and epidemiological supervision authorities in order to protect flora and fauna, preserve natural ecosystems.

Keywords: mercury-containing waste, soil remediation, *in situ* stabilization, soil pollution.

В современном мире в результате хозяйственной деятельности оказалось большое количество территорий, загрязненных тяжёлыми металлами (ТМ) и, в частности, ртутью. Такие территории существуют в Китае [1], Кении [2], Португалии [3] и многих других странах.

Одна из таких территорий в Российской Федерации – это территория «Усольехимпром» городского округа г. Усолье-Сибирское, расположенного в Иркутской области на берегу реки Ангара [4].

Здесь располагалось производство хлора и каустической соды путём электролиза водного раствора хлорида натрия на электролизёрах с диафрагмой и ртутным катодом. Сегодня на этом месте накоплено значительное количество ртутьсодержащих отходов, включая загрязнённые грунты. По оценкам экспертов за период работы цеха ртутного электролиза в окружающую среду поступило более 1350 т ртути. Под корпусом цеха ртутного электролиза образовано техногенное месторождение металлической ртути с запасами 100 до 350 т. В зону риска ртутного загрязнения входят г. Усолье-Сибирское (90 тыс. человек), территории Усольского, Балаганского, Куйтунского, Зиминского районов (около 17 тыс. человек), а также муниципальное образование «город Свирск» (14 тыс. человек) [5]. Причём большая часть этих территорий загрязнена ртутью на уровне до 100 ПДК. При таком содержании ртути в отходах, и учитывая размеры загрязнённых территорий (около 600 га), извлечение ртути становится не рентабельным и даже невозможным. В подобных случаях в мире используется стабилизация зоны загрязнения (иммобилизация *in situ* [6–8]) и снижение подвижности, а также биологической доступности загрязнителей, в том числе ТМ [9].

Процессы иммобилизации металлов *in situ* в грунте можно ускорить за счёт добавления стабилизаторов, использования микроорганизмов (биологическая иммобилизация *in situ*) и растений (фитостабилизация).

Учитывая вышеизложенное, для ремедиации слабо загрязнённых ртутью грунтов территорий городского округа г. Усолье-Сибирское, было предложено использовать стабилизацию как химическими методами, так и фитостабилизацию.

В модельных опытах было показано, что химическая иммобилизация ртути серой, пиритом или смесью пирита с серой с образованием сульфида ртути идёт при нормальных условиях и может составлять до 99% [10–11].

Фитостабилизация – перевод веществ из растворимой формы в нерастворимую в корневой зоне растений [12]. Успешное использование *Miscanthus giganteus* для фитостабилизации ртути описано в работе учёных Загребского университета [12]. Учёными университета Бабеша-Бойяи [13] для фитостабилизации ртути в грунте за счёт её накопления в корнях растений использовали *Festuca rubra*, *Poa pratensis*, *Armoracia lapathifolia*, *Helianthus tuberosus* и различные виды *Salix*. Однако подходы к стабилизации ртути в грунте и их эффективность исследованы и описаны недостаточно. В настоящее время для повышения фитостабилизации широко используются различные химические добавки, оказывающие положительное влияние на данный процесс.

Целью работы являлось исследование эффективности использования химических добавок в грунт для фитостабилизации ртути корнями растений горчицы белой (*Sinapis alba*) и клевера ползучего (*Trifolium repens*).

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлись загрязнённые ртутью грунты. Оценка влияния внесения химических добавок в почву на способность растений к росту и развитию, проводилась на образцах (дерновокарбонатные почвы), отобранных на территории «Усольехимпром» городского округа г. Усолье-Сибирское Иркутской области, расположенного на левом берегу реки Ангары в зоне серых лесных глееватых и глеевых почв.

Для оценки эффективности влияния различных химических добавок на процесс фитостабилизации ртути использовали модельные грунты, искусственно загрязнённые ртутью. Модельные грунты готовили путём внесения в грунт водного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (35,91 мг/кг грунта, что эквивалентно 10 ПДК ртути в почве).

Для проведения вегетационных опытов, вегетационные сосуды объёмом 1 л заполняли универсальным грунтом (марка «Селигер агро») по 600 г в каждый, грунт обильно поливали дистиллированной водой, влажность почвы составила 60%. Опыты проводили в трёхкратной повторности. В грунт контрольного варианта нитрат ртути не вносили.

Для экспериментов использовали горчицу белую (*Sinapis alba*) и клевер ползучий (*Trifolium repens*), которые распространены по всей территории России, кроме северных районов.

В одну половину вегетационных сосудов высевали семена горчицы белой (*S. alba*) в количестве 60 шт. на сосуд; в другую – семена клевера ползучего (*T. repens*) в количестве 20 шт. Затем их присыпали грунтом массой 10 г и поливали 50 мл дистиллированной воды. Выращивание растений проводили в естественных условиях. На 12-й, 20-й и 28-й дни после посадки семян в грунт вносили в качестве химических добавок:

1) химически чистую дикалиевую соль оксиэтилидифосфоновой кислоты ($K_2OЭДФ$), синтезированную в НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА (0,57 мг/л воды и вносили из расчёта 18,3 мл/кг грунта);

2) химически чистую моноэтаноламиную соль битиоуксусной кислоты (МЭБТА), синтезированную в НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА (110 мг/л воды и вносили 30 мл/кг грунта);

3) натриевые соли гиббереллиновых кислот (ГК) в виде препарата «Завязь» (200 мг/л воды с помощью пульверизатора распыляли до появления капель на поверхности листьев растений);

4) ауксины в форме индолилмасляной кислоты (ИМК) в виде препарата «Корневин» (700 мг/л воды и вносили 16,67 мл/кг грунта).

При выборе концентраций химических добавок ориентировались на результаты ранее проведённых исследований [15, 16]. При выращивании клевера ползучего (*T. repens*) использовали добавки $K_2OЭДФ$, ГК и ИМК; а при выращивании горчицы белой (*S. alba*) – МЭБТА, ГК и ИМК.

На 60-й день после посадки семян растения извлекали из сосудов, отмывали водой корни от частиц грунта, делили на побеги и корни.

Содержание ртути в побегах и корнях растений определяли масс-спектральным методом с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Далее определяли коэффициент транслокации, который показывает степень переноса ионов металлов в наземные органы растений и определяется как отношение концентрации поглощаемого элемента в надземной части растения к его концентрации в корнях.

Содержание тяжёлых металлов в образце грунта, отобранного на территории «Усольехимпром» городского округа г. Усолье-Сибирское, определяли в соответствии с отраслевым стандартом НСАМ № 499-АЭС/МС «Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами».

Результаты полученных данных были статистически обработаны в программе Microsoft Excel. В таблицах приведены средние арифметические значения и стандартные ошибки средней, достоверность различий оценивали по критерию Стьюдента.

Результаты и обсуждение

Результаты определения ТМ в образце грунта, отобранного около бывшего завода ртутного электролиза, представлены в таблице 1.

Полученные данные указывают на превышения ПДК по содержанию большинства ТМ более чем в 10 раз, а ртути – более чем в 100 раз.

В результате исследования возможности использовать фитостабилизацию в грунте за счёт её накопления корнями растений *S. alba* установлено, что наличие ТМ, описанных в таблице 1, оказывают существенное влияние

Таблица 1 / Table 1

Содержание тяжёлых металлов в образце почвы с территории «Усольехимпром» городского округа г. Усолье-Сибирское / The content of heavy metals in a soil sample from the territory of "Usoliekhimprom" of the urban district of Usolye-Sibirskoye

Элемент / Element	С, мкг/г / С, µg/g	ПДК в почве, мкг/г / MPC in soil, µg/g
V	81,1±0,2	150*
Cr	77,2±0,4	6
Co	13,1±0,2	5
Ni	71,8±0,3	4
Cu	59,5±0,4	3
Zn	60,6±0,4	23
Hg	220±0,7	2,1*
Pb	59,7±0,2	32*

Примечание: * – валовое содержание элемента, для остальных элементов указано содержание подвижных форм.
Note: * – gross content of an element, for other elements the content of mobile forms is indicated.

Таблица 2 / Table 2

Биометрические параметры растений горчицы белой (*Sinapis alba*)
Biometric parameters of white mustard (*Sinapis alba*)

Образец Sample	Высота растений, см Plant height, cm	Длина корней, см Root length, cm	Биомасса растений, г Plant biomass, g
Грунт с территории городского округа г. Усолье-Сибирское Soil from the territory of the urban district of Usolye-Sibirskoye	5,8±0,3	5,3±0,3	1,0±0,1
Грунт без превышения ПДК _{Hg} в почве Soil – without exceeding the MAC _{Hg} in the soil	9,1±0,5*	7,4±0,4*	1,6±0,1

Примечание: * – Различия являются статистически достоверными при $p < 0,05$.
Note: * – Differences are statistically significant at $p < 0.05$.

Таблица 3 / Table 3

Результаты исследования влияния химических добавок на процесс транслокации ртути
Results of a study of the effect of chemical additives on the translocation process

№ No.	Химическая добавка Chemical additive	Содержание ртути в побегах, C ₁ (Hg), мкг/г The content of mercury in the shoots, µg/g C ₁ (Hg)	Содержание ртути в корнях, C ₂ (Hg), мкг/г The content of mercury in the roots, µg/g C ₂ (Hg)	Коэффициент транслокации ртути Mercury translocation coefficient C ₁ (Hg)/C ₂ (Hg)
1	Ртуть Mercury	90,1±0,3	488±25	0,19±0,01
2	Ртуть + K ₂ OЭДФ Mercury + K ₂ HEDP	100,0±0,5*	531±25*	0,19±0,01
3	Ртуть + K ₂ OЭДФ + ГК + ИМК Mercury + K ₂ HEDP + GA + IBA	38,1±0,3	536±30	0,07±0,01
4	Ртуть Mercury	7,6±0,4	32,1±0,2	0,24±0,01
5	Ртуть + МЭБТА Mercury + MEDBA	8,9±0,5*	16,8±0,3*	0,53±0,02
6	Ртуть + МЭБТА + ГК + ИМК Mercury + MEDBA + GA + IBA	6,9±0,3	84,9±0,3	0,08±0,01

Примечание: * – достоверное различие вариантов при $p < 0,05$ для варианта № 2 (сравнивали с № 1) и для варианта № 5 (сравнивали с № 4).

Note: K₂HEDP – double-substituted potassium salt of HEDP; MEDBA – monoethanolamine salt of dithiobioacetic acid; GA – gibberellic acid; IBA – indolylbutyric acid; * – significant difference between options at $p < 0.05$ for option No. 2 (compared with No. 1) and for option No. 5 (compared with No. 4).

на рост и развитие растений (табл. 2), но не приводят к их тотальной гибели.

Результаты исследования эффективности влияния различных добавок на процесс фитостабилизации ртути в модельных грунтах, искусственно загрязнённые ртутью, представлены в таблице 3.

При загрязнении ртутью грунта без использования химических добавок происходит значительный перенос ртути (табл. 3) в надземную часть растений *S. alba* и *T. repens*,

что свидетельствует о низкой способности самих растений фитостабилизировать ртуть в корнях.

Существует несколько исследований, в которых показано, что фитогормоны и рострегулирующие добавки оказывают положительное влияние на прирост биомассы, в том числе за счёт снижения стрессовых реакций, связанных с токсичностью металла [17], что, в свою очередь, приводит к увеличению количества фитоэкстрагированного металла из почвы.

Использование комбинаций $K_2OЭДФ + ГК + ИМЖ$ и $МЭБТА + ГК + ИМЖ$, показало наибольшую эффективность для фитостабилизации ртути, за счёт накопления корнями растений горчицы белой и клевера ползучего. Коэффициент транслокации уменьшился в 3 раза по сравнению с грунтом без внесения химических добавок.

Полученные в ходе исследования результаты сходны с данными других авторов. Так, в работе [48] установлено увеличение поглощения ртути (на 280%) при комбинированном применении хелатирующего агента – соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и регуляторов роста.

Заключение

В результате проведённых работ было установлено, что фитостабилизация ртути за счёт её накопления корнями растений может быть успешно использована как дополнительный этап стабилизации ртути *in situ* при ремедиации загрязнённых территорий городского округа г. Усолье-Сибирское при загрязнении почв ртутью до 100 ПДК и наличии дополнительного незначительного полиметаллического загрязнения (превышение содержания ТМ в почве до 10 ПДК). Использование в качестве химических добавок гиббериллиновых и ауксиновых кислот оказывает выраженное положительное действие на процесс фитостабилизации за счёт снижения поступления ртути в наземные органы растений до 300%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ имени Д.И. Менделеева (проект № 3-2020-039).

References

- Zhang L., Wong M.H. Environmental mercury contamination in china: sources and impacts // *Environment International*. 2007. V. 33. P. 108–121. doi: 10.1016/j.envint.2006.06.022
- Okang' O.B., Carbonell G., Angeyo H.K., Patel J.P., Torrijos M., Martín J.A.R. Impact of gold mining associated with mercury contamination in soil, biota sediments and tailings in Kenya // *Environmental Science and Pollution Research*. 2014. V. 21. P. 12426–12435. doi: 10.1007/s11356-014-3190-3
- Inácio M.M., Pereira V., Pinto M.S. Mercury contamination in sandy soils surrounding an industrial emission source (Estarreja, Portugal) // *Geoderma*. 1998. V. 85. P. 325–339. doi: 10.1016/S0016-7061(98)00027-5

- Starostina V.Yu. Assessment of territorial impact of industrial mercury pollution and proposal for its solution // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. V. 687. Article No. 066040. doi: 10.1088/1757-899X/687/6/066040

- Electronic fund of legal and normative-technical documents – On approval of the state program of the Irkutsk region “Environmental protection” for 2014–2020 [Internet resource] <https://docs.cntd.ru/document/460206865> (Accessed: 24.07.2021).

- Zhang Y., Zhang H., Wang M., Zhang Z., Marhaba T., Sun C., Zhang W. *In situ* immobilization of heavy metals in contaminated sediments by composite additives of hydroxyapatite and oxides // *Environmental Earth Sciences*. 2019. V. 78. Article No. 94. doi: 10.1007/s12665-019-8085-7

- Rada E.C., Andreottola G., Istrate I.A., Viotti P., Conti F., Magaril E.R. Remediation of soil polluted by organic compounds through chemical oxidation and phytoremediation combined with DCT // *Int J Environ Res Public Health*. 2019. V. 16. Article No. 3179. doi: 10.3390/ijerph16173179

- Devasena M., Nambi I.M. *In situ* stabilization of entrapped elemental mercury // *Journal of Environmental Management*. 2013. V. 130. P. 185–191. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.08.066

- Mitoma Y., Simion A., Simion C. Dual soil decontamination procedures // *Soil Contamination – Current Consequences and Further Solutions*. In Tech. 2016. P. 233–251. doi: 10.5772/65335

- Makarova A.S., Fedoseev A.N. Stabilization of mercury from mercury-containing waste using sulfur and pyrite // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 81–85 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4304-2020-4-081-085

- Makarova A.S., Yarovaya O.V., Fedoseev A.N., Yakubovich L.M. Development of a technology for immobilizing mercury in solid mercury-containing wastes // *Cleaner Engineering and Technology*. 2020. Article No. 100030. doi: 10.1016/j.clet.2020.100030

- Kireeva N.A., Grigoriadi A.S., Bagautdinov F.Ya. Phytoremediation as a way to cleanse soils contaminated with heavy metals // *Theoretical and Applied Ecology*. 2011. No. 3. P. 4–10 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4304-2011-3-004-010

- Zgorelec Z., Bilandzija N., Knez K., Galic M., Zuzul S. Cadmium and mercury phytostabilization from soil using *Miscanthus × giganteus* // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. Article No. 6685. doi: 10.1038/s41598-020-63488-5

- Tiodar E.D., Văcar C.L., Podar D. Phytoremediation and microorganisms-assisted phytoremediation of mercury-contaminated soils: challenges and perspectives // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2021. V. 18. Article No. 2435. doi: 10.3390/ijerph18052435

- Makarova A., Nikulina E., Avdeenkova T., Pishaeva K. The improved phytoextraction of heavy metals and the growth of *Trifolium repens* L.: The role of K_2HEDP and plant growth regulators alone and in combination //

Sustainability (Switzerland). 2021. V. 13. P. 1–18. doi: 10.3390/su13052432

16. Makarova A.S., Nikulina E.A., Tsirulnikova N.V., Avdeenkova T.S., Pishaeva K.V., Glinushkin A.P., Podkovyrov I.Yu. Screening of various chemical additives, including S-containing complexions to enhance phytoextraction of mercury by white creeping clover (*Trifolium repens* L.) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. V. 663. Article No. 012041. doi: 10.1088/1755-1315/663/1/012041

17. Bulak P., Walkiewicz A., Brzezińska M. Plant growth regulators-assisted phytoextraction // *Biologia Plantarum*. 2014. V. 58. P. 1–8. doi: 10.1007/s10535-013-0382-5

18. Hadi F., Bano A., Fuller M.P. The improved phytoextraction of lead (Pb) and the growth of maize (*Zea mays* L.): The role of plant growth regulators (GA₃ and IAA) and EDTA alone and in combinations // *Chemosphere*. 2010. V. 80. P. 457–462. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.04.020

Возможность утилизации отходов пластмасс с использованием микромицетов *Fusarium solani* и *Trichoderma lignorum*

© 2021. С. Г. Скугорева¹, к. б. н., н. с., Е. А. Горностаева², к. б. н., доцент, А. А. Бурков², к. х. н., доцент, Т. И. Кутявина², к. б. н., с. н. с., К. И. Южанин², магистрант, Л. И. Домрачева^{1,3}, д. б. н., профессор, с. н. с., Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,

¹Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,

²Вятский государственный университет, 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

³Вятский государственный агротехнологический университет, 610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,

e-mail: dli-alga@mail.ru, skugoreva@mail.ru, usr07470@vyatsu.ru

Исследовано влияние микромицетов *Fusarium solani* и *Trichoderma lignorum* на биодegradацию пластмасс (сэвилен, полистирол, полиэтилен, полиамид, поликарбонат, фторопласт-4) по истечении 10 лет экспонирования в водной среде в замкнутой системе. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что наиболее полно деструкция происходила в случае с полиамидом, менее интенсивно – в случае с сэвиленом.

Культивирование микромицетов в среде с данными полимерами приводило к значительному подщелачиванию среды, росту удельной электропроводности и концентрации неорганических ионов в водной суспензии, что связано с жизнедеятельностью микробных клеток. В суспензии трёх полимеров – полиамида, полистирола и поликарбоната – создаются благоприятные условия для жизнедеятельности исследуемых микромицетов, особенно для *T. lignorum*, что может косвенно свидетельствовать о возможности использования продуктов деструкции данных полимеров грибами в качестве источника питания.

Максимальные значения содержания взвешенных веществ и минимальные коэффициента светопропускания в суспензии, косвенно свидетельствующие о большей массе мицелия, установлены для вариантов полиамида, поликарбоната и полистирола с микромицетами.

Максимальное содержание органических веществ в суспензиях, определённое по показателю ХПК, отмечено для образцов сэвилена, полистирола и полиэтилена (контрольных и с микромицетами), минимальное – для образцов фторопласта-4.

Доказательством жизнеспособности *F. solani* и *T. lignorum* по истечении 10 лет экспонирования явилось мощное разрастание мицелия на поверхности питательной среды во всех вариантах при их микробиологическом посеве, что свидетельствует о том, что в течение продолжительного времени источником углерода для грибов служили исследованные полимеры.

Результаты проведённого исследования показали, что наиболее утилизируемым исследованными видами микромицетов полимерами оказались полиамид, поликарбонат и полистирол. Для ускорения биодegradации полимеров необходимо оптимизировать условия, в частности, проводить процесс с внесением определённых питательных веществ, ускоряющих рост грибов.

Ключевые слова: сэвилен, полиамид, полиэтилен, полистирол, поликарбонат, фторопласт-4, биодegradация, микромицеты, *Fusarium solani*, *Trichoderma lignorum*.

Possibility of disposal of plastic waste using micromycetes *Fusarium solani* and *Trichoderma lignorum*

© 2021. S. G. Skugoreva¹ ORCID: 0000-0002-5902-5187, E. A. Gornostaeva² ORCID: 0000-0003-4888-5736, A. A. Burkov² ORCID: 0000-0002-3627-1262, T. I. Kutyavina² ORCID: 0000-0001-7957-0636, K. I. Yuzhanin² ORCID: 0000-0002-8359-1920, L. I. Domracheva^{1,3} ORCID: 0000-0002-7104-3337, T. Ya. Ashikhmina^{1,2} ORCID: 0000-0003-4919-0047

¹Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

²Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

³Vyatka State Agrotechnological University,

133, Oktyabrskiy Prospekt, Kirov, Russia, 610017,

e-mail: dli-alga@mail.ru, skugoreva@mail.ru, usr07470@vyatsu.ru

The effect of micromycetes (MM) *Fusarium solani* and *Trichoderma lignorum* on the biodegradation of plastics (sevilene, polystyrene, polyethylene, polyamide, polycarbonate, fluoroplast-4) after 10 years of exposure in an aqueous medium in a closed system was investigated. Differential scanning calorimetry showed that destruction was most complete in the case of polyamide, and less intense in the case of sevilene.

The cultivation of MM with these polymers led to a significant alkalization of the medium, an increase in the specific electrical conductivity and the concentration of inorganic ions in the aqueous suspension, which is associated with the vital activity of microbial cells. In a suspension of three polymers (polyamide, polystyrene, and polycarbonate) favorable conditions are created for the life of MM, especially for *T. lignorum*, which may indirectly indicate the possibility of using the products of destruction of these polymers by fungi as nutrients.

The maximum values of the content of suspended solids and the minimum coefficient of light transmission in the suspension, which indirectly indicate a greater mass of mycelium, are established for the variants of polyamide, polycarbonate and polystyrene with micromycetes.

The maximum content of organic substances in suspensions, determined by the COD index, was noted for samples of sevilene, polystyrene and polyethylene (control and with MM), the minimum – for samples of fluoroplast-4.

The proof of the MM viability after 10 years of exposure was the powerful growth of mycelium on the surface of the nutrient medium in all variants during their microbiological inoculation, which indicates that the studied polymers served as a carbon source for fungi for a long time.

The results of the study showed that polyamide, polycarbonate and polystyrene were the polymers most degraded by the studied types of MM. To accelerate the biodegradation of polymers, it is necessary to optimize the conditions, in particular, to carry out the process with the introduction of certain nutrients that accelerate the growth of MM.

Keywords: sevilene, polyamide, polyethylene, polystyrene, polycarbonate, fluoroplast-4, biodegradation, micromycetes, *Fusarium solani*, *Trichoderma lignorum*.

В настоящее время материалы на основе синтетических полимеров стали одним из факторов, определяющих мировой технический прогресс, так как пластик заменяет природный материал в различных сферах жизни человека [1]. Модифицированием полимеров, совершенствованием процессов их производства, качества сырья и методов совмещения компонентов, удаётся достигнуть существенного повышения качества как самих пластиков, так и свойств композитов на их основе.

Постоянно растущие объёмы промышленного производства синтетических полимерных материалов приводят к масштабному загрязнению окружающей среды (ОС) их отходами, которое с каждым годом становится всё актуальнее в связи с высокой устойчивостью большинства полимеров в ОС (средний срок их разложения составляет 400–700 лет) [1].

В настоящее время, по различным оценкам, в России образуется 3,5–8,5 млн т полимерных отходов в год. При этом в переработку вовлекается только 5–12% всех образующихся полимерных отходов, а общие мощности по вторичной переработке полимеров составляют 1 млн т в год [2].

Микробиологическая деградация является достаточно дешёвым и безопасным способом утилизации пластика, позволяющим

свести к минимуму влияние полимеров на ОС [3]. Биодegradация (биоразложение, биологический распад) – это процесс деструкции, катализатором которого являются ферменты и метаболиты микроорганизмов (МО). Мощности ферментных систем, их разнообразие и лабильность позволяют МО использовать в качестве источников питания различные полимеры как природного, так и синтетического происхождения [4]. Экзоферменты МО содержат уникальные активные центры, которые обеспечивают биодegradацию определённых полимеров с изменением таких свойств, как форма поверхности, молекулярная масса, пределы прочности, химическая структура материала [3]. Доказано участие в микробиологической деструкции таких экзоферментов, как лакказы, оксигеназа, липаза, полиуретаназа, лигнинпероксидаза, гидролаза алканов, алканмонооксидаза и др. [5].

В числе деструкторов полимерных материалов отмечены и представители прокариотных МО: представители родов *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Escherichia coli*, виды р. *Staphylococcus*, *Rhizobium*, *Micrococcus luteus*, *Artrobacter* sp., *Corynebacterium* sp. [6].

Подтверждён факт биологического разложения синтетических пластиков при использовании микромицетов рода *Aspergillus* и акти-

нобактерий рода *Streptomyces* [7]. Установлена возможность биодеградации полистирола при длительной инкубации с чистыми культурами бактерий *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes* и микромицетом *Aspergillus niger* [8].

Исследована способность микромицетов (*Mucor rouxii* и *Aspergillus flavus*) и 8 штаммов *Streptomyces* к биоразложению одноразовых полиэтиленовых пакетов, благодаря активности ферментов, вызывающих изменение механических свойств и массы плёнок [9].

Доказана деградирующая способность гриба *Aspergillus tubinhensis* по отношению к полиэфируретану [10]. Мицелий гриба колонизировал поверхность полимерной плёнки, повреждая её морфологическую структуру. В жидкой среде плёнка полностью расщепилась на мелкие частицы за 2 месяца.

Почвенные бактерии и грибы, выделенные на свалках в Бангладеш, демонстрировали высокую эффективность в разложении синтетических полимерных гранул [11]. Таким образом, изучение деградации пластика с использованием МО является актуальным и требует продолжения.

Цель работы: изучить активность микромицетов *Fusarium solani* и *Trichoderma lignorum* для утилизации отходов различных пластмасс.

Объекты и методы исследования

Методика постановки модельного опыта.

В конические колбы объёмом 250 мл к 2,00 г гранул из различных видов пластмасс (сэвилен, полистирол, полиэтилен, полиамид, поликарбонат, фторопласт-4) добавляли по 100 мл воды и по 10 мл споровой суспензии микромицетов *Fusarium solani* (Mart.) Sacc. и *Trichoderma lignorum* (Tode) Harz. Суспензию спор получали путём их смыва с воздушного мицелия культур, предварительно выращенных на агаризованной среде. Титр спор при постановке опыта составил 10^7 клеток/мл. В контрольные варианты в 110 мл дистиллированной воды вносили 2,00 г полимерных гранул. Колбы закрывали ватно-марлевыми пробками и экспонировали при температуре 20–25 °С в течение десяти лет на свету, периодически добавляя в колбы по 10 мл дистиллированной воды.

Варианты опыта: 1) сэвилен (контроль); 2) сэвилен + *F. solani*; 3) сэвилен + *T. lignorum*; 4) полистирол (контроль); 5) полистирол + *F. solani*; 6) полистирол + *T. lignorum*; 7) поли-

этилен (контроль); 8) полиэтилен + *F. solani*; 9) полиэтилен + *T. lignorum*; 10) полиамид (контроль); 11) полиамид + *F. solani*; 12) полиамид + *T. lignorum*; 13) поликарбонат (контроль); 14) поликарбонат + *F. solani*; 15) поликарбонат + *T. lignorum*; 16) фторопласт-4 (контроль); 17) фторопласт-4 + *T. lignorum*.

Химический анализ. Проводили химический анализ жидкости, в которой культивировали образцы полимеров и микромицетов, и самих полимеров. Образцы кристаллизующихся пластмасс (полиамид, сэвилен, полиэтилен) исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Запись термограмм проводили на дифференциально-сканирующем калориметре DSC-60 фирмы «Shimadzu» (Киото, Япония). При выполнении работы использовали алюминевые тигли закрытого типа. Атмосфера испытания – воздух, скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Для удаления термической предыстории образцов запись данных выполняли в режиме второго цикла нагрева. Калибровку прибора производили по индию, олову и свинцу.

Жидкость над пластиком представляла собой неоднородную суспензию с кусочками мицелия в вариантах с внесением микромицетов, поэтому перед химическим анализом её гомогенизировали до однородного состояния в течение 1 мин на лабораторном гомогенизаторе HG-15A-Set-A при скорости вращения 4000 об./мин. У гомогенизированной суспензии определяли светопропускание. Затем 20 мл суспензии фильтровали и определяли содержание взвешенных веществ по ПНД Ф 14.1:2:4.254-2009, пересчитывали их содержание в мг/л. В фильтрате суспензии определяли электропроводность, pH, светопропускание, содержание неорганических ионов и химическое потребление кислорода (ХПК).

Измерение электропроводности проводили на кондуктометре «Cond 340i», водородного показателя – на pH-метре-иономере «Эксперт-001» по РД 52.24.495-2005, коэффициент светопропускания определяли на спектрофотометре «ПЭ-5300В» при $\lambda = 400$ нм, содержание неорганических ионов – на ионном хроматографе «Стайер» по ФР.1.31.2008.01738 и ФР.1.31.2008.01724, ХПК – на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М» в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.190-2003 (издание 2012 г.).

Микробиологический анализ. Для доказательства жизнеспособности микромицетов проводили стандартный поверхностный микробиологический посев грибных плёнок

на плотную питательную среду сусло-агар грибными биоплёнками, разрастающимися в колбах с пластмассами. Признаком жизнеспособности культуры грибов являлось разрастание мицелия на поверхности питательной среды.

Результаты и обсуждение

Исследование биодеструкции пластмасс. ДСК-термограммы исследованных образцов пластмасс представлены на рисунках 1–3 (см. цв. вкладку I), количественные характеристики плавления кристаллической фазы – в таблице 1.

Исходя из представленных на рисунках 1–3 (см. цв. вкладку I) данных, можно утверждать, что наиболее интенсивно деструкции подвергается полиамид (рис. 1, цв. вкладку I). Температура плавления кристаллической фазы у образцов, культивированных с грибами, смещается в область более низких температур на 6–9 °С в зависимости от вида микромицета. Наиболее выражен данный эффект для варианта с внесением *T. lignorum*. Также стоит отметить, что практически исчезают низкотемпературные пики небольшой интенсивности (при 198 и 222 °С).

В образцах с микромицетами на термограммах наблюдается единый пик, смещённый в область более низких температур. Это говорит о том, что в ходе старения почти вся кристаллическая структура приобрела более разупорядоченный характер. Увеличение удельной теплоты плавления может свидетельствовать, в первую очередь, о деструкции аморфной фазы, подвергающейся воздействию микромицетов, в результате чего относительная доля кристаллической фазы возрастает. Наибольшая

интенсивность деструкции в случае образцов полиамида объясняется его химической структурой, а также наличием гетероатомов в составе полимерной цепи.

Для образцов сэвилена – сополимера этилена и винилацетата – также наблюдается отличие в микроструктуре контрольного образца и образцов после культивирования с грибами (рис. 2, см. цв. вкладку I). При этом отмечается аналогичная полиамиду картина – пик, соответствующий плавлению кристаллической фазы, смещён в область более низких температур. Но, в отличие от полиамида, удельная энтальпия процесса плавления при этом также снижается почти в 1,5–2,0 раза. Это можно объяснить тем, что в ходе биодеструкции происходит общее снижение степени упорядоченности макромолекул в массе образца в целом, и, соответственно, снижение доли кристаллической фазы.

В случае полиэтилена процессы биодеструкции идут медленнее всего (рис. 3, см. цв. вкладку I). В ходе испытаний зафиксировано лишь незначительное снижение температуры плавления (на 1 °С), а также практически отсутствует изменение степени кристаллическости. Высокая стойкость полиэтилена к микробиологическим воздействиям – хорошо известный факт, объясняемый строением его макромолекул, природой насыщенных связей, отсутствием гетероатомов, что и подтверждается экспериментальными данными (рис. 3).

Таким образом, методом ДСК исследована интенсивность протекания процесса биодеструкции кристаллических полимеров. Выявлено, что в большей степени деструкция проходит в случае с полиамидом, менее интенсивно – в случае с сэвиленом, а с полиэтиленом практически не выявлено изменений.

Таблица 1 / Table 1
Количественные характеристики процесса плавления полимеров
Quantitative characteristics of the polymer melting process

	Вариант Variant	Температура плавления, °С Melting temperature, °C	Удельная теплота плавления, Дж/г Specific heat of fusion, J/g
Сэвилен Sevilen	1. контроль / control	81	8,8
	2. + <i>F. solani</i>	79	4,5
	3. + <i>T. lignorum</i>	79	5,8
Полиэтилен Polyethylene	7. контроль / control	134	124,7
	8. + <i>F. solani</i>	134	121,4
	9. + <i>T. lignorum</i>	133	122,6
Полиамид Polyamide	10. контроль / control	232	35,1
	11. + <i>F. solani</i>	226	38,4
	12. + <i>T. lignorum</i>	223	43,2

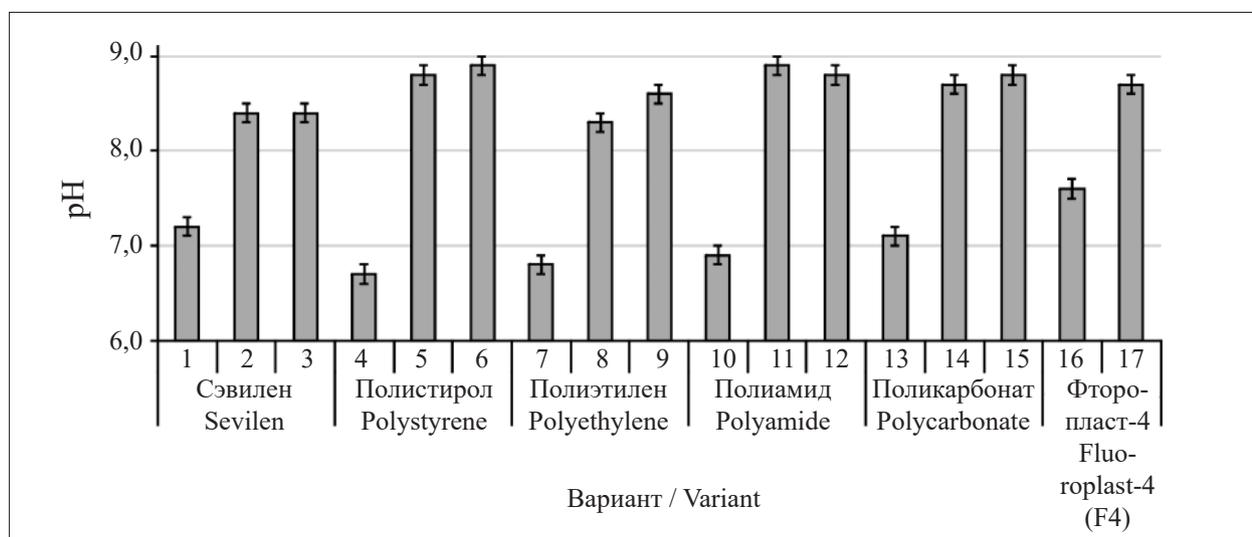


Рис. 4. Значения pH фильтрата суспензии
Fig. 4. Suspension filtrate pH values

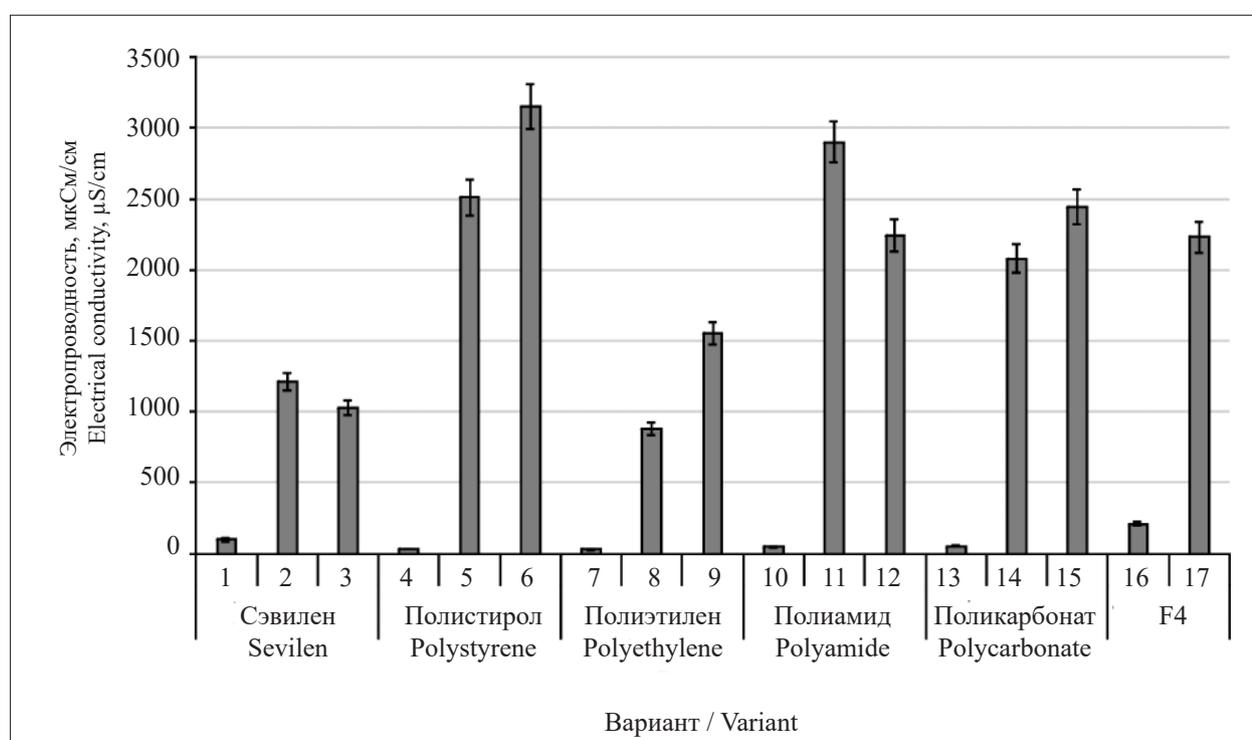


Рис. 5. Значения электропроводности фильтрата суспензии
Fig. 5. The values of the electrical conductivity of the suspension filtrate

Электропроводность и pH суспензии.

В ходе работы определяли значения pH (рис. 4) и удельной электропроводности (рис. 5) фильтрованной суспензии. Для контрольных вариантов (без грибов) значения pH варьировали от 6,8 до 7,7, что близко к нейтральной реакции среды (рис. 4). В вариантах опыта с грибами значения pH составили 8,3–8,9, что соответствует щелочной реакции, и, вероятно, обусловлено жизнедеятельностью микромицетов.

По значениям удельной электропроводности можно оценить общее содержание ионов в суспензии. Электропроводность суспензии для контрольных вариантов имела низкие значения (30–210 мкСм/см) (рис. 5). Данные значения далеки от нормативов для дистиллированной воды (2 мкСм/см), однако с течением времени могло произойти концентрирование ионов. В вариантах с грибами электропроводность варьировала в широких пределах: от 880 до 3150 мкСм/см. Наибольшие значения

Таблица 2 / Table 2

Содержание неорганических ионов в фильтрате суспензии, мг/л
The content of inorganic ions in the suspension filtrate, mg/L

Вариант / Variant	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Σ	
Сэвилен Sevilen	1. контроль / control	0,604	13,8	2,09	но	3,5	5,5	1,84	1,2	3,1	11,4	43
	2. + <i>F. solani</i>	но*	но*	но*	87	64	340	но*	110	17,6	110	728
	3. + <i>T. lignorum</i>	но*	но*	но*	83	44	350	но*	130	38,2	170	815
Полистирол Polystyrene	4. контроль / control	0,109	2,98	но	но	4,3	4,3	0,96	1,2	1,1	5,4	20
	5. + <i>F. solani</i>	но*	но*	но**	150	90	660	но*	280	16,9	79	1279
	6. + <i>T. lignorum</i>	но*	но*	но**	258	117	850	но*	370	19,0	102	1716
Полиэтилен Polyethylene	7. контроль / control	но	2,80	1,25	но	4,6	3,5	1,84	1,7	1,0	6,0	23
	8. + <i>F. solani</i>	но*	но*	но*	66	33	180	но*	75	20,8	103	478
	9. + <i>T. lignorum</i>	но*	но*	но*	118	57	400	но*	180	15,9	81	852
Полиамид Polyamide	10. контроль / control	0,592	3,44	0,56	но	6,4	3,8	2,81	2,3	1,4	5,7	27
	11. + <i>F. solani</i>	но*	но*	но*	201	89	790	но*	380	19,0	82	1562
	12. + <i>T. lignorum</i>	но*	но*	но*	147	81	600	но*	250	13,0	71	1162
Поликарбонат Polycarbonate	13. контроль / control	но	4,10	1,34	но	6,4	6,7	1,43	1,3	1,7	9,6	33
	14. + <i>F. solani</i>	но*	но*	но*	133	57	570	но*	240	19,1	113	1133
	15. + <i>T. lignorum</i>	но*	но*	но*	147	79	640	но*	270	31,0	83	1249
Фторопласт-4 Fluoroplast-4	16. контроль / control	0,152	но	0,84	но	4,7	14,8	но	2,4	6,2	21,3	50
	17. + <i>T. lignorum</i>	но*	но*	но*	157	73	470	но*	230	19,5	122	1072

Примечание: погрешность измерения составила 10–20% в зависимости от иона и его концентрации; но – не определено с помощью используемого метода; но* – не определено при разбавлении пробы в 100 раз; Σ – общее содержание ионов.

Note: the measurement error remained 10–20%, depending on the ion and its concentration; no – not determined by the method used; no* – not determined when the sample is diluted 100 times; Σ is the total ion content.

показателя были определены для вариантов №№ 5, 6 с полистиролом, наименьшие – для вариантов №№ 2 и 3 с сэвиленом.

Ионный состав суспензии. Для более детальной оценки состава профильтрованной суспензии определяли в ней содержание неорганических ионов методом ионной хроматографии (табл. 2). Из данных таблицы 2 видно, что контрольные варианты существенно отличаются от вариантов, в которые добавлены микромицеты. Из катионов в контрольных вариантах преобладают ионы кальция и натрия, в вариантах с грибами – ионы натрия и калия. Из анионов в контроле преобладают сульфат- и хлорид-ионы, в вариантах с микромицетами – фосфат- и сульфат-ионы.

Появление в суспензии фосфат-ионов, увеличение в десятки и сотни раз концентрации сульфат-ионов, ионов натрия, калия, магния и кальция можно объяснить жизнедеятельностью микробных клеток, которые, отмирая в замкнутой системе, разлагаются и дают «пищу» новым клеткам. В связи с этим по концентрации ионов можно сделать вывод о степени благоприятности условий для существования микромицетов и об интенсивности процессов их жизнедеятельности.

Повышение значений pH в вариантах с грибами могут быть обусловлены увеличением

концентрации ионов магния, кальция, калия в суспензии. Установлена прямая корреляционная зависимость между значениями pH и электропроводностью ($r = 0,92$), а также общим содержанием неорганических ионов ($r = 0,93$).

Корреляционная связь между удельной электропроводностью и общим содержанием ионов велика ($r = 0,991$). По результатам определения электропроводности и ионного состава проб можно построить следующие ряды пластмасс в порядке снижения данных показателей в вариантах с грибами:

- *F. solani*: полиамид > полистирол > поликарбонат > сэвилен > полиэтилен;

- *T. lignorum*: полистирол > поликарбонат > полиамид > фторопласт-4 > полиэтилен > сэвилен.

При этом для большинства вариантов ионный состав суспензии наиболее полно представлен в варианте с *T. lignorum* по сравнению с *F. solani*. Исключение составил вариант № 11 (полиамид + *F. solani*), который отличался максимальным значением общего содержания ионов.

Таким образом, в суспензиях из трёх полимеров – полиамида, полистирола и поликарбоната – создаются наиболее благоприятные условия для жизнедеятельности исследуемых

микровицетов, особенно для *T. lignorum*, что может косвенно свидетельствовать о возможности использования продуктов деструкции данных полимеров грибами.

Содержание взвешенных веществ и светопропускание суспензии. По содержанию взвешенных веществ и светопропусканию можно косвенно судить о биомассе микровицетов в суспензии. Вследствие того, что часть проб была окрашена, коэффициент светопропускания (Т, %) рассчитывали, как разницу значений между Т одних и тех же проб до и после фильтрации.

В контроле (варианты №№ 1, 4, 7, 10, 13 и 16) содержание взвешенных веществ было минимальным, а коэффициента светопропускания – максимальным. Значения коэффициента Т в контроле было ниже 100%, что свидетельствует о процессах деградации пластика с течением времени (особенно в варианте № 4) (рис. 6). Визуально фрагменты пластика были видны только в вариантах №№ 16 и 17 с фторопластом-4, они плавали на поверхности и не должны были помешать определению данных показателей.

В вариантах с микровицетами значения содержания взвешенных веществ и коэффициента Т сильно различались по сравнению с контролем. Аномально высоким значением (3500 мг/л) по содержанию взвешенных веществ отличался образец № 11 (полиамид + *F. solani*), несколько ниже было значение для другого микровицета *T. lignorum* (вариант

№ 12). Также в данных вариантах отмечается минимум значений коэффициента Т.

Между значениями содержания взвешенных веществ и коэффициента Т проявляется обратная корреляционная связь средней силы ($r = -0,62$), в то время как наиболее сильная связь ($r = -0,85$ – $-0,74$) данных показателей отмечается со значениями электропроводности и общего содержания ионов.

Определение ХПК суспензии. Содержание органических веществ в водных растворах, в которых проходила деструкция полимеров с участием и без участия микровицетов, определяли по ХПК.

Значение показателя ХПК в исследованных образцах составило от 50 до 82 мгО/л (рис. 7). В начале эксперимента, перед помещением в водную среду образцов полимеров и внесения в неё микровицетов, значение ХПК в водной среде составляло менее 5 мгО/л. Отсюда следует, что за 10-летний период экспозиции в водную среду выделилось довольно большое количество органических веществ от полимеров и от микровицетов.

Известно, что при деструкции полимеров в водную среду выделяются различные органические вещества. Например, при деструкции сэвилена, проводимой в лабораторных условиях в течение двух лет, происходит значительная миграция из полимера в модельную среду карбоновых кислот, сложных эфиров и ароматических соединений [12].

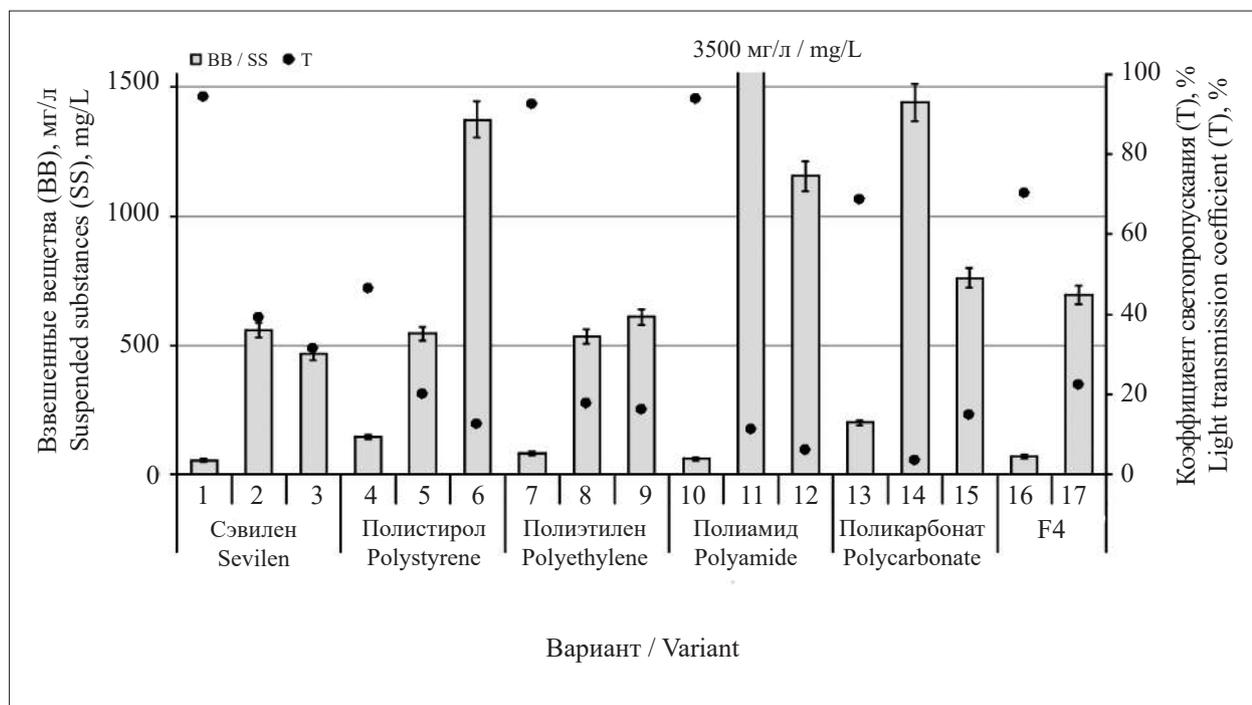


Рис. 6. Содержание взвешенных веществ и коэффициент светопропускания суспензии
Fig. 6. The content of suspended solids and the coefficient of light transmission of the suspension

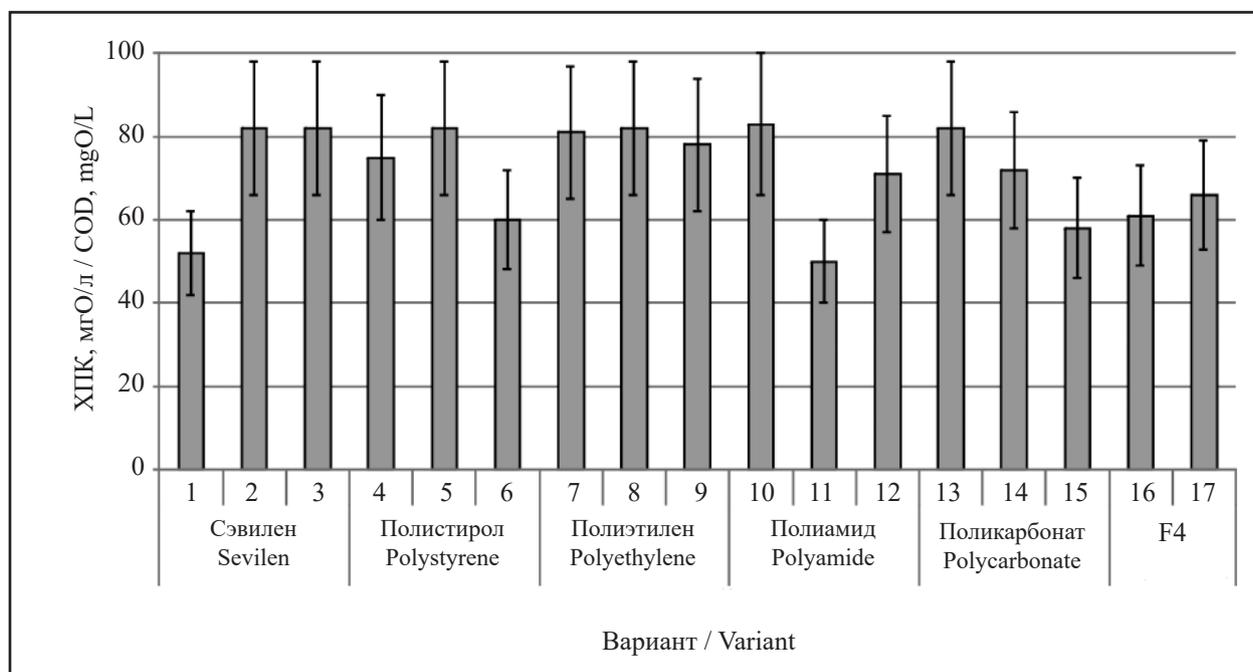


Рис. 7. Значения ХПК в фильтратах суспензий
Fig. 7. COD values in suspension filtrates

При деструкции полимеров микромицетами в водную среду попадают органические вещества, образующиеся в процессе жизнедеятельности грибов и после их отмирания. Грибы из рода *Fusarium* и *Trichoderma*, развиваясь на поверхности пластмасс, в процессе своей жизнедеятельности синтезируют такие метаболиты, как свободные аминокислоты, органические кислоты и ферменты [13].

В ходе проведения анализа отмечено, что при биодеструкции сэвилена в присутствии *F. solani* и *T. lignorum* содержание органических веществ в водной среде было в 1,6 раза выше, чем у варианта без добавления грибов (рис. 7). Это позволяет предположить, что исследуемые микромицеты способствуют более интенсивной деструкции сэвилена по сравнению с деструкцией без участия грибов.

Для варианта, в котором происходила деструкция полистирола с внесением *F. solani*, отметили более высокое содержание органических веществ по сравнению с вариантом без внесения микромицетов и образцом с внесением *T. lignorum*, то есть деструкция полистирола проходила более интенсивно при внесении *F. solani*. Деструкция полиэтилена и фторопласта-4 с участием и без участия микромицетов практически не отразилась на общем содержании органических веществ в водной среде. Стоит отметить, что при деструкции полиамида и поликарбоната без участия грибов содержание органических

веществ в водной среде было выше, чем при деструкции данных полимеров в присутствии микроорганизмов. Принимая во внимание, что в вариантах опыта №№ 11, 12 и №№ 14, 15 было отмечено довольно высокое содержание взвешенных веществ (рис. 6), косвенно свидетельствующее о высокой биомассе микромицетов, можно предположить, что меньшее содержание органических веществ в этих вариантах по сравнению с контрольными вариантами (№№ 10 и 13) объясняется активным потреблением органических веществ микромицетами.

В целом, можно отметить, что количество органических веществ в суспензии (определяемых по ХПК) позволяет косвенно судить о степени деградации полимеров и проводить сравнительную оценку интенсивности деградации полимеров с участием и без участия микромицетов.

Микробиологический анализ. Доказательством того, что культуры грибов являются жизнеспособными, явилось мощное разрастание мицелия на поверхности питательной среды во всех вариантах, за исключением контроля. Данный факт может свидетельствовать о том, что в течение продолжительного времени источником углерода для микромицетов служили полимеры, неорганические ионы, которые, возможно, вовлекались в круговорот за счёт аутоминерализации отмершей части мицелия.

Выводы

1. Методом ДСК исследована интенсивность и глубина протекания процесса биодеструкции кристаллических полимеров. Наиболее полно деструкция происходила в случае с полиамидом, менее интенсивно – в случае с сэвиленом, а с полиэтиленом практически не выявлено изменений.

2. Культивирование микромицетов *F. solani* и *T. lignorum* в среде изученными пластмассами приводила к значительному подщелачиванию среды, росту удельной электропроводности и концентрации неорганических ионов в водной суспензии, что, вероятно, связано с жизнедеятельностью микроорганизмов. В суспензии трёх полимеров – полиамида, полистирола и поликарбоната – создаются благоприятные условия для жизнедеятельности микромицетов, особенно для *T. lignorum*, что может косвенно свидетельствовать о возможности использования продуктов деструкции данных полимеров грибами в качестве источника питания.

3. Максимальные значения содержания взвешенных веществ и минимальные значения коэффициента светопропускания, косвенно свидетельствующие о большей массе грибного мицелия, в суспензии установлены для вариантов полиамида, поликарбоната и полистирола с микромицетами.

4. Максимальное содержание органических веществ в суспензиях, определённое по показателю ХПК, отмечено для образцов сэвилена, полистирола и полиэтилена (контрольных и с микромицетами), минимальное – для образцов фторопласта-4.

5. Доказательством того, что культуры грибов по истечении 10 лет экспонирования являются жизнеспособными, явилось мощное разрастание мицелия на поверхности питательной среды во всех вариантах при их микробиологическом посеве. Это свидетельствует о том, что в течение продолжительного времени источником углерода для грибов служили исследованные полимеры.

Таким образом, по результатам проведённого исследования, наиболее утилизируемыми исследованными видами грибов полимерами оказались полиамид, поликарбонат и полистирол. Для ускорения биодegradации полимеров необходимо оптимизировать условия, в частности, проводить процесс с внесением определённых питательных веществ, ускоряющих рост микромицетов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме

«Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

References

1. Bozarova G.K., Khachaturov A.E. The place of biodegradable polymers in the total volume of plastics production // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 93–99 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-093-099
2. Plakunov V.K., Gannesen A.V., Martyanov S.V., Zhurina M.V. Biocorrosion of synthetic plastics: degradation mechanisms and methods of protection // Mikrobiologiya. 2020. V. 89. No. 6. P. 631–645 (in Russian). doi: 10.31857/S0026365620060142
3. Mordyushenko O. Restricting to polymers // Kommerant. 21.01.2021 [Internet resource] <https://www.sibur.ru/press-center/publications/Ogranichivayaspolymerami/> (Accessed: 25.11.2021) (in Russian).
4. Muthukumar A., Veerappapillai S. Biodegradation of plastics – a brief review // International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research. 2015. V. 31. No. 2. Article No. 36. P. 204–209.
5. Vasnev V.A. Biodegradable polymers // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B. 1997. V. 39. No. 12. P. 2073–2086 (in Russian).
6. Sharma S.R. Bioremediation of polythenes and plastics: a microbial approach // Approaches in bioremediation. Nanotechnology in the life sciences / Eds. R. Prasad, E. Aranda. Springer Nature Switzerland AG, 2018. P. 97–114. doi: 10.1007/978-3-030-02369-0_6
7. Domracheva L.I., Ashikhmina T.Ya., Elkina T.S., Gaifutdinova A.R. Microbial degradation of industrial waste (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2014. No. 2. P. 6–16 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2014-2-006-016
8. Rojas-Parras A., Orantes-Sibaja T., Redondo-Gómez C., Vega-Baudrit J. Biological degradation of plastics: polyethylene biodegradation by *Aspergillus* and *Streptomyces* species – a review // Integrated and Sustainable Environmental Remediation. 2018. Chapter 3. P. 69–79. doi: 10.1021/bk-2018-1302.ch003
9. Ho B.T., Roberts T.K., Lucas S. An overview on biodegradation of polystyrene and modified polystyrene: the microbial approach // Crit. Revs. Biotechnol. 2018. V. 38. P. 308–320. doi: 10.1080/07388551.2017.1355293
10. Farzi A., Dehnad A., Shirzad N., Norouzifard F. Biodegradation of high density polyethylene using *Streptomyces species* // J. Coast. Life Med. 2017. V. 5. No. 11. P. 474–479. doi: 10.12980/jclm.5.2017j7-94
11. Ovcharenko D.A., Ivanenko I.I. Problems of removing xenobiotics (in particular microplastics) from urban wastewater // Modern problems of engineering ecology

and urban economy: Sbornik statey obuchayushchikhsya fakulteta inzhenernoy ekologii i gorodskogo khozyaystva SPbGASU. V. 1. Sankt-Peterburg, 2020. P. 130–138 (in Russian).

12. Yausyuk A.A., Budina D.V., Kazakevich A.N., Yarmolenko A.S. Investigation of biodegradation of ethylene-vinyl acetate copolymer by gas chromatography-mass spectrometry // Ecology of the native land: problems and solutions: Materialy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy

konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Kirov: VESI, 2014. P. 349–351 (in Russian).

13. Mekhonoshina A.V., Sakaeva E.Kh. Analysis of methods of disposal of polymer waste // Energy and resource-saving ecological clean chemical-technological processes of environmental protection: Sbornik dokladov II Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii. Belgorod: Belgorodskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskii universitet im. V.G. Shukhova, 2016. P. 184–188 (in Russian).

Новые условия обращения с отходами I–II классов опасности. Перспективы для бизнеса и государства

© 2021. А. С. Петрова,
советник направления по реализации экологических проектов,
ФГУП «Федеральный экологический оператор»,
119017, Россия, г. Москва, Пыжевский переулок, д. 6,
e-mail: ASePetrova@rosfeo.ru

Свободный рынок в сфере обращения с промышленными отходами показал свою малоэффективность. Сложившаяся ситуация стала предпосылкой к модернизации системы обращения с опасными отходами. В 2017 г. было организовано отдельное обсуждение соответствующей инициативы Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации (РФ), которая в дальнейшем была поддержана Президентом РФ.

В 2019 г. было решено обязать всех участников рынка вносить данные в единую информационную систему, создать сеть производственных комплексов (экотехнопарков) для обеспечения рециклинга отходов I и II классов, а также назначить единого оператора, который будет осуществлять контроль за движением опасных отходов.

Федеральным оператором по обращению с отходами I и II классов опасности на территории РФ было назначено предприятие Госкорпорации «Росатом» ФГУП «Федеральный экологический оператор» («ФЭО») (Распоряжение Правительства РФ от 14 ноября 2019 г.). В рамках национального проекта «Экология» федеральному оператору поручено рекультивировать полигоны промышленных отходов и создать 4 производственно-технических комплекса по переработке отходов I и II классов опасности.

За два года федеральным оператором решён ряд масштабных задач: разработана федеральная государственная информационная система учёта и контроля за обращением с отходами I и II классов опасности (ФГИС ОПВК), выбраны площадки и проведены необходимые подготовительные мероприятия для строительства объектов инфраструктуры, инициированы изменения в нормативно-правовые акты, регулирующие сферу обращения с промышленными отходами. С 1 марта 2022 г. ФГУП «ФЭО» начинает осуществлять деятельность по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию и размещению отходов I и II классов опасности на всей территории России.

Ключевые слова: федеральный оператор, отходы I и II классов, экотехнопарк, рециклинг, промышленные отходы, снижение углеродного следа.

New conditions for handling wastes of I–II hazard classes. Prospects for business and government

©2021. A. S. Petrova,
advisor of the direction for the implementation of environmental projects,
Federal State Unitary Enterprise “Federal Ecological Operator”,
6, Pyzhevskiy Pereulok, Moscow, Russia, 119017,
e-mail: ASePetrova@rosfeo.ru

The free market in the field of industrial waste management has shown its ineffectiveness. The current situation has become a prerequisite for the modernization of the hazardous waste management system. In 2017, a separate discussion was organized on the corresponding initiative of the Ministry of Natural Resources and Environment of the Russian Federation, which was further supported by the President of the Russian Federation.

In 2019, it was decided to oblige all market participants to enter data into a single information system, create a network of industrial complexes (eco-technology parks) to ensure the recycling of waste of I and II classes, and also appoint a single operator who will monitor the movement of hazardous waste.

Federal State Unitary Enterprise “Federal Ecological Operator” of Rosatom State Corporation (FGUP FEO) was appointed as the federal operator for the management of hazard class I and II waste on the territory of the Russian Federation (Order of the Government of the Russian Federation of November 14, 2019). Within the framework of the national project «Ecology», the federal operator was instructed to reclaim industrial waste landfills and create 4 production and technical complexes for the processing of waste of I and II hazard classes.

Over the past two years, the federal operator has solved a number of large-scale tasks – the federal state information system for accounting and control over the management of hazardous class I and II waste (FGIS OPVK) has been

developed, sites have been selected and the necessary preparatory measures have been taken for the construction of infrastructure facilities, changes in the regulatory acts regulating the field of industrial waste management have been initiated. From March 1, 2022 FGUP FEO will start to carry out activities for the collection, transportation, processing, neutralization, utilization and disposal of hazard class I and II waste throughout Russia.

Keywords: federal operator, class I and II waste, eco-technopark, recycling, industrial waste, carbon footprint reduction.

Образование и переработка отходов I и II классов опасности в России

Свободный рынок в сфере обращения с промышленными отходами показал свою малоэффективность: многочисленные нарушения приводят к постоянному увеличению количества несанкционированных свалок, которым в дальнейшем присваивается статус объектов накопленного вреда окружающей среде. На сегодняшний день накопление отходов I и II классов опасности в России оценивается уже в более чем 10 млн т.

Сложившаяся ситуация стала предпосылкой к модернизации системы обращения с опасными отходами. В 2017 г. было организовано отдельное обсуждение соответствующей инициативы Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации (РФ), которая в дальнейшем была поддержана Президентом РФ. Для решения данной проблемы требовалось, прежде всего, организовать учёт образующихся опасных отходов и обеспечить полный контроль за всем периодом их существования с момента образования до эффективной переработки.

В 2019 г. был принят ряд нормативно-правовых актов (НПА), законодательно закрепивших появление новой отрасли по обращению с отходами в России [1]. Было решено обязать всех участников рынка вносить данные в единую информационную систему, создать сеть производственных комплексов (эко-технопарков) для обеспечения рециклинга отходов I и II классов, а также назначить единого оператора, который будет осуществлять контроль за движением опасных отходов. Распоряжением Правительства РФ от 14 ноября 2019 г. предприятие Госкорпорации «Росатом» ФГУП «Федеральный экологический оператор» («ФЭО») было назначено федеральным оператором по обращению с отходами I и II классов опасности на территории РФ [2].

По данным формы федерального статистического наблюдения 2-ТП (отходы) «Сведения об образовании, обработке, утилизации, обезвреживании, размещении отходов производства и потребления» в структуре отходов

I класса опасности преобладают следующие виды отходов (данные за 2020 г.) [3]:

- лампы ртутные, ртутно-кварцевые, люминесцентные, утратившие потребительские свойства (10000 т);
- отходы электротехнического оборудования, содержащего полихлорированные бифенилы и терфенилы (1200 т);
- асбестовая пыль и волокно (200 т).

В структуре отходов II класса опасности абсолютное большинство составили:

- расплав электролита алюминиевого производства (30300 т);
- растворы кислотные травления титана отработанные (26200 т);
- отработанные аккумуляторы и аккумуляторные батареи свинцовые (24 300 т);
- фусы каменноугольные высокоопасные (15600 т);
- растворы травления стали на основе соляной кислоты отработанные (12300 т);
- кубовый остаток ректификации дихлорэтана в производстве винилхлорид мономера (12200 т).

В разрезе видов экономической деятельности основной вклад в образование отходов I и II классов опасности в 2020 г. приходился на следующие отрасли промышленности: металлургическое производство (76200 т); производство химических веществ и химических продуктов (22400 т); производство кокса и нефтепродуктов (18600 т); деятельность в сфере телекоммуникаций (13800 т).

В настоящее время в России отсутствует сводная информация об имеющихся мощностях объектов обработки, утилизации и обезвреживания опасных отходов, что подтверждено запросом в Федеральную службу по надзору в сфере природопользования. Имеющиеся данные о количестве утилизированных и обезвреженных отходов I и II классов опасности в общем объёме этих отходов, переданных для утилизации и обезвреживания, свидетельствуют о том, что существующий дефицит мощностей превышает 350 тыс. т в год. Более точные оценки станут возможны после ввода в эксплуатацию федеральной государственной информационной системы учёта и контроля за обращением с отходами

I и II классов опасности (ФГИС ОПВК), регистрации большего числа отходообразователей и наработки достаточного количества статистической информации.

Целью работы было охарактеризовать новые условия обращения с отходами I–II классов опасности, а также перспективы для бизнеса и государства.

Оптимальный инструмент учёта и контроля за обращением с опасными отходами

ФГИС ОПВК – единая информационная система, созданная в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 18.10.2019 № 1346 «Об утверждении Положения о государственной информационной системе учёта и контроля за обращением с отходами I и II классов опасности» [4].

Система станет полной, актуальной, обновляющейся в режиме онлайн базой данных, аккумулирующей всю информацию об отходах I и II классов опасности с момента их образования до подтверждения факта эффективной переработки. Согласно пункту 6 статьи 14.3. Федерального закона № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления», индивидуальные предприниматели и юридические лица, в результате деятельности которых образуются отходы I и II классов, а также операторы по обращению с отходами I и II классов опасности и региональные операторы по обращению с твёрдыми коммунальными отходами (ТКО) обеспечивают предоставление полной, достоверной, актуальной информации и своевременность её размещения во ФГИС ОПВК.

В системе предусмотрены четыре группы пользователей. Это федеральный оператор, который будет проверять предоставляемые пользователями сведения и контролировать взаимосвязи внутри системы; отходообразователи, к которым сейчас относится порядка 40000 хозяйствующих субъектов; операторы по транспортированию, обладающие необходимыми лицензиями; операторы по утилизации, обезвреживанию и размещению отходов I и II классов опасности.

Для возможности работать в системе все пользователи должны зарегистрироваться во ФГИС ОПВК через ресурс «Госуслуги» и внести первичные данные. Часть информации автоматически поступает во ФГИС ОПВК из смежных систем – «Госуслуги», Федеральная налоговая служба, программно-

технологический комплекс «Госконтроль», что облегчает проверку и регистрацию пользователей, оставшуюся информацию необходимо первый раз внести вручную. После корректного заполнения всех данных предприятия заключают во ФГИС ОПВК договоры с федеральным оператором на транспортирование и переработку отходов. В дальнейшем в систему вносятся сведения только при изменении каких-либо характеристик, например, перестало существовать место накопления или добавился новый вид отхода. В этих случаях пользователи оперативно вносят изменения в личных кабинетах (в течение 10 дней после совершения события в соответствии с законодательством). Ответственность за невнесение, внесение некорректной или неполной информации в настоящее время законодательно не установлена, но данный вопрос обсуждается, и через какое-то время такая ответственность появится в Кодексе об административных правонарушениях.

После обработки заявки федеральный оператор должен оказать услугу по обращению с отходами I и II классов самостоятельно (с 2024 г., когда начнут работать первые экотехнопарки федерального оператора) или заключив договоры со специализированными организациями, которые обеспечат соответствующую требованиям транспортировку и переработку отходов. Так как объекты утилизации и размещения имеют разное удаление от объектов образования отходов, ФГИС ОПВК будет подбирать контрагентов с учётом оптимальной логистики и загруженности мощностей операторов по переработке.

В рамках национального проекта «Экология» федеральному оператору поручено рекультивировать полигоны промышленных отходов «Красный бор» (Ленинградская область), «Усольский Химпром» [5] и «Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат» (Иркутская область), свалку в г. Челябинске [6] и создать 4 производственно-технических комплекса (экотехнопарка) по переработке отходов I и II классов опасности. Для переработки отходов на экотехнопарках планируется применять три основных вида технологических решений [7]:

- физико-химическая обработка для отходов металлургических, обрабатывающих и машиностроительных отраслей, таких как смеси неорганических солей, оксидов, гидроксидов, кислот;

- демеркуризация для ртутьсодержащих отходов, таких как ртутные лампы и термо-

метры, а также промышленных отходов, содержащих ртуть;

– высокотемпературное обезвреживание для отходов, содержащих органические компоненты.

Преимущества использования ФГИС ОПВК для участников рынка и надзорных органов

Основная задача ФГИС ОПВК – наладить учёт и контроль за оборотом опасных отходов в стране, обеспечить их соответствующую переработку с максимальным извлечением полезных компонентов, а также обосновать необходимость строительства, реконструкции или выведения из эксплуатации объектов обработки, утилизации, обезвреживания и размещения отходов I и II классов опасности [8].

Федеральный оператор, как оператор данной системы, будет отвечать за качество оказываемых услуг по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию и размещению промышленных отходов. При этом речь не идёт о монополии. Все добросовестные участники сферы обращения с отходами, занимающиеся транспортированием или переработкой, смогут не только сохранить за собой долю рынка, но и значительно её увеличить за счёт выявления и систематизации данных об опасных отходах.

Постоянно растущее количество несанкционированных свалок из-за «серых схем» недобросовестных подрядчиков свидетельствует об отсутствии качественной переработки большей части образующихся опасных отходов. При отсутствии централизованного регулирования большинство предприятий выбирает подрядчиков по принципу «попроще и подешевле». «Попроще» относится к оформлению закупочной документации, а «подешевле» – к выбору компании, которая будет заниматься переработкой отходов. Недобросовестные транспортные компании демпингуют на этапе закупочных процедур, ставя более низкую цену за транспортировку и переработку отходов, чем стоимость соответствующей стандартам переработки без учёта транспортировки. Как результат – переданные в ходе заключения таких договоров отходы никогда не будут переработаны. Недобросовестных операторов новые условия работы поставят перед выбором – либо выходить из «тени» и работать в соответствии с законодательством, либо уходить с этого рынка. Следовательно, после внесения предприятиями-отходообразователями дан-

ных во ФГИС ОПВК, спрос на качественные услуги по транспортированию и переработке будет расти.

Также начало работы федерального оператора приведёт к введению единых стандартов работы с отходами I и II классов опасности для промышленных предприятий по всей стране, поднимет планку обращения с отходами на новый уровень. На сегодняшний день требования по упаковке и транспортировке опасных отходов часто нарушаются. Федеральный оператор должен будет обеспечивать соблюдение всех положенных норм безопасности как на этапе передачи, так и на этапе транспортирования и переработки отходов. Для отходообразователей это соответствующая тара, маркировка, нанесение пломб и QR-кодов, передача и погрузка отходов; для транспортировщиков – наличие системы ГЛОНАСС, сканирование QR-кодов, внесение данных пломб, фотофиксация, отчётность на всех этапах транспортировки; для операторов по переработке – предоставление отчёта о качестве переработки отходов с максимальным извлечением вторичных материальных ресурсов.

ФГИС ОПВК позволит выстроить чёткую систему обращения с отходами в рамках каждого отдельного предприятия, а также минимизировать количество проверок контрольно-надзорных органов. Как только федеральный оператор или назначенное им предприятие принимает отходы для транспортировки и переработки, ответственность отходообразователя заканчивается. Руководство компании может быть уверено в том, что отходы будут высокоэффективно и экологично переработаны и вовлечены в производство новой продукции, а не окажутся на несанкционированной свалке.

Большое преимущество создания комплексной системы по обращению с отходами I и II классов опасности для бизнеса заключается в том, что промышленные предприятия не только снимают с себя ответственность за качество переработки отходов, но и получают статус экологически ориентированных, вносящих свой вклад в построение системы рециклинга в России. В августе 2021 г. Минприроды России направило в адрес Правительства РФ предложение инициировать разработку отдельного федерального закона «Об экономике замкнутого цикла» в РФ [9]. Концепция будущего закона будет разработана до конца 2021 г. Важность перехода к экономике замкнутого цикла обозначил Президент РФ в ходе послания Федеральному Собранию. В соответствии

с проектом «Экономика замкнутого цикла», который вошёл в пул инициатив социально-экономического развития, к 2030 г. более 40% вторичных материальных ресурсов должно быть вовлечено в отрасли строительства, промышленности, сельского хозяйства.

Современный бизнес пришёл к осознанию, что недобросовестное обращение с отходами I и II классов опасности может привести к значительным репутационным рискам, невозможности выйти на международный рынок или получить «зелёное» финансирование. Экологически ориентированные компании перестают воспринимать расходы на охрану окружающей среды как исключительно затратные статьи, которые необходимо минимизировать. Внесение корректных данных в систему ФГИС ОПВК делает прозрачным обращение с опасными отходами в рамках предприятия, а эффективная переработка, обеспечивающая их рециклинг, соответствует целям устойчивого развития и вносит вклад в снижение углеродного следа.

Вызовы, стоящие перед федеральным оператором, бизнесом и обществом

Создание любой новой системы взаимодействия между бизнесом и органами исполнительной власти влечёт за собой появление ряда проблемных моментов, которые необходимо корректировать. Прежде всего, вносятся изменения в законодательство в сфере обращения с отходами I и II классов опасности.

26 июля 2019 г. принят Федеральный закон № 225-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об отходах производства и потребления» [10], положивший начало созданию комплексной системы по обращению с отходами I и II классов опасности на территории России. 2 июля 2021 г. Федеральным законом № 356-ФЗ «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» были внесены поправки в статьи 14.1–14.3 Федерального закона № ФЗ-89 «Об отходах производства и потребления» [11].

В частности, № 356-ФЗ внёс следующие корректировки:

– Федеральный оператор по обращению с отходами I и II классов опасности начинает свою деятельность с 1 марта 2022 г. (пункт 2 статьи 14.1 № ФЗ-89).

– Федеральная схема обращения с отходами I и II классов опасности формируется в электронном виде и является частью феде-

ральной государственной информационной системы учёта и контроля за обращением с отходами I и II классов опасности (ФГИС ОПВК) (пункт 2 статьи 14.2 № ФЗ-89).

– Федеральному органу исполнительной власти, уполномоченному на осуществление федерального государственного экологического контроля (надзора), предоставляется доступ к информации, содержащейся во ФГИС ОПВК, в соответствии с законодательством РФ в области информации, информационных технологий и защиты информации, персональных данных, государственной тайны (пункт 2 статьи 14.3 № ФЗ-89).

– При передаче отходов I и II классов опасности федеральному оператору стоимость его услуг определяется исходя из предельных (максимальных) тарифов федерального оператора, установленных федеральным органом исполнительной власти, уполномоченным в области государственного регулирования тарифов (пункт 5 статьи 14.1 № ФЗ-89).

Таким образом, отмечен ряд положительных изменений. Предприятиям дано три месяца на внесение данных во ФГИС ОПВК, так как система будет введена в эксплуатацию 1 декабря 2021 г., а федеральный оператор начнёт работать с 1 марта 2022 г. Федеральная схема, которая станет частью ФГИС ОПВК, упростит учёт и контроль за отходами, позволит получить одномоментный «срез», сделает возможным принятие решений в режиме онлайн. Предоставление доступа Росприроднадзора во ФГИС ОПВК поможет наладить учёт отходов на местах, исключить коррупционные правонарушения, даст возможность контролировать соблюдение схемы потоков отходов в целях избегания образования объектов накопленного вреда окружающей среде и, тем самым, уменьшит затраты бюджетов всех уровней на их ликвидацию.

В то же время остаётся ряд вопросов. В первую очередь, величина единого тарифа, по которому будущие пользователи системы будут сдавать отходы федеральному оператору, чтобы учесть их в бюджете на следующий год. В части заключения договоров с федеральным оператором во ФГИС ОПВК вопросов возникнуть не должно, так как форма типового договора утверждена Постановлением Правительства РФ от 24.10.2019 № 1363 и договор заключается в электронном виде), однако, сроки передачи отходов транспортировщику с момента заключения договора пока не определены. В связи с этим предприятиям рекомендуется вносить данные о количестве образованных отходов заранее.

В настоящее время между федеральным оператором и Правительствами более 40 субъектов РФ заключены соглашения о сотрудничестве в части создания условий по безопасному обращению с отходами I и II классов опасности и ликвидации наиболее опасных объектов накопленного вреда окружающей среде. Ответственными за реализацию соглашений со стороны органов власти назначены руководители региональных министерств природных ресурсов. Для осуществления работы по соглашениям органам исполнительной власти на местах необходимо иметь доступ во ФГИС ОПВК. Планируется, что в рамках доработки системы в 2022 г. вопрос о предоставлении доступа региональным министерствам природных ресурсов будет рассмотрен и одобрен.

Остро стоит вопрос переработки опасных отходов граждан, так как федеральный оператор уполномочен заключать договоры только с юридическими лицами. В соответствии с пунктом 26.2 Постановления Правительства РФ от 03.04.2013 № 290, управляющие компании (УК) должны организовывать места накопления отходов I–V классов опасности, которые образуются у населения и не входят в состав ТКО. После этого УК подаёт заявку на транспортировку и переработку отходов I и II классов опасности через ФГИС ОПВК, а федеральный оператор предоставляет эти услуги. Если же опасные отходы оказались вместе с ТКО у регионального оператора, то после сортировки они также передаются по договору федеральному оператору для дальнейшей переработки. В то же время, в большинстве многоквартирных домов специально оборудованные пункты сбора отходов I и II классов опасности не организованы, и федеральный оператор регулярно получает жалобы от жителей, которые платят своим УК, в том числе, за услугу организации мест сбора.

Для урегулирования вопроса обращения с опасными отходами от населения федеральными органами исполнительной власти, производителями товаров и федеральным оператором прорабатываются различные варианты построения оптимальной системы взаимодействия между всеми участниками рынка – потребителями, производителями и переработчиками.

Заключение

В 2022 г. перед федеральным оператором стоит ряд важнейших задач. Первый этап

работы завершён, создан инструмент учёта и контроля – ФГИС ОПВК, которую необходимо максимально наполнить в ближайший год. Для этого требуется обеспечить 100% информирование участников рынка о новой системе обращения с отходами I и II классов опасности с 1 марта 2022 г.

Параллельно начинается строительство сети экотехнопарков для переработки отходов I и II классов опасности, нацеленных на привлечение максимального количества полезных компонентов и создание системы рециклинга.

Для переработки отходов I и II классов опасности на экотехнопарках планируется применять три основных вида технологических решений: физико-химическая обработка для отходов металлургических, обрабатывающих и машиностроительных отраслей; демеркуризация для ртутьсодержащих отходов; высокотемпературное обезвреживание для отходов, содержащих органические компоненты.

В Нижегородской области будет создано уникальное производство по переработке литий-ионных аккумуляторов и других химических источников тока с целью создания системы рециклинга в сфере электротранспорта.

К тому времени, как первые экотехнопарки будут введены в эксплуатацию в 2024 г., в России должна быть сформирована прозрачная и эффективная система взаимодействия в сфере обращения с отходами I и II классов опасности. Для осуществления поставленной задачи потребуется консолидация усилий всех её участников – федерального оператора, бизнеса, органов исполнительной власти, а главное, изменения сознания всех участников рынка.

References

1. Bellona. Ermachenkov I. Waste management system: everything that can be recycled must be recycled [Internet resource] <https://bellona.ru/2021/07/19/sistema-upravleniya-othodami/> (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).
2. Korolkov M.V., Mazhuga A.G. Fundamentals of the state policy of the Russian Federation on the creation new branch of industrial waste processing // 2020. No. 4. P. 6–12 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-006-012
3. Federal Service for Supervision of Natural Resources (Rosprirodnadzor). Reference Information [Internet resource] <https://rpn.gov.ru/activity/regulation/help/> (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).

4. Consultant Plus. Decree of the Government of the Russian Federation of October 18, 2019 No. 1346 “On Approval of the Regulation on the State Information System for Accounting and Control over the Management of Waste of I and II Hazard Classes” [Internet resource] http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_335933/92d969e26a4326c5d02fa79b8f9cf4994ee5633b/ (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).

5. Dementyeva E.V. In Siberia it will be built an ecotechnopark for the processing of hazardous waste // *Rossiyskaya gazeta*. 24.04.2021 [Internet resource] <https://rg.ru/2021/04/24/reg-sibfo/v-sibiri-postroi-at-ekotekhnopark-dlia-pererabotki-opasnyh-otvodov.html> (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).

6. Lebedev A. We have to build an integrated system for safe handling of class 1 and 2 waste // *Atomnaya energiya*. March 19, 2021 [Internet resource] <https://www.atomic-energy.ru/interviews/2021/03/19/112427> (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).

7. Mazhuga A.G., Kolesnikov V.A., Sakharov D.A., Korolkov M.V. Technogenic waste of I–II hazard classes as a resource for obtaining secondary products // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 61–67 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-061-067

8. Korolkov M.V. State information system for accounting and control of waste management of I and II hazard classes // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 242–243 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-242-243

9. Ministry of Natural Resources and Environment of the Russian Federation. The Ministry of Natural Resources proposes to develop a new law “On the closed cycle economy”. August 12, 2021 [Internet resource] https://www.mnr.gov.ru/press/news/minprirody_predlagaet_razrabotat_novyy_zakon_ob_ekonomike_zamknutogo_tsikla/ (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).

10. Consultant Plus. Federal Law of July 26, 2019 No. 225-FZ “On Amendments to the Federal Law “On Production and Consumption Waste” and the Federal Law” On the State Atomic Energy Corporation “Rosatom” [Internet resource] http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_329988/ (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).

11. Consultant Plus. Federal Law of 24.06.1998 No. 89-FZ “On production and consumption waste” [Internet resource] http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_19109/ (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).

Активные угли как важный фактор устойчивого развития экономики и качества жизни населения

© 2021. В. М. Мухин¹, д. т. н., профессор, начальник лаборатории,
Н. В. Королёв², к. х. н., директор,

¹АО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»,
144001, Россия, г. Электросталь, ул. К. Маркса, д. 4,
²АО «ТопПром»,
654007, Россия, г. Новокузнецк, пр-т Н. С. Ермакова, д. 9А,
e-mail: victormukhin@yandex.ru, nvkorolev@mail.ru

В статье обоснован магистральный путь защиты биосферы с использованием активных углей (АУ). Дано современное определение АУ как материала с развитой пористой структурой, имеющего высокие поглотительные характеристики по примесям, находящимся в очищаемых средах (воздух, газы, вода и растворы). Предложен новый подход к оценке адсорбционных свойств АУ, обоснованный академиком М.М. Дубининым, через адсорбционную активность на единицу объёма АУ ($\text{мг}/\text{см}^3$). Показана возможность эффективного использования АУ в экологических технологиях защиты биосферы от загрязнителей. Определены наиболее важные направления применения АУ, обеспечивающие детоксикацию почв, очистку питьевой и сточных вод от загрязняющих веществ, очистку отходящих газов мусоросжигательных заводов. Показано, что внесение в загрязнённую гербицидами почву АУ в дозах 100–200 кг/га позволяет не только повысить урожайность сельхозкультур на 20–80%, но и получить экологически чистую продукцию растениеводства. Обосновано, что АУ марки ДАС на основе антрацита с высокой объёмной микропористостью ($0,17 \text{ см}^3/\text{см}^3$) существенно повышают эффективность очистки питьевой и сточных вод. Так, сорбционная ёмкость ДАС по фенолу, как наиболее распространённому загрязнителю природных и сточных вод, в 2,5–3,5 раза выше, чем у промышленного сорбента КАД-И на основе каменноугольного полукокса. Освещён ряд проблем защиты атмосферы с использованием АУ. Подчёркнута важная роль в применении АУ для детоксикации загрязнителей в организме человека. Описаны новые перспективные технологии производства АУ. Обоснована потребность в АУ для Российской Федерации в объёме не менее 70000 т/год, позволяющая обеспечить устойчивое развитие экономики и повышение качества жизни населения.

Ключевые слова: загрязнение окружающей среды, активный уголь, сорбент, технологии защиты биосферы, литосфера, детоксикация почв, гидросфера, очистка воды, атмосфера, мусоросжигательные заводы.

Active carbons as an important factor in the sustainable development of the economy and the quality of life of the population

© 2021. V. M. Mukhin¹ ORCID: 0000-0002-7430-1231, N. V. Korolev² ORCID: 0000-0002-2043-2666,
¹Elektrostal's scientific-production association "Neorganica",
4, Karla Marksa St., Elektrostal, Russia, 144001,
²Topprom,
9A, Ermakova St., Novokuznetsk, Russia, 654007,
e-mail: victormukhin@yandex.ru, nvkorolev@mail.ru

The article indicates the severity of the environmental threats and pollution of the biosphere. The main route of protection of the biosphere with the use of active carbons (AU) is justified. A modern definition of activated carbon is given as a material with a developed porous structure, having high absorption characteristics for impurities found in the media to be cleaned (air, gases, water and other liquids). A new approach to the evaluation of the adsorption properties of AU, justified by Academician M.M. Dubinin through the adsorption activity per unit volume of AU (mg/cm^3), is proposed. The possibility of effective use of activated carbon in environmental technologies for the protection of the atmosphere, hydrosphere, lithosphere and man himself as the main object of the biosphere is shown. Special emphasis is placed on the coverage of the most important areas of application of AU that ensure the environmental safety of the Russian Federation, namely, detoxification of soils from pesticide residues, purification of drinking water and wastewater, treatment of waste gases from incinerators. It is shown that the introduction of AU in doses of 100–200 kg/ha into herbicide-contaminated soil allows not only to increase crop yields by 20–80%, but also to obtain environmentally friendly

crop products. It is proved that active carbons of the DAS brand based on anthracite with a high volume microporosity ($0.17 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) significantly increase the efficiency of drinking water and wastewater treatment. Thus, the sorption capacity of DAS for phenol, as the most common pollutant of natural and waste water, is 2.5–3.5 times higher than that of the industrial sorbent KAD-I based on coal semi-coke. A number of problems of protection of the atmosphere with the use of AU are highlighted. The important role in the use of AU for detoxification of the human body is emphasized. New promising technologies of AU production are described. The need for AU for the Russian Federation in the amount of at least 70,000 tons/year is justified, which allows for the sustainable development of the economy and improving the quality of life of the population.

Keywords: environmental pollution, active carbons, sorbent, biosphere protection technologies, lithosphere, soil detoxification, hydrosphere, water treatment, atmosphere, incineration plants.

В настоящее время практически вся планета Земля, особенно районы массового проживания людей, подвержены серьёзным экологическим угрозам, главными из которых являются: радиационное загрязнение территорий, подкисление почв кислотными дождями, загрязнение почв химическими веществами, в том числе пестицидами, разливы нефти на суше и в море, разрушение атмосферы. Загрязнение биосферы резко снижает качество жизни людей. Так, по данным ВОЗ (2002 г.), факторы, влияющие на здоровье человека: питание и образ жизни (51%), состояние окружающей среды (ОС) (39%), развитие медицины (10%) [1–4].

Проблема глобального загрязнения ОС поднималась российским учёным, профессором МХТИ им. Д.И. Менделеева Н.В. Кельцевым, предложившим магистральный путь разрешения ситуации. Он писал: «В настоящее время, когда вопрос жизни и смерти стоит уже не только перед армией, но и перед всем человечеством, обеспокоенным катастрофическим загрязнением биосферы, настало время вновь обратиться за помощью к адсорбции – одному из самых эффективных методов защиты ОС от загрязнений» [5].

В силу своих физико-химических свойств углеродные адсорбенты (активные угли) являются уникальными и идеальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов обеспечения экологической безопасности человека, ОС и инфраструктуры [6–15].

Активные угли (АУ) – это высокопористые материалы, получаемые в виде зёрен или порошка на основе различного углеродосодержащего сырья, обладающие развитой внутренней поверхностью (до $2500 \text{ м}^2/\text{г}$) и имеющие высокие поглотительные характеристики по примесям, находящимся в очищаемых средах (воздух, газы, вода и растворы, почва).

В качестве исходного сырья для получения таких АУ могут использоваться различные углеродосодержащие материалы

[16–18]. Активные угли – это второй по широте применения (после железа) материал на Земле (не по объёму производства, а по областям применения). Однако по величине своей поверхности АУ – это первый материал на планете. Если раскатать 1 т железа в лист, то площадь его поверхности будет около 100 м^2 , а в 1 т АУ поверхность раздела фаз составляет около 1000 км^2 . В столовой ложке АУ поверхность раздела фаз равна площади футбольного поля. Активный уголь широко применяется во многих сферах экономики, экологии и обороны страны [19–22].

Цель работы: показать выдающуюся роль АУ в обеспечении экологической безопасности и защиты ОС от техногенных загрязнений и определить перспективные технологии производства АУ.

Объекты и методы исследования

Исследовали применение АУ в различных аспектах защиты биосферы: детоксикации почв сельхозугодий, очистке питьевой и сточной вод, воздуха, а также применению АУ в обеспечении здоровья человека. В качестве сырья для получения АУ использовались каменные угли различных степеней метаморфизма. Обработка полученных результатов осуществлялась согласно действующих нормативно-методических документов и с учётом научных наработок. Приведённые в таблицах значения являлись среднеарифметическими из трёх измерений при стандартном отклонении $\pm 5,0\%$.

Области использования активных углей

В таблице 1 приведены основные экологические технологии использования АУ в защите всех частей биосферы: атмосферы, гидросферы, литосферы и человека, как главного объекта биосферы.

Рассмотрим наиболее важные направления применения АУ, обеспечивающих

Экологические технологии использования активных углей
Environmental technologies for the use of active carbons

Составляющая биосферы Component of the biosphere	Направления использования активных углей Directions of using active carbons
Атмосфера Atmosphere	Рекуперация растворителей, санитарная очистка отходящих газов, в том числе сероочистка, система газоочистки АЭС, улавливание паров бензина, выделяемых автотранспортом, уничтожение химического оружия, уничтожение твёрдых бытовых отходов, очистка воздуха, поступающего в жилые и рабочие помещения (кондиционирование воздуха) Solvent recovery, sanitary treatment of waste gases, including desulphurization, nuclear power plant gas treatment system, capture of gasoline vapors released by vehicles, destruction of chemical weapons, destruction of solid household waste, cleaning of air entering residential and working premises (air conditioning)
Гидросфера Hydrosphere	Очистка питьевой воды, обезвреживание сточных вод, переработка жидких радиоактивных отходов, добыча золота и цветных металлов Drinking water treatment, waste water treatment, liquid radioactive waste processing, gold and non-ferrous metals mining
Литосфера Lithosphere	Защита почв от ксенобиотиков, в том числе пестицидов, ремедиация почв, зоны санитарной охраны водисточников Soil protection from xenobiotics, including pesticides, soil remediation, sanitary protection zones for water sources
Здоровье человека Human health	Средства индивидуальной и коллективной защиты фильтрующего типа, производство химико-фармацевтических препаратов, витаминов, антибиотиков, энтеро- и гемосорбция, получение экологически чистой пищи Individual and collective protective equipment of filter type, production of chemical-pharm preparations, vitamins, antibiotics, entero- and hemosorption, production of environmentally friendly food

экологическую безопасность Российской Федерации (РФ).

Защита почв сельхозугодий от загрязнения

Особо значимая угроза заключается в снижении плодородия почв и полном истощении сельхозугодий в результате техногенной деятельности. Почвы сельхозугодий составляют всего 6% от общей территории суши, причём почти 30% самых плодородных почв – чернозёмов – принадлежит России. Учитывая, что в конце XXI века на планете будет жить более 10 млрд человек, защите и реабилитации почв должно быть уделено первостепенное внимание. Только в РФ почв, загрязнённых пестицидами свыше установленных норм, почти 50 млн га [24–28].

Суть угледсорбционной детоксикации почв, загрязнённых пестицидами, состоит во внесении в загрязнённую почву АУ в виде зёрен или порошка с объёмом микропор 0,20–0,30 см³/г с последующей его заделкой на глубину 10–15 см; затем в обработанную

углём почву высевают заданную сельхозкультуру.

Представленные в таблице 2 результаты экспериментов, выполненных в лаборатории искусственного климата (ЛИК) с разными типами и концентрациями (соответствующими реальным остаточным количествам) гербицидов в почвах, свидетельствуют, что АУ марки «Агросорб» действительно является универсальным средством для восстановления плодородия загрязнённых почв вне зависимости от типа и остаточного содержания гербицида, повышая урожайность овощных культур на 20–100%.

Другим важным результатом углесорбционной детоксикации почв является получение экологически чистой продукции растениеводства. В таблице 3 представлены результаты экспериментальных исследований на сельскохозяйственных культурах при их возделывании по обычной технологии и с использованием углеродного адсорбента. Как видно, внесение АУ марки «Агросорб» на загрязнённые участки в количестве до 100 кг/га (при использовании ячменя – до 200 кг/га) позволяет резко сни-

Таблица 2 / Table 2

Данные по использованию активного угля марки «Агросорб»
для повышения урожайности овощных культур (при норме применения АУ 100 кг/га)
The efficiency of the recovery of fertility of soils contaminated with residues
of herbicides using activated carbon of Agrosorb brand (with the application rate of 100 kg/ha)

Остатки гербицидов в почве Herbicide residues in the soil	Культура Culture	Показатели превышения урожая тест-культур, % к загрязнённому контролю Indicators of excess yield of test crops, % of the polluted control
Хлорсульфурон, 0,2 г/га Chlorsulfuron, 0.2 g/ha	огурец / cucumber	16–20
	свёкла / beet	58–63
	редис / radish	23–28
Тербацил, 1,4 кг/га Terbacil, 1.4 kg/ha	огурец / cucumber	23–27
	свёкла / beet	64–69
	редис / radish	30–39
Пиклорам, 2 г/га Picloram, 2 g/ha	огурец / cucumber	22–24
Симазин, 50 г/га Simazin, 50 g/ha	томат / tomato	22–26
Хлорсульфурон, 0,4 г/га Chlorosulfuron, 0.4 g/ha	томат / tomato	98–100
	свёкла / beet	98–99
	редис / radish	98–100

Таблица 3 / Table 3

Данные содержания гербицидов в сельскохозяйственных культурах
Accumulation of herbicides by agricultural crops [29]

Доза гербицида, кг/га Herbicide dose, kg/ha	Доза активного угля, кг/га Dose of activated carbon, kg/ha	Тест-культура Test culture	Содержание гербицида в урожае, мкг/кг The content of herbicide in the crop, µg/kg
Трефлан-1 Treflan-1	0	томаты / tomatoes	28
	100		0,6
	0	морковь / carrot	95
	100		не обнаружено / not detected
2,4-Д 2,4-D	0	ячмень / barley	220
	200		не обнаружено / not detected
	0		670
	200		не обнаружено / not detected

Примечание: 2,4-Д – 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота; погрешность измерения 5%.
Note: 2,4-D – 2,4-dichlorophenoxyacetic acid; measurement error 5%.

зять, а в ряде случаев и полностью исключить накопление гербицидов в продуктах растениеводства.

Таким образом, использование АУ для детоксикации почв путём фиксации находящихся в них остаточных количеств пестицидов и продуктов их полураспада имеют два важных аспекта: повышение урожайности на загрязнённых сельскохозяйственных угодьях в среднем на 20–80% в зависимости от вида возделываемых культур и обеспечение возможности получения урожая диетической кондиции. По данным ВНИИ фитопатологии, ожидаемый эколого-экономический эффект от детоксикации почв достигает 500 долларов

США с га и только в Московской области может составить до 30 млн долларов США за год [7].

Использование активных углей в очистке питьевой и сточных вод

Несмотря на огромные запасы пресной воды на планете, дефицит питьевой воды на Земле постоянно растёт. С целью удаления основной массы загрязняющих веществ из природных вод используют широкий набор технологических приёмов, включающих углевание (для дезодорации), флотацию, коагуляцию, окисление, отстаивание, фильтрование и финишную сорбцию на гранулированных АУ [30, 31].

В Указе Президента РФ В.В. Путина № 204 от 07.05.2018 (п. 7) сказано о «необходимости повышения качества питьевой воды посредством модернизации систем водоснабжения с использованием перспективных технологий водоподготовки». В 1976 г. академик М.М. Дубинин обосновал, что для обеспечения высокой адсорбционной ёмкости АУ, работающего в замкнутом объёме (фильтры, адсорбера и т. д.) важна величина развития объёма микропор на единицу объёма ($\text{см}^3/\text{см}^3$), а не на единицу веса ($\text{см}^3/\text{г}$) [19]. Из этого следует, что для обеспечения высокой адсорбционной способности, а, следовательно, и высокого ресурса работы (фильтра, адсорбера и т. д.) надо стремиться к получению АУ с высокой насыпной плотностью. Тогда, даже при низком развитии удельного объёма микропор в $\text{см}^3/\text{г}$, достигается высокое развитие объёма микропор в $\text{см}^3/\text{см}^3$. Перевод величины удельного объёма микропор с $\text{см}^3/\text{г}$ в объём микропор в $\text{см}^3/\text{см}^3$ производится путём умножения первой величины ($\text{см}^3/\text{г}$) на величину насыпной плотности АУ в $\text{г}/\text{см}^3$.

В настоящее время в АО «ЭНПО «Неорганика» (г. Электросталь, Московская область) полностью завершена разработка технологии получения уникального АУ на основе антрацита. В качестве исходного сырья был взят антрацит Горловского месторождения Кузбасса. После дробления кусков антрацита высевали требуемую фракцию 1–3 мм, которую подвергали активации в лабораторной вращающейся электропечи в среде диоксида углерода и водяного пара (в соотношении 1 : 3) при температуре 870 °С, активацию проводили до величины обгара 15% [32].

В таблице 4 приведены технические характеристики АУ марки ДАС и промыш-

ленных углей АГ-3 (Россия, ОАО «Сорбент», на основе каменного угля марки СС) и GCN 830 (Нидерланды, фирма «Norit», на основе скорлупы кокосового ореха).

Очевидно, что адсорбционные свойства ДАС на единицу объёма в среднем в 1,5 раза выше, чем у АГ-3, что обусловлено высоким объёмом микропор на единицу объёма ($0,17 \text{ см}^3/\text{см}^3$). При этом по своему качеству (за исключением прочности) ДАС находится на уровне лучшего мирового аналога GCN 830.

Исследования по эффективности извлечения плохо сорбируемого фенола, как наиболее распространённого антропогенного загрязнителя как в сточных, так и природных водах, были выполнены в ОАО «НИИ ВОДГЕО» (г. Москва). Испытания проводились в одинаковых динамических условиях для двух типов сорбентов: ДАС и промышленного АУ КАД-И (ОАО «Сорбент», г. Пермь). Результаты этих испытаний приведены в таблице 5.

При фильтровании питьевой воды через колонки с АУ преимущество ДАС по высокому объёму микропор на единицу объёма ($V_{\text{мн}}$, $\text{см}^3/\text{см}^3$) проявилось в полной мере. Таким образом, можно констатировать, что сорбционная ёмкость по фенолу сорбента ДАС превышает сорбционную ёмкость промышленно изготавливаемого сорбента КАД-И на основе каменноугольного полукоса в 2,5–3,5 раза. Сорбент ДАС может эффективно использоваться для очистки фенолсодержащих сточных вод в качестве материала для загрузки в сорбционные фильтры.

Другим важным обстоятельством качества АУ ДАС явилась также его высокая эффективность при очистке сточных вод от тяжёлых металлов (ТМ).

Таблица 4 / Table 4

Технические характеристики активных углей
Technical characteristics of active carbons

Показатели Indicators	АГ-3 AG-3	ДАС DAS	На основе кокоса GCN 830 Based on coconut GSN 830
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{дм}^3$ / Bulk density, $\text{г}/\text{дм}^3$	400–500	780	550
Прочность при истирании, % / Abrasion resistance, %	70–75	80,2	92,0
Содержание золы, % / Ash content, %	12–15	2,2	2,4
Объём микропор, V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$ ($\text{см}^3/\text{см}^3$) The micropore volume, V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$ ($\text{см}^3/\text{см}^3$)	0,20–0,22 (0,09)	0,22 (0,17)	0,34 (0,19)
Адсорбционная активность по иоду, $\text{мг}/\text{г}$ ($\text{мг}/\text{см}^3$) Adsorption activity on iodine, $\text{мг}/\text{г}$ ($\text{мг}/\text{см}^3$)	650–670 (297)	600 (468)	800 (400)

Примечание: погрешность измерения 5%.
Note: measurement error 5%.

Таблица 5 / Table 5

Эффективность очистки питьевой воды от фенола активными углями
Efficiency of purification of drinking water from phenol by active carbons

Показатель / Indicator	Марка активного угля Brand of activated carbon		Кратность превышения, раз Excess, times
	ДАС DAS	КАД-И KAD-I	
Сорбционная ёмкость до проскока (мл/г) The sorption capacity before breakthrough (mL/g)			
– при высоте слоя 120 мм / with a layer height of 120 mm	9,40	2,15	4,3
– при высоте слоя 520 мм / with a layer height of 520 mm	33,98	8,84	3,8
Сорбционная ёмкость до насыщения (мл/г) Sorption capacity to saturation (mL/g)			
– при высоте слоя 120 мм / with a layer height of 120 mm	72,20	29,85	2,4
– при высоте слоя 520 мм / with a layer height of 520 mm	94,00	38,16	2,5

Примечание: условия испытания: концентрация сорбата 50 мг/л, скорость фильтрования 4 м/ч.
Note: test conditions: sorbate concentration 50 mg/L, filtration rate 4 m/h.

Оценка эффективности очистки сточных вод от ТМ была показана на примере очистки воды золотоизвлекательной фабрики компании «Полиметалл» в Магаданской области путём фильтрации её через слой сорбента ДАС высотой 150 мм при скорости фильтрации через слой угля с размером зёрен 0,2–3,0 мм, равной 0,5 м/ч. Результаты исследования показали, что сорбент ДАС имеет весьма высокую эффективность при извлечении из воды ТМ. После очистки содержание многих металлов: марганца, цинка, меди, кадмия, никеля и других, кроме железа, в очищенной сточной воде снижалось в десятки и даже сотни раз, и было ниже значений ПДК.

Таким образом, высокая адсорбционная способность АУ ДАС по отношению как к органическим, так и к неорганическим загрязнителям при промышленной водоподготовке и очистке промышленных сточных вод позволяет прогнозировать его высокую эффективность в системах водоснабжения и водоотведения. Потребность в гранулированных АУ для этих целей, по данным Мосводоканал НИИ проекта, оценивается в 6–7 тыс. т в год.

Не менее важный аспект Указа Президента РФ В.В. Путина (2018 г., п. 7) о постановке задачи «кардинального снижения уровня загрязнения атмосферного воздуха в крупных промышленных центрах, в том числе уменьшение не менее чем на 20% совокупного объёма выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух в наиболее загрязнённых городах». Если рассматривать загрязнение атмосферного воздуха свалочным газом, основными компонентами которого являются сероводород и меркаптаны, то нужно решить обратную задачу действия созданного Н.Д. Зе-

линским противогаса – одеть «противогаз» с АУ на выхлопную трубу мусоросжигательного завода (МСЗ). Такой подход реализуется при эксплуатации МСЗ во всём мире, где в системе газоочистки дозируется пылевидная шихта извести (90%) и АУ (10%). При качественном АУ система газоочистки работает так эффективно, что эксплуатация МСЗ даже в черте больших городов в Европе не вызывает возмущения жителей. Решение проблемы полигонов ТБО в части загрязнения ОС были нами подробно рассмотрены в [33]. По имеющейся информации, один МСЗ потребляет 200 т АУ в год. Планируемые к введению в России 20 мусоросжигательных заводов требуют выпуска 4 тыс. т АУ в год.

Активные угли в здравоохранении и медицине

Необходимо отметить роль АУ в обеспечении здоровья человека как главного объекта биосферы. Действенным способом, обеспечивающим эффективную нейтрализацию негативного воздействия ряда факторов ОС на человека, является разработка препаратов и методов детоксикации организма путём энтеросорбции и гемосорбции, обеспечивающих удаление токсичных веществ из желудочно-кишечного тракта и крови. По данным [8, 34], треть населения США ежедневно принимает АУ в качестве энтеросорбента. Учитывая, что практически все производства химико-фармацевтических препаратов, витаминов, антибиотиков и других лекарственных средств используют АУ для их рафинирования или выделения целевых компонентов, роль АУ в обеспечении здоровья человека незаменима.

Активные угли играют особую роль в защите атмосферы и решении широкого круга вопросов экологической безопасности во многих стратегически важных отраслях экономики России. Так, при добыче, транспортировке и переработке нефти и газа возможно возникновение случаев, когда жидкие или газообразные углеводороды попадают в биосферу, в связи с чем требуется применять меры по защите ОС. При этом необходимо учитывать, что жидкие углеводороды достаточно персистентны, а паро- и газообразные – чрезвычайно летучи.

Перспектива выпуска нового поколения АУ на основе каменноугольного сырья Кузбасса может быть обеспечена использованием технологии угольно-пековой композиции (УПК), заключающейся в получении дроблёных углей методом брикетирования на основе отечественного сырья с использованием в качестве связующего пеков. Суть технологии УПК состоит в том, что в качестве связующего используется не каменноугольная смола, имеющая низкий выход кокса, а каменноугольный пек, что обеспечивает получаемым гранулам АУ высокую прочность – более 90% по ГОСТ 16188-70, а прочность является главным показателем качества АУ в современных адсорбционных технологиях [23].

Объёмы производства активных углей

Для реализации описанных выше важнейших углеадсорбционных технологий, обеспечивающих экологическую безопасность России, следует обратить внимание на развитие производства АУ в нашей стране.

Общий объём производства АУ в мире составляет сегодня 1250 тыс. т в год и характеризуется устойчивым ростом 5% годовых. Максимальная производительность по АУ четырёх основных предприятий СССР достигала 40 тыс. т в год (1989 г.). В настоящее время в РФ производится только 3,0 тыс. т в год на единственном оставшемся заводе (АО «Сорбент», г. Пермь). Около 25–30 тыс. т в год закупается импортных АУ (США, Голландия, Франция, Китай и др.) [31].

К настоящему времени удельное производство АУ в США, Японии, Западной Европе находится на уровне 0,5 кг/чел. в год, в то время как в России этот показатель равен 0,02 кг/чел. в год. Исходя из вышесказанного, нашей стране нужно производить не менее 70 тыс. т АУ в год для устойчивого развития экономики и создания высокого качества жизни населения.

Таким образом, скорейшая организация новых производств АУ в РФ на базе отечественного, прежде всего, Кузбасского каменноугольного сырья, безусловно, даст мощный толчок развитию производительных сил и обеспечению высокого качества защиты ОС, что в полной мере укладывается в концепцию устойчивого развития и создания высокого качества жизни людей.

Заключение

В ходе проделанной работы установлена эффективность АУ в очистке загрязнённых пестицидами почв, позволяющая повысить их урожайность и получить экологически чистую продукцию растениеводства. Показана перспективность АУ с высокой объёмной микропористостью в очистке питьевой и сточных вод. Рассмотрены области применения АУ в защите атмосферы и при детоксикации поллютантов в организме человека. Указаны перспективные объёмы производства АУ.

References

1. Mukhin V.M., Korolev N.V. Adsorption returns (the role and place of active carbons in ensuring environmental safety) // *Bezopasnaya Rossiya*. 2019. No. 4. P. 46–49 (in Russian).
2. Rodionov A.I., Klushin V.N., Sister V.G. Environmental safety technological processes. Kaluga: Izdanie N. Bochkareva, 2000. 793 p. (in Russian).
3. Valova V.D. Fundamentals of ecology. Moskva: Izdatelskiy dom “Dashkov i K”, 2001. 211 p. (in Russian).
4. Feshbakh M., Frenkli-mladshiy A. Ecocide in the USSR. Moskva: NPO “Biotekhnologiya”, 1999. 307 p. (in Russian).
5. Keltsev N.V. Basics of adsorption technology. Moskva: Khimiya, 1976. 511 p. (in Russian).
6. Fenelonov V.B. Porous carbon. Novosibirsk: Izdvo Instituta kataliza SO RAN, 1995. 517 p. (in Russian).
7. Mukhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. Active coals of Russia. Moskva: Metallurgiya, 2000. 352 p. (in Russian).
8. Mukhin V.M., Klushin V.N. Production and application of carbon adsorbents. Berlin: LARLAMBERT Academia Publishing, 2018. 352 p. (in Russian).
9. Stavropoulos G.G., Samaras P., Sakellaropoulos G.P. Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 151. No. 2–3. P. 414–421. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.005
10. Lupaşcu T. Cărbuni activi din materii prime vegetale. Chişinău: Ştiinţa, 2004. 224 p. (in Romanian).
11. Dubinin M.M. Adsorption and porosity. Moskva: VAKhS, 1972. 126 p. (in Russian).

12. Dubinin M.M. Fundamentals of the theory of adsorption in carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures // *Pure & Appl. Chem.* 1989. V. 61. No. 11. P. 1841–1843. doi: 10.1351/pac198961111841
13. Butyrin S.M. Highly porous carbon materials. Moskva: Khimiya, 1976. 189 p. (in Russian).
14. Kienle H., Bäder E. Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung (Activated Carbon and its Industrial Application). Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1980. 214 p. (in German). doi: 10.1002/star.19810330212
15. Budzyn S., Tora B. Analysis of carbon black from tyres pyrolysis // *Journal of the Polish Mineral Engineering Society.* 2015. V. XVI. No. 2 (36). P. 149–153. Article No. 136163322.
16. Capelle A., de Vooy F. Activated carbon / Ed. N.N. Norit. Amersfoort, 1983. 224 p.
17. Fenelonov V.B. Introduction to the physical chemistry of the formation of the supramolecular structure of adsorbents and catalysts. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2002. 414 p. (in Russian).
18. Dubinin M.M. Scientific foundations for the development of active carbon production (materials of the report). Moskva: IFKh RAN, 1976. 45 p. (in Russian).
19. Keltsev N.V. Basics of adsorption technology (2nd edition). Moskva: Khimiya, 1984. 591 p. (in Russian).
20. Mukhin V.M. Environmental aspects of the use of activated coals in the oil and gas industry // *Neft, gaz, novatsii.* 2019. No. 4 (220). P. 60–62 (in Russian).
21. Mukhin V.M., Lupascu T., Voropaeva N., Spiridonov Y., Bogdanovich N., Gur'janov V. Activated carbons from vegetal raw materials to solve environmental problems // *Chemistry Journal of Moldova.* 2014. V. 9. No. 1. P. 33–36. doi: 10.19261/cjm.2014.09(1).03
22. Vasilyeva G.K. Potential of activated carbon to decrease 2,4,6-trinitrofluorene toxicity and accelerate soil decoutamination // *Euviron. J. Toxicol. Chem.* 2001. V. 20. No. 5. P. 965–971. doi: 10.1897/1551-5028(2001)020<0965:poactd>2.0.co; 2
23. Mukhin V.M. Active coals as an important factor in economic development and solving environmental problems // *Chemistry in the interests of sustainable development.* 2016. No. 24. P. 309–316 (in Russian).
24. Alekseev A.O., Kudayarov V.N. Evolution, functioning and ecological role of soils as a component of the biosphere. Pushchino: Association of Scientific Publications of the CMC, 2020. 302 p. (in Russian).
25. Brown A.W.A. Ecology of pesticides. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1987. 525 p.
26. Smirnov A.D. Sorption water purification. Leningrad: Khimiya, 1982. 168 p. (in Russian).
27. Hui T.S., Zaini M.A.A. Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary // *Carbon Letters.* 2015. V. 16 (4). P. 275–280. doi: 10.5714/CL.2015.16.4.275
28. Mukhin V.M., Soloviev S.N., Dubovik B.A., Pupyrev E.I., Limonov N.V., Sotnikova N.I., Usanov P.V. Method of obtaining activated carbon based on anthracite // Patent RU 2518964. Application 2013102785. Date of publication: 23.01.2013. Bull. 16 (in Russian).
29. Mukhin V.M., Spiridonov Yu.Ya. The use of active coals in the agro-industrial complex // *Waste, the reasons for their formation and prospects for use: Sbornik nauchnykh trudov po materialam Mezhdunarodnoy nauchnoy ekologicheskoy konferentsii* / Ed. I.S. Belyuchenko. Krasnodar: Kubanskiy gosudarstvennyy agrarnyy universitet imeni I.T. Trubilina, 2019. P. 143–146 (in Russian).
30. Mukhin V.M. Prospects for the use of activated carbons and catalysts based on them in solving environmental protection problems from landfill gas and filtrate // *Occupational safety in industry.* 2018. No. 5. P. 16–20 (in Russian).
31. Belyakov N.A. Enterosorption. Leningrad: Center of Sorption Technologies, 1991. 328 p. (in Russian).

Вклад углекислого газа и воды в парниковый эффект

© 2021. Н. В. Сырчина¹, к. х. н., доцент, с. н. с.,
Г. Я. Кантор^{1,2}, к. т. н., н. с., В. Н. Пугач¹, к. э. н., ректор,
Т. Я. Ашихмина^{1,2}, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,
¹Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
²Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: nvms1956@mail.ru, ecolab2@gmail.com

Контроль эмиссии парниковых газов (ПГ) входит в число важнейших проблем, решаемых человечеством на современном этапе экономического развития. Основной вклад в парниковый эффект (ПЭ) вносят вода H₂O в виде пара и аэрозоля (более 70%) и диоксид углерода CO₂ (9–26%). Содержание H₂O в воздухе в основном зависит от температуры и состояния испаряющей поверхности. В связи с тем, что вклад антропогенных факторов в содержание H₂O в атмосфере практически не поддается учёту и контролю, моделирование динамики климатических изменений базируется преимущественно на данных о содержании в воздухе CO₂. Анализ публикаций по проблеме глобального потепления даёт повод задуматься о том, насколько надёжна естественно-научная база, которая используется для планирования действий человечества по регулированию климата. Недооценка вклада H₂O в парниковый эффект и концентрирование внимания исключительно на контроле выбросов других ПГ может привести к серьёзным ошибкам в выборе стратегии действий по смягчению последствий изменения климата Земли. Для решения проблемы необходимы широкомасштабные и достаточно продолжительные научные исследования, которые могут быть проведены в рамках комплексного экологического мониторинга. Выполнение соответствующих исследований имеет принципиальное значение для Российской Федерации, поскольку Россия относится к числу крупнейших эмитентов парниковых газов.

Ключевые слова: климат, парниковые газы, парниковый эффект, углеродный след, декарбонизация.

Contribution of carbon dioxide and water to the greenhouse effect

© 2021. N. V. Syrchina¹ ORCID: 0000-0001-8049-6760, G. Ya. Kantor^{1,2} ORCID: 0000-0002-6462-6702,
V. N. Pugach¹ ORCID: 0000-0003-1220-4062, T. Ya. Ashikhmina^{1,2} ORCID: 0000-0003-4919-0047,
¹Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
²Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: nvms1956@mail.ru, ecolab2@gmail.com

Control of greenhouse gas (GHG) emissions is one of the most important environmental problems to be solved by humanity at the present stage of economic development. The main contribution to the greenhouse effect (GHE) is made by water H₂O in the form of vapor and aerosol (over 70%) and carbon dioxide CO₂ (9–26%). The content of H₂O in air mainly depends on the temperature and condition of the evaporating surface. Due to the fact that the contribution of anthropogenic factors to the content of H₂O in the atmosphere is practically impossible to take into account and control, the modeling of the dynamics of climatic changes is based mainly on data on the content of CO₂ in the air. The analysis of publications on the problem of global warming gives reason to think about how reliable the natural science base is, which is used to plan the actions of mankind to regulate the climate. Underestimating the contribution of H₂O into GHE and focusing solely on the control of emissions of other GHGs can lead to serious mistakes in choosing a strategy for mitigating the effects of Earth's climate change. To solve the problem, large-scale and sufficiently long-term scientific research is required, which can be carried out within the framework of integrated environmental monitoring. The implementation of relevant studies is of fundamental importance for the Russian Federation, since Russia is one of the largest emitters of GHG.

Keywords: climate, greenhouse gases, greenhouse effect, carbon footprint, decarbonization.

Одной из наиболее актуальных проблем современной экологии является проблема так называемого «углеродного (карбонового) следа» (УС). Согласно распространённому определению, УС представляет собой меру «исключительного суммарного объёма выбросов диоксида углерода (CO_2), непосредственной или косвенной причиной которого является определённая деятельность или который аккумулируется на протяжении всего жизненного цикла продукта» [1]. Более детализированное определение этого понятия приводится в Федеральном законе от 02.07.2021 № 296-ФЗ «Об ограничении выбросов парниковых газов»: «углеродный след – общий объём выбросов парниковых газов и поглощений парниковых газов, образующихся в ходе производства продукции либо в ходе оказания услуг, который включает в себя прямые выбросы парниковых газов (образуемые в результате осуществления хозяйственной и иной деятельности), косвенные выбросы парниковых газов (связанные с потреблением электрической, тепловой энергии, иных ресурсов, используемых для обеспечения хозяйственной и иной деятельности и полученных от внешних объектов), поглощения парниковых газов в результате осуществления хозяйственной и иной деятельности, с учётом углеродных единиц, в отношении которых произведён зачёт». Очевидно, что между этими двумя определениями есть принципиальное различие. Согласно первому, единственным способом сокращения УС является снижение (в пределе – полное прекращение) выбросов CO_2 в атмосферу. Второе определение допускает возможность уменьшения УС за счёт компенсирующих мероприятий без сокращения выбросов CO_2 , что предоставляет большие возможности для экономической деятельности.

Несмотря на то, что общепринятого научного определения термину «углеродный след» до настоящего времени не выработано [2, 3] и непротиворечивых методик его измерения не создано, проблема УС вышла за рамки традиционной экологии и приобрела статус инструмента, позволяющего управлять тенденциями развития региональной и мировой экономики, оказывать существенное воздействие на глобальные политические процессы [4–6]. Поскольку с выбросами парниковых газов (ПГ) связывают неблагоприятные климатические изменения, наблюдаемые на нашей планете в последнее время, сокращение УС объявлено важнейшей задачей, которую необходимо решить человечеству на настоя-

щем этапе цивилизационного развития [7]. В соответствии с этим, ведущим трендом современной экономики становится установление сроков достижения углеродной нейтральности – нулевого баланса между количеством выбрасываемых и поглощаемых в результате углерод-отрицательных проектов ПГ. Швеция объявила о достижении соответствующей цели в 2045 г., Великобритания – в 2050 г., Китай – в 2060 г. [8], Россия – в 2060 г. В битву за нулевой углеродный баланс включаются не только страны, отрасли промышленности и предприятия, но и равнодушные граждане [9, 10]. К сожалению, идеология разворачивающейся борьбы вырабатывается главным образом в рамках экономики и политики, которые стоят на страже интересов отдельных государств или крупных корпораций. Наука пока не может предоставить однозначных доказательств в пользу того, что именно рост концентрации CO_2 в атмосфере является основной причиной климатических изменений [11].

Цель настоящей работы состоит в анализе различных подходов к оценке вклада CO_2 и H_2O в баланс между поглощаемой и излучаемой солнечной энергией.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования настоящей работы являлись парниковые свойства диоксида углерода и воды, как компонентов атмосферы. Для достижения поставленной цели использовали обзорно-аналитический и расчётный методы. Подбор информационных материалов осуществляли по ключевым словам в библиографических базах данных научного цитирования Web of Science Core Collection (Clarivate Analytics) и eLIBRARY.RU (Научная электронная библиотека). Поиск источников осуществляли в поисковых системах Яндекс и Google. Обработку информации проводили методами апперцепирования и аспектного анализа с использованием элементов аксиоматического и дескриптивного методов. Содержание основных терминов (углеродный след, парниковые газы, углеродный сток, эмиссия, выбросы и поглощение парниковых газов) определено в соответствии с Федеральным законом от 02.07.2021 № 296-ФЗ «Об ограничении выбросов парниковых газов».

Эволюция состава атмосферы и парниковый эффект

Углекислый газ является важнейшим звеном глобальной цепи преобразования

солнечной энергии в энергию химической связи фотоавтотрофными организмами (ФАО). За счёт энергии солнца ФАО связывают CO_2 в различные формы органических соединений и выделяют в атмосферу O_2 . Органические соединения разрушаются (окисляются) гетеротрофами, при этом O_2 поглощается, а CO_2 вновь поступает в атмосферный воздух. В благоприятных для ФАО условиях, интенсивность фотосинтеза может превысить интенсивность процессов окислительной деструкции органических соединений, в результате часть поглощённого из атмосферы CO_2 остаётся в связанной форме, что приводит к снижению концентрации этого газа в атмосферном воздухе и параллельному накоплению O_2 . Связанные формы углерода депонируются в недрах Земли в форме таких полезных ископаемых, как каменный уголь, горючие сланцы, торф, возможно углеводороды. Глобальный вклад в связывание углерода вносят и некоторые гетеротрофы, включающие малорастворимые карбонаты в состав своего скелета (коралловые полипы, раковинные моллюски, мшанки и др.). Благодаря жизнедеятельности соответствующих организмов на Земле сформировались огромные залежи биогенных карбонатных пород. В отличие от растений, животные связывают углерод в стабильную (неокисляемую гетеротрофами) неорганическую форму (преимущественно карбонат кальция), позволяющую переводить CO_2 из малого биологического в большой геологический круговорот. Запасы органических и неорганических С-содержащих полезных ископаемых формировались на протяжении сотен миллионов лет. Всё это время CO_2 извлекался из атмосферного воздуха. Ситуация кардинально изменилась в последние 150–200 лет, когда депонированные ресурсы восстановленных форм углерода (углеводороды, уголь) стали важнейшим фактором экономического развития человечества. За счёт сжигания С-содержащих полезных ископаемых скорость поступления CO_2 в атмосферу превысила скорость связывания этого вещества в биосфере. В результате вектор эволюции состава атмосферы изменился.

Согласно современным представлениям, повышение содержания CO_2 в атмосфере стало основной причиной глобального потепления и связанных с потеплением изменений климата. Потепление обусловлено «парниковым эффектом» (ПЭ), суть которого состоит в том, что тепловое инфракрасное излучение поверхности Земли, нагретой солнечными лучами видимой части спектра, поглощается пар-

никовыми газами атмосферы, что приводит к дополнительному нагреву нижних слоёв атмосферы и земной поверхности по сравнению с так называемой эффективной температурой планеты Земля, то есть температурой, рассчитанной исходя из мощности излучения, рассеиваемого планетой в космическое пространство. По общепринятым данным, эффективная температура Земли составляет -18°C , а средняя приземная температура воздуха $+15^\circ\text{C}$. Таким образом, величина ПЭ находится на уровне 33°C [12], что обеспечивает сложившиеся к настоящему времени климатические условия существования биосферы.

Задерживать тепловое излучение способен не только CO_2 , но и H_2O , CH_4 , O_3 , N_2O , гидрохлорфторуглероды (ГХФУ), гидрофторуглероды (ГФУ), гексафторид серы (SF_6), трифторид азота (NF_3). Все эти соединения объединены в группу ПГ, чем выше их содержание в атмосфере, тем меньше остывает поверхность Земли. Следует отметить, что доля ПГ в объёме атмосферного воздуха весьма мала. Основными компонентами земной атмосферы являются азот N_2 (около 78%об.), кислород O_2 (около 21%об.), аргон Ar (около 0,9%об.). На остальные газы (за исключением водяных паров) в сумме приходится около 0,1%об., однако газы этой группы оказывают определяющее влияние на эмиссию инфракрасного (теплого) излучения с поверхности планеты.

Углекислый газ и парниковый эффект

Научный интерес к CO_2 как ПГ был заложен в основополагающей статье С. Аррениуса «О влиянии углекислоты в воздухе на температуру земли» [13]. Основным выводом Аррениуса о логарифмической зависимости роста температуры от концентрации углекислого газа был подтверждён современными исследованиями с использованием численного компьютерного моделирования [14]. В подавляющем большинстве современных работ приводятся доказательства положительной корреляции между приземной температурой и содержанием CO_2 в воздухе, при этом вклад CO_2 в ПЭ оценивается разными авторами в пределах 9–26% от суммарной величины [15, 16]. Некоторые исследователи считают, что повышение температуры Земли вследствие ПЭ, обусловленного CO_2 , прекратится после достижения некоторого определённого уровня содержания этого газа в атмосфере [17]. Есть также теоретические модели, обосновывающие снижение приземной температуры при увели-

чении содержания CO_2 в азотно-кислородной атмосфере [18]. Такой разброс оценок сам по себе говорит об отсутствии надёжных методов расчёта величины ПЭ. Дискуссионным остаётся и вопрос о том, в какой степени изменения климата обусловлены антропогенным воздействием на атмосферу, а не другими факторами.

Вклад воды в парниковый эффект

Наибольший вклад в ПЭ вносит вода, которая находится в атмосфере в газообразном состоянии (пар) или в виде аэрозоля (туман, облака) [19, 20]. Необходимо отметить, что среди ПГ вода находится на особом месте. Объёмная доля паров H_2O в атмосферном воздухе в зависимости от температуры варьирует в широких пределах (от 0,02 до 5%), кроме того имеющиеся в арсенале науки данные не позволяют количественно оценить влияние антропогенного фактора на динамику содержания этого вещества в атмосфере. Картина осложняется тем, что H_2O в воздушном бассейне может находиться в газообразном, жидком или твёрдом состоянии. Для разных агрегатных состояний характерна разная поглощающая и отражающая способность. Соответствующие обстоятельства существенно затрудняют математические расчёты вклада антропогенной воды в величину ПЭ. В отличие от H_2O , содержание CO_2 в атмосфере достаточно стабильно, кроме того в распоряжении учёных имеются данные, позволяющие проследить динамику содержания CO_2 в воздухе на протяжении нескольких десятков лет и установить определённые корреляционные связи между интенсивностью хозяйственной деятельности и накоплением этого ПГ в атмосфере. В связи с этим, несмотря на значительный вклад H_2O в ПЭ, вектор исследований направлен на изучение и оценку парниковых свойств CO_2 . Воду, как основной ПГ планеты, Рамочная конвенция об изменении климата ООН напрямую не учитывает. Вместе с тем в докладах Межправительственной группы экспертов по изменению климата (МГЭИК) указывается, что повышение температуры на 1 °C приводит к увеличению содержания H_2O в атмосфере на 7%. Тревогу вызывает и то, что рост концентрации водяного пара с ростом температуры обычно рассматривается как вторичный эффект, то есть как следствие ПЭ, а не его причина. Вопрос о том, насколько правомерен такой концептуальный подход, остаётся дискуссионным.

Анализ складывающейся ситуации даёт повод усомниться в надёжности естественно-научной базы, которая используется для планирования действий человечества по регулированию климата. Недооценка вклада H_2O в ПЭ может привести к серьёзным экологическим проблемам. В настоящее время большие надежды в плане поглощения CO_2 возлагаются на зелёные насаждения и лесные массивы. На территории России сосредоточено до 20% лесного покрова планеты. Вместе с тем, увеличение площади лесов неизбежно приведёт к повышению влажности воздуха и, как следствие, усилению ПЭ. Эта сторона проблемы воздействия на климат пока не находит достаточного отражения в научных публикациях. Кроме повышения влажности, увеличение площади лесных массивов повышает риск возникновения лесных пожаров, в результате которых в атмосферу выбрасываются миллионы тонн ПГ. Только в РФ в период с 2008 по 2021 гг. площадь лесных пожаров увеличилась в 7 раз. Леса горят не только в РФ, но и на территории Европы, Америки, Австралии, Азии. Следствием лесных пожаров является не только выброс CO_2 , но и загрязнение воздуха сажей. Оседание сажи на снежном покрове уменьшает его отражающую способность и способствует таянию льдов. Вклад лесных пожаров в размеры УС ещё предстоит оценить. По мнению экспертов, леса РФ в принципе могут стать «фабриками по депонированию углерода», но только при условии соответствующего обустройства огромных лесных территорий, включающего профилактику пожаров, обустройство защитных полос и т. д. [21]. Все эти работы требуют огромных материальных ресурсов. Соответствующие затраты, с точки зрения сохранения среды обитания и имиджа России, как экологически ответственного государства, вполне обоснованы, однако в экономическом плане могут оказаться чрезмерными. Безусловно, лес аккумулирует значительное количество CO_2 , однако хозяйственное использование древесины приводит к практически полному возврату этого газа в круговорот. По имеющимся оценкам только 0,8–1,0% связанного растениями углерода консервируется в большом геологическом круговороте [22]. Насколько в таком случае целесообразно ориентироваться на лес как фактор стока CO_2 ?

В последнее время появились публикации, в которых обосновываются перспективы широкомасштабного использования генномодифицированных растений (ГМР) для соз-

дания так называемых «управляемых лесов» [23]. Продуктивность и адаптационный потенциал ГМР значительно выше, чем у обычных растений. Исходя из перспектив обеспечения эффективного стока CO₂, использование ГМР представляет серьёзный коммерческий интерес. Однако, какое влияние на естественные экосистемы будут оказывать «управляемые леса» из ГМР? Этот вопрос также остаётся без ответа. Ещё больше опасений вызывают предлагаемые технологии депонирования CO₂ в недрах земли или глубинах океана [24]. Для получения ответов на поставленные вопросы необходимы широкомасштабные и достаточно продолжительные научные исследования, которые могут быть проведены в рамках комплексного экологического мониторинга. Проведение соответствующих исследований имеет принципиальное значение для РФ, поскольку, согласно Государственному докладу «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году», Россия относится к числу крупнейших эмитентов парниковых газов. Полученные в ходе экологического мониторинга данные могут создать надёжную доказательную базу для верификации, оптимизации и признания на международном уровне используемых в РФ методик оценки поглощающей способности лесов и других естественных и искусственных экосистем.

Заключение

Диапазон оценок результатов глобального потепления чрезвычайно широк – от полного отрицания каких-либо негативных последствий (и даже предсказания положительных эффектов от повышения урожайности сельхозкультур) до прогноза глобальных катастроф вследствие повышения уровня мирового океана, увеличения частоты экстремальных погодных явлений, оттаивания вечной мерзлоты, опустынивания и т. д. Сам факт наличия такого разброса мнений говорит о том, что фундаментальная проблема климатических изменений далека от окончательного общепринятого решения и требует приложения значительных усилий мирового научного сообщества для достижения понимания объективных причин, тенденций и возможных последствий наблюдаемой климатической динамики. Во всяком случае, принятие глобальных экономических и политических решений на базе неподтверждённых гипотез было бы по меньшей мере преждевременно.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме: «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

References

1. Allwood J.M., Bosetti V., Dubash N.K., Gomez-Echeverri L., von Stechow C. Glossary // *Climate Change, 2014: Mitigating Impacts on Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* / Eds. O. Edenhofer, R. Peachs-Madruga, J. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seibot, A. Adler, I. Baum, Sh Brunner, P. Eikemeyer, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlemer, K. von Stehof, T. Zwickel, J.K. Minx. Cambridge, NY: Cambridge University Press, 2014. P. 1251–1274 (in Russian).
2. Durojaye O., Laseinde T., Oluwafemi I. A Descriptive review of carbon footprint // *Human Systems Engineering and Design II*. 2020. P. 960–968. doi: 10.1007/978-3-030-27928-8_144
3. Wiedmann T., Minx J. A definition of 'carbon footprint' // *Ecological Economics Research Trends* / Ed. C.C. Pertsova. Chapter 1. Hauppauge NY: Nova Science Publishers, 2008. [Internet resource] https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=5999 (Accessed: 21.09.2021).
4. Lukashenko I.V. Justification of the nature of carbon instruments based on market practice data // *Uchenye zapiski OGU. Seriya: Gumanitarnyye i Sotsialnyye nauki*. 2015. No. 2. P. 45–52 (in Russian).
5. Kharitonova N.A., Kharitonova E.N., Pulyaeva V.N. Russia's carbon footprint: realities and prospects for economic development // *Ekonomika v promyshlennosti*. 2021. No. 4 (1). P. 50–62 (in Russian). doi: 10.17073/2072-1633-2021-1-50-62
6. Dietz T., Frank K.A., Whitley C.T., Kelly J., Kelly R. Political influences on greenhouse gas emissions from US states // *PNAS*. 2015. V. 112. No. 27. P. 8254–8259. doi: 10.1073/pnas.1417806112
7. Makarov I.A., Stepanov I.A. Paris agreement on climate: Impact on world energy and challenges for Russia // *Aktualnyye problemy Evropy*. 2018. No. 1. P. 77–97 (in Russian).
8. Kashirova A.A. Corporate strategies for carbon neutrality. An overview of the climate commitments of global companies. Department of Multilateral Economic Cooperation of the Ministry of Economic Development of Russia [Internet resource] <https://www.economy.gov.ru/material/file/f55d57f8dcb8ec195b1575e857610dc/03062021.pdf> (Accessed: 20.10.2021) (in Russian).
9. Umnov V.A., Korobova O.S., Skryabina A.A. Carbon footprint as an indicator of the impact of the economy on the climate system // *Vestnik RGGU. Seriya "Ekonomika. Upravleniye. Pravo"*. 2020. No. 2. P. 85–93 (in Russian).

10. Polyakov R.A. The practice of calculating the carbon footprint during events // *Simvol nauki*. 2016. No. 9–2. P. 190–192 (in Russian).
11. Stallanga P. Comprehensive analytical study of the greenhouse effect of the atmosphere // *Atmospheric and Climate Sciences*. 2020. V. 10. P. 40–48.
12. Climate change 2007: Synthesis report. Contribution of working groups I, II and III to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change / Eds. R.K. Pachauri, A. Reisinger. IPCC, Geneva, Switzerland: Core Writing Team, 2007. 104 p.
13. Arrhenius S. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground // *Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1896. Series 5. V. 41. P. 237–276.
14. Manabe S., Wetherald R.T. Thermal equilibrium of the atmosphere with a given distribution of relative humidity // *Journal of the Atmospheric Sciences*. 1967. V. 24. No. 3. P. 241–259.
15. Water vapour: feedback or forcing? *Real Climate* [Internet resource] <https://www.realclimate.org/index.php/archives/2005/04/water-vapour-feedback-or-forcing> (Accessed: 07.10.21).
16. Kiehl J.T., Trenberth K.E. Earth's annual global mean energy budget // *Bulletin of the American Meteorological Society*. 1997. V. 78. No. 2. P. 197–208. doi: 10.1175/1520-0477(1997)078<0197:EAGMEB>2.0.CO;2
17. Doustimotlagh N., Saber M. Increasing CO₂ in atmosphere cannot increase the Earth's temperature [Internet resource] https://www.researchgate.net/publication/311986815_Increasing_CO_2_in_atmosphere_cannot_increase_the_Earth's_temperature (Accessed: 07.10.21).
18. Sorokhtin O.G. Evolution and forecast of changes in the global climate of the Earth. Moskva; Izhevsk: NITS “Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika”, 2006. 87 p. (in Russian).
19. Malinin V.N. Moisture content of the atmosphere and the greenhouse effect // *Obshchestvo. Sreda. Razvitiye (Terra Humana)*. 2014. No. 3 (32). P. 139–145 (in Russian).
20. Octyabrskiy V.P. A new look at the greenhouse effect // *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbGPU. Fiziko-matematicheskiye nauki*. 2016. No. 2 (242). P. 82–86 (in Russian).
21. Ivanov A.Yu., Durmanov N.D., Orlov M.P., Pikesendeev K.V., Rovnov Yu.E., Luksha P.O., Makarov I.A., Ptichnikov A.V., Stepanov I.A., Kharchenko M.M., Chertkov G.M. Battle for the climate: carbon farming as Russia's stake: expert report / Eds. A.Yu. Ivanov, N.D. Durmanov. Moskva: Izd. Dom Vysshey shkoly ekonomiki, 2021. 120 p. (in Russian). doi: 10.17323/978-5-7598-2519-7
22. Bulatkin G.A. Assessment of the impact of managed forests on the balance of carbon dioxide in the earth's atmosphere // *Zhizn Zemli*. 2021. No. 1. P. 54–66 (in Russian).
23. Verma M., Verma A.K. Effect of plantation of genetically modified trees on the control of atmospheric carbon dioxide: A modeling study // *Natural Resource Modeling*. 2021. V. 34. No. 2. P. 1–24. doi: 10.1111/nrm.12300
24. Siemek J., Nagy S., Zawisza L. Carbon dioxide sequestration by injection to various geological reservoirs // *Acta Montanistica Slovaca Ročník*. 2006. V. 11. No. 1. P. 172–177.

Problems of legal regulation of medical waste disposal

© 2021. E. D. Vetoshkina ORCID: 0000-0001-7729-5386

E. S. Kosheeva ORCID: 0000-0003-0272-7759

M. A. Smirnov ORCID: 0000-0002-2876-1974

Volgo-Vyatka Institute (branch)
of the Kutafin Moscow State Law University (MSAL),
30, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: kosheeva@yandex.ru

The article is devoted to an urgent problem in the field of environmental safety – legal regulation of medical waste management at the level of federal legislation, as well as trends in the normative consolidation of the medical waste disposal system being created. The selected legislative mechanism for special regulation in the field of medical waste disposal is the most optimal model of legal regulation. Exemption of the specified category from the scope of Federal Law No.89-FZ “On Production and Consumption Waste” of June 24, 1998 contributes to the environmental safety on issues of medical waste disposal. On the other hand, a serious problem of legal regulation has been identified. The result of the study is a recommendation on the need for special legal regulation of the medical waste management system at the level of the law. The normative model of special regulation on the example of the draft law “On conducting experiments on the organization and centralized management of medical and biological waste in the Moscow region and on amendments to certain legislative acts of the Russian Federation” is assessed by the authors positively in terms of differentiating the concepts of “medical waste” and “biological waste”, but the idea of introducing a regional operator and the principles of public-private partnership (by analogy with the model of solid waste disposal) is criticized.

Keywords: medical waste, regulation, liability in the field of medical waste circulation, legal regulation model.

УДК 349

Проблемы правового регулирования утилизации медицинских отходов

© 2021. Е. Д. Ветошкина, к. ю. н., доцент,

Е. С. Кошчева, к. ю. н., доцент, М. А. Смирнов, к. и. н., доцент,

Волго-Вятский институт (филиал) Московского государственного юридического университета им. О. Е. Кутафина (МГЮА),
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 30,
e-mail: kosheeva@yandex.ru

Статья посвящена актуальной проблеме в сфере экологической безопасности – правовому регулированию обращения с медицинскими отходами на уровне федерального законодательства, а также тенденциям в сфере нормативного закрепления создаваемой системы утилизации медицинских отходов. Выбранный законодателем способ специального нормативного регулирования в сфере утилизации медицинских отходов является наиболее оптимальной моделью правового регулирования. Изъятие указанной категории из сферы действия Федерального закона от 24.06.1998 № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» способствует обеспечению экологической безопасности в вопросах утилизации медицинских отходов. С другой стороны, выявлена серьёзная проблема правового регулирования: на уровне федерального законодательства определяется лишь понятие и классификация медицинских отходов, ключевые вопросы действия системы устанавливаются на уровне подзаконных нормативных актов (санитарных норм и правил), что является причиной возможного ухода от ответственности. Результатом исследования являются рекомендации о необходимости специального правового регулирования системы обращения с медицинскими отходами на уровне федерального закона. Нормативная модель специального регулирования на примере законопроекта «О проведении эксперимента по организации и осуществлению централизованного обращения с медицинскими и биологическими отходами в Московской области и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» оценивается авторами положительно в

части разграничения понятий «медицинские отходы» и «биологические отходы», но критике подвергается идея внедрения регионального оператора и принципов государственно-частного партнёрства (по аналогии с моделью утилизации твёрдых бытовых отходов).

Ключевые слова: медицинские отходы, нормативное регулирование, ответственность в сфере оборота медицинских отходов, модель правового регулирования.

The accumulation of waste, as an “inevitable” consequence of human development, turns into a global environmental problem, becomes a direct threat to the environment and public health in most countries of the world [1]. Annually in the period before the pandemic in Russia, statistical data confirmed the presence of up to 2 million tons of medical waste [2]. In the last two years, the pandemic has been adding 10 million used masks, respirators, gloves, protective glasses every day [3], which confidently allows us to conclude that the volume of medical waste in the country is growing at a high rate [4]. Currently, only on the territory of the Moscow region, the annual volume of medical waste is more than 100 thousand tons, and taking into account Moscow’s waste entering the territory of the region for disposal and recycling, it is estimated at more than 300 thousand tons [5]. In early May 2020, near Kirov, a resident of the city found more than 300 kg of used syringes and test tubes in the water protection zone of the Vyatka River [2]. Tariff regulation of this activity has not been carried out. As a result, there is no source of investment to create a modern high-tech and safe industry for the disposal of medical and biological waste. In this regard, there are environmental and epidemiological risks in the places of their disposal and placement. Violations of the rules for handling medical and biological waste are systemic in nature. There are cases of contamination of land plots, dumping of medical and biological waste into household garbage containers with subsequent removal to landfills for burial, disposal and destruction of biological waste without the conclusion of a veterinary specialist, placement of residues from medical waste at landfills.

Due to the inadequacies in the current legal regulation, a paradoxical situation has developed when the legal regime of medical waste is much softer than the rules established for ordinary municipal waste [6]. Thus, the problem of medical waste disposal is closely related to issues of legal regulation both at the level of federal legislation and subordinate regulatory legal acts.

Scientists have repeatedly addressed the problem of legal regulation of medical waste disposal in their works. In particular, the works [7–10] and others are devoted to this. However,

the pandemic of a new coronavirus infection (COVID-19) forces us to revisit this problem, taking into account the newly appeared aspects that need to be studied.

The purpose of this study is to identify the problems of legal regulation in the field of medical waste disposal, to analyze the trends of legal regulation in this area and their legal assessment, as well as to analyze existing liability measures in the treatment of medical waste.

Objects and methods of research

The object of the study is public relations in the field of legal regulation of medical waste management of the Russian Federation legislation. The subject of the study is a set of legal norms in the field of medical waste management in the Russian Federation. At the same time, the authors argued for the application of special regulatory regulation to the establishment of rules for the disposal of this type of waste, identified gaps in the legal regulation of medical waste management based on the analysis of current legislation, as well as the draft federal law “On conducting an experiment of organizing and implementing centralized management of medical and biological waste in the Moscow region and on amendments to certain legislative acts of the Russian Federation”. The methodological tools of the research include general scientific methods, such as dialectical and logical, as well as specific scientific methods: legal interpretation, systemic, structural and comparative legal methods. When writing the article, in order to select material for analyzing the state of medical waste disposal legal regulation, the authors used the Legal Reference system “Consultant Plus”, as well as the search engines Google scholar, Social Science Research Network, Scopus, Web of Science, scientific electronic library databases Elibrary.ru according to the words and phrases that are key to this article. The period from 2007 to the present has been covered.

The problem of medical waste legal regulation

The main problem that gives rise to shortcomings of legal regulation in the field of medical

waste disposal is that, in accordance with Article 2 of Federal Law No. 89-FZ of 24.06.1998 "On Production and Consumption Waste" (hereinafter referred to as the Federal Law "On Production and Consumption Waste"), the said law and its requirements do not apply to medical waste. Moreover, licensing of activities for the disposal of medical waste is not carried out [11], state control over the treatment of such waste is not actually provided for by the current legislation.

At the same time, formally, issues related to medical waste are not in a state of legal gap, since they are placed in a special regulatory sphere. Thus, Article 49 of Federal Law No. 323-FZ of 21.11.2011 (as amended on 02.07.2021) "On the Basics of protecting the health of citizens in the Russian Federation" (hereinafter referred to as the Federal Law "On the Basics of protecting the Health of Citizens in the Russian Federation") defines medical waste, and their classification is established at the level of a subordinate regulatory act. Special attention should be paid to Class B medical waste.

Firstly, a sharp increase in volumes is observed in this very segment. In accordance with the information of the Ministry of Health of the Russian Federation [12], due to the current epidemiological situation, the treatment of waste generated during the implementation of medical measures for the treatment of a new coronavirus infection (COVID-19) is carried out in accordance with the sanitary and epidemiological requirements for the treatment of class B medical waste. At the same time, any types of class B waste disposal which differ from those specified in the document are unacceptable.

Secondly, medical waste of other hazard classes after neutralization, according to law enforcement agencies, can acquire a legal regime of production and consumption waste [13].

As part of a comparative analysis of the legal regulation systems for solid household and medical waste management, it should be noted that the Federal Law "On Production and Consumption Waste", within the framework of separate regulations for the management of solid household waste at the legislative level, defines the following: the procedure for licensing activities for collection, transportation, processing, disposal, neutralization, waste disposal, requirements for waste disposal facilities, requirements for the federal waste management scheme, fundamentals of the federal state information system for the accounting of municipal solid waste, requirements for the transportation of waste, etc. However, there are serious problems

with solving similar issues related to medical waste. In fact, the legal regulation of the medical waste treatment is carried out at the level of SanPiN 2.1.7.2790-10, there is no regulatory consolidation at the legislative level. At the same time, due to the direct instructions of the legislator, the legal regulation of the medical waste treatment is carried out exclusively at the level of federal legislation, whereas the treatment of production and consumption waste is regulated by legislative and other regulatory legal acts of the federal, regional and municipal levels.

The introduction of medical waste into the special regulatory sphere presupposes the existence of a separate system for the medical waste treatment, which is stated at the level of a separate federal law. The actual absence of such a system makes its normative consolidation impossible. It should be noted that the sharp increase in the volume of medical waste during the pandemic has significantly actualized the problem of creating a unified system of medical waste management and its further regulatory consolidation.

Responsibility for violating medical waste disposal rules

In order to ensure compliance with the standards for the disposal of medical waste, authorized representatives of Rospotrebnadzor may conduct laboratory and instrumental control during routine inspections and inspections on epidemiological indicators. In this case, samples of environmental and industrial environment objects can be taken to carry out their measurements. The selection is made in the presence of the head or an authorized representative of the organization and is formalized by a protocol.

In addition to routine inspections, an administrative investigation may be conducted if information about an offense being committed is received. If sufficient evidence that an offence has been committed is found during the administrative audit, a definition is made out and an administrative case is initiated. At the end of the preliminary investigation, either a resolution is issued to terminate the case of an administrative offense (in the absence of a *corpus delicti*), or a protocol on an administrative offense is drawn up and a presentation is made on the elimination of the causes and conditions that have contributed to an administrative offense (if there is a *corpus delicti*). Responsibility for non-compliance with the requirements in the field of environmental protection during the collection, accumulation,

transportation, processing, disposal or neutralization of production and consumption waste is stated in art. 8.2 of the Code of Administrative Offences of the Russian Federation. For officials, the maximum fine will be 30 thousand rubles, for legal entities – 250 thousand rubles. For example, according to the above-mentioned norm, administrative responsibility for violating the requirements of the SanPiN when handling medical waste (mixing of waste of different classes, lack of instruction and handling schemes, lack of labeling of containers, etc.) is imposed by the decree of the Chief Sanitary Doctor for the Southern Administrative District of the City on The Federal State Budgetary Scientific Institution “Scientific Research Institute of Human Morphology” and it was fined 200 thousand rubles [14].

In judicial practice, there are also cases of criminal liability under Article 247 of the Criminal Code of the Russian Federation for violating the rules of handling environmentally hazardous substances and waste. It should be noted that this norm applies only to the handling of prohibited types of hazardous waste, radioactive, bacteriological and chemical substances and waste. At the same time, hazardous waste is understood, including those that contain pathogens of infectious diseases [15]. WHO classified medical waste as hazardous as far back as in 1979 [16]. The committed acts must pose a threat of causing significant harm to human health or the environment, the consequences of causing harm to human health, the environment, mass death of animals, human death or mass illness of people are indicated as a mandatory feature in the qualified elements of the crime.

It is also necessary to consider that, from the subjective side, the crime is characterized by an intentional form of guilt (in the case of an administrative offense, guilt is possible both in the form of intent and in the form of negligence). For example, according to the results of the inspection of the Volgograd Interdistrict Environmental Prosecutor’s Office, a criminal case had been initiated under Paragraph 1 of Article 247 of the Criminal Code of the Russian Federation. The commercial organization signed a contract with two medical institutions, but the obligations for disposal were not fulfilled, medical waste was taken out into the open ground and stored at 6 pieces of land. The convict was sentenced to a fine of 20 thousand rubles [17].

Thus, the main criterion for distinguishing between administrative and criminal offenses are the consequences of the perpetrator’s act or

the threat of their occurrence. And although, according to the Criminal Code of the Russian Federation, the maximum penalty provided for in the article is imprisonment up to 2 years, most often the courts are limited to fines, and in an amount smaller than when qualifying the act as an administrative offense, despite the increased public danger.

Regulatory consolidation of the experiment on medical waste management in the Moscow Region as a model of special legal regulation

Focus separately on draft law No. 1006365-7, submitted for consideration by the State Duma, which provides for the regulatory consolidation of the medical waste management system, which will be piloted at the regional level for further introduction nationwide.

The medical waste control system in the Moscow region and the existing methods for determining the standards for the formation of medical waste, as well as the problem of disposal of harmful substances of various hazard classes formed as a result of medical activity, have been analyzed and reflected in scientific research [18].

Both the chosen model for building a medical waste control system and the features of codify are of particular interest. According to the Deputy Chairman of the State Duma O.V. Timofeeva, the regions “will not stand another “garbage” reform as a simple duplication of standards for medical waste. It is necessary to pay more attention to the convergence of legislation in these two areas. Unfortunately, there are still 2 waste classifications in operation, and we have not received a single government initiative on this issue” [18].

Conducting an experiment on the organization and implementation of centralized management of medical and biological waste in the Moscow region is aimed at comprehensive legal regulation of the issue of medical and biological waste management, creating conditions for the use of public-private partnership mechanisms to modernize existing and create new processing infrastructure, as well as the introduction of rationing and tariffication of the services in this industry and their licensing.

The draft law introduces a phased experiment (4 stages until December 31, 2035 inclusive) and a new conceptual apparatus: “medical waste”, “biological waste”, “territorial scheme of medical and biological waste management in the Moscow region”, “regional operator for

medical and biological waste management”, “centralized management of medical and biological waste”. The basic requirements for the treatment of medical and biological waste during the experiment are established, and an institute of a regional operator for the treatment of medical waste is being introduced.

The concept of “medical waste” has been corrected in the draft law. First of all, the concept of biological waste is excluded from it, it is regulated separately. Secondly, the list of activities that result in medical waste is basically maintained. Thirdly, medical products that have lost their properties or whose intended use is prohibited, including due to the current shelf life, are directly classified as medical waste.

Within the framework of the draft law, it is planned to create a system of a similar model of solid household waste management, providing for licensing, the definition of a regional operator and the establishment of the foundations of public-private partnership.

The proposed legal regime for the treatment of medical waste involves regulation at the level of legal norms of federal and regional legislation and regulatory legal acts of the supreme executive body of the subject of the Russian Federation, ensuring the creation of conditions for special regulation of activities for the treatment of medical and biological waste.

The UN International Center for Environmental Technologies has developed a systematic procedure by which the proposed technological intervention is evaluated in terms of its potential impact on the environment, consequences for sustainable development and possible cultural and socio-economic consequences. Further improvements in the qualitative approach to life assessment from the point of view of environmental technologies have led to the emergence of a new methodology known as sustainable assessment of technology (SAT). This methodology evaluates both the process itself and its result. It is this SAT methodology, according to the UN International Center for Environmental Technologies, that is applicable to medical waste treatment technologies. The methodology uses a progressive evaluation process, including initial selection, determination of the scope of work and detailed analysis. It is important to note that the methodology uses a systematic approach and focuses on information expertise and stakeholder participation [19]. The authors believe that the SAT methodology should be applied to evaluate the medical waste management system in the Moscow region.

Conclusion

So, the issues related to the treatment of medical waste have been brought into the special regulatory sphere, which assumes its own system of such treatment. In fact, the issues are resolved at the SanPiN (sanitary rules and norms) level, there is no separate federal law, which, in the conditions of increasing medical waste against the background of a pandemic, creates an immediate threat to environmental safety.

Using the example of the planned experiment in the Moscow region and the procedure for its regulatory consolidation, the following trends in the legal regulation of medical waste disposal issues can be noted:

- the legislator will continue to follow the special regulatory position in this area, which should be evaluated positively;

- the attribution of issues of medical and biological waste disposal to issues of joint responsibility, including issues of legal regulation, should be criticized if the issues raised in the draft law remain in the sphere of rule-making of the subjects of the Russian Federation. The best option is a special regulation of medical and biological waste at the level of federal law with the consolidation of key positions: the procedure for licensing activities for collection, transportation, processing, disposal, neutralization, disposal of waste, requirements for waste disposal facilities, requirements for the federal waste management scheme, etc.;

- the implementation of a system for the disposal of medical and biological waste on the basis of public-private partnership can lead to negative consequences. The most optimal option is the use of a single federal operator system [19].

It is also necessary to evaluate the system, which is being introduced at the moment, from the perspective of the SAT methodology: countries, cities and institutions that have used this handbook and developed an existing waste control system are much better able to cope with sharp swings in the volume of medical waste associated with disasters, including the ongoing pandemic [19].

Currently, the Russian Federation provides for administrative and criminal liability for violating the rules of waste management, including medical waste. At the same time, according to the practice of application, the assigned criminal punishment is several times less than administrative sanctions, which does not correspond to the degree of public danger of the acts committed.

References

1. Gordeeva Y.M. Waste management law and policy: global trends and European Union experience // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 237–241 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-237-241
2. Sokolova M. Materials of an interview with the head of the State Duma Committee on Ecology and Environmental Protection It is proposed to issue a license for the disposal of masks and syringes // *Parliamentary newspaper*. 08.06.2020 [Internet resource] <https://www.pnp.ru/politics/na-utilizaciyu-masok-i-shpricev-predlagayut-vydat-licenziyu.html> (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).
3. Zvyagina Zh. They want to give medical waste operators the right to work in the framework of a public-private partnership. *Parliamentary newspaper*. 24.09.2020 [Internet resource] <https://www.pnp.ru/economics/predpriyatyam-poutilizacii-medotkhodov-khotyat-dat-pravo-rabotat-v-ramkakh-gosudarstvenno-chastnogo-partnerstva.html> (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).
4. Akimkin V.G., Timofeeva T.V., Mamontova L.S., Zudinova E.A. Modern features of the dynamics of the volume of education and structure medical waste in large cities of the Russian Federation // *Public health and habitat*. 2015. No. 9. P. 9–14 (in Russian).
5. Explanatory note to the draft Federal Law “On the Experiment on the organization and implementation of centralized circulation with medical and biological waste in the Moscow region and on amendments to certain legislative acts Russian Federation” [Internet resource] <https://sozd.duma.gov.ru/bill/1006365-7> (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).
6. Ponomarev M.V., Tsomartova F.V. Legal regime of medical waste // *Journal of Russian Law*. 2019. No. 9. P. 145–158 (in Russian).
7. Alekseeva N.A. Legal aspects of environmental safety in the field of medical waste management in the context of the pandemic // *RUDN Journal of Law*. 2021. V. 25. No. 3. P. 586–601.
8. Borodina I.M. Medical waste as an object of civil rights // *Bulletin of the Volgograd State University. Series 5. Jurisprudence*. 2014. No. 2 (23). P. 92–95 (in Russian).
9. Ponomarev M.V. Legal problems of application of administrative responsibility for offenses in the field of medical waste management // *Constitutional and legal foundations of responsibility in the field of ecology. Collection of materials of International scientific conferences. Moskva*, 2019. P. 352–358 (in Russian).
10. Gromova G.A. Some problems of legal regulation of medical waste management and bringing to administrative responsibility for violations in medical waste management // *Administrative and Municipal Law*. 2014. No. 10. P. 1031–1038 (in Russian).
11. Shamshurina N.G., Prisyazhnaya N.V., Pavlova Yu.V., Shulyatev S.V. Legal and economic problems of the control system of the medical waste // *Hygiene and Sanitation*. 2020. No. 99 (7). P. 656–662 (in Russian).
12. The Ministry of Health of Russia on the procedure for handling medical waste in connection with the spread of coronavirus infection [Internet resource] <https://www.rosminzdrav.ru> (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).
13. Letter from the Ministry of Natural Resources of Russia 12.02.2015 No. 12-50/1025-OG “About consideration of the appeal” [Internet resource] http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_177092/ (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).
14. Decision of the Moscow City Court in the case No. 7-8933/18 26.07.2018 [Internet resource] <https://www.mos-gorsud.ru/mgs/cases/docs/content/d6ab577a-9268-41a8-b4b2-786df19b6e0c> (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).
15. Commentary on the criminal code of the Russian Federation (itemized) / Ed. A.I. Chuchaev. Moskva: KONTRAKT, 2012. 356 p. (in Russian).
16. Osipova T.V., Kolpashchikova I.F., Smirenskaya L.Yu., Budnikova M.V., Shtraykher A.S. Medical waste – handling problems // *Hygiene and Sanitation*. 2007. No. 2. P. 15 (in Russian).
17. The verdict of the Gorodnischensky District Court of the Volgograd Region in the case No. 1-203-/2011 [Internet resource] <https://sudact.ru/regular/doc/abRj-63C5E4ob/> (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).
18. Timofeeva O. It is necessary to take into account the risks of “garbage” reform when handling medical waste // *Materials from the official website of the State Duma Committee on Ecology and Protection of the State Environment* 18.12.2020 [Internet resource] <http://www.komitet2-21.km.duma.gov.ru/Novosti-Komiteta/item/24726918/> (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).
19. Compendium of Technologies for Treatment / Destruction of Healthcare Waste [Internet resource] https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/8628/IETC_Compndium_Technologies_Treatment_Destruction_Healthcare_Waste.pdf?sequence=3&isAllowed=y (Accessed: 06.10.2021).
20. Rostec offered to appoint him as operator of medical waste collection. *Materials* 18.08.2020 [Internet resource] <https://www.rbc.ru/business/18/08/2020/5f36a5989a794779f41cd131> (Accessed: 06.10.2021) (in Russian).

Озеро Байкал как объект Всемирного природного наследия: актуальные вопросы международно-правовой охраны

© 2021. Е. М. Гордеева^{1,2,3,4}, д. ю. н., доцент,

¹Волго-Вятский институт (филиал)

Университета им. О. Е. Кутафина (МГЮА),

610002, Россия, г. Киров, ул. Ленина, д. 99,

²Вятский государственный университет,

610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

³Университет Хасселта,

3500, Бельгия, Мартеларенлаан, Хасселт Кампус, д. 42,

⁴Семинар по экологическому праву и праву территориального планирования,

Католический Университет Лювейна,

1348, Бельгия, Лювейн-ля-Нёв, Площадь Монтеस्कё, 2, В-250,

e-mail: yelena.gordeeva@uhasselt.be, em_gordeeva@vyatsu.ru

В 2021 г. с момента включения озера Байкал в список Всемирного природного наследия ЮНЕСКО исполняется 25 лет. Именно в этот юбилейный год в период с 9 по 17 сентября 2021 г. на озере Байкал состоялась уникальная научно-исследовательская программа – первая «Менделеевская экологическая экспедиция». В ходе экспедиции рассматривались, в том числе, и актуальные вопросы международно-правовой охраны озера Байкал, как объекта Всемирного природного наследия. По следам экологической экспедиции целью настоящего исследования является определение роли механизмов Конвенции об охране Всемирного культурного и природного наследия 1972 г. в сохранении уникальной экосистемы озера Байкал. Настоящая работа проведена с использованием таких общенаучных методов исследования, как личное наблюдение, анализ, синтез и сопоставление, а также с использованием частнонаучных методов познания, таких как формально-юридический метод и сравнительное правоведение. В заключении исследования подчеркивается важность роли механизмов Конвенции 1972 г. в сохранении уникальной экосистемы озера Байкал. К вопросам, значимость которых в будущем будет только возрастать, относятся и вопросы проведения разнообразных оценок воздействия на окружающую среду, и решение крайне острой проблемы рекультивации отходов бывшего Байкальского целлюлозно-бумажного комбината, и вопросы международного сотрудничества, связанные с постройкой гидротехнических сооружений на реке Селенге в Монголии. Вносится предложение о необходимости дальнейшего изучения российскими учёными и специалистами потенциала международно-правовой охраны объектов Всемирного наследия, в том числе, для применения такого потенциала в целях решения непростых задач охраны не имеющего аналогов по своей природной ценности объекта Всемирного природного наследия «озеро Байкал».

Ключевые слова: экологическое право, конвенция 1972 г. об охране Всемирного культурного и природного наследия, озеро Байкал, Всемирное природное наследие, Менделеевская экологическая экспедиция.

Lake Baikal as a natural World Heritage site: recent issues of protection under international law

© 2021. Y. M. Gordeeva^{1,2,3,4}

ORCID: 0000-0003-4337-6721⁹

¹Volgo-Vyatsky Institute of Kutafin University (MSAL),

99, Lenina St., Kirov, Russia, 610002,

²Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

³Hasselt University,

42, Campus Hasselt, Martelarenlaan, Belgium, 3500,

⁴Seminar on Environmental and Urban Planning Law (SERES)

Catholic University of Louvain,

B-250, 2, Place Montesquieu, Louvain-la-Neuve, Belgium, 1348,

e-mail: em_gordeeva@vyatsu.ru, yelena.gordeeva@uhasselt.be

The year 2021 marks the 25th anniversary since the inclusion of the Baikal lake into the UNESCO World Natural Heritage List. It was in this same anniversary year in the period from 9 to 17 September 2021 that a unique research program took place on the Baikal Lake - the first Mendeleev environmental expedition. One of the tasks of the expedition was to familiarize the participants with the international legal protection of the lake as the World Natural Heritage site. Following the footsteps of the expedition the purpose of this present article is to determine the role of the mechanisms of the 1972 World Cultural and Natural Heritage Convention in the preservation of the lake Baikal. The present work was carried out using such general scientific research methods as personal observation, analysis, synthesis and comparison, as well as the use of specific legal research methods such as the formal legal method and comparative legal research. Conclusions highlight the important role of the 1972 Convention in preserving the unique ecosystem of the lake Baikal. Environmental issues that in the future will only grow in importance include such issues as: the need of carrying out various environmental impact assessments, the need to find solutions to the extremely challenging problem of toxic waste from the former Baikalsk Pulp and Paper Mill liquidation, and issues related to the international cooperation on the hydropower projects, such as the ones on the Selenga River in Mongolia. It is suggested there is a need to study further the potential of international legal protection of the World Heritage sites and the applicability of such a potential in order to solve the challenging issues of protecting the World Heritage Site "Lake Baikal".

Keywords: environmental law, the World Heritage Convention 1972, lake Baikal, World's natural heritage, Mendeleev environmental expedition.

Слово «Байкал» имеет тюркоязычное происхождение: «Бай-Куль», что означает «Богатое озеро». И действительно, в изолированной Байкальской впадине сформировалась одна из богатейших и самая необычная в мире пресноводная фауна. Из более чем 2630 видов и подвигов животных и растений, найденных в озере, более 80% нигде в мире больше не встречается. Это самое древнее озеро, возраст которого оценивается в более чем 30 млн лет. Это самое глубокое озеро, его глубина составляет по разным оценкам до 1642 м. А ещё озеро Байкал – это 20% пресной воды мира. Общеизвестно, что Байкал – это объект Всемирного природного наследия ЮНЕСКО [1].

ЮНЕСКО – это специализированное учреждение ООН по вопросам образования, науки и культуры. В состав ЮНЕСКО входят 193 государства, в том числе и Российская Федерация (РФ) [2]. ЮНЕСКО – одна из первых международных межправительственных организаций, которая появилась после создания ООН в ноябре 1945 г. [3]. Первоначально эта организация была призвана установить «подлинную культуру мира», культуру интеллектуальной и нравственной солидарности человечества, совместной ответственности, чтобы после Второй мировой войны не было развязано новых войн. Постепенно в сферу международного сотрудничества под эгидой ЮНЕСКО вошли и вопросы, связанные с необходимостью реставрации исторических памятников и их защиты от разрушений, вызванных войнами. Так, именно благодаря усилиям ЮНЕСКО в 1954 г. была принята Конвенция о защите культурных ценностей в случае вооружённого конфликта, так называемая, Гагская конвенция [4].

Однако и в мирное время необходимо было решать вопросы, связанные с охраной

наследия и предотвращением угрозы его разрушения. Решение о строительстве Асуанской плотины в Египте, грозившем затоплением храмам Абу-Симбела, стало тем событием, которое привлекло международное внимание к необходимости сохранения памятников, представляющих ценность для всего человечества. В 1959 г. в ответ на призыв правительств Египта и Судана ЮНЕСКО объявила о начале международной кампании по спасению памятников древнеегипетской цивилизации: храмы Абу-Симбела были демонтированы (распилены на отдельные блоки), перевезены и собраны на новом месте. Этот проект, ставший самым дорогим в истории ЮНЕСКО, был реализован на средства, предоставленные пятьюдесятью странами мира. Он также стал самым ярким доказательством эффективности объединения усилий ради сохранения объектов Всемирного наследия [5].

Осознавая важность охраны культурного наследия на международном уровне ЮНЕСКО сразу приступило к подготовке конвенции об охране культурного наследия. В 1968 г. Международный союз охраны природы (МСОП) сформулировал аналогичные предложения в отношении природного наследия. Спустя несколько лет, все участвовавшие в этом процессе стороны пришли к соглашению по поводу единого текста документа, и 16 ноября 1972 г. на 17-й сессии Генеральной конференции ЮНЕСКО была принята Конвенция об охране всемирного культурного и природного наследия, положившая начало формированию списка Всемирного наследия [6]. Конвенция вступила в силу в декабре 1975 г.

В 1977 г. было подготовлено первое оперативное руководство по выполнению Конвенции 1972 г. [7]. Основная цель руководства заключается в содействии реализации

Конвенции о Всемирном наследии. Сегодня руководство является основополагающим для принятия решений в рамках Конвенции. Это очень гибкий механизм, который постоянно пересматривается в рамках Конвенции, что также свидетельствует о меняющемся характере толкования и меняющемся социально-политическом контексте Конвенции 1972 г.

Союз Советских Социалистических Республик, правопреемницей которого является Россия, ратифицировал Конвенцию об охране Всемирного культурного и природного наследия 12 октября 1988 г. [8]. В 1996 г., по результатам рассмотрения заявки, поданной в ЮНЕСКО РФ, в список Всемирного наследия было включено озеро Байкал [9]. А 5 декабря 2021 г. с момента включения озера Байкал в Список Всемирного природного наследия ЮНЕСКО исполняется 25 лет. И именно в этот юбилейный год на озеро Байкал состоялась первая «Менделеевская экологическая экспедиция» [10, 11] в ходе которой рассматривались, в том числе, и актуальные вопросы международно-правовой охраны озера Байкал, как объекта Всемирного природного наследия [12].

Целью настоящего исследования является определение роли механизмов Конвенции 1972 г. об охране Всемирного культурного и природного наследия в сохранении уникальной экосистемы озера Байкал. В этой связи в статье решаются следующие задачи: изучить механизм международно-правовой охраны озера Байкал в рамках Конвенции 1972 г., выделить и проанализировать актуальные вопросы международно-правовой охраны озера, как объекта Всемирного природного наследия. В завершении исследования – разработать предложения, которые рекомендуются учитывать на современном этапе развития международно-правовой охраны озера Байкал, как объекта Всемирного природного наследия.

Объекты и методы исследования

В целях исследования роли механизмов Конвенции 1972 г. об охране Всемирного культурного и природного наследия в сохранении уникальной экосистемы озера Байкал, использовались такие общенаучные методы познания, как анализ, синтез и сопоставление, а также частнонаучные методы: сравнительное правоведение, системно-структурный метод и формально-юридический метод. Эмпирическую основу исследования составили, пре-

жде всего, Конвенция об охране всемирного культурного и природного наследия 1972 г. [6] и решение 44 сессии Комитета Всемирного наследия по вопросам охраны озера Байкал [13]. Также для анализа использовали эмпирические данные личных наблюдений автора статьи, как эксперта первой «Менделеевской экологической экспедиции» (г. Байкальск, Иркутская область, 2021 г.).

В числе информационных источников настоящего исследования использованы акты, решения и информационные материалы международных организаций, национальных органов власти, а также многочисленные интервью и материалы первой «Менделеевской экологической экспедиции», представленные на официальных сайтах в сети Интернет. Поиск материалов производили в поисковой системе «Яндекс» по ключевым словам, являющимся ключевыми для настоящей статьи. Охвачен временной период с момента принятия Конвенции об охране Всемирного культурного и природного наследия в 1972 г. до настоящего времени. Частично результаты исследования были представлены в рамках эфира программы «Дневной разворот» на радиостанции «Эхо Москвы» 23 сентября 2021 г. [14]. Основные результаты исследования представлены на III Всероссийском научно-практическом форуме «Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии». Форум состоялся в период с 23 по 25 ноября 2021 г. в г. Кирове [15].

Роль механизмов Конвенции ЮНЕСКО 1972 года в сохранении уникальной экосистемы озера Байкал

Основная цель Конвенции 1972 г. – объединение усилий международного сообщества для выявления, охраны и всесторонней поддержки выдающихся в мировом масштабе памятников культуры и природных объектов [6]. Центральное место в системе органов, учреждаемых в соответствии с Конвенцией, занимает Комитет Всемирного наследия (Комитет). В части III Конвенции (ст. 8–14) определяются важные полномочия Комитета, в том числе: включать объекты в список «Всемирного наследия», либо в список «Всемирного наследия, находящегося под угрозой», принимать свои правила процедуры, изыскивать средства для пополнения и принимать решения об использовании средств фонда Всемирного наследия и др. Согласно правилам процедуры Коми-

тета (правило 34), Комитет, после соответствующего обсуждения, принимает решения и рекомендации, которые посчитает необходимыми [16]. Решения Комитета – это один из инструментов воздействия структур ЮНЕСКО на ситуацию в области охраны объектов Всемирного наследия. Так, по мнению учёных, решение о наделении объекта статусом Всемирного природного наследия способствует получению целого ряда преимуществ, в том числе, таких как: повышение престижа государства, территорий Всемирного природного наследия и управляющих ими учреждений; дополнительные гарантии сохранности и целостности объекта (мониторинг и контроль); развитие альтернативного природопользования (экологического туризма, традиционных промыслов и т. п.) и активизация местного социально-экономического развития; приоритетность в привлечении финансов для всесторонней поддержки территорий [17].

На 20-й сессии решением Комитета Всемирного наследия в 1996 г. Байкал был включён в список объектов Всемирного природного наследия под номером 754 [9]. С этого времени на каждом заседании Комитета рассматриваются и вопросы охраны озера Байкал, как объекта Всемирного природного наследия. С 1996 г. органы государственной власти РФ регулярно представляют отчёты о сохранении объекта Всемирного природного наследия. Последний отчёт 2018 г. о мероприятиях по сохранению озера Байкал размещён на сайте Комитета всемирного наследия ЮНЕСКО [18] и поясняет позицию России по всем заявленным вопросам. Изучение этого документа показывает, что механизмы Конвенции 1972 г. оказывают позитивное влияние на ситуацию с охраной Байкала [19]. Учёные отмечают, что решение о включении Байкала в состав объектов, утверждённых Конвенцией ЮНЕСКО, повлекло за собой принятие новых нормативных правовых актов РФ в области охраны озера Байкал [20, 21] и даже формирование особого национального правового режима, который образно можно назвать «правом Байкала» [22].

Анализ актуальных вопросов международно-правовой охраны озера Байкал, как объекта Всемирного природного наследия

В период с 16 по 31 июля 2021 г. в г. Фучжоу (Китай) состоялась 44-ая сессия Комитета Всемирного наследия (в режиме видеоконфе-

ренции) [13]. Основной блок вопросов касался состояния сохранения объектов Всемирного наследия. В том числе, Комитет отметил ряд содержательных позиций, касающихся проблем сохранения озера Байкал как объекта Всемирного природного наследия.

Один из вопросов, отражённых в Решении 44 СОМ 7В.107 по озеру Байкал, касается проблемы регулирования его уровня. Комитет вновь призывает российские власти «отменить все поправки, вносящие изменения в пределы колебаний уровня озера, и не вносить в нормативные акты никаких дополнительных изменений, предусматривающих дальнейшее расширение диапазона допустимых колебаний уровня воды до тех пор, пока воздействия на выдающуюся универсальную ценность объекта, возникающие вследствие всех существующих правил водопользования и управления, не будут полностью изучены посредством полномасштабной и всесторонней оценки воздействия на окружающую среду (Environmental Impact Assessment, IEA, ОВОС)». Комитет просит Россию представить результаты ОВОС в Центр всемирного наследия для рассмотрения МСОП. В этой связи важно отметить, что ситуация с регулированием уровня озера Байкал неоднократно становилась объектом пристального внимания российских учёных [23–25]. Проведённые исследования показали, что низкая и высокая водность на озере Байкал – такое же обычное явление, как и нормальная водность. Вместе с тем учёные отмечают, что разработка комплексной ОВОС в соответствии с рекомендациями МСОП позволит аккумулировать усилия специалистов и создать признаваемый международными институтами документ, показывающий последствия регулирования водного режима озера [26].

Ещё один важный вопрос, отражённый в решении Комитета Всемирного наследия 44 СОМ 7В.107 по озеру Байкал, касается крайне острой проблемы рекультивации отходов Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК). Так, Комитет «сожалеет о том, что государство-участник не предоставило информацию ни о рекультивации территории БЦБК, ни о запланированной ОВОС для этого процесса». Комитет повторяет свой запрос к России о разработке и представлении на рассмотрение МСОП этой ОВОС, включая оценку возможных вариантов будущего использования участка (промышленной площадки) и потенциального воздействия этих вариантов на выдающуюся универсальную ценность

объекта. Комитет также настоятельно призывает РФ обеспечить выбор наилучших возможных вариантов при выборе технологий и организаций-исполнителей.

Российские учёные в целом бьют тревогу в связи с тем, что проблема накопления отходов превращается сегодня в очень серьёзную и даже глобальную экологическую проблему [27]. Что касается проблемы утилизации отходов деятельности БЦБК, она оценивается учёными как одна из самых серьёзных угроз озеру Байкал. Так, по разным оценкам, при прорыве дамб карт-шламонакопителей бывшего БЦБК (землетрясение, сель, неудовлетворительное состояние ёмкостей) возможно попадание такого количества загрязнителей в озеро Байкал, которое при нормальной работе комбината поступило бы в озеро за 700 лет [28]. Проведённые в ходе первой «Менделеевской экологической экспедиции» анализ воды и оценка влияния воздействия бывшего БЦБК на окружающую среду также показали, что «как исследуемая сточная вода, так и произрастающая вблизи БЦБК и полигона растительность, свидетельствуют о серьёзном техногенном загрязнении территории бывшего БЦБК» [11]. Учёные отмечают, что привлечение внимания международного сообщества к проблеме рекультивации отходов бывшего БЦБК через институты Конвенции 1972 г. может стать одним из стимулов для скорейшего разрешения этой крайне острой проблемы [26].

Ещё один блок вопросов, получивший отражение в решении 44-ой сессии Комитета всемирного наследия в части охраны озера Байкал, касается строительства гидротехнических сооружений на реке Селенге в Монголии (пп. 11–15 решения 44-ой сессии Комитета по озеру Байкал). В последние годы правительство Монголии возобновило проекты строительства ГЭС на реке Селенга, водоотвода Орхон-Гоби (предполагающего также строительство плотины и ГЭС) и ГЭС на реке Эгийн-Гол. В ходе первой менделеевской экспедиции удалось установить, что эти планы вызывают закономерные опасения у жителей Иркутской области и жителей Республики Бурятия. Также, возможные риски для экосистемы озера Байкал при реализации этих проектов выявляют и исследования российских учёных [29]. Важно отметить, что регулирование этого вопроса носит международный характер и осложняется необходимостью поиска баланса интересов всех заинтересованных сторон [20, 30].

Наконец, Комитет просит РФ в срок до 1 февраля 2022 г. представить в Центр Всемирного наследия года обновлённый отчет о состоянии сохранности озера Байкал и о выполнении рекомендаций 44-ой сессии Комитета в части охраны озера Байкал. При отсутствии существенного прогресса в решении обозначенных Комитетом в решении 2021 г. вопросов, Комитет оставляет за собой право рассмотреть «возможность внесения объекта в Список Всемирного наследия, находящегося под угрозой» (п. 16 решения 44-ой сессии Комитета по озеру Байкал). Такое предупреждение со стороны Комитета вызвало опасения у международных неправительственных организаций, осуществляющих правозащитную деятельность в области охраны окружающей среды, о возможном скором лишении озера Байкал международно-правового статуса объекта Всемирного природного наследия [31].

Необходимо уточнить, что сегодня наиболее общим нормативным положением, регламентирующим основания и устанавливающим порядок включения объекта в Список Всемирного наследия, находящегося под угрозой (Список), является статья 11 Конвенции 1972 г. Так, Конвенция закрепляет полномочия Комитета по определению условий и критериев внесения объектов в Список. Эти условия и критерии получили закрепление в Руководстве по выполнению Конвенции [7]. Каковы последствия включения объекта Всемирного наследия в Список? По мнению учёных, такой шаг служит одновременной реализации трёх задач:

1. Включение объекта фиксирует перед лицом мирового сообщества факт невыполнения государством обязательства по охране данного объекта Всемирного наследия.

2. Принуждает государство к выполнению обязательств по сохранению объекта Всемирного наследия посредством международного осуждения, при этом, что немаловажно, расширяет возможности финансового обеспечения выполнения указанных обязательств за счёт средств из международных источников.

3. Создаёт условия для экспертного сопровождения процесса реализации государством корректирующих мероприятий, направленных на сохранение объекта Всемирного наследия [32].

Государства по-разному относятся к включению в Список объектов, находящихся на их территории. Многие государства рассматривают такое включение как отрицательное явление. Вместе с тем, статистические исследова-

ния мировой практики применения процедур включения объектов в Список показывают, что нередко именно сами государства, на территории которых расположены объекты Всемирного наследия, становятся их инициаторами. Около четверти объектов было включено в Список по просьбе самих государств (на первом месте среди таких государств – страны Африки и арабские государства) [33]. Так, учёные особо отмечают, что «в рамках закреплённой в международных документах системы охраны Всемирного наследия имеет место значительный потенциал не в полной мере используемых на настоящий момент организационно-правовых механизмов, применение которых может ощутимо содействовать решению непростых задач сохранения не имеющего аналогов по своей природной ценности объекта Всемирного наследия «озеро Байкал» [32].

Заключение

Настоящее исследование выявило важную роль механизмов Конвенции 1972 г. об охране Всемирного культурного и природного наследия в сохранении уникальной экосистемы озера Байкал. Среди актуальных вопросов, значимость которых в будущем будет только возрастать – и вопросы проведения разнообразных ОВОС, и решение крайне острой проблемы рекультивации отходов БЦБК, и возможности международного сотрудничества по вопросам строительства гидротехнических сооружений на реке Селенге в Монголии (и в этой связи – вопросы международно-правовой охраны озера Байкал). Кроме того, в ходе исследования установлено, что при отсутствии существенного прогресса со стороны РФ в решении, в том числе, и этих вопросов, существует возможность «внесения объекта «озеро Байкал» в список Всемирного наследия, находящегося под угрозой» уже в 2022 г. Конечно, можно по-разному относиться к возможному внесению озера Байкал в Список Всемирного наследия, находящегося под угрозой. Настоящее исследование выявило и положительный потенциал международно-правовой охраны озера в рамках такого международно-правового статуса. Но важно и то, что потенциал охраны объектов Всемирного наследия, закреплённый в различных международных документах, сегодня требует дальнейшего изучения российскими учёными и специалистами, в том числе, и в части возможности применения такого потенциа-

ла для решения непростых задач охраны не имеющего аналогов по своей природной ценности объекта Всемирного наследия «озеро Байкал». А привлечение внимания к вопросам международно-правовой охраны озера Байкал в рамках будущих «Менделеевских экологических экспедиций» может этому способствовать.

Автор благодарит организаторов первой «Менделеевской экологической экспедиции. Байкал», 2021 – ФГУП «Федеральный экологический оператор» (предприятие Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом»), сеть Информационных центров атомной отрасли АНО «ИЦАО» и Иркутское областное отделение «Всероссийского общества охраны природы» (ВСОП) – за приглашение принять участие в экспедиции в качестве эксперта.

References

1. UNESCO. WHC/21/44.COM/7B, 2021 [Internet resource] <https://whc.unesco.org/archive/2021/whc21-44com-7B-en.pdf> (Accessed: 20.09.2021).
2. UNESCO. Member States List, 2021 [Internet resource] <https://en.unesco.org/countries> (Accessed: 24.10.2021).
3. UNESCO. In brief, 2021 [Internet resource] <https://en.unesco.org/about-us/introducing-unesco> (Accessed: 24.10.2021).
4. UNESCO. Convention for the protection of cultural property in the event of armed conflict with regulations for the execution of the convention, 1954 [Internet resource] https://en.unesco.org/sites/default/files/1954_Convention_EN_2020.pdf (Accessed: 24.10.2021).
5. UNESCO. World Heritage, 2021 [Internet resource] <https://whc.unesco.org/en/about/> (Accessed: 24.10.2021).
6. UNESCO. Convention concerning the protection of the World cultural and natural heritage [Internet resource] <https://whc.unesco.org/archive/convention-en.pdf> (Accessed: 22.10.2021).
7. UNESCO. Operational guidelines [Internet resource] <https://whc.unesco.org/en/guidelines/> (Accessed: 23.10.2021).
8. UNESCO. Russian Federation, 2021 [Internet resource] <http://whc.unesco.org/en/statesparties/ru> (Accessed: 17.10.2021).
9. UNESCO. WHC-96/Conf.201/21, 1997 [Internet resource] <https://whc.unesco.org/archive/1996/whc-96-conf201-21e.pdf> (Accessed: 18.10.2021).
10. Russian Federation Ministry of Natural Resources and Environment. Mendeleev environmental expedition to take place in September, 2021 [Internet resource] https://www.mnr.gov.ru/press/news/mendeleevskaya_ekologicheskaya_ekspeditsiya_sostoitsya_v_sentyabre/ (Accessed: 24.10.2021) (in Russian).

11. Ashikhmina T.Ya. About the results of the first Mendeleev environmental expedition [Internet resource] <http://opko43.ru/news/26393/> (Accessed: 24.10.2021) (in Russian).
12. Moscow State Law Academy in honor of O.E. Kutafin (MSAL). Assistant Professor Y.M. Gordeeva – an expert of the first Mendeleev environmental expedition [Internet resource] <https://msal.ru/news/dotsent-volgo-vyatskogo-instituta-mgyua-elena-gordeeva-ekspert-mendelevskoy-ekologicheskoy-ekspedits/> (Accessed: 24.10.2021) (in Russian).
13. UNESCO. WHC/21/44.COM/7B, 2021 [Internet resource] <https://fundsolvki.ru/wp-content/uploads/2021/06/whc21-44com-7B-en.pdf> (Accessed: 24.10.2021).
14. Echo of Moscow in Kirov. Mendeleev environmental expedition to Baikal [Internet resource] <https://echokirova.ru/program/dnevnoy-razvorot-rost-zabolevaemosti-orvi-ekologicheskaya-ekspeditsiya-na-baykal/> (Accessed: 24.10.2021) (in Russian).
15. Biomonitoring laboratory of Komi scientific center of the Ural department of the Russian academy of science and of the Vyatka State University. III All-Russia scientific-practical forum “Waste utilization: innovative approaches and technologies” [Internet resource] <http://envjournal.ru/ecolab/knf.php> (Accessed: 24.10.2021) (in Russian).
16. UNESCO. Rules of procedure, rule 34. Decisions [Internet resource] <http://whc.unesco.org/en/committeerules> (Accessed: 24.10.2021).
17. Butorin A.A. The role of the 1972 Convention in preserving biological and landscape diversity in Russia [Internet resource] <http://www.nhpfund.ru/informational-materials/2014-04-08-13-20-50.html> (Accessed: 19.10.2021) (in Russian).
18. UNESCO. Report by the State party, 2018 [Internet resource] <https://whc.unesco.org/en/soc/3756/> (Accessed: 19.10.2021).
19. Kolobov R.Yu. Baikal as a World Heritage site: history and the present // Prologue: Law Journal. 2018. No. 3. P. 34–38 [Internet resource] <https://cyberleninka.ru/article/n/baykal-kak-obekt-vsemirnogo-naslediya-istoriya-i-sovremennost/viewer> (Accessed: 22.06.2021) (in Russian). doi: 10.21639/2313-6715.2018.3.5
20. Khyshiktuev O.V., Badmatsyrenova E.L. Problems of the protection of Lake Baikal international and national legal aspects [Internet resource] <http://publishing-vak.ru/file/archive-law-2017-2/13-khyshiktuev.pdf> (Accessed: 22.06.2021) (in Russian).
21. Farafontova E.L., Shceblyakov E., Grigoriev A.V., Suslov D.N., Rakhinsky D.V. Some aspects of the legal protection of Lake Baikal at the present stage // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2020. No. 421 (032009) [Internet resource] <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/142773> (Accessed: 22.06.2021). doi: 10.1088/1755-1315/421/3/032009
22. Kolobov R.Yu. The system of international legal instruments in the field of lake Baikal protection // Prologue: Law Journal. 2020. No. 1. P. 44–49 [Internet resource] <https://cyberleninka.ru/article/n/sistema-mezhdunarodno-pravovykh-aktov-v-oblasti-ohrany-ozera-baykal/viewer> (Accessed 22.06.2021) (in Russian). doi: 10.21639/2313-6715.2020.1.5
23. Nikitin V.M., Abasov N.V., Bereznyh T.V., Osipchuk E.N. Risks of low- and high- water periods for lake Baikal // Geography and Natural Resources. 2016. No. 5. P. 29–38. doi: 10.21782/GIPR0206-1619-2016-5(29-38)
24. Abasov N.V., Bologov M.V., Nikitin V.M., Osipchuk E.N. On level regulation of lake Baikal // Utilization of water resources: economic and legal aspects. 2017. No. 3. P. 407–416 (in Russian). doi: 10.7868/S0321059617030026
25. Russian Federation Ministry of Natural Resources and Environment. State Report [Internet resource] https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/o_sostoyanii_ozera_baykal_i_merakh_po_ego_okhrane/ (Accessed: 22.10.2021) (in Russian).
26. Kolobov R.Yu. Lake Baikal as an object of international legal protection (the aftermath of the 42nd session of the World Heritage Committee) // Matters of Russian and International Law. 2019. No. 9 (1b). P. 255–268 (in Russian).
27. Gordeeva Y.M. Waste management law and policy: global trends and EU experience // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 237–241 (in Russian). doi: 10:25750/1995-4301-2020-4-237-241
28. Bogdanov A., Shatrova A., Kachor O. Use of the accumulated waste of the pulp and paper industry as a component raw material for the production of cements // Ecology and Industry of Russia. 2017. No. 21 (11). P. 15–19 (in Russian). doi:10.18412/1816-0395-2017-11-15-19
29. Bychkov I.V., Nikitin V.M., Maksimova I.I. Hydropower projects in the Mongolian part of the Selenga River transboundary basin: possible risks for the Russian Federation // Region: Economy and Sociology. 2017. No. 2 (94). P. 269–286 (in Russian). doi: 10.15372/REG20170213
30. Kolobov R. Yu. Problems of international law regulation of creation of hydraulic structures on transboundary rivers (on the example of ecosystem river Selenga – lake Baikal) // Economy, Sociology, Law. 2018. No. 3 (11). P. 116–131 (in Russian).
31. Bellona. UNESCO reserves just a few months in order to save Baikal [Internet resource] <https://bellona.ru/2021/08/02/na-spasenie-bajkala-yunesko-otvodit-schittannye-mesyatsy/> (Accessed: 22.10.2021) (in Russian).
32. Ditsevich Ya.B., Kolobov R.Yu. Potential of the convention on the protection of the World cultural and natural heritage for solving environmental challenges at the lake Baikal World Heritage site // International Law. 2020. No. 4. P. 11–24 (in Russian). doi: 10.25136/2644-5514.2020.4.34727
33. Holleland H., Hamman E., Phelps J. Naming, shaming and fire alarms: the compilation, development and use of the list of World Heritage in Danger // Transnational Environmental Law. 2018. No. 8 (1). P. 35–57. doi: 10.1017/S2047102518000225

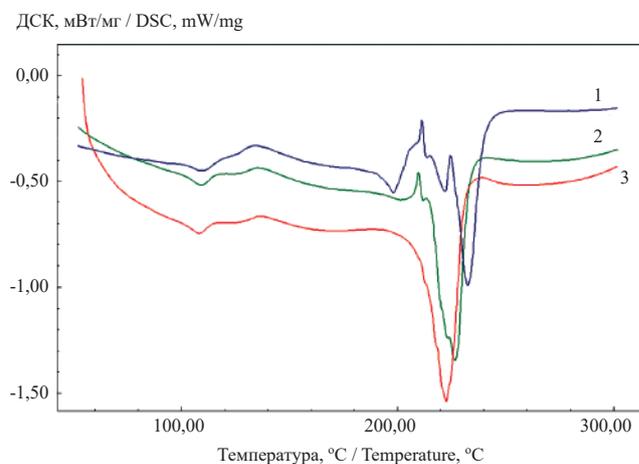


Рис. 3. ДСК-термограмма образцов полиэтилена: 1 – контроль, 2 – *F. solani*, 3 – *T. lignorum*
Fig. 3. DSC-thermogram of polyethylene samples: 1 – control, 2 – *F. solani*, 3 – *T. lignorum*

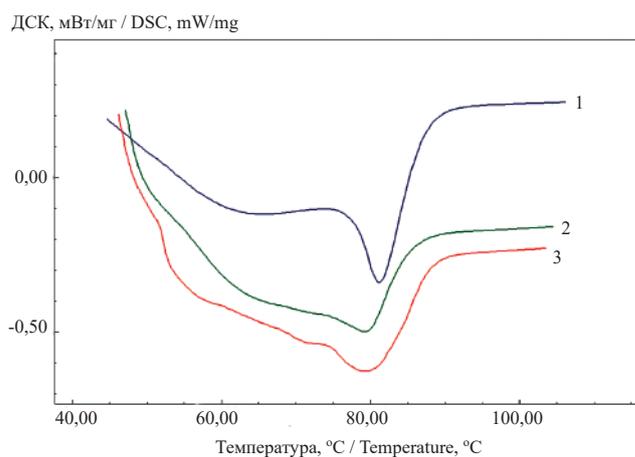


Рис. 2. ДСК-термограмма образцов сэвилена: 1 – контроль, 2 – *F. solani*, 3 – *T. lignorum*
Fig. 2. DSC-thermogram of sevilene samples: 1 – control, 2 – *F. solani*, 3 – *T. lignorum*

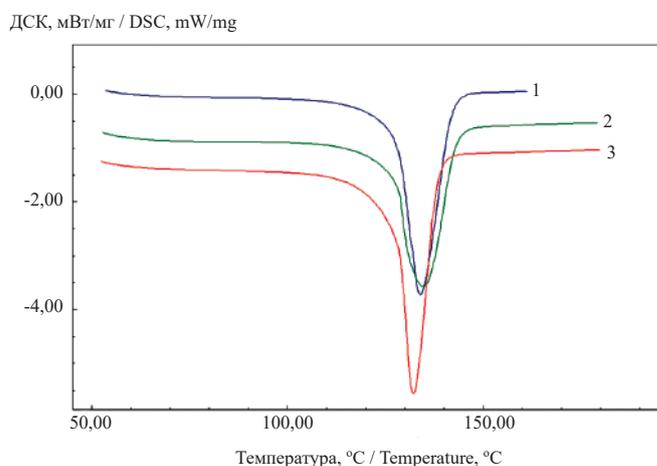


Рис. 3. ДСК-термограмма образцов полиэтилена: 1 – контроль, 2 – *F. solani*, 3 – *T. lignorum*
Fig. 3. DSC-thermogram of polyethylene samples: 1 – control, 2 – *F. solani*, 3 – *T. lignorum*

I Менделеевская экологическая экспедиция на Байкал (2021 г.)



Общая фотография участников экспедиции



Команда из г. Кирова



Команда из Удмуртской Республики



Команда из г. Саратова



Команда из г. Кургана



Команда из г. Дзержинска



Команда из г. Иркутска

Приезд участников менделеевской экспедиции в г. Байкальск



Научные руководители экспедиции
(Е.И. Тихомирова, Т.Я. Ашихмина, С.В. Азопков)



Е.И. Тихомирова и Т.Я. Ашихмина



Лекцию участникам читает
эксперт доцент Е.М. Гордеева



Лекцию участникам экспедиции читает
эксперт профессор РАН А.Р. Оганов



Участники менделеевской экспедиции



Встреча участников менделеевской экспедиции у костра

День гидроэкологии



Отбор воды из озера Байкал



Участники экспедиции пьют байкальскую воду



Отбор и химический анализ воды из р. Солзан, впадающей в оз. Байкал



Химический анализ воды



**День антропогенного воздействия на окружающую среду,
посещение территории бывшего Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК), деятельность которого прекращена в 2013 г.**



У карт-накопителей надшламовой воды БЦБК



Биологическое обследование территории вблизи БЦБК



Карта-накопитель надшламовой воды



Нарушенные экосистемы вблизи БЦБК



Химический анализ надшламовой воды



Экскурсия на станцию очистки надшламовой воды из карт-накопителей бывшего БЦБК, которая осуществляется сотрудниками Федерального экологического оператора (госкорпорация Росатом)



Внешний вид одного из блоков станции очистки



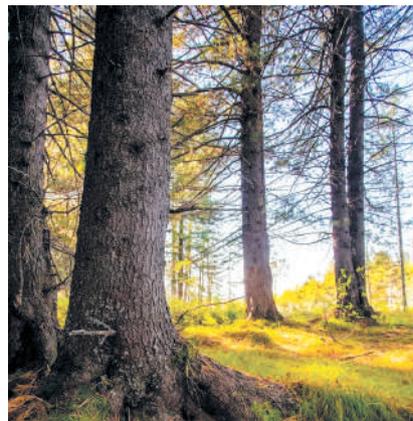
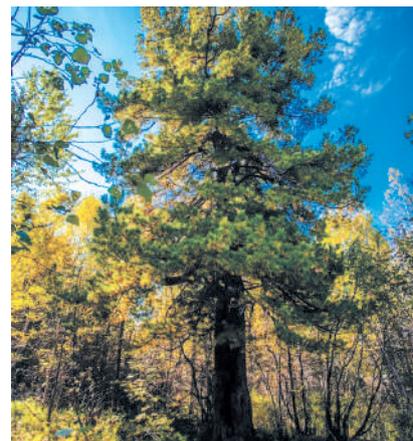
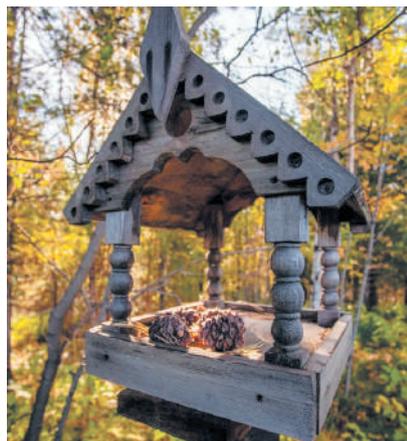
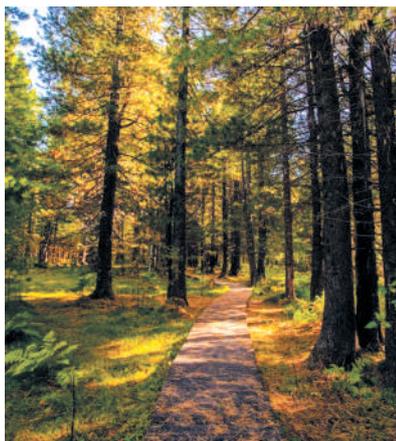
Встреча участников экспедиции с сотрудниками ФЭО



Очистка надшламовой воды в различных блоках станции очистки



**День биоразнообразия. Экскурсия
в Байкальский государственный природный
биосферный заповедник (Республика Бурятия)**



Экскурсия в г. Иркутск



Экскурсия в п. Листвянка (Иркутский район)



Первая «Менделеевская экологическая экспедиция» на Байкал

В Год науки и технологий в России впервые была реализована научно-исследовательская программа, в рамках которой проведена «Менделеевская экологическая экспедиция». Главной целью проведения экспедиции является формирование экологического мышления у студентов и школьников через понимание ценности и взаимосвязи всех элементов экосистем.

С 9 по 17 сентября 2021 г. учащиеся «Менделеевских классов» и студенты вузов научно-образовательного консорциума «Передовые ЭкоТехнологии» из шести регионов страны проводили собственные исследования уникальном природном объекте планеты – озере Байкал.

Участниками экспедиции стали более 100 человек: учащиеся, студенты, учителя, преподаватели вузов и организаторы экспедиции – сотрудники АНО Информационных центров атомной энергии из Иркутской, Кировской, Курганской, Нижегородской, Саратовской областей и Республики Удмуртия.

Старт экспедиции был дан в г. Москве. На площадке Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева юные экологи написали экологический диктант «ЭкоТолк», посвящённый вопросам охраны окружающей среды и реализации национального проекта «Экология». Из Москвы «менделеевцы» отправились самолётом в Иркутскую область.

Работа «менделеевцев» проходила под руководством научных кураторов: профессора Вятского государственного университета, доктора технических наук Т.Я. Ашихминой, заведующего лаборатории кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева С.В. Азопкова, профессора кафедры «Экология и техносферная безопасность», доктора биологических наук Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А. Е.И. Тихомировой.

Для всестороннего изучения природного комплекса в районе озера Байкал, исследования в природных условиях качества его воды и притоков, ознакомления с достопримечательностями Байкальского природного заповедника участники экспедиции были разделены на три группы. Программа исследований включала тематические дни: гидроэкологии, антропогенного влияния и биоразнообразия.

В день гидроэкологии юные исследователи отбирали и исследовали пробы воды в притоках, прибрежной зоне и в акватории оз. Байкал. В ходе исследований определяли щёлочность, кислотность, жёсткость и множество других химических показателей воды, отобранных в озере Байкал и в поймах впадающих в него рек.

В день антропологического воздействия на окружающую среду «менделеевцы» посетили территорию Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) – одного из крупнейших объектов накопленного экологического вреда в стране. Сотрудники Федерального экологического оператора (госкорпорация Росатом), обеспечивающие очистку надшламовой воды из карт-накопителей на станции очистки воды, рассказали участникам экспедиции, как осуществляется на сегодняшний день и будет проводиться ликвидация накопленного вреда, образовавшегося в результате деятельности комбината. Молодые исследователи провели отбор проб надшламовой воды из карт-накопителей на полигоне «Солзанский» и определили в ней содержание органических веществ, ионов свинца, железа, марганца, фосфатов, нитратов и нитритов, аммония, сульфидов и сульфатов, количество растворённого кислорода, а также обследовали экологическое состояние растительности на промплощадке бывшего БЦБК.

День биоразнообразия участники экспедиции провели в Республике Бурятия в Байкальском государственном природном биосферном заповеднике, а также посетили современные научно-исследовательские и образовательные центры, включая самый большой стационарный школьный планетарий России в иркутской школе № 19, Байкальскую астрофизическую обсерваторию ФГУП «Институт солнечно-земной физики Сибирского отделения РАН», Байкальский музей Иркутского научного центра Сибирского отделения РАН.

Параллельно с исследовательской работой участники экспедиции слушали лекции российского кристаллографа, минеролога, химика, профессора РАН Артёма Ромаевича Оганова; юриста-международника, специалиста в области международно-правовой охраны окружающей среды, доцента Волго-Вятского института Университета им. О.Е. Кутафина

Елены Михайловны Гордеевой; астрофизика, старшего научного сотрудника Института солнечно-земной физики Сибирского отделения РАН Сергея Арктуровича Язева. Молодые исследователи встречались с экспертами на открытых лекциях, участвовали в беседах с ними у костра, учились целеполаганию в жизни и карьере, знакомились с принципами правильного питания.

Всю экспедицию участники вели специальные дневники, куда фиксировали полученные во время исследований показатели, свои эмоции и впечатления. В век цифровых технологий было особенно необычно наблюдать за тем, с каким интересом и завидным постоянством начинающие молодые исследователи вносили данные от руки, возвращались к таблицам из дневников во время опытов и передавали дневники своим друзьям для написания пожеланий на память.

Во время экспедиции молодые исследователи делали для себя не только научные открытия, но и туристические. Некоторые впервые полетали на самолёте и побывали в г. Москве. Экскурсии по г. Иркутску и Байкальскому заповеднику поразили даже местных иркутских участников. А артистичные нерпы из Байкальского музея не оставили равнодушным даже самого экскурсовода. Участники экспедиции убедились в том, какая наша Россия огромная, какие имеются замечательные, уникальные природные объекты и что всё это надо бережно сохранять.

По завершении проекта участники экспедиции в своих школах и вузах провели круглые столы и дискуссии по результатам исследований и поделились впечатлениями

об увиденных красотах жемчужины мирового значения – оз. Байкал. Научные руководители программы планируют издать учебное пособие для учащихся старших классов по экологическому мониторингу природных и нарушенных территорий.

«Менделеевская экологическая экспедиция» показала, что тема экологии очень близка молодому поколению как учащимся школ, гимназий, лицеев, так и студентам вузов и техникумов. Участники экспедиции своими глазами увидели на примере БЦБК, как важно осознанно подходить к любым промышленным процессам, ставя во главу угла безопасность окружающей среды. Проводя исследования на оз. Байкал, его притоках и окрестностях, молодые исследователи почувствовали важность сохранения природных богатств и увидели перспективы, которые открывает им профессия промышленного эколога. Нет сомнения в том, что такой проект станет ежегодным.

«Менделеевская экологическая экспедиция» прошла по инициативе Федерального экологического оператора (предприятие Госкорпорации «Росатом») и организационной поддержке сети Информационных центров по атомной энергии, Иркутского областного отделения Всероссийского общества охраны природы и вузов в составе научно-образовательного консорциума «Передовые ЭкоТехнологии».

*С. В. Занько,
руководитель Информационного центра
по атомной энергии в Кировской области*

Экология и устойчивое развитие: приоритеты науки и образования

31 мая 2021 г. в Институте проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова (ИПЭЭ) РАН состоялся Всероссийский научно-практический семинар «Экология и устойчивое развитие: приоритеты науки и образования».

Открывая мероприятие, доктор биологических наук, профессор, член-корреспондент РАН В.М. Захаров (Институт биологии развития им. Н.К. Кольцова РАН) подчеркнул, что проблемы устойчивого развития (УР) требуют пристального изучения, прежде всего, с экологической точки зрения. Необходимы специальные исследования, позволяющие связать механизмы обеспечения устойчивости природных систем разного уровня (включая биосферу) и общества.

На пленарном заседании С.Н. Бобылев, доктор экономических наук, профессор (МГУ им. М.В. Ломоносова) обратил внимание, что при переходе к УР структура экономики, потребительское поведение изменяются. Они должны вписываться в естественную хозяйственную ёмкость биосферы, однако сегодня смысл развития цивилизации – максимизация (рост производства и потребления, финансовых результатов и т. п.).

Доктор биологических наук, профессор, академик РАН Д.С. Павлов (ИПЭЭ РАН) отметил, что УР и будущее человечества в целом связаны с ролью биологического разнообразия. В качестве альтернативы традиционному природопользованию, основанному на изъятии ресурсов, может быть предложена экологическая концепция, в рамках которой эксплуатация естественных экосистем возможна только при условии сохранения их структуры и средообразующих функций.

Доктор экономических наук, профессор, член-корреспондент РАН В.И. Данилов-Данильян (Институт водных проблем РАН) назвал возможность УР в обществе потребления культурным мифом. Есть и научные мифы, например, коэволюция общества и природы (эволюция техносферы, в отличие от биосферы, происходит по другим принципам – она ускоряется, что видно по внедрению всё новых изобретений, которые при этом не всегда устраняют, как в природе, старые), биотическая регуляция (известно множество примеров регулирующего действия биоты, но

это частные случаи, распространение которых на общие закономерности в глобальном масштабе не работает), ноосфера (В.И. Вернадский рассматривал её как одно из состояний биосферы, однако биосфера не предназначена для изменения человеком, и пока сфера разума ещё не наступила). Сами по себе слова об УР – это пустое множество. Абсолютно необходимо перейти к иным моделям развития, и ключевыми средствами при этом выступают наука, образование и культура.

Указанные выше направления реализации УР были затронуты в ходе обсуждения пленарных докладов.

Доктор географических наук, профессор Ю.Л. Мазуров (МГУ им. М.В. Ломоносова) отметил, что в содержании УР всё меньше становится экологического, всё больше социально-экономического. В то же время, УР – не альтернатива какому-то общественному строю (капитализм, социализм), его можно определить как доктрину более широкою, чем смена социально-экономических формаций.

С точки зрения оценки рисков в окружающей среде, достижение УР постепенно уступает место декарбонизации, смягчению последствий изменения климата и т. п. Целостный подход, свойственный УР, при этом не реализуется – преобладает монетизация, а не экологизация (Р.Б. Сандлерский, кандидат биологических наук, ИПЭЭ РАН). Вместе с этим обеспокоенность российского населения экологическими проблемами за последние 25 лет снижается обратно росту средней заработной платы. В стране существенно растёт объём отходов производства и потребления, индексация платежей за загрязнение окружающей среды ниже темпов инфляции (И.П. Блоков, кандидат технических наук, Российское отделение «Гринпис»).

В целом в постиндустриальном обществе основным источником угроз становится не промышленное производство, как, согласно Э. Тоффлеру, было прежде, а сфера услуг (школа, вузы, медицина и т. п.) (А.А. Авраменко, кандидат экономических наук, доцент, МГИМО). В связи с этим важную роль в достижении УР играет образование, однако специалист по УР напоминает десятиборца – столько всего он должен знать и уметь. В

то же время профессиональный стандарт в области УР отсутствует, нет и соответствующей специальности высшего образования, а также научной специальности (А.Л. Демчук, доктор политических наук, профессор, МГУ им. М.В. Ломоносова).

В тему УР должны быть погружены все, начиная с детского сада. Устойчивое развитие – не то, что надо запомнить и выучить, а как действовать (М.В. Гуреева, школа № 14, г. Москва). Однако в новых федеральных государственных образовательных стандартах начального и основного общего образования экология и УР отнесены к сфере воспитания (2021 г.) и находят отражение только в личностных образовательных результатах. Предмета «Экология» в основной школе как не было, так и нет (доктор педагогических наук, профессор С.В. Суматохин, Московский городской педагогический университет). Имеют место отдельные инициативы, например, в курсе для школьников 10–11 классов «Кубановедение» изучается тема «Природный капитал как основа устойчивого развития региональной экономики» (доктор экономических наук, профессор М.В. Терешина, Кубанский государственный университет).

Тематика УР сложна как для воспитателей детских садов, школьных учителей, так и для преподавателей вузов, при этом сказывается традиционная узкая специализация (доктор педагогических наук, профессор Д.С. Ермаков, РУДН). В целом, как подчеркнула О.А. Дорофеева (ООО «АГК Экология»), основная проблема УР, возможно, не в науке, а в культуре отношения к окружающей среде.

В заключение участники семинара отметили принципиальную важность исследований и образования в области экологии и УР. Актуальные научные результаты и экспертные оценки должны вовлекаться в процесс принятия политических и социально-экономических решений, разработки государственных, региональных и муниципальных программ, доводиться до сведения широкой общественности, в том числе, через средства массовой информации, в популярной форме, использоваться при реализации учебных курсов и просветительских проектов.

*Д. С. Ермаков,
доктор педагогических наук, профессор
Российского университета дружбы народов*

Экологический форум в Кирове

23–25 ноября в Вятском государственном университете прошёл III Всероссийский научно-практический форум «Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии».

Организаторами Форума выступили Вятский государственный университет (ВятГУ), ФГУП «ФЭО», Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), и Информационный центр по атомной энергии г. Кирова. Программа Форума включала ряд мероприятий, в которых приняли участие молодые исследователи, ведущие специалисты из вузов, академических институтов, природоохранных организаций, промышленных предприятий России.

Работа Форума началась 23 ноября с проведения очного этапа III Всероссийского молодёжного конкурса научно-исследовательских проектов «Разработка методов и технологий обращения с отходами производства и потребления, организация экологического мониторинга». Конкурсной комиссии было представлено 38 проектов, которые поступили из 6 регионов России. Молодые исследователи представляли свои проекты как очно (18 проектов), так и в дистанционном формате. Победители были награждены дипломами от ВятГУ, Западно-Уральского межрегионального управления Росприроднадзора, Министерства охраны окружающей среды Кировской области, Общественной палаты Кировской области. Призы для участников конкурса предоставило ПАО «ВТБ».

23 ноября состоялась интеллектуальная игра «Zero Waste». Свои силы и знания проверили студенты из пяти вузов, входящих в Федеральный научно-образовательный консорциум «Передовые ЭкоТехнологии»: ВятГУ, Удмуртского государственного университета, Иркутского национального исследовательского технического университета, Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., Курганского филиала РАНХиГС, кроме того, в игре приняла участие команда Волго-Вятского филиала Университета им. О.Е. Кутафина (МГЮА).

Игра проходила в формате телемоста Киров–Курган–Иркутск в два этапа. На первом этапе – «Сделай ставку» – студенты показали свои знания в области рециклинга отходов

производства и потребления, снижения углеродного следа и «зелёных» стартапов. Победителями первого этапа игры стала команда Иркутского национального исследовательского технического университета. На втором этапе команды защищали кейсы, посвящённые новой системе обращения с отходами I и II классов опасности, которая начнёт работать с 1 марта 2022 г. По итогам защит кейсов первое место заняла команда Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., второе – команда ВятГУ, а третье место – команда Иркутского национального исследовательского технического университета.

24 ноября начала работу III Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Технологии переработки отходов с получением новой продукции». Работа конференции началась с пленарной сессии «Выстраивание комплексной системы рециклинга в России». В этом году конференция собрала 182 участника из 20 регионов России, 39 научных и образовательных организаций, 22 природоохранных организаций и предприятий.

Конференцию открыл и поприветствовал её участников ректор ВятГУ В.Н. Пугач. С приветствием выступили Р.А. Береснев – Председатель Законодательного собрания Кировской области, А.В. Албегова – Министр охраны окружающей среды Кировской области, С.Н. Улитин – Председатель Общественной Палаты Кировской области, Л.И. Перминов – Вице-президент ВТПП, Е.А. Перминова – председатель комиссии по экологии и природопользованию Законодательного собрания Кировской области.

На пленарном заседании конференции выступили: начальник управления по реализации проектов в сфере экологии Госкорпорации «Росатом» И.В. Федорчук, директор по развитию АО «Русатом Гринвэй» Е.А. Демичева, эксперт по экологическим правам Совета при Президенте РФ по развитию гражданского общества и правам человека Е.А. Есина, директор Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, доктор химических наук С.А. Рубцова. В ходе пленарной сессии обсуждались перспективы внедрения федеральной государственной информационной системы по обращению с отходами I–II клас-

сов опасности – первого этапа реализации Комплексной системы обращения с отходами I–II классов опасности.

В рамках секционных заседаний были представлены доклады, посвящённые методам и технологиям переработки отходов с получением новой продукции, технологиям переработки и рециклинга отходов, биотехнологиям утилизации и обезвреживания отходов. Доклады участниками конференции были сделаны как в очном формате, так и онлайн. Все доклады были выполнены ведущими специалистами в области обращения с отходами из разных регионов России.

XIX Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем» начала свою работу 25 ноября. География участников конференции традиционно очень широка, учёные из 20 регионов России и 6 иностранных государств представили результаты своих исследований. С пленарными докладами выступили: канд. биол. наук, доцент, зав. отделом почвоведения ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН Е.М. Лаптева, д-р биол. наук, доцент, зав. отделом лесобиологических проблем севера ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН С.В. Загирова, д-р геогр. наук, профессор Пермского государственного национального исследовательского

университета С.А. Двинских, д-р биол. наук, профессор, ведущий научный сотрудник, зав. лабораторией ФГБНУ «Федеральный аграрный центр Северо-Востока имени Н.В. Рудницкого» Т.К. Шешегова, д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник, зав. НИЛ биомониторинга ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и ВятГУ Т.Я. Ашихмина.

Тематика научных докладов, представленных на секциях, была очень широка: экологический мониторинг природных систем, методы биодиагностики в оценке качества окружающей среды, химия и экология почв, экология микроорганизмов, растений и животных и их значение в оценке состояния окружающей среды.

По итогам конференции опубликованы 2 сборника материалов конференции, которые размещены на сайте конференции: <https://biomonitoring.wixsite.com/forum>

*Т. Я. Ашихмина,
зам. председателя форума,
д. т. н., профессор, г. н. с.,
зав. НИЛ биомониторинга ИБ ФИЦ
Коми НЦ УрО РАН и ВятГУ
С. Ю. Огородникова,
ответственный секретарь форума,
к. б. н., доцент, с. н. с. НИЛ биомониторинга ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН*

Индекс 82027



ISSN 1995-4301



9 771995 430004