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

Теоретическая и прикладная ЭКОЛОГИЯ

2020

№ 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

передовые экотехнологии

Первый заместитель генерального директора по реализации экологических проектов ФГУП «Федеральный экологический оператор» к. т. н. М. В. Корольков

Ректор Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева д. х. н., профессор РАН, А. Г. Мажуга

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ КОНСОРЦИУМ «ПЕРЕДОВЫЕ ЭКОТЕХНОЛОГИИ»

По инициативе учёных РХТУ им. Д.И. Менделеева и при поддержке руководства ФГУП «Федеральный экологический оператор» в июле 2020 г. на базе данного университета создан Федеральный научно-образовательный Консорциум «Передовые ЭкоТехнологии». Структура Консорциума включает: попечительский Совет, координационный Совет, исполнительную дирекцию и организации – члены Консорциума. В качестве членов в состав Консорциума вошли: РХТУ им. Д. И. Менделеева, Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., Удмуртский государственный университет, Вятский государственный университет, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Удмуртский федеральный исследовательский Центр УрО РАН, Курганский филиал РАНХиГС, АО «Русатом Гринвэй», Общероссийское межотраслевое объединение работодателей в сфере охраны окружающей среды «РУСРЕЦИКЛИНГ». Всеми руководителями организаций – членов Консорциума подписано соглашение о сотрудничестве.

МИССИЯ КОНСОРЦИУМА: трансформация технологического облика промышленной и общественной философии России для достижения устойчивого развития, формирования экономики замкнутого цикла и использования передовых экологических технологий через объединение научных и экспертных компетенций.

ЦЕЛИ КОНСОРЦИУМА:

- разработка и внедрение комплексных научно-технических программ;
- экспертная оценка технологий;
- образование и экологическое просвещение;
- популяризация экотехнологий.

ЗАДАЧИ КОНСОРЦИУМА:

1. Разработка новых технологий утилизации и переработки промышленных отходов, включая объекты накопленного вреда.
2. Подготовка кадров (ВО, ДПО) в рамках сетевых образовательных программ участников Консорциума.
3. Экспертиза технологических решений в области переработки промышленных отходов, формирования замкнутых циклов и др.
4. Популяризация и просвещение: формирование экологического сознания, популяризация и развитие программ ответственной заботы, содействие эковолонтёрству и др.

ДОРОЖНАЯ КАРТА

1. Подписание участниками Соглашения о Консорциуме.
2. Подготовка аналитического доклада в Государственную Думу РФ и Совет Федераций.
3. Разработка айдентики Консорциума.
4. Подготовка плана мероприятий, направленных на популяризацию экотехнологий.
5. Организация конкурсов научных и инновационных проектов для школьников, студентов, аспирантов и молодых учёных.
6. Формирование базы проектов перспективных технологий утилизации и переработки промышленных отходов, организация тематического конкурса в рамках дополнительного рубрикатора РФФИ.
7. Разработка сетевых магистерских программ в области технологий переработки промышленных отходов.
8. Разработка программ ДПО в области технологий переработки промышленных отходов.
9. Организация просветительских мероприятий для школьников и учителей.

Планируется сотрудничество с рядом академических Институтов РАН: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина, Институт органической химии им. Зелинского, Институт металлургии Уральского отделения РАН и др.

Теоретическая и прикладная ЭКОЛОГИЯ

№ 4, 2020

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 (№ 2091 по состоянию 24.03.2020).

Журнал включён в каталог периодических изданий Ульрих (Ulrinch'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». Журнал издаётся при поддержке ФГУП «Федеральный экологический оператор».

Главный редактор **Т.Я. Ашихмина**,
д.т.н., профессор, главный научный сотрудник,
зав. лабораторией Института биологии Коми НЦ УрО РАН
и Вятского государственного университета

Зам. главного редактора **Л.И. Домрачева,**
д.б.н., профессор Вятской государственной
сельскохозяйственной академии

Зам. главного редактора **С.В. Дёгтева**,
д.б.н., директор Института биологии 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
Института биологии Коми НЦ УрО РАН

Технические секретари:
Т.И. Кутявина, к.б.н., старший научный сотрудник
Вятского государственного университета,
В.В. Рутман, инженер
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. Подписные индексы 82027, 48482 в каталоге Агентства «Роспечать». 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, Динамовский проезд, 4.
Оригинал-макет – Татьяна Коршунова, фото на 4-й стр. обложки – Александр Широких, перевод – Григорий Кантор, администратор сайта журнала – Вячеслав Рутман, выпускающий редактор – Мария Зелаева.
Директор издательства «О-Краткое» Евгений Дрогов

© Оформление. Издательство «О-Краткое»

12+

Дата выхода номера: 18.11.2020.
Тираж 1150 экз. Заказ № 2438 Цена свободная.

Типография: ООО «Кировская областная типография»
Адрес типографии: 610004, Кировская область, г. Киров, ул. Ленина, 2 в

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ:

А.М. Асхабов	д.г.-м.н., академик РАН, научный руководитель Федерального исследовательского центра «Коми НЦ УрО РАН»
Т.К. Головко	д.б.н., профессор, главный научный сотрудник Института биологии Коми НЦ УрО РАН
А. Гросс	д.х.н., профессор Орхусского университета (Дания)
Е.В. Дабах	к.б.н., старший научный сотрудник Института биологии 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 Института биологии 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 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. Литвинец	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 Института биологии 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 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. Юнгблюд	д.и.н., профессор Вятского государственного университета

Theoretical and Applied ECOLOGY

No. 4, 2020

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. The journal is published with the support of the Federal State Unitary Enterprise "Federal Ecological Operator".

***Editor-in-Chief* T.Ya. Ashikhmina,**
Doctor in Technical Sciences, Professor, Chief Researcher, Head of Laboratory of Vyatka State University, Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of RAS

***Vice-Editor-in-Chief* L.I. Domracheva,**
Doctor in Biology, Professor of Vyatka State Agricultural Academy

***Vice-Editor-in-Chief* S.V. Degteva,**
Doctor in Biology, Director of the Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of 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 Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of RAS

Technical Secretaries:
T.I. Kutyavina, PhD in Biology, Senior Researcher of Vyatka State University,
V.V. Rutman,
Engineer 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, 48482 in the catalogue of Agency "Rospechat".

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 Gilyarovsky 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: 4 Dynamoskiy proezd, Kirov region, Russia, Kirov, 610020. E-mail: okrat@okrat.ru. Designer – Tatiana Korshunova. Back cover photo – Aleksandr Shirokikh. Translation – Grigoriy Kantor. Administrator of Web site – Vyacheslav Rutman. Managing editor – Mariya Zelayeva Director of the publishing house "O-Kratkoe" Evgeniy Drogov

© Publishing house "O-Kratkoe".

12+

Release date: 18 November 2020.
Circulation 1150 copies. Order No. 2438. Free price.

Typography: "Kirov regional printing house"
Printing Address: 2в Lenin St., Kirov, Kirov region, Russia, 610004

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

A.M. Askhabov	Doctor in Geology and Mineralogy, Academician of RAS, Scientific Director of the Federal Research Center "Komi Science Center of the Ural Branch of RAS"
T.K. Golovko	Doctor in Biology, Professor, Chief Researcher of Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of RAS
A. Gross	Doctor in Chemistry, Professor of Aarhus University (Denmark)
E.V. Dabakh	PhD in Biology, Senior Researcher of Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of 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 the Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of 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, Scientific Director of Institute of Chemistry of the Komi Science Centre of the Ural Branch of 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 Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Branch of 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 of the Komi Science Centre of the Ural Branch of 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

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. МОДЕЛИ И ПРОГНОЗЫ

МОНИТОРИНГ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННО НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ СРЕД И ОБЪЕКТОВ

ЭКОЛОГИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

ПРОБЛЕМЫ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

АГРОЭКОЛОГИЯ

ОБЗОРЫ

М. В. Корольков, А. Г. Мажуга Основы государственной политики Российской Федерации по созданию новой отрасли переработки промышленных отходов 6

О. Э. Муратов Проблемы обращения с обеднённым гексафторидом урана (обзор) 13

V. A. Kotok, V. L. Kovalenko General information on the recycling of chemical power sources. Complex recycling of lead-acid batteries 22

СТАТЬИ

Е. И. Карпенко, Н. И. Санжарова, А. В. Панов Алгоритм реализации программы радиационно-экологического мониторинга окружающей среды в регионе размещения ядерно- и радиационно-опасных объектов 30

А. С. Олькова, Е. В. Маханова Сравнительный анализ экологического состояния почв вблизи полигонов хранения отходов разного времени функционирования 35

А. С. Лохов, М. Г. Губайдуллин, В. Б. Коробов, А. Г. Тутыгин Географо-экологическое районирование трассы нефтепровода по степени опасности воздействия на окружающую среду при аварийных разливах нефти в Арктике 43

А. М. Дрегуло, В. З. Родионов «Горячие точки» ХЕЛКОМ: животноводческий комплекс «Пашский» как объект накопленного вреда окружающей среде 49

С. Л. Фукс, В. Ю. Филатов, С. В. Хитрин, С. В. Девятерикова Изучение возможности снижения ртутных загрязнений почвенного слоя промзоны химического предприятия 55

А. Г. Мажуга, В. А. Колесников, Д. А. Сахаров, М. В. Корольков Техногенные отходы I–II классов опасности – ресурс для получения вторичных продуктов 61

С. Ю. Горбунова, И. Н. Гудвилович Выращивание *Spirulina platensis* (Nordst.) Geitler на сточных водах птицефабрик 68

А. К. Мазитова, И. А. Сухарева, А. Ф. Аминова, Г. Г. Ягафарова, Р. И. Хангильдин, Э. Г. Мухаметзянова Окислительный метод очистки сточных вод предприятий деревообрабатывающей промышленности 75

А. С. Макарова, А. Н. Федосеев Стабилизация ртути из ртутьсодержащих отходов с помощью серы и пирита 81

А. А. Нестер, А. А. Никитин, О. В. Романишина, В. В. Мысливборский, С. В. Атаев, О. С. Тютюнник, Н. М. Гордий Экономический эффект экологической безопасности гальванического производства 86

Г. К. Бозарова, А. Е. Хачатуров Место биодеградируемых полимеров в общем объёме производства и использования пластиков 93

Н. П. Тарасова, А. А. Занин, П. С. Соболев, А. Н. Павлюк «Зелёные» подходы к переработке серосодержащих отходов 100

В. Г. Петров, Н. Е. Суксин Утилизация твёрдых отходов гальванического производства по нанесению цинковых покрытий 106

Р. К. Закиров, Ф. Ю. Ахмадуллина, Е. С. Балымова Перспективы сонохимической обработки сточных вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества 111

Й. В. Кобелева, А. С. Сироткин, Т. В. Вдовина, Н. Н. Шургалина, Е. И. Сидорова Наноструктурированные реагенты на основе железа в процессах биологической очистки сточных вод 117

О. П. Дружакина, И. Л. Бухарина, А. Г. Ковальчук Утилизация отходов в Удмуртской Республике: анализ сырьевой базы и современных тенденций 123

Л. В. Кондакова, Е. В. Дабах, А. П. Кислицына Формирование биоценоза на техногенных отходах 129

Л. А. Николаева, Н. Е. Айкенова Адсорбционная очистка фенолсодержащих сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий 136

Н. В. Сырчина, Л. В. Пилип, Т. Я. Ашихмина, Н. Н. Богатырёва Рациональная утилизация отработанной серной кислоты, образующейся при производстве хлора 143

И. А. Зырянов, А. П. Позолотин, А. Г. Будин, Е. В. Кантор, А. С. Владыкин Экспериментальное исследование влияния электростатического поля на выбросы оксида углерода(II) и оксида азота(II) при сжигании полимеров 149

Т. А. Трифонова, А. А. Марцев, О. Г. Селиванов Газовоздушные выбросы стеклотарного производства как фактор риска здоровью населения 155

И. Г. Широких, Я. И. Назарова, А. А. Широких, Е. В. Товстик, Т. Я. Ашихмина Поиск стрептомицетов-целлюлозолитиков для переработки отходов растениеводства 162

ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ

А. П. Баранов, М. И. Лунёв, Л. П. Воронина Модификация биотеста с энхитреидами для оценки характера загрязнения субстрата осадками сточных вод 169

РЕМЕДИАЦИЯ И РЕКУЛЬТИВАЦИЯ

Л. И. Домрачева, С. Г. Скугорева, Т. Я. Ашихмина, С. Ю. Огородникова, Л. В. Кондакова, Е. О. Великоредчанина, А. В. Короткова, А. Л. Ковина Использование отработанного активного ила для очистки сточных вод, загрязнённых тяжёлыми металлами 176

Е. Г. Пилажов, А. Т. Сагинаев, М. Д. Уразгалиева, А. А. Аронова, С. А. Изгалиев Новый подход к утилизации нефтезагрязнённой почвы 185

Э. Х. Сакаева, Л. В. Рудакова Оценка биологической активности техногрунтов на основе буровых шламов для рекультивации нарушенных земель 192

М. А. Шумилова, В. Г. Петров Новый подход в разработке плана ремедиации почвы, загрязнённой промышленными отходами 198

Е. И. Тихомирова, А. В. Алексашин, А. В. Кошелев, О. В. Атаманова Разработка технологических решений и способов получения гумино-минеральных композиций для задач рекультивации нефтезагрязнённых территорий 203

СОЦИАЛЬНАЯ ЭКОЛОГИЯ

Б. И. Кочуров, Э. А. Блинова Оценка экологических последствий использования полимерных изделий 210

О. В. Никитин, В. З. Латыпова, Т. Я. Ашихмина, Р. С. Кузьмин, Э. И. Насырова, И. И. Харипов Микроскопические частицы синтетических полимеров в пресноводных экосистемах: изученность и современное состояние 216

И. С. Сазыкин, Т. Н. Ажогина, Л. Е. Хмелевцова, М. И. Хаммами, М. А. Сазыкина Роль очистных сооружений сточных вод в распространении генов резистентности к антибиотикам 223

А. Г. Мажуга, В. А. Колесников, Д. О. Лемешев, Т. В. Конькова, М. В. Корольков, А. В. Колесников Подготовка кадров для решения проблемы обезвреживания техногенных отходов I и II классов опасности 231

Е. М. Гордеева Регулирование деятельности по обращению с отходами: мировые тренды и опыт Европейского Союза 237

ИНФОРМАЦИЯ

М. В. Корольков Государственная информационная система учёта и контроля за обращением с отходами I и II классов опасности 242

ХРОНИКА

Е. И. Тихомирова Второй Всероссийский научно-общественный форум «Экологический форсайт» 244

Т. Я. Ашихмина, С. Ю. Огородникова Экологический форум на Вятке 245

CONTENTS

REVIEWS

THEORETICAL PROBLEMS OF ECOLOGY

M. V. Korolkov, A. G. Mazhuga Fundamentals of the state policy of the Russian Federation to create a new industry for industrial waste processing 6

O. E. Muratov Handling problems of depleted uranium hexafluoride (review) 13

V. A. Kotok, V. L. Kovalenko General information on the recycling of chemical power sources. Complex recycling of lead-acid batteries 22

ARTICLES

METHODOLOGY AND RESEARCH METHODS. MODELS AND FORECASTS

E. I. Karpenko, N. I. Sanzharova, A. V. Panov Algorithm for implementing the program of radioecological monitoring of the environment in the vicinity of nuclear and radiation-hazardous facilities 30

A. S. Olkova, E. V. Mahanova Comparative analysis of the ecological state of soils near waste landfills of different periods of operation 35

MONITORING OF ANTHROPOGENICALLY DISTURBED AREAS

A. S. Lokhov, M. G. Gubaidullin, V. B. Korobov, A. G. Tutygin Geographical and ecological land zoning of onshore oil pipeline location by level of hazard to environment from emergency oil spills in Arctic region 43

A. M. Dregulo, V. Z. Rodionov HELCOM "hot spots": cattle-breeding complex "Pashskiy"as the object of accumulated environmental damage 49

CHEMISTRY OF NATURAL ENVIRONMENTS AND OBJECTS

S. L. Fuks, V. Y. Filatov, S. V. Khitrin, S. V. Devyaterikova Study of the possibility of reducing mercury contamination of the soil layer at the industrial zone of the chemical enterprise 55

ECOLOGIZATION OF PRODUCTION

A. G. Mazhuga, V. A. Kolesnikov, D. A. Sakharov, M. V. Korolkov Technogenic waste of I and II hazard classes – a resource for obtaining secondary products 61

S. Yu. Gorbunova, I. N. Gudvilovich Cultivation of *Spirulina platensis* (Nordst.) Geitler on waste water of poultry farms 68

A. K. Mazitova, I. A. Sukhareva, A. F. Aminova, G. G. Yagafarova, R. I. Khangildin, E. G. Mukhametzyanova Oxidative method of wastewater treatment of woodworking industry enterprises 75

ECOLOGIZATION OF PRODUCTION

A. S. Makarova, A. N. Fedoseev Stabilization of mercury from mercury-containing waste with sulfur and pyrite 81
A. A. Nester, O. O. Nikitin, O. V. Romanishina, V. V. Mysliborskiy, S. V. Ataev, O. S. Tyutyunnik, N. M. Gordiy Economic effect of environmental safety of galvanic production 86
G. K. Bozarova, A. E. Khachaturov The place of biodegradable polymers in the total volume of plastics production 93
N. P. Tarasova, A. A. Zanin, P. S. Sobolev, A. N. Pavlyuk "Green" methods for recycling of sulfur-containing waste 100
V. G. Petrov, N. E. Suksin Disposal of solid waste from electroplating production for applying zinc coatings 106
R. K. Zakirov, F. Y. Akhmadullina, E. S. Balymova Prospects for sonochemical treatment of wastewater containing synthetic surfactants 111
Y. V. Kobeleva, A. S. Sirotkin, T. V. Vdovina, N. N. Shurgalina, E. I. Sidorova Iron-based nanostructured reagents in the processes of biological wastewater treatment 117

PROBLEMS OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

O. P. Druzhakina, I. L. Bukharina, A. G. Kovalchuk Waste disposal in the Udmurt Republic: analysis of the raw material base and current trends 123
L. V. Kondakova, E. V. Dabakh, A. P. Kislitsina Biocoenosis formation on technogenic wastes 129
L. A. Nikolaeva, N. E. Aikenova Adsorption purification of phenol-containing wastewater from oil refineries 136
N. V. Syrchina, L. V. Pilip, T. Ya. Ashikhmina, N. N. Bogatyryova Rational utilization of sulfuric acid waste generated during chlorine production 143
I. A. Zyryanov, A. P. Pozolotin, A. G. Budin, E. V. Kantor, A. S. Vladykin The experimental investigation of the electrostatic field influence on carbon monoxide and nitric oxide exhausting during the polymer combustion 149
T. A. Trifonova, A. A. Martsev, O. G. Selivanov Gas-air emissions from glass container production as a risk factor for public health 155

AGROECOLOGY

I. G. Shirokikh, Y. I. Nazarova, A. A. Shirokikh, E. V. Tovstik, T. Ya. Ashikhmina Screening of streptomycetes-cellulolytics for processing crop production waste 162

ECOTOXICOLOGY

A. P. Baranov, M. I. Lunev, L. P. Voronina Modification of a bioassay with enchitreides for ecotoxicological assessment of contaminated soil 169

REMEDIATION AND RECULTIVATION

L. I. Domracheva, S. G. Skugoreva, T. Ya. Ashikhmina, S. Yu. Ogorodnikova, L. V. Kondakova, E. O. Velikoredchanina, A. V. Korotkova, A. L. Kovina The use of waste activated sludge for the treatment of waste water contaminated with heavy metals 176
E. Gilazhov, A. Saginayev, M. Urazgaliyeva, A. Aronova, S. Izgaliyev New approach to utilization of oil-polluted soil 185
E. Kh. Sakaeva, L. V. Rudakova Assessment of the biological activity of industrial soils based on drill slurries for reclamation of disturbed lands 192
M. A. Shumilova, V. G. Petrov A new approach to developing a remediation plan for soil contaminated with industrial waste 198
E. I. Tikhomirova, A.V. Alekshashin, A. V. Koshelev, O. V. Atamanova Development of technological solutions and methods for obtaining humic-mineral compositions for the tasks of recultivation of oil-contaminated areas 203

SOCIAL ECOLOGY

B. I. Kochurov, E. A. Blinova Assessment of ecological impacts of using polymer products 210
O. V. Nikitin, V. Z. Latypova, T. Ya. Ashikhmina, R. S. Kuzmin, E. I. Nasyrova, I. I. Haripov Microscopic particles of synthetic polymers in freshwater ecosystems: review and the current state of the problem 216
I. S. Sazykin, T. N. Azhogina, L. E. Khmelevtsova, M. I. Khammami, M. A. Sazykina Role of wastewater treatment plants in distribution of antibiotic resistance genes 223
A. G. Mazhuga, V. A. Kolesnikov, D. O. Lemeshev, T. V. Konkova, M. V. Korolkov, A. V. Kolesnikov Training of personnel for solving the problem of neutralization of man-made waste of I and II hazard classes 231
Y. M. Gordeeva Waste management law and policy: global trends and European Union experience 237

INFORMATION

M. V. Korolkov The state information system for accounting and control over the management of waste of I and II hazard classes 242

CHRONICLE

E. I. Tikhomirova The second All-Russian scientific and public forum "Environmental Foresight" 244
T. Ya. Ashikhmina, S. Yu. Ogorodnikova Environmental forum in the Vyatka region 245

УДК 628.4.038+658.567.1 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-006-012

Основы государственной политики Российской Федерации по созданию новой отрасли переработки промышленных отходов

© 2020. М. В. Корольков[1], к. т. н., первый зам. ген. директора по реализации экологических проектов,
А. Г. Мажуга[2], д. х. н., профессор РАН, ректор,
[1]ФГУП «Федеральный экологический оператор»,
119017, Россия, г. Москва, Пыжевский переулок, д. 6,
[2]Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: MVKorolkov@rosfeo.ru, priem@muctr.ru

Проблема загрязнения окружающей среды отходами производства и потребления является одной из наиболее острых в Российской Федерации и требует системного и безотлагательного решения. В связи с этим Правительством Российской Федерации был разработан федеральный проект «Инфраструктура для обращения с отходами I–II классов опасности» в составе национального проекта «Экология». Федеральным проектом предусмотрено создание сети экологических технопарков – производственно-технических комплексов по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов опасности, оснащённых наилучшими доступными технологиями и высококвалифицированными кадрами. В качестве технологий переработки отходов I и II классов опасности на создаваемых экотехнопарках предлагается физико-химическая обработка отходов, демеркуризация и высокотемпературное обезвреживание. Поручениями Президента Российской Федерации была подчеркнута необходимость обеспечения безопасности при обращении с отходами I и II классов опасности. Платформой для этих изменений стала идеология «зелёного» роста и ориентированность на рациональное природопользование. Для реализации этой цели крайне важно создать эффективную государственную информационную систему учёта образования отходов I и II классов опасности на основе, которой моделируется расположение производственно-логистической инфраструктуры, позволяющей перерабатывать весь объём образующихся на предприятиях данных видов отходов и возвращать полезные компоненты после рециклинга в хозяйственный оборот. Для создаваемой новой отрасли переработки отходов производства и потребления с получением товарной продукции с высокой добавленной стоимостью, важной задачей является подготовка кадров.

Ключевые слова: правовые основы, технологии утилизации, обезвреживание, получение новой продукции, геоинформационная система учёта образования отходов, экобезопасность, подготовка кадров.

Fundamentals of the state policy of the Russian Federation to create a new industry for industrial waste processing

© 2020. M. V. Korolkov[1] ORCID: 0000-0002-6693-1719,
A. G. Mazhuga[2] ORCID: 0000-0002-5184-5551,
[1]Federal State Unitary Enterprise "Federal Environmental Operator",
6, Pyzhevsky Pereulok, Moscow, Russia, 119017,
[2]D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Ploshchad, Moscow, Russia, 125047,
e-mail: MVKorolkov@rosfeo.ru, priem@muctr.ru

The problem of environmental pollution by production and consumption waste is one of the most acute in the Russian Federation and requires a systematic and urgent solution. In this regard, the Government of the Russian Federation has developed a federal project "Infrastructure for handling waste of I–II hazard classes" as a part of the national project "Ecology". The federal project provides for the creation of a network of environmental technology parks – industrial and technical complexes for the processing, recycling and disposal of hazardous class I and II waste, equipped with the best available technologies and highly qualified personnel. At the created eco-technoparks, physical and chemical waste treatment, demercurization and high-temperature neutralization are proposed as technologies for processing waste of I and II hazard classes. The instructions of the President of the Russian Federation emphasized the need to ensure safety when handling waste of hazard classes I and II. The platform for these changes was the ideology of "green" growth and focus on sustainable environmental management. To achieve this goal, it is extremely important to create an effective state information system for accounting for the generation of waste of I and II hazard classes on the basis of which the production and logistics infrastructure is being implemented, which makes it possible to process the entire volume of

these types of waste generated at enterprises and return useful components after recycling to economic circulation. For the new branch of processing production and consumption waste to obtain marketable products with high added value, an important task is personnel training.

Keywords: legal framework, recycling technologies, neutralization, obtaining new products, accounting for waste generation, environmental safety, personnel training.

На сегодняшний день главные стратегические цели нашей страны в природоохранной сфере определяются Основами государственной политики в области экологического развития Российской Федерации (РФ) на период до 2030 г., которые утверждены Президентом Российской Федерации в 2012 г. и рассчитаны на период до 2030 г. Для достижения этих целей необходимо решить целый ряд задач. Во-первых, необходимо усовершенствовать нормативно-правовую базу, обеспечить экологически ориентированный рост экономики и внедрение экологически эффективных инновационных технологий. Во-вторых, максимально снизить негативное воздействие на окружающую среду (ОС), обеспечить экологически безопасное обращение с отходами. Проблема загрязнения ОС отходами производства и потребления представляет собой комплекс серьёзных задач, требующих системного и безотлагательного решения. Сложившаяся на сегодняшний день ситуация с обращением с отходами I и II классов опасности по своей сути близка к экологической катастрофе. По экспертным данным из ежегодно образующихся порядка 400 тыс. т отходов I и II классов опасности на цивилизованную переработку попадает не более 1,5–2,0%.

Целью данного обзора является анализ законодательной и нормативно-правовой базы, обеспечивающей решение проблемы утилизации промышленных отходов производства и потребления.

Законодательные и нормативно-правовые основы обращения с отходами

Российская Федерация (РФ) имеет широкую законодательную базу для регулирования обращения с отходами. Основными правовыми актами, регламентирующими и регулирующими обращение с отходами, являются принятые за последние годы: Федеральные законы (от 21.07.2014 № 219 «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации», от 29.12.2014 № 458 «Об отходах производства и потребления», от 26.07.2019 г. № 225 «Об отходах производства и потребления» и Федеральный закон «О Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом», от 24.06.1998 № 89-ФЗ (ред. от 07.04.2020) «Об отходах производства и потребления» определяет классификацию отходов по их степени воздействия на ОС и здоровье человека; Указы Президента Российской Федерации (от 31.12.2015 г. № 683 «О Стратегии национальной безопасности Российской Федерации», от 11.03.2019 г. № 97 «Об Основах государственной политики Российской Федерации в области обеспечения химической и биологической безопасности на период до 2025 года и дальнейшую перспективу»); ряд Постановлений и распоряжений Правительства РФ по вопросам обращения с отходами производства и потребления.

Согласно материалам «Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года» в перечне вызовов и угроз экологической безопасности упоминается увеличение объёма образования отходов производства и потребления при низком уровне их утилизации и обезвреживания.

Основу законодательного регулирования сферы обращения с отходами составляют два закона РФ: Федеральный закон (ФЗ) от 21.07.2014 № 219 «Об охране окружающей среды» и ФЗ от 29.12.2014 № 458 «Об отходах производства и потребления». В развитие этих законов принят целый ряд соответствующих подзаконных актов и нормативно-методических документов.

Базовым федеральным законом в экологической сфере является ФЗ от 01.01.2002 № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды», где определены основные требования в области охраны ОС при обращении с отходами производства и потребления: отходы подлежат сбору, накоплению, утилизации, обезвреживанию, транспортировке, хранению и захоронению, условия и способы которых должны быть безопасными для ОС и регулироваться законодательством РФ.

В 2014 г. принят ФЗ от 21.07.2014 № 219 «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации», который обеспечивает создание новой системы нормирования на основе внедрения

наилучших доступных технологий. В этом же году в сфере обращения с отходами принят ФЗ от 29.12.2014 № 458 «О внесении изменений в Федеральный закон «Об отходах производства и потребления», отдельные законодательные акты Российской Федерации и признании утратившими силу отдельных законодательных актов (положений законодательных актов) Российской Федерации») (с изменениями и дополнениями)». Основной новацией ФЗ от 29.12.2014 № 458 является экономическое стимулирование вовлечения отходов в хозяйственный оборот путём установления ответственности производителей и импортёров товаров, утративших потребительские свойства, по обеспечению их утилизации.

Главной целью реформирования является создание эффективной отрасли обращения с отходами, которая обеспечит снижение объёмов захоронения отходов и вовлечение их в хозяйственный оборот. В соответствии с действующим законодательством РФ, обязанность по обращению с отходами возложена на образователя отходов [1]. Реализация принципа расширенной ответственности производителя должна быть направлена, прежде всего, на создание инфраструктуры переработки этих видов отходов, решение задач логистики и загрузки производственных мощностей.

Ресурсосбережение и обеспечение экологической безопасности, включая рациональное использование природных ресурсов, являются одним из приоритетных направлений устойчивого развития РФ. В качестве одной из основных задач в рамках данного направления является минимизация количества отходов, направляемых на захоронение.

25 января 2018 г. в РФ утверждена «Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» (далее Стратегия). Экономическими и экологическими приоритетами Стратегией определены:

– формирование комплексной системы обращения с отходами на федеральном, региональном и местном уровнях, основанной на иерархии приоритетов обращения с отходами;

– оптимизация системы управления, регулирования и обеспечения эффективности функционирования создаваемой инновационной отраслевой инфраструктуры по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов;

– создание условий для привлечения инвестиций в отрасль промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов;

– повышение ресурсного потенциала, уровня извлечения ценных компонентов из отходов.

В соответствии со Стратегией определена следующая иерархия приоритетов государственной политики РФ в области обращения с отходами (в порядке снижения приоритета):

– максимальное использование исходных сырья и материалов;

– предотвращение образования отходов;

– сокращение образования отходов и снижение класса опасности отходов в источниках их образования;

– обработка отходов;

– утилизация отходов;

– обезвреживание отходов.

Основным международным документом, регламентирующим обращение с отходами, является Базельская конвенция (Базель, 22 марта 1989 г. и с поправками по состоянию на 8 октября 2005 г.) [2]. Россия является Стороной Базельской конвенции и ратифицировала её, приняв ФЗ от 25.11.1994 № 49-ФЗ «О ратификации Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением». Применительно к отходам, содержащим токсичные компоненты, каждая Сторона, ратифицировавшая данную конвенцию, должна:

– свести к минимуму их производство;

– обеспечить наличие соответствующих объектов по удалению;

– принять меры по предотвращению загрязнения ОС в процессе обращения с такими отходами.

Состояние и проблемы накопленных отходов производства и потребления, пути решения

В РФ серьёзную проблему представляет накопление значительных объёмов отходов, которое характерно для большинства всех видов экономической деятельности. Общая величина накопленных отходов производства и потребления составила на конец 2017 г. 38,1 млрд т, а на конец 2018 г. – 42,4 млрд т (рост на 11%). Наибольшая часть (99,2%) накопленных отходов относится к V классу опасности, то есть к практически неопасным отходам. Чрезвычайно опасных отходов (I класс опасности) к концу 2018 г. накоплено 0,02 млн т, высокоопасных (II класс опасности) – 0,30 млн т (табл. 1), умеренно опасных отходов (III класс опасности) – 15 млн т [3].

Таблица 1 / Table 1

Динамика образования отходов производства и потребления в Российской Федерации по классам опасности, 2010–2018 гг., млн т / Dynamics of production and consumption waste generation in the Russian Federation by hazard classes, 2010–2018, million tons

Класс опасности Hazard class	Годы / Years								
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
ВСЕГО Total	3434,7	4303,4	5007,91	5152,8	5168,3	5060,2	5441,3	6220,7	7266,1
I класс опасности I class of danger	0,17	0,14	0,05	0,06	0,06	0,08	0,03	0,02	0,02
II класс опасности II class of danger	0,71	0,66	0,46	0,36	0,30	0,27	0,30	0,22	0,30

Примечание: источник – данные Росприроднадзора.
Note: source – data from Rosprirodnadzor.

Таблица 2 / Table 2

Динамика утилизации и обезвреживания отходов производства и потребления по классам опасности в Российской Федерации, 2010–2018 гг., млн т / Dynamics of utilization and neutralization of production and consumption waste by hazard classes in the Russian Federation, 2010–2018, million tons

Класс опасности Hazard class	2010	2013	2014	2015	2016	2017	2018
I	0,10	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01
II	0,43	0,44	0,37	0,35	0,35	0,29	0,24

Примечание: источник – данные Росприроднадзора.
Note: source – data from Rosprirodnadzor.

Необходимо отметить положительную динамику увеличения объёмов утилизации и обезвреживания отходов в 2018 г. по сравнению с 2010 г.: V класса опасности – в 2,2 раза, IV класса опасности – на 29%, III класса опасности – на 58%. Количество утилизированных и обезвреженных отходов I класса опасности в 2018 г. снизилось по сравнению с 2010 г. в 10 раз, что связано со снижением объёмов образования отходов данного класса. Также наблюдалось снижение объёмов утилизации и обезвреживания отходов II класса опасности в 2018 г. по сравнению с 2010 г. на 43%, что связано с обезвреживанием жидких отходов на промышленных объектах при очистке сточных вод.

Для решения данных наиважнейших, ответственных задач, в целях построения комплексной системы обращения с отходами Правительством РФ в 2019 г. разработан федеральный проект «Инфраструктура для обращения с отходами I–II классов опасности» в составе национального проекта «Экология». Федеральным проектом предусмотрено создание сети экологических технопарков, оснащённых наилучшими доступными технологиями и высококвалифицированными кадрами.

Администратором данного федерального проекта является Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом», которая располагает большим опытом в реализации крупных экологических проектов в масштабах всей страны, современной научно-технической базой и высококвалифицированными специалистами. Предприятие Госкорпорации «Росатом» – ФГУП «ФЭО» (Федеральный экологический оператор) определено федеральным оператором по обращению с отходами I и II классов опасности на территории РФ в соответствии с Распоряжением Правительства Российской Федерации от 14.11.2019 № 2684-р.

Комплексная система обращения с отходами I и II классов опасности предполагает две ключевых составляющих: создание государственной информационной системы учёта и контроля за обращением с отходами I–II классов опасности и строительство базовой производственно-логистической инфраструктуры по переработке данных отходов.

Государственная информационная система учёта и контроля за обращением с отходами I и II классов опасности (ГИС ОПВК) – это программный продукт, направленный на информационное обеспечение деятельности по обращению с отходами в рамках реализации федерального проекта «Инфраструктура для обращения с отходами I–II классов опасности» (ОПВК). Поставщиками информации в ГИС ОПВК будут все индивидуальные

предприниматели и юридические лица, в процессе хозяйственной деятельности которых образуются отходы I–II классов опасности, действующие операторы по обращению с отходами I–II классов и региональные операторы по обращению с твёрдыми коммунальными отходами (ТКО).

Федеральным экологическим оператором ГИС ОПВК вводится в промышленную эксплуатацию в IV квартале 2021 г. С 1 сентября 2020 г. уже началось тестирование отдельных модулей новой системы, в котором могут принять участие все участники рынка обращения с промышленными отходами.

База данных, которая будет содержаться в ГИС ОПВК, позволит сформировать федеральную схему обращения с отходами I–II классов опасности – документ, объединяющий сведения о видах отходов, источниках их образования и нахождения, нормативах образования отходов, технических характеристиках переработчиков, а также схему потоков отходов.

С целью создания современной инфраструктуры для обращения с отходами I и II классов опасности по заданию ФГУП «ФЭО» и с участием АО «Государственный специализированный проектный институт», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и КБ «ВиПС» разработаны проекты четырёх экотехнопарков – производственно-технологических комплексов по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов опасности (экотехнопарков) в Саратовской, Кировской, Курганской областях и в Удмуртской Республике. Проектная мощность каждого из четырёх экотехнопарков – 50 тыс. т отходов в год.

Из 444 видов отходов, которые сегодня входят в федеральный классификационный каталог отходов Росприроднадзора, порядка 350 видов отходов планируется перерабатывать на каждом создаваемом экотехнопарке. Для переработки данных отходов будут применяться три вида технологических решений – физико-химическая обработка, высокотемпературное обезвреживание, а также демеркуризация для обезвреживания ртутьсодержащих отходов (см. цв. вкладки I–V). Технологии будут замкнуты в единый производственный цикл, отходы от одних стадий будут являться сырьём для других. Главные задачи технологий – безопасно переработать отходы и вернуть их полезные компоненты в хозяйственный оборот.

Физико-химическая обработка отходов. Применение физико-химической обработки отходов предназначено для смесей неорганических солей, оксидов, гидроксидов, кислот. Продуктами переработки станут безопасные соли, которые тоже возвращаются в хозяйственный оборот.

Российские учёные смогли решить в данном направлении ряд важных задач. Например, уменьшить количество получаемых жидких отходов, перевести растворимые соединения в нерастворимые осадки, перевести осадки из II класса в IV, концентрировать солевые компоненты, обезвредить электролиты с комплексообразователями и лигандами, организовать замкнутую систему водооборота, получать из отходов I и II классов опасности ценные продукты: оксиды металлов, хлорид натрия, сульфат натрия, серебро, медь, воду и другие.

Научно-исследовательский коллектив ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) имеет достаточно большой опыт в области химических технологий переработки отходов I и II классов опасности, при этом технологии безопасны и позволяют получить набор товарных продуктов (концепция «экономики замкнутого цикла»). Примером концепции «экономики замкнутого цикла» является процесс переработки водно-аммиачных растворов, применяющихся при травлении меди (см. цв. вкладку II), в частности, при производстве печатных плат электронной техники, а также при выщелачивании меди из твёрдых металлсодержащих отходов (медь, цинк).

Данная технология была разработана учёными РХТУ им. Д.И. Менделеева. В результате травления образуется технологический отход, водно-аммиачный раствор, содержащий комплексы меди. Существующие методы осаждения, фильтрации осадка, электрохимическое выделение меди, обезвреживание хлорида аммония работают не эффективно. В процессах обезвреживания использованы технологии экстракции комплексов меди в раствор серной кислоты, электрохимическое выделение меди на катоде как вторичного продукта, возврат серной кислоты и экстрагента в рецикл. На второй стадии протекает процесс обработки аммиачного раствора соляной кислотой с целью получения товарного продукта – хлорида аммония, широко используемого в химической и металлургической промышленности (см. цв. вкладку II).

Переработка ртутьсодержащих отходов. Для переработки ртутьсодержащих отходов

предлагается технология демеркуризации компании «Mercury Recovery Technology System»(Швеция).

Отходы измельчают, нагревают до температуры испарения ртути, пары охлаждают, конденсированную ртуть улавливают, а из очищенных от ртути отходов извлекают пластик, стекло и металлы [4] (см. цв. вкладку I). На создаваемых в рамках федерального проекта «Инфраструктура для обращения с отходами I–II классов опасности» экотехнопарках планируется применение шведской технологии, представляющей из себя автоматизированную установку полного производственного цикла, обеспечивающую три важных условия:

– безопасность – системы глубокой очистки предотвращают любые несанкционированные выбросы;

– максимальная автоматизация всех процессов;

– энергетическая и экономическая эффективность.

На выходе при переработке ртутьсодержащих отходов получаются готовые товарные продукты: ртуть, металл, стекло.

Высокотемпературное обезвреживание. Высокотемпературное обезвреживание отходов применяется для сточных вод промышленных предприятий, органических отходов, смешанных и комбинированных органических и неорганических отходов [4–6] (см. цв. вкладки III–V).

На создаваемых экотехнопарках для этих целей планируется использование немецких технологий высокотемпературного обезвреживания. Немецкая установка NRHolding Umweit Gmb H (Steinmuellen Babcock и OSCHATZ Energyand Environment GmbH, Германия) позволяет перерабатывать твёрдые отходы, жидкие отходы, упаковочные материалы, которые загрязнены отходами I–II классов опасности. В результате переработки получаются востребованные в промышленности соли кальция и натрия, а также качественный пересыпной материал для полигонов ТКО. Данная система признана самой эффективной и экологически безопасной в современном мире.

Важным достоинством проектируемых технологий является то, что они замкнуты в единый производственный цикл переработки и тем самым позволят исключить захоронение отходов на территории экотехнопарков.

Для обеспечения экологической безопасности природных сред и объектов, здоровья работающего персонала и населения, проживающего вблизи создаваемых производственно-технологических комплексов по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов опасности, проектируется создание аналогичной многоуровневой системы экологического контроля и мониторинга, которая действовала на всех 4-х бывших объектах по хранению и уничтожению химического оружия, на базе которых создаются экотехнопарки.

Подготовка кадров для создаваемой отрасли «Переработка отходов I и II классов опасности». В РФ стартовала новая реформа обращения с промышленными отходами. Проблем в её реализации достаточно много. При этом одной из важнейших задач является подготовка и переподготовка кадров. Специалист в отрасли переработки отходов должен обладать рядом компетенций в области законодательных и правовых основ обеспечения экологической безопасности; иметь широкий спектр знаний по новейшим достижениям современной химической технологии; уметь провести синтез и анализ, знать правила и меры предосторожности при работе с опасными химическими веществами; уметь просчитать баланс технологических процессов на входе и выходе, обеспечивать организацию и проведение производственного экологического контроля и мониторинга и многое другое.

Для реализации совместных научно-образовательных проектов в области утилизации и переработки отходов I и II классов опасности, подготовки специалистов данной отрасли РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с ФГУП «ФЭО» стал инициатором создания Федерального научно-образовательного Консорциума «Передовые ЭкоТехнологии». В Консорциум вошли ведущие ВУЗы и НИИ Российской Федерации: ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», ФГБОУ ВО «Российская академия народного хозяйства и государственной службы при Президенте Российской Федерации» (РАНХиГС) (Курганский филиал), ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.», ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», а также профильные организации и объединения: Общероссийское межотраслевое объединение работодателей в сфере охраны окружающей среды «РУСРЕЦИКЛИНГ» и АО «РусатомГринвэй».

У каждого участника Консорциума имеется определённый опыт вовлечения студенческой молодёжи в проектную исследовательскую деятельность, сложилась и совершенствуется система подготовки востребованных высококвалифицированных кадров и специалистов для региона. Нет сомнения в том, что объединение усилий всех участников Консорциума «Передовые ЭкоТехнологии» позволит обеспечить новую, привлекательную для молодёжи отрасль «Переработки отходов».

Заключение

Разработанные технологии энергоресурсоэффективной экологически безопасной переработки отходов производства будут представлять собой важнейший интеллектуальный фактор создания в РФ новой инновационной наукоёмкой отрасли реального сектора экономики – промышленности по утилизации и обезвреживанию промышленных отходов с получением товарной продукции с высокой добавленной стоимостью.

Эта новая наукоёмкая отрасль позволит минимизировать количество захораниваемых и складируемых отходов, обеспечивая при этом энергоресурсосбережение и экологическую безопасность экономики, повторное вовлечение в хозяйственный оборот утилизируемых компонентов отходов в качестве ценного вторичного сырья для изготовления конкурентоспособной продукции, реально осуществить успешное преобразование современной сырьевой «коричневой» экономики РФ в «круговую» («циркулярную», или полностью безотходную) экономику с широким использованием современных информационно-коммуникационных и компьютерно-роботизированных средств управления.

Экономика замкнутого цикла – это комплексное направление взаимодействия инжиниринговой, инновационной, научно-исследовательской, структурно-экономической, финансово-управленческой, информационно-коммуникационной и социально-организационной деятельности, успешно решающее глобальные задачи оптимизации энергоресурсоэффективности, экологической безопасности и безотходности производства, обращения и потребления всех видов ресурсов, включая переработку и утилизацию производственных отходов.

Литература

1. Экология производства. Взять под контроль: отходы I–II классов. 13.04.2020 [Электронный ресурс] https://news.ecoindustry.ru/2020/04/vzyat-pod-kontrol-othody-i-ii-klassov/ (Дата обращения: 05.10.2020).

2. Basel Convention [Электронный ресурс] http://www.basel.int/ (Дата обращения: 05.10.2020).

3. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году». М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2019. 844 с.

4. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 15-2016. Утилизация и обезвреживание отходов (кроме обезвреживания термическим способом (сжигание отходов). М.: Бюро НДТ, 2016. 198 с.

5. Бернадинер И.М., Бернадинер М.Н. Высокотемпературная переработка и обезвреживание жидких, пастообразных и твёрдых промышленных и медицинских отходов // Экология и промышленность России. 2011. Апрель. С. 19–21.

6. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. М.: Химия, 1990. 301 с.

References

1. Ecology of production. Take control of: waste of I–II classes. 04/13/2020 [Internet resource] https://news.ecoindustry.ru/2020/04/vzyat-pod-kontrol-othody-i-ii-klassov/ (Accessed: 05.10. 2020) (in Russian).

2. Basel Convention [Internet resource] http://www.basel.int/ (Accessed: 05.10.2020).

3. State report “On the state and protection of the environment of the Russian Federation in 2018”. Moskva: Ministry of Natural Resources of Russia; NPP “Cadastre”, 2019. 844 p. (in Russian).

4. Information and technical guide to the best available technologies. ITS 15-2016. Waste utilization and neutralization (except thermal neutralization (waste incineration). Moskva: Byuro NDT, 2016. 198 p. (in Russian).

5. Bernadiner I.M., Bernadiner M.N. High-temperature processing and disposal of liquid, pasty and solid industrial and medical waste // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2011. April. P. 19–21 (in Russian).

6. Bernadiner M.N., Shurygin A.P. Fire processing and disposal of industrial waste. Moskva: Khimiya, 1990. 301 p. (in Russian).

УДК 621.039.31 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-013-021

Проблемы обращения с обеднённым гексафторидом урана (обзор)

© 2020. О. Э. Муратов, к. т. н., член Общественного совета,
Госкорпорация «Росатом»,
119117, Россия, г. Москва, ул. Большая Ордынка, д. 24,
e-mail: oleg@twell.ru

Обеднённый уран – один из самых противоречивых и проблемных продуктов ядерной индустрии. К большей его части, хранящейся в виде гексафторида урана, в настоящее время относятся как к проблемным отходам. Главную опасность обеднённого гексафторида урана (ОГФУ), являющимся высокотоксичным веществом, представляют химические свойства, а радиоактивность его невысока. Неопределённость правового статуса ОГФУ иногда относит его к радиоактивным отходам. В то же время, благодаря химическому составу и свойствам ОГФУ, его следует рассматривать как уникальное сырьё для практического применения не только в атомной, но и во многих других областях промышленности. В ожидании переработки для использования накопленных запасов ОГФУ необходимо переводить химически опасное токсичное вещество в устойчивые безопасные формы.

Ключевые слова: ядерное топливо, обогащение урана, изотопный состав, удельная активность, стойкость к воздействиям, разделительное производство, оксиды урана, обесфторивание.

Handling problems of depleted uranium hexafluoride (review)

© 2020. O. E. Muratov ORCID: 0000-0001-5148-4189,
State Atomic Energy Corporation,
24, Bolshaya Ordynka St., Moscow, Russia, 119117,
e-mail: oleg@twell.ru

Since the dawn of the nuclear era, large stocks of depleted uranium have arisen as a by-product of uranium enrichment operations. Nowadays, the world has accumulated more than two million tons of depleted uranium hexafluoride (DUH). It is a very chemically dangerous and toxic substance, but its radiation properties are quite low. Some very important issues concerning radiation, chemical protection, security and safety of DUH should be taken into consideration.

Lots of countries regard DUH as radioactive waste, but there is a big range of its possible useful applications in various fields, including the nuclear fuel cycle. Re-enrichment of DUH represents potentially valuable source of ^{235}U for light water reactors, whilst the remaining ^{238}U could be used for the "blankets" of the fast reactors. The efficient centrifuge technologies could be applied for the re-enrichment of the DUH. Future use of nuclear energy would ultimately require the implementation of fast reactors. In this case, DUH would become an important energy source.

Some key issues, such as time, quantity, form and way of storage of the depleted uranium require further considerations. As the application of DUH is currently limited, many countries with its stockpiles showed an interest in developing technologies on safe storage, potential future uses and disposition options. In case of improper managing, depleted uranium hexafluoride could represent potential chemical hazard.

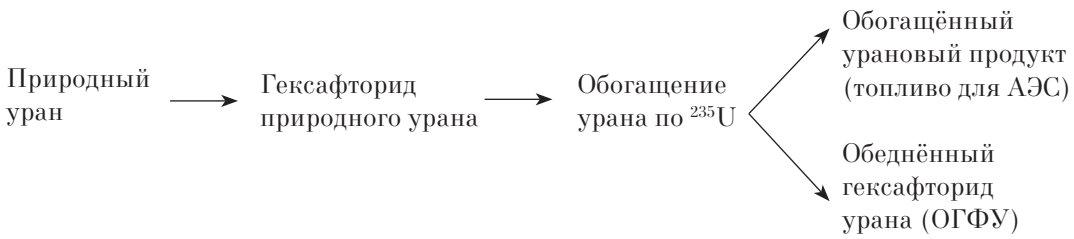
Alternatives for the strategic management of DUH therefore include the deconversion of it stocks to stable forms more suitable for long-term management. Uranium oxides of high density are other possible forms with a high long-term stability. In this case, due to their high chemical stability and low solubility, uranium oxides are in general more preferable. Currently there is an effective technology to deconvert DUH to uranium protoxide-oxide, the most stable substance.

Keywords: nuclear fuel, uranium enrichment, isotopic composition, specific activity, resistance to impacts, separation production, uranium oxides, defluorization.

Единственное природное ядерное топливо – уран. Он широко распространён в природе, но находится в очень рассеянном состоянии, и руды с содержанием урана около 1% считаются очень богатыми [1]. Природный уран, состоящий из смеси трёх изотопов: ^{238}U (99,2739%), ^{235}U (0,7205%) и ^{234}U (0,0056%), является слаборадиоактивным элементом с удельной активностью 24,79 кБк/г, обусловленной, в основном, ^{234}U с удельной активностью 230,22 МБк/г [2].

На первой стадии изготовления ядерного топлива производится обогащение и очистка руды. Содержание урана в концентратах в 200 раз выше, чем в руде, а содержание примесей не превышает 10^{-6}–10^{-7} [3] и соответствует требованию ядерной чистоты.

Для большинства реакторов в качестве ядерного топлива используется обогащённый уран по делящемуся изотопу ^{235}U [4], единственному природному изотопу, в котором возможна самоподдерживающаяся цепная ядерная реакция. Единственным веществом, пригодным для разделения изотопов ^{235}U и ^{238}U, является газообразный гексафторид урана (UF_6), поэтому уран переводится в газообразное состояние. Технологическая схема конверсии природного урана имеет вид:



Цель данной статьи: на основе обзора свойств обеднённого гексафторида урана и способов обращения с ним обосновать, что он является уникальным сырьём для атомной и других отраслей промышленности.

Свойства гексафторида урана

Гексафторид урана – единственное его соединение, переходящее в нормальных условиях из твёрдого в газообразное состояние, минуя жидкую фазу, при относительно низкой температуре 56,4 °С [5]. При увеличении температуры или давления он переходит в жидкость [6].

Гексафторид урана негорюч, но при его нагревании выделяются токсичные пары фтористого водорода (HF). В нормальных условиях гексафторид урана не реагирует с кислородом, азотом, углекислым газом. В газообразном и твёрдом состояниях бурно реагирует с водой, включая атмосферную влагу, с образованием уранилфторида (UO_2F_2) и HF, которые очень гигроскопичны [7]. Реакции экзотермичны, причём тепловыделение реакции с твёрдым гексафторидом урана значительно выше, чем с газообразным (211,6 и 156,8 кДж/моль).

Реакция газообразного гексафторида урана с водой протекает практически мгновенно, а твёрдого – очень медленно, так как образующийся UO_2F_2 формирует защитный слой, препятствующий поступлению воды к поверхности собственно гексафторида урана.

Гексафторид урана – сильный окислитель. В жидком виде реагирует со многими органическими веществами, агрессивен к некоторым металлам, резине и другим полимерным материалам. Стойкими являются никелированная сталь, медь, никель, медно-никелевые и некоторые алюминиевые сплавы. Фторсодержащие пластики устойчивы к гексафториду урана.

Гексафторид урана – химическое токсичное очень едкое вещество, вызывающее тяжёлые отравления и химические ожоги. В соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» относится к веществам I класса опасности.

Радиоактивность гексафторида урана с природным содержанием его изотопов, поступающего на обогащение – 17 кБк/г [8]. Это величина свежеприготовленного вещества, в котором отсутствуют дочерние продукты распада уранового ряда. Удельная активность гексафторида урана в зависимости от степени его обогащения приведена в таблице 1.

Гексафторид урана, полученный из регенерированного урана, дополнительно содержит искусственные изотопы урана – ^{232}U, ^{233}U, ^{236}U и ^{237}U, активность которых значительно превышает активность природных [9]. Кроме того, регенерированный уран содержит повышенное содержание изотопа ^{234}U, который является продуктом цепочки распада ^{238}U.

Таблица 1 / Table 1

Удельная активность гексафторида урана в зависимости от степени обогащения
Specific activity of uranium hexafluoride depending on the degree of enrichment

Вид гексафторида урана Types of uranium hexafluoride	Содержание ^{235}U, % Content of ^{235}U, %	Активность, Бк/г Activity, Bq/g
Обеднённый / Depleted	0,1	$2,7 \cdot 10^3$
	0,2	$5,3 \cdot 10^3$
	0,45	$1,2 \cdot 10^4$
Природный / Natural	0,72	$1,7 \cdot 10^4$
Обогащённый / Enriched	1,0	$1,9 \cdot 10^4$
	1,5	$2,5 \cdot 10^4$
	5,0	$6,7 \cdot 10^4$
	10,0	$1,2 \cdot 10^5$
	20,0	$2,5 \cdot 10^5$
	35,0	$5,0 \cdot 10^5$
	50,0	$6,2 \cdot 10^5$
	90,0	$1,5 \cdot 10^6$
	93,0	$1,8 \cdot 10^6$
	95,0	$2,3 \cdot 10^6$

Примечание: значения удельной активности включают активность ^{234}U, который концентрируется в процессе обогащения, и не включают вклад дочерних продуктов.

Note: the specific activity values include the activity of ^{234}U, which is concentrated during the enrichment process, and do not include the contribution of child products.

При обогащении урана образуются обогащённый урановый продукт (ОУП), который используется для изготовления топлива, и обеднённый гексафторид урана (ОГФУ), являющийся побочным продуктом. Объёмы ОГФУ, которые накапливаются на промышленных площадках разделительных заводов [10] в 6–8 раз превышают объёмы ОУП.

Количество остаточного ^{235}U в ОГФУ зависит от технологии обогащения и составляет от 0,05 до 0,40%. Удельная активность ОГФУ определяется практически только активностью ^{238}U (12,5 кБк/г), так как дающий основной вклад в активность природного урана ^{234}U вместе с ^{235}U переходит в ОУП. Активность ОГФУ после обогащения регенерированного урана также сравнима с активностью природного урана, так как содержащиеся в регенерате искусственные изотопы, переходят в ОУП [11].

Обогатительные технологии и накопление ОГФУ

Проблема накопления запасов ОГФУ возникла в 1950-х годах после начала развития разделительных производств и остаётся актуальной для стран как продолжающих обогащение урана, так и прекративших его по экономическим или технологическим причинам [12].

Первая технология обогащения урана – газодиффузионное разделение изотопов ^{235}U и ^{238}U – основана на разнице в подвижности и, соответственно, скорости прохождения сквозь пористую мембрану молекул газообразного вещества. Молекулы газа с лёгким изотопом урана легче проходят через мембрану, и после её прохождения гексафторид обогащён изотопом ^{235}U. Ввиду малого различия масс (1,5%) молекул гексафторида с ^{235}U и ^{238}U производительность диффузионного метода мала. Кроме того, через мембрану частично проникают тяжёлые молекулы, а лёгкие не проходят. Поэтому в ОГФУ остаётся достаточно высокое количество ^{235}U [13].

В первых вариантах газодиффузионных технологий в ОГФУ содержалось более 0,4% ^{235}U. Совершенствование технологии снизило содержание ^{235}U до 0,3%. Газодиффузионная технология использовалась до конца 1970-х годов, и 98% всего обогащённого урана в мире производилось этим способом.

Более эффективной технологией, обеспечивающей снижение содержания ^{235}U в ОГФУ до 0,2% и менее, является газоцентрифужная, основанная на различии центробежных сил, действующих на молекулы разных масс [14].

Помимо эффективности обогащения газоцентрифужная технология значительно менее энергозатратна, чем диффузионная и потребляет в 50 раз меньше энергии на единицу разделения. В конце 1970-х годов в мире на-

чался переход разделительных производств на газоцентрифужные технологии.

В настоящее время все диффузионные заводы остановлены. Все зарубежные обогатительные предприятия оснащены разработанными в Германии газовыми центрифугами [15], а в мире производителями центрифуг являются только Россия и Германия.

В настоящее время мощности по обогащению урана имеются в 13 странах, а промышленное обогащение осуществляют пять корпораций. Предприятия и их производительность (согласно данным ресурса https://www.wise-uranium.org/edumu.html) приведены в таблице 2.

В результате отечественных разработок в 1970–1980-е годы в стране был проведён полный перевод разделительной отрасли на газоцентрифужную технологию, что позволило реализовать беспрецедентный рост производства обогащённого урана при многократном снижении затрат на единицу продукции. В настоящее время на российских предприятиях сосредоточено около 40% мировых мощностей по обогащению урана, и центрифуги последних поколений обеспечивают с высокой эффективностью снижение содержания ^{235}U в ОГФУ до 0,05–0,08% [16].

Обеднённый гексафторид урана – один из самых проблемных и противоречивых продуктов ядерной индустрии. Многие относят его к проблемным отходам, но в то же время он является уникальным сырьём для применения во многих областях. В России, согласно Федеральному закону от 21.11.1995 № 170-ФЗ «Об использовании атомной энергии», ОГФУ относится к ядерным материалам (содержащим или способным воспроизвести делящиеся (расщепляющиеся) ядерные вещества).

К настоящему времени в мире накоплено более 2 млн т ОГФУ, в том числе в России около 1 млн т. При обогащении 1 тыс. т природного урана образуется 150 т ОУП и 850 т ОГФУ, поэтому к накопленному ежегодно добавляется 40–60 тыс. т ОГФУ [17].

Типичный диапазон концентраций ^{235}U в накопленном ОГФУ составляет 0,25–0,35%, а в значительной части ОГФУ, наработанного на разделительных мощностях прошлых поколений, 0,4% и более.

Накопленные запасы ОГФУ сконцентрированы в странах, где ранее эксплуатировались или продолжают эксплуатироваться разделительные производства [18]. Подавляющая часть этого объёма хранится в специальных герметичных стальных контейнерах на специально оборудованных открытых площадках разделительных заводов [19]. Контейнеры объёмом 2,5 м^3 изготовлены из высокопрочной легированной углеродистой

Таблица 2 / Table 2

Обогатительные предприятия в мире / Processing plants in the world

№ No.	Корпорация Corporation	Страна Country	Предприятия Companies	Мощность, тыс. ЕРР Production capacity, thousands SWU
1	ТВЭЛ TVEL	Россия / Russia	АО «УЭК», АО «ПО «ЭХЗ» , АО «СХК», АО «АЭХК» / JSC "UEP", JSC "EChP", JSC "SChP", JSC "AEChPt"	28663
2	URENCO	Великобритания / United Kingdom Германия / Germany Нидерланды / Netherlands США / USA	Capenhurst Gronau Almelo Eunice	19600
3	Orano	Франция / France	Georges Besse II	7500
4	CNNC	Китай / China	Hanzhun & Lanzhou	7520
5	JNFL	Япония / Japan	Rokkaasho	75
6	–	Аргентина*, Бразилия, Индия, Иран, Пакистан Argentina*, Brazil, India, Iran, Pakistan	–	170
			ИТОГО / TOTAL:	63528

*Примечание: «–» – нет данных; * – на опытно-промышленном предприятии используется диффузионная технология.*

*Note: "–" – no data available; * – the pilot plant uses diffusion technology.*

стали с толщиной стенки 16 мм, которые выдерживают рабочее давление 14 кг/см^2 и рассчитаны на экстремальные механические и коррозионные воздействия [20]. Срок безопасной эксплуатации контейнеров составляет 80–100 лет.

На площадках постоянно осуществляется радиационный контроль, на них созданы комплексные системы диагностики, обслуживания и ремонта контейнеров, которые позволяют выявлять и устранять дефекты, главным из которых является потеря герметичности контейнеров. Все площадки оборудованы системами физической защиты, несмотря на то, что ОГФУ не представляет собой риска распространения. Такая технология хранения, существующая около 70 лет, вполне безопасна, и мировая история хранения ОГФУ свидетельствует, что никаких происшествий с ним не зафиксировано.

Надёжность контейнеров для хранения ОГФУ подтверждает авария, произошедшая 25.08.1984, она не имела никаких радиологических или химических последствий [21]. Грузовое судно Монт-Луи, перевозившее 30 контейнеров с 350 т гексафторида урана, затонуло в Северном море на глубине 14 м после столкновения с автомобильным паромом Олау Британиа. Все контейнеры с гексафторидом урана были извлечены с затонувшего судна, многие из них были повреждены, на них имелись вмятины на стенках, сорванные крышки клапанов, несколько погнутых клапанов. По результатам 752 различных анализов и 146 замеров уровней дозы на контейнерах не было обнаружено ни малейших признаков утечки радиоактивных (уран) и химических веществ (фтор или фтористоводородная кислота) [21].

Кроме ОГФУ, часть обеднённого урана хранится в других химических формах, в виде оксидов или металла [22]. Небольшая доля извлечённого из ОГФУ обеднённого урана используется во Франции для МОКС-топлива для тепловых реакторов, которые эксплуатируются в Западной Европе и Японии.

Правовой статус и способы обращения с ОГФУ

Способы обращения с ОГФУ в разных странах зависят от их стратегии в области ядерного топливного цикла (ЯТЦ), определение которой по рекомендации МАГАТЭ является прерогативой государства. Учитывая технологические возможности и концепцию ЯТЦ, ОГФУ может рассматриваться как сырьевой ресурс или радиоактивные отходы. Поэтому в мире отсутствует единый нормативно-правовой статус ОГФУ.

МАГАТЭ и АЯЭ ОЭСР признают ОГФУ ценным сырьевым ресурсом: «Стратегия долгосрочного обращения с обеднённым ураном основана на рассмотрении обеднённого урана в качестве ценного материала, который может иметь различные применения, и не рассматривается в качестве отхода». В странах, в которых ОГФУ признаётся отходом, также рассматривается возможность выгодного его использования [23].

В США ОГФУ признан низкоактивным отходом, но он будет считаться таковым, только если у собственника ОГФУ будет отсутствовать стратегия дальнейшего использования материала [23]. Поэтому не требуется его захоронение, и собственник ОГФУ вправе хранить его сколь угодно долго и извлекать из него полезные ресурсы. Во Франции нормативно-правовой статус ОГФУ также не определён, но он рассматривается в качестве ценного ресурса, и с 1974 г. французы используют извлечённый из ОГФУ обеднённый уран для изготовления МОКС-топлива. В Великобритании, Германии, Нидерландах и Японии в национальном законодательстве статус ОГФУ не определён, но преобладающей точкой зрения является та, что ОГФУ – это ценный сырьевой ресурс [24]. Даже в Германии, провозгласившей отказ от ядерной энергетики, действует обогатительный завод в г. Гронау и продолжается накопление ОГФУ.

В России нормативно-правовой статус ОГФУ также не определён, но при анализе нормативных документов, регулирующих вопросы безопасного обращения с ОГФУ, следует признать его в качестве ценного ресурса.

Согласно закону «Об использовании атомной энергии» (№ 170-ФЗ от 21.11.1995), радиоактивные отходы – это не подлежащие дальнейшему использованию материалы и вещества. В законе не указано, предполагается ли использование ОГФУ и извлекаемых из него полезных материалов при современном или перспективном уровне развития технологий. Такая классификация ОГФУ позволяет его импорт в качестве давальческого сырья.

Возможные варианты его дальнейшего использования: дообогащение и использование в ядерной энергетике и других отраслях промышленности обеднённого урана, фтора и фторсодержащих соединений [25].

В природе уран является очень рассеянным элементом, и руды, содержащие примерно

1,5% урана, считаются очень богатыми. Низкие цены на уран (около 55 $/кг) и ужесточение экологических требований не стимулировали развитие его добычи, и более 25 лет спрос на 40% превышает добычу. Разница покрывается складскими запасами. Несмотря на намерения ряда компаний увеличить добычу урана, она отстаёт от планов и за последнее десятилетие увеличилась с 43,6 до 50,3 тыс. т [26]. Продолжающееся сокращение складских запасов урана и снижение его добычи увеличит разницу между спросом и предложением и потребует дополнительных источников урана.

Обеднённый гексафторид урана является одним из наиболее масштабных вторичных источников урана. Это сырьё «ядерной чистоты», привлекательное для производства ядерного топлива. Выделенные из ОГФУ 3,894 кг урана с обогащением 0,3% эквивалентно одному кг природного урана, содержащего 0,711% ^{235}U, что позволит почти в четыре раза сократить потребление природного урана [27].

Обеднённый гексафторид урана может стать ощутимым фактором на рынке ядерного топлива. Как побочный продукт первичной переработки природного урана, он может подвергаться дообогащению и сократить в повторно обеднённом ОГФУ содержание ^{235}U – менее 0,1% [28].

Россия, обладающая наиболее совершенными обогатительными технологиями, является мировым лидером по техническим характеристикам, эффективности и экономичности подобного оборудования. Российская технология обогащения урана позволяет оставлять в ОГФУ 0,05–0,08% ^{235}U, а зарубежные (URENCO) – 0,20–0,25% [29].

Отечественная технология позволяет эффективно дообогатить ОГФУ с содержанием ^{235}U 0,2–0,3%, и нарабатываемый уран имеет привлекательную стоимость в сравнении с ценой на природный уран. Технико-экономические показатели обогащения природного урана и дообогащения ОГФУ с различным содержанием ^{235}U приведены в таблице 3 [30].

Дообогащение ОГФУ осуществляется и во Франции, где обогащается ОГФУ с достаточно высокой концентрацией ^{235}U (0,3–0,4%) [31]. Этот вторичный источник урана обеспечивает до нескольких процентов спроса на рынке Европы. Дообогащение ОГФ с регенерированным ураном для французской компании EDF проводит концерн URENCO. Топливные сборки с регенератом урана будут использоваться в EDF, начиная с 2023 г. [32].

Для изготовления МОКС-топлива применяется 150 т обеднённого U_3O_8, выделенного из ОГФУ и составляющего 90% топливной матрицы. В мире используется 150–200 т МОКС-топлива [33], что позволяет заместить 2–3% мировых потребностей в уране.

Обеднённый уран является сырьём для зон воспроизводства реакторов на быстрых нейтронах [34], с созданием которых связывают будущее своей ядерной энергетики с замкнутым топливным циклом некоторые страны.

Обеднённый гексафторид урана используют и в других отраслях промышленности [35]. Благодаря высокой плотности (19,1 г/см^3), выделенный обеднённый уран применяется для балласта в судостроении, противовесах нефтяных платформ, балансировочных грузах самолетов и др., где требуются материалы с высокой плотностью.

Для минимизации рисков химической опасности агрессивный и токсичный ОГФУ следует переводить в оксидные формы (U_3O_8 или UO_2), которые являются твёрдыми соединениями с температурой плавления 2850 °С, не реагирующими с водой и большинством минеральных и органических кислот [36].

Таблица 3 / Table 3

Технико-экономические показатели дообогащения ОГФУ
Technical and economic indicators of additional enrichment of DUH

Обогащение, %^{235}U Enrichment, %^{235}U	Исходный материал, %^{235}U Source material, %^{235}U	%^{235}U вОГФУ %^{235}U in DUH	Количество ОГФУ, кг Quantity of DUH, kg	Количество EPP Quantity of SWU
4,4	0,711	0,1	7,04	10,16
	0,711	0,06	6,67	12,33
	0,25	0,1	28,67	22,68
	0,25	0,06	22,84	28,52
	0,711	0,25	9,00	6,66

Эти твёрдые вещества представляют собой оптимальную форму для долговременного хранения стратегических запасов обеднённого урана. Прессованные порошки оксидов урана могут храниться в контейнерах упрощённой конструкции из нелегированной стали.

Обеднённый гексафторид урана является и вторичным источником фтора для производства гексафторида природного урана, он используется в химической, электронной и других отраслях промышленности [37]. Переработка ОГФУ исключит необходимость эксплуатации производств безводного HF путём разложения флюорита (CaF_2).

С точки зрения экономики обращения с ОГФУ, его дообогащение или использование для разбавления высокообогащённого урана в первую очередь требуется осуществлять с ОГФУ со сравнительно высокой концентрацией ^{235}U, а деконверсию проводить с ОГФУ с минимальной концентрацией ^{235}U.

Первой в мире стратегию по деконверсии ОГФУ приняла Франция, где в 1984 г. была создана первая установка W1 для его перевода в закись-окись урана (U_3O_8), обеспечивающая обесфторивание гексафторида. Установка работает по принципу пирогидролиза парами воды:

$$UF_6 + 2H_2O \rightarrow UO_2F_2 + 4HF$$
$$6UO_2F_2 + 6H_2O \rightarrow 2U_3O_8 + 12HF + O_2$$

Фтор восстанавливается до 70%-ной плавиковой кислоты, а U_3O_8 упаковывается в контейнеры DV 70 объёмом 3 м^3. Заполненные контейнеры, содержащие порядка 10 т U_3O_8 удельной активностью $2{,}11 \cdot 10^4$ Бк/г, размещаются в легко возводимом ангаре на хранение.

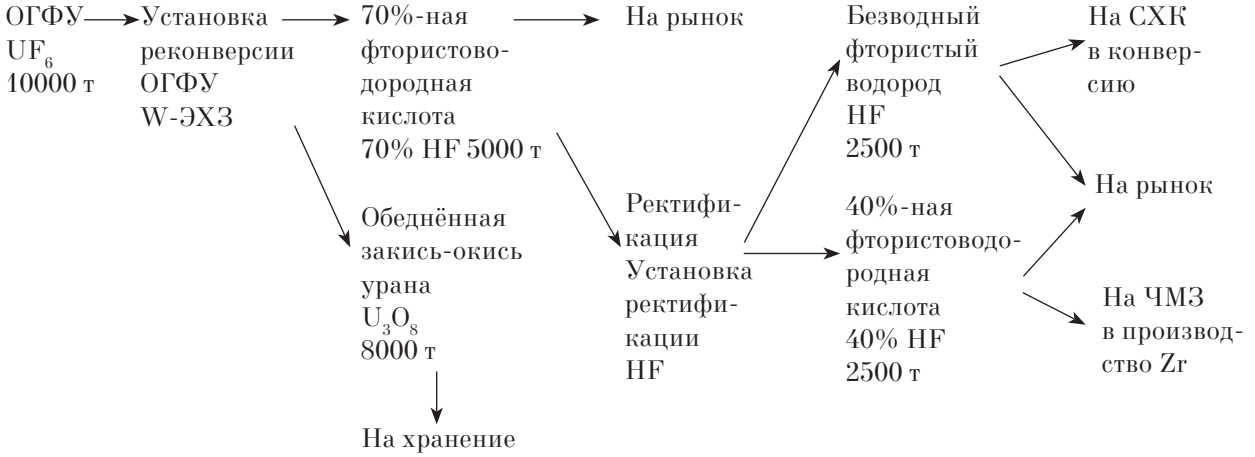
Позднее была построена вторая аналогичная установка W2, и к настоящему времени переработано более 140 тыс. т ОГФУ. В настоящее время мощности установок W1 и W2 превышают наработку ОГФУ французских обогатительных предприятий, что приведёт к сокращению его запасов.

В Великобритании на площадке Кейпенхерст накоплено более 30 тыс. т ОГФУ, основные объёмы которого образовались в 1950–1980 годах в результате работы газодиффузионного завода [38]. С 2019 г. эксплуатируется предприятие по деконверсии ОГФУ мощностью 7 тыс. т ОГФУ, получая оксид обеднённого урана и фторводород. На заводе планируется перерабатывать ОГФУ со всех трёх европейских площадок URENCO. Потенциальные области применения обеднённого урана не определены, но его захоронение не рассматривается.

В Японии и Китае продолжается хранение ОГФУ, а его переработка планируется только в будущем для использования обеднённого урана в качестве топлива в реакторах на быстрых нейтронах.

Стратегия обращения с ОГФУ в России

С учётом больших объёмов ОГФУ в России, принята стратегия по его деконверсии. В 2009 г. на АО «Электрохимический завод» по контракту с французской компанией COGEMA (ныне Orano) введена в эксплуатацию установка W-ЭХЗ с годовой производительностью 10 тыс. т ОГФУ. Установка аналогична французской W2, но дополнительно оснащена комплексом ректификации для получения безводного фтористого водорода и 40%-ной плавиковой кислоты. Материальный баланс на установке W-ЭХЗ приведён на схеме:



За время эксплуатации установки W-ЭХЗ переработано около 100 тыс. т ОГФУ и сейчас на «Электрохимическом заводе» прекратилось накопление ОГФУ от текущей деятельности.

Однако даже с учётом положительного экономического эффекта от реализации фторсодержащих продуктов эксплуатация установки носит затратный характер: стоимость переработки превышает стоимость хранения.

Для ликвидации накопленных объёмов ОГФУ и прекращения дальнейшего его накопления от текущей деятельности разработана «Программа безопасного обращения с ОГФУ Государственной корпорации «Росатом» [39], предусматривающая планомерное сокращение его запасов, а затем и полную их ликвидацию. При этом не предусматривается захоронение.

Для ликвидации накопленных объёмов ОГФУ в период 2023–2028 гг. предусмотрен ввод в эксплуатацию четырёх установок W и НХП-СХК. За счёт ввода дополнительных установок с 2028 г. начнётся снижение запасов накопленного ОГФУ, а окончательная их ликвидация будет в 2057 г. Также имеют перспективы использование полученных продуктов.

Заключение

Обеднённый гексафторид урана является побочным продуктом обогащения урана для изготовления ядерного топлива и ядерного оружия. В настоящее время в мире накоплено более 2 млн т ОГФУ, бóльшая часть которого образовалась при выполнении ядерно-оружейных программ. В дальнейшем для мирной ядерной энергетики ОГФУ нарабатывался во многих странах.

Обеднённый гексафторид урана не представляет радиационной опасности, его активность меньше, чем природного урана, однако, это химически опасное токсичное вещество. Поэтому проблема безопасного обращения с ОГФУ имеет мировой характер.

Проблема обращения с ОГФУ связана с совершенствованием технологий обогащения урана. Начальные газодиффузионные технологии не позволяли эффективно извлекать делящийся ^{235}U, поэтому в настоящее время возможно дообогащать ОГФУ, превратив его в дополнительный источник уранового сырья, сократив таким образом добычу природного урана.

Развитие реакторных технологий и вовлечение в ЯТЦ новых материалов, включая обеднённый уран, сделали ОГФУ стратегическим сырьём для ЯТЦ. Кроме того, ОГФУ является дополнительным источником фтора, широко используемого во многих отраслях промышленности.

Учитывая химическую и токсикологическую опасность ОГФУ, МАГАТЭ рекомендовало переводить его в стабильные химически стойкие формы, безопасные для длительного хранения и удобные для дальнейшего использования. В промышленном масштабе такие технологии применяются в Великобритании, России, США и Франции – странах, где сосредоточена подавляющая часть накопленного ОГФУ, причём только Россия и Франция имеют реальные программы по использованию продуктов его переработки.

References

1. Pribytkov P.V. Basic principles of classification of industrial uranium ores // Atomnaya Energiya. 1960. V. 9. No. 3. P. 201–207 (in Russian).

2. Isotopes: Properties. Receiving. Application. In 2 vol. V. 2. / Ed. V.Yu. Baranov. Moskva: Fizmatlit, 2005. 727 p. (in Russian).

3. Lizunov A.V., Tananaev I.G. Production of isotopes. Moskva: Izdatelskiy dom MEI, 2015. 254 p. (in Russian).

4. Audi G., Bersillon O., Blachot J., Wapstra A.H. The nubase evaluation of nuclear and decay properties // Nuclear Physics A. 2003. V. 729. No. 1. P. 3–128. doi: 10.1016/j.nuclphysa.2003.11.001

5. Helmer R.G., Browne E., Be M.-M. International decay data evaluation project // Journal of Nuclear Physics Technic. 2002. V. 1. No. 2. P. 455–458. doi: 10.1080/00223131.2002.10875138

6. Gromov B.V. Introduction to chemical technology of uranium. Moskva: Atomizdat, 1978. 336 p. (in Russian).

7. Brickwedde F.G., Hoge H.J., Scott R.B. The low temperature heat capacities, enthalpies, and entropies of UF_4 and UF_6 // The Journal of Chemical Physics. 1948. V. 16. No. 5. P. 429–436. doi: 10.1063/1.1746914

8. Audi G., Thibault C., Wapstra A.H. The Ame2003 Atomic Mass Evaluation (II). Tables, graphs and references // Nuclear Physics A. 2003. V. 729. No. 1. P. 337–676. doi: 10.1016/j.nuclphysa.2003.11.003

9. Vnukov V.S. Nuclear safety´s ensuring at plants that produce nuclear fuel for nuclear power plants. Moskva: TVEL, 2009. 172 p. (in Russian).

10. Kudrina N. Don't be shy // Atomnyy ekspert. 2019. No. 8 (77). P. 8–11 (in Russian).

11. Burrows T.W. The evaluated nuclear structure data file: philosophy, content and uses // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1990. V. 286. No. 3. P. 595–600. doi: 10.1016/0168-9002(90)90922-S

12. Shulga I. Legacy of enrichment // Atomnyy ekspert. 2018. No. 2 (63). P. 40–47 (in Russian).

13. Safutin V.D., Verbin Yu.V., Tolstoy V.V. Status and prospects of separation plants // Atomnaya Energiya. 2000. V. 89. No. 4. P. 338–343 (in Russian).

14. Borisevich V.D., Borman V.D., Sulaberidze G.A., Tikhomirov A.V., Tokmantsev V.I. Physical basis of isotope separation in a gas centrifuge / Ed. V.D. Borman. Moskva: Izdatelskiy dom MEI, 2011. 275 p. (in Russian).

15. Pavlov A.V., Platov M.A. Uranium enrichment: the spread of gas-centrifuge technology in the world // Yadernyy klub. 2000. No. 2 (3). P. 8–14 (in Russian).

16. Bukharin O. Understanding Russia's uranium enrichment complex // Science and Global Security. 2004. V. 12. No. 3. P. 193–214. doi: 10.1080/08929880490521546

17. Golovko V. The problems of depleted uranium // Nauka i tekhnika. 2015. No. 9 (112). P. 20–25 (in Russian).

18. Bykov A.A. Overview of world practices for handling depleted uranium hexafluoride // Yadernyy klub. 2016. No. 1–2. P. 16–21 (in Russian).

19. Laverov N.P., Velichkin V.I., Yudintsev S.V., Tagirov B.R. Geological conditions of safe long-term storage and disposal of depleted uranium hexafluoride // Geology of Ore Deposits. 2010. V. 52. No. 4. P. 261–266. doi: 10.1134/S107570151004001X

20. Polskiy V.I., Kalin B.A., Yakushin V.L., Chernov I.I. Materials science problems of ecology in the field of nuclear power. Moskva: Izdatelskiy dom MEI, 2012. 176 p. (in Russian).

21. Bulletin International Atomic Energy Agency (IAEA). Spring, 1985. P. 28–31.

22. Depleted uranium hexafluoride management programme. Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-AR-124080, 1997. V. 1. Rev. 2. P. 3–6.

23. Black P., Tauxe J., Perona R., Lee R., Catlett K., Balshi M., Fitzgerald M., McDermott G., Shrum D., McCandless S., Sobocinski R., Rogers V. Advancing performance assessment for disposal of depleted uranium at Clive Utah – 12493 // WM2012 Conference. Phoenix, Arizona, USA, 2012, P. 1–15.

24. Management of depleted uranium // A Joint Report by the OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency. Paris: OECD Publications Service, 2001. 65 p.

25. Orekhov V.T., Rybakov A.G., Shatalov V.V. Use of depleted uranium hexafluoride in organic synthesis. Moskva: Energoatomizdat, 2007. 112 p. (in Russian).

26. World nuclear performance report 2019. WNA Report No. 2019/007: WNA, London, 2019. 36 p.

27. Nuclear fuel cycle science and engineering / Ed. I. Crossland. Cambrige Woodhead Publishing Ltd, 2012. 648 p.

28. Diehl P. Re-enrichment of West European depleted uranium tails in Russia // Energy Solutions. Utah Low-Level Radioactive Waste Disposal License – Condition 35 (RML UT2300249) Compliance Report. Energy Solutions, Salt Lake City, 2011. 48 p.

29. Kehoe R.B. The enriching troika, a history of Urenco to the year 2000. Urenco, Marlow, 2002. 296 p.

30. Bukharin O. Russia's gaseous centrifuge technology and uranium enrichment. Princeton University, 2004. 44 p.

31. Forsberg C.W. Effect of depleted-uranium dioxide particulate fill on spent-nuclear-fuel // Nuclear Technology. 2000. V. 131. P. 337–353. doi: 10.13182/NT00-A3121

32. Management of reprocessed uranium. Current status and future prospects // IAEA-TECDOC-1529. IAEA, Vienna, 2007. 99 p.

33. Kopyrin A.A., Karelin A.I., Karelin V.A. Technology of production and radiochemical processing of nuclear fuel. Moskva: ZAO "Izdatelstvo Atomenergoizdat", 2006. 576 p. (in Russian).

34. Factors determining the long term back end nuclear fuel cycle. Strategy and Future Nuclear Systems. IAEA-TECDOC-1286. IAEA, Vienna, 2002. 212 p.

35. Hutchings G.J., Heneghan C.S., Hadson I.D., Taylor S.H. Uranium-oxide-based catalysts for the destruction of volatilechloro-organic compounds // Nature. 1996. V. 384. P. 341–343. doi: 10.1038/384341a0

36. Tananaev I.V., Nikolaev N.S., Lukyanychev Yu.A., Opalovskiy A.A. Chemistry of uranium fluorides // Uspekhi khimii. 1961. V. XXX. No. 12. P. 1490–1522 (in Russian).

37. Isikava N., Kobayasi E. Fluorine. Chemistry and application: From Japan. Moskva: Mir, 1982. 280 p. (in Russian).

38. Radioactive wastes and materials not reported in the 2013 UK Radioactive Waste Inventory. DECC Report URN 14D043 and NDA Report NDA/ST/STY (14)0013, Prepared by Pöyry Energy Limited and AMEC plc, February 2014 [Internet recourse] https://ukinventory.nda.gov.uk/wp-content/uploads/2014/02/14D043_NDAST-STY140013_-_Radioactive_Wastes__Materials_Not_Reported_in_the_2013_UK_Radioactive_Waste_Inventory.pdf (Accessed: 28.09.20).

39. Program for safe handling of depleted uranium hexafluoride of the Rosatom state Corporation / Ed. A.E. Likhachev. 26.02.2020 (in press).

doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-022-029

General information on the recycling of chemical power sources. Complex recycling of lead-acid batteries

© 2020. V. A. Kotok[1, 2] ORCID: 0000-0001-8879-7189,
V. L. Kovalenko[1, 2] ORCID: 0000-0002-8012-6732,
[1]Ukrainian State University of Chemical Technology,
8, Gagarina Ave., Dnipro, Ukraine, 49005,
[2]Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: valeriykotok@gmail.com, vadimchem@gmail.com

The introduction of the article gives a general view concerning the production volumes of the main chemical power sources (CPS) and, accordingly, the potential volumes of environmentally hazardous flows associated with spent systems. The analysis of the main substances contained in CPS and the environmental risks associated with them has been carried out. The need for recycling of spent systems in order to extract valuable components has been shown.

In the main part of the article, the general principles and methods of recycling waste lead-acid batteries are discussed. The recycling of lead, electrode paste, electrolyte, and polymer components of lead-acid batteries is considered. The presented literature allows evaluating the existing technologies and experimental developments in the recycling of solid lead-containing components of lead-acid batteries. It is shown that one of the most important issues in the recycling of solid lead-containing components is the development of a simple, reliable, and energetically advantageous method for paste desulfurizing.

Analysis of information on the recycling of liquid waste scrap for lead-acid batteries reveals that the optimal way is recycling into an electrolyte ready for reuse in new batteries.

The search for information on the recycling of polymeric materials of used lead-acid batteries has shown that the technology can be implemented relatively easily, however, the surface should be very thoroughly cleaned from contamination.

Keywords: chemical power source, processing waste, scrap, lithium-ion battery, lead-acid battery, nickel-cadmium battery, nickel-metal hydride battery.

УДК 504.062+504.03+504.062.2

Общие сведения относительно рециклинга отработанных химических источников тока. Комплексная переработка свинцово-кислотных аккумуляторов

© 2020. В. А. Коток[1, 2], к. т. н., с. н. с.,
В. Л. Коваленко[1, 2], к. т. н., доцент, с. н. с.,
[1]Украинский государственный химико-технологический университет,
49005, Украина, г. Днепр, пр. Гагарина, д. 8,
[2]Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: valeriykotok@gmail.com, vadimchem@gmail.com,

Во введении статьи дано общее представление об объёмах производства основных химических источников тока (ХИТ) и соответственно потенциальных объёмах экологически опасных потоков, связанных с отработанными системами. Произведён анализ основных веществ, входящих в состав ХИТ, экологических рисков, связанных с ними, показана необходимость переработки отработанных систем с целью извлечения ценных компонентов.

В основной части статьи обсуждаются общие принципы и способы переработки отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов. Рассмотрена переработка свинца, электродной пасты, электролита и полимерных компонентов свинцово-кислотных аккумуляторов. Представлена литература, позволяющая оценить существующие технологии и экспериментальные наработки при переработке твёрдых свинецсодержащих компонентов свинцово-кислотных аккумуляторов. Показано, что одним из важнейших вопросов переработки твёрдых свинецсодержащих компонентов является разработка простого, надёжного и энергетически выгодного способа десульфуризации пасты.

Анализ информации, посвящённой переработке жидких отходов лома свинцово-кислотных аккумуляторов выявил, что оптимальным является переработка в электролит, готовый для повторного использования в новых аккумуляторах.

Поиск информации относительно переработки полимерных материалов отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов показал, что технология может быть реализована относительно легко, однако при этом следует очень тщательно очищать поверхность от загрязнений.

Ключевые слова: химический источник тока, переработка, отходы, лом, литий-ионный аккумулятор, свинцово-кислотный аккумулятор, никель-кадмиевый аккумулятор, никель-металлогидридный аккумулятор.

In modern times, chemical power sources (CPS) play an important role in various spheres of human life. The use of CPS in the last two decades has expanded significantly and penetrated all areas of the national economy and industry. The main advantage of CPS in comparison with other sources of electricity is their autonomy and scalability – from several mAh to tens of kWh [1, 2]. On the other hand, a large number of different systems used as CPS satisfy the different needs of consumers in terms of the required discharge voltage, operating temperature range, maximum discharge (charging) currents, possibly recharging, charge retention time, fire safety, and other characteristics. In accordance with this, at the moment, a wide range of CPS, both primary and secondary, is being produced. Different types of CPS contain metals and their compounds, caustic substances (solutions of acids and alkalis), organic components, polymers, etc. It should be noted that some of the CPS components are valuable materials. Moreover, most of these components are such that to some degree can damage the environment.

According to [3], in 2009, the top three sales leaders were lithium-ion and lead starter batteries (37 and 20%, respectively) as well as alkaline primary batteries (15%). In this case, only these three types of CPS accounted for more than 72% of sales. However, it should be borne in mind that the price of a power source is highly dependent on the specific system used in it. Therefore, it is more correct to compare the produced volumes of power sources not by sales but in accordance with energy units. Most often, the produced volumes of CPS are presented in GWh/year, which falls on this type. It is worth noting that, as a first approximation, this unit will correspond to the masses of battery production. At the same time, the differences will be associated with different voltages of the produced CPS and other parameters that affect the value of the specific energy of a specific CPS. Moreover, the volume of the spent CPS (that have lost their operational characteristics) will differ primarily depending on the type of CPS (primary or secondary) as well as on the typical number of charge-discharge cycles for a given system (secondary CPS or battery). Nevertheless, a very rough estimate of the volume of spent CPS can be made by the volumes of CPS produced in GWh.

The most common primary and secondary CPS include the following systems: lithium-ion, acid-lead, nickel-metal hydride, nickel-cadmium, zinc-manganese alkaline and zinc-manganese salt systems. It should be noted that the search for generalized data on various CPS, and even more so the comparison of data for primary and secondary CPS, is very problematic. However, separate values and dynamics of production over time for different CPS were found in the sources in GWh. For some CPS, the estimated production volumes for the previously mentioned current sources and the selected year were calculated using a linear approximation. In 2016 (Fig. *a*), the share of lithium-ion batteries accounted for 78 GWh [4, 5], lead-acid batteries – 362 GWh [6], nickel-metal hydride – 4.06 GWh, nickel-cadmium – 2.27 GWh [7]. Unfortunately, it was not possible to find the exact volume of production of primary power sources. However, regarding the environmental hazard for the given CPS, the following was noted in [8]: "... alkaline batteries (zinc-manganese with alkaline electrolyte) sold after May 13, 1996, do not contain mercury and can be disposed of in the ordinary waste. They can be identified by a green stripe, a green tree, a Mercury Free label, or an expiration date later than 1998. Older batteries may contain mercury and should therefore be taken to a collection point, recycling facility, or collected as hazardous household waste. Carbon-zinc and chloride-zinc batteries (zinc-manganese salt) are not dangerous and can be thrown into the trash ...".

Nevertheless, the recycling of these primary CPS is of interest from the point of view of the extraction of valuable components – manganese and zinc.

In turn, lithium-ion batteries contain heavy metals (HM) as well as organic solvents that can be hazardous to the environment. Taking into account that the composition of the cathode material often includes nickel, cobalt, or manganese,

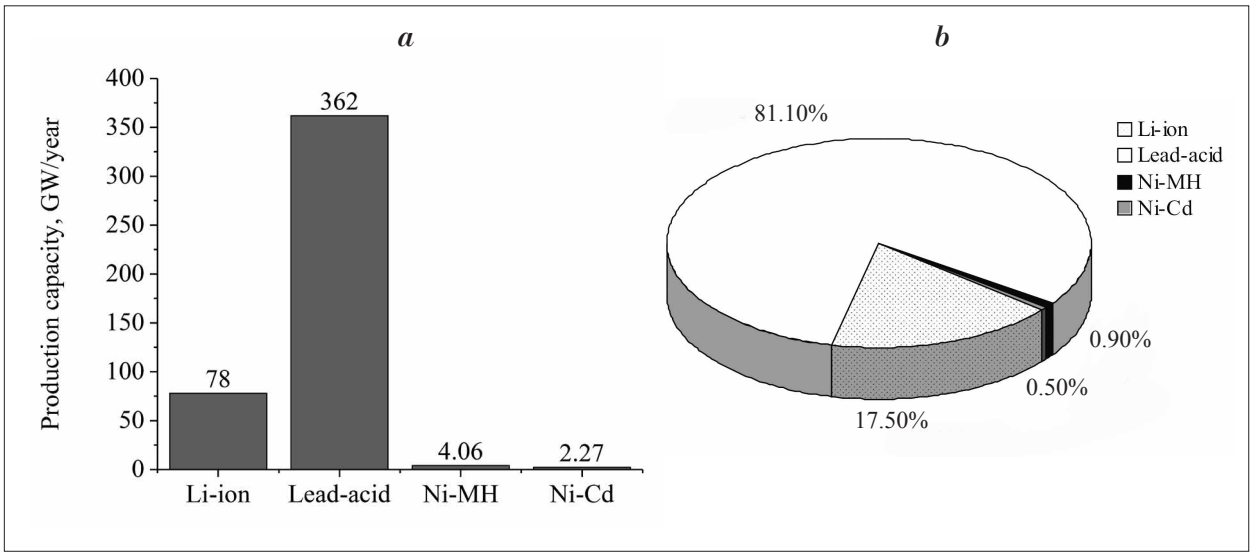


Fig. Distribution of secondary CPS by production scale in 2016:
a – in energy units (GWh/year); *b* – normalized percentage ratio between the types of systems, taking into account the average number of charge-discharge cycles

it seems interesting to recycle these CPS with the subsequent extraction of these elements. Propylene carbonate, ethylene carbonate, dimethyl carbonate in earlier versions of lithium-ion batteries as well as dimethyl sulfoxide (DMSO), sulfolane and ether-based electrolytes in later versions of these CPS [9] also have some danger to the environment. At the same time, when used as a solvent, DMSO is dangerous because it can increase the transdermal transfer of molecules dissolved in it, sharply increasing the toxicity of these substances [10, 11].

It should be noted separately that fully solid-phase lithium-ion batteries can contain elements such as zirconium, lanthanum and titanium as well as sulfur, phosphorus, silicon and germanium, which are part of a solid electrolyte. Lithium-ion batteries with polymer electrolyte most often contain polyethylene oxides, polyacrylonitrile, polyvinylidene fluoride and polymethyl methacrylate as a matrix [9]. Although the listed polymers have low toxicity [12], nevertheless, they can emit toxic substances during combustion or heating.

In addition to what has been said, it should be noted that besides the environmental aspect, there is a problem of raw lithium-containing materials for this type of CPS. Some authors argue that with an abrupt increase in the production of lithium power sources, which is observed now, in the next several decades there will be a sharp shortage of lithium-containing raw materials [13–15]. Although lithium is not a rare element on earth, its concentration is expensive. At the same time, the sources of raw materials, where this element is in a relatively concentrated form, are few and the reserves of raw materials are limited. The latter fact makes the issue of recycling spent lithium power sources, both primary and secondary, urgent in order to obtain lithium and other metals.

Lead-acid batteries are mainly used as starter batteries for starting internal combustion engines. At the same time, they find their application also as CPS in uninterruptible power supply units and some autonomous power systems. The composition of these batteries includes polymer separators and housing, electrodes made of lead-antimony alloy, or lead doped with calcium. The paste on the electrodes of spent lead-acid batteries usually consists of lead sulphate and, to a lesser extent, lead oxides. The electrolyte is a concentrated sulfuric acid with a certain content of lead ions, which is associated with a large solubility product of $PbSO_4$ since the latter is a poorly soluble compound [16, 17]. Thus, the entire structure of the battery contains lead to one degree or another. Since all compounds of lead and antimony are poisonous, the CPS of the lead-acid system must necessarily be processed with the subsequent extraction of valuable components.

Due to their high characteristics, nickel-cadmium and nickel-metal hydride batteries have found application on the railway, in mine lamps, in self-driving, electric and hybrid vehicles, and in the aerospace industry [18]. In its composition, the positive electrode of these CPS can contain elements such as nickel, cobalt, zinc, iron, graphite [19–22]. The electrolyte consists

of concentrated solutions of alkalis, in particular KOH with a small amount of LiOH or NaOH [23]. Negative cadmium electrodes contain cadmium, nickel and some organic additives. In turn, the negative metal hydride electrode may contain nickel, titanium, chromium, vanadium, zirconium, chromium, manganese, cobalt, iron, aluminum, lanthanum, cerium, neodymium, praseodymium, gadolinium, and yttrium [24]. Taking into account the composition of the indicated power sources, the latter must be processed with the extraction of valuable elements, in particular nickel and cadmium.

It should be noted that the extraction and recycling of nickel are relevant since its price has approximately doubled from 7500 to 15000 USD per ton over the past four years [25]. The latter is due to the lack of this metal, which is widely used in the metallurgical industry, in the production of batteries, and as a galvanic coating [26, 27]. Cadmium, as an element of the negative electrodes of nickel-cadmium batteries, must be extracted due to the high toxicity of its compounds [28, 29].

It should be noted that if we are talking about rechargeable CPS (batteries), then qualitatively the volumes of spent power sources can be judged by the volume of output in GWh normalized relative to the average number of charge-discharge cycles that are typical for this system [30]. That is, under all the same conditions, the volumes of spent CPS will be less for those systems for which the service life (i. e. the average number of charge-discharge cycles) will be greater. For such an assessment, the data in Figure *a* have been attributed to the average number of cycles typical for this type of CPS and are presented in percentage terms in Figure *b*.

Analysis of the data in the Figure gives the following picture: the largest number of spent batteries belongs to the CPS of lead-acid and lithium-ion systems. These two systems alone account for 98.6%. In this case, the first to be processed and disposed of should be CPS of these two types.

Recycling of lead acid batteries

A large review article [31] contains background information on various aspects of the use of lead in the world: lead consumption, use of primary and secondary (after recycling) lead, etc. The presented review contains detailed information on each of the options for recycling lead from spent batteries including technological schemes, description of reactions and other reference information.

According to a review article [16], the authors classify lead-acid battery waste into liquid and solid. Liquid ones include electrolyte, in turn, solid ones include electrode grids, paste, elements for supplying current to electrodes, terminals and bridges. Besides, solid waste includes plastics such as housings and separators.

In [32], the authors provided specific data on the percentage of a scrap of spent lead-acid batteries consisting of electrolyte (11–30%), polymer materials (22–30%), lead alloy mesh (24–30%) and $PbSO_4$ paste (30–40%). The source stated that about 80–85% of secondary lead was derived from lead sulfate.

In the context of the article [16], the authors considered only the recycling of elements containing lead. Within the framework of the review, two industrial recycling methods were distinguished: hydro-electrometallurgical and pyrometallurgical ones. A characteristic of new experimental methods was also given. They were the combined (hydrometallurgical and pyrometallurgical) method, the "atomic economic method" for direct recovery of PbO from lead paste, the method of calcination with citric acid, the method of direct membrane electrolysis, the method of electrokinetic separation as well as the method of hydrometallurgical desulfurization and vacuum thermal reduction.

In their article, the authors provided an overview and comparison of the methods, the stage of implementation (laboratory, pilot, industrial) as well as a general description of the processes in the ongoing methods. There was also some information on the analysis of the methods' effectiveness and their environmental safety.

Separately, it was noted that the recycling of liquid waste (electrolyte) was not difficult and could consist either in neutralizing the acid or in reusing the acid after its concentration.

In contrast to work [16], the authors in [33] noted that neutralization of the spent electrolyte (H_2SO_4) was not the best solution for recycling liquid waste. On the one hand, this was due to the high cost of the process. On the other hand, gypsum contaminated with some HM was formed in the process. According to the authors, a logical solution is such a method that would allow the reuse of acid in new batteries. As an example, the authors cited the technology of the American factory of lead-acid batteries, which consisted in carrying out an ion-exchange process in solution with simultaneous electrochemical treatment to reduce ferric iron. This technology made it possible to use the treated electrolyte according to the described technology in new lead-acid batteries.

In the article [34] devoted to low-temperature hydro-electrometallurgical recycling of lead-acid batteries, the subtleties of the processes of this method were analyzed and compared. It also compared pyrometallurgical and hydro-electrometallurgical process flowsheets as well as new trends in technology. The conclusion was that countries with low to medium income levels needed better control of lead levels in air at workplaces. The authors of the study consider the issue of developing new cost-effective and energy-efficient ways of recycling scrap lead-acid batteries to be no less important.

An attempt was made in [35] to improve the process of lead leaching after the desulfurization stage in the hydro-electrometallurgical method. The authors cited the data that the highest efficiency of the leaching process was implemented in the company Aquametals (USA). According to the technological process, leaching occurred in a solution containing methanesulfonic acid and EDTA, which made it possible to increase the solubility of lead salts from 25 g/L (HCl-based solution) to 75 g/L due to the formation of complex compounds of lead. This made it possible to increase the leaching efficiency. In this work, another solution was proposed to increase the solubility of lead salts based on ionic liquid Ethaline 200 and ethylene glycol. According to the researchers, such a solution may increase the efficiency of the lead recycling process in the future.

In a series of works [31, 36–38], the authors proposed a method in which lead was reduced from a powder containing $PbSO_4$ with the addition of Na_2CO_3, Fe_3O_4, coal powder and other components. Carbon powder was used as a reducing agent in the process. As a result of carrying out the process at a relatively low temperature (850 °C), sulfur dioxide did not evolve (this is usually observed with such a treatment). This effect was achieved by adding Na_2CO_3 and Fe_3O_4 to $PbSO_4$.

In [39], it was proposed to use tartaric acid and sodium tartrate for desulfurization and leaching instead of citric acid. The authors showed that using the method, it is possible to obtain an ultrafine PbO powder after calcination. The authors attributed to the advantages of the method a lower consumption of agents for desulfurization and leaching as well as a lower amount of vapor and CO_2 during calcination.

A solution of acetic acid and sodium citrate with H_2O_2 and other additives with pH = 6.6 was proposed in [40] for leaching and desulfurization. The proposed method made it possible not to use melting and an electrochemical stage, while the desulfurization efficiency was 99.9%. In addition, the authors noted that large crystals of lead citrate were formed as a result of the reaction, which made it possible to effectively filter them from the mother liquor.

A research group in [41] proposed a method for recycling the paste of spent lead-acid batteries after desulfurization with the addition of a lead-antimony alloy with the reduction and distillation of lead under vacuum. The method made it possible to achieve 99.29% lead reduction from the paste and simultaneously reduce the Sb content in the alloy to 0.98%. In the process, antimony reduced lead, while being oxidized to Sb_2O_3. At the same time, the authors highlighted the following advantages of the method: a reduction in the number of operations required for the recycling, a significantly lower temperature to save energy (810 °C, 50 min), and no metal losses during oxidation.The recycling of lead-acid batteries paste into nanosized lead sulfide was proposed in [42]. According to the method, PbO_2 should first be calcined to obtain a more reactive PbO powder. Then, PbO was reacted with $KHSO_4$ to obtain $PbSO_4$. In the last stage, a mechanochemical reaction of $PbSO_4$ with Na_2S was carried out to obtain PbS. The resulting lead sulfide can be used in biochemical research, the production of infrared tubes, ceramics and semiconductor materials.

An Italian research group proposed a method for recycling waste electrode paste from lead-acid batteries into β-PbO which could be directly used for the production of new batteries. The authors showed that the method has less power consumption and a limited impact on the environment. According to the description, the recycling process consisted of the following stages: desulfurization of the paste in an aqueous solution of carbonate; calcining the desulfurized lead paste at a temperature of about 600 °C to obtain PbO of low purity and subsequent grinding; leaching of PbO with an aqueous solution of acetic acid followed by filtration; precipitation of lead hydroxide with alkali followed by filtration of the precipitate; drying and thermal firing to remove residual carbonate.

A Russian group of researchers proposed to use lead-containing waste batteries as a thermostabilizing and hardness-improving component in composite materials based on polyvinyl chloride [44].

As mentioned earlier, lead-acid batteries contain structural elements made of polymer materials. In this case, a wide range of polymers

is used as materials: polypropylene, polyethylene, polyvinyl chloride, acrylonitrile-butadiene-styrene plastic (ABS), bakelite, fibers of various compositions [16]. It should be noted that polymer components can degrade and produce an additional flow of microplastics and nanoplastics, the waste of which becomes a global environmental problem [45, 46]. In this part of the article, there are several works related to the recycling of polymer materials of lead-acid batteries.

One of the most common plastics in lead-acid battery constructions is polypropylene [47]. According to the source, polypropylene can change its physicochemical properties during production, processing and operation in the device. In addition, the polymer may contain impurities such as polyvinyl chloride (separator material), metal oxides and salts, residues of sulfuric acid diffused into it, adhesives, which can also affect its properties. Therefore, the tasks facing the technologists are to minimize changes in the physicochemical parameters of polypropylene and thoroughly purify it from extraneous substances.

As an example of the recycling of polymer waste of lead-acid spent batteries, the authors of [48, 49] presented a simplified recycling scheme with the extraction and separation of plastics. This scheme included the following stages: crushing of scrap, selection of paste and small waste, re-crushing, separation by density on the first hydraulic separator of pure metal (grate Pb) and lighter materials, separation by density on the second hydraulic separator, where polymer materials polyethylene, bakelite, ebonite as well as lighter polypropylene were separated. The specified scheme could be used, among other things, for new batteries that did not contain bakelite and ebonite.

According to [49], recycled polypropylene was remelted, extruded into pellets and added to a new raw material for further production. Nevertheless, as shown in the article, after all operations, including thorough flushing, secondary polypropylene contained particles of PbO, $PbSO_4$, talc, $CaCO_3$, TiO_2, iron oxides as well as halogen compounds and, in particular, bromine. The authors associated the presence of HM compounds with the fact that particles were attracted to the polymer by electrostatic forces and this did not allow a high-quality washing process. At the same time, the authors noted that such plastic could pollute the environment, especially when burnt, and with repeated recycling, the plastic can become non-recyclable.

In addition to the above, the author [50] gave a scheme for the recycling of polypropylene based on production in France. It should be noted that according to this scheme, in addition to the schemes in [48, 49], after washing and drying, there is a stage for determining the addition of the necessary additives. A stage of homogenization follows granulation.

Conclusion

Analysis of the production scale of the main primary and secondary CPS has revealed that the leaders among the systems produced are lead-acid batteries with a share of 81.1%. Lithium-ion rechargeable CPS, in turn, are the second, with a share of 17.5%, and the production volumes of these power sources are growing rapidly. Considering that together both systems make up 98.6% of the volume of all produced secondary CPS, research in the field of these batteries recycling should be carried out first.

The analysis of literary sources regarding the recycling of spent lead-acid batteries has shown the presence of a large number of works in the field of electrode paste recycling. Although there are many ways to recycle electrode paste, the search for new options is constantly being carried out since the existing methods are energy intensive and have drawbacks.

As a result of the search, information has also been found on the recycling of electrolyte and basic polymer materials used in these CPS. The researchers have shown in the works that the most optimal variant of electrolyte recycling should allow its reuse.

When recycling polymeric materials, special attention should be paid to thorough rinsing of their surfaces and removal of HM compounds from the near-surface layers.

References

1. Crespilho F.N., Sedenho G.C., De Porcellinis D., Kerr E., Granados-Focil S., Gordon R.G., Aziz M.J. Non-corrosive, low-toxicity gel-based microbattery from organic and organometallic molecules // Journal of Materials Chemistry A. 2019. V. 7 (43). P. 24784–24787. doi: 10.1039/C9TA08685D

2. Yuan C., Deng Y., Li T., Yang F. Manufacturing energy analysis of lithium ion battery pack for electric vehicles // CIRP Annals – Manufacturing Technology. 2017. V. 66 (1). P. 53–56. doi: 10.1016/j.cirp.2017.04.109

3. Global Battery Markets [Internet resource] https://batteryuniversity.com/learn/article/global_battery_markets (Accessed: 09.08.2020).

4. Lithium-ion batteries for mobility and stationary storage applications [Internet resource] https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/jrc114616_li-ion_batteries_two-pager_final.pdf(Accessed: 09.08.2020).

5. Automotive Li-ion batteries: current status and future perspectives [Internet resource] https://www.osti.gov/pages/servlets/purl/1561559 (Accessed: 09.08.2020).

6. Battery storage to drive the power system transition [Internet resource] https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/report-_battery_storage_to_drive_the_power_system_transition.pdf (Accessed: 09.08.2020).

7. The outlook for battery materials and the rechargeable battery sector – EVs in the driving seat? [Internet resource] http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2019/01/mrseminar2018_07_01.pdf (Accessed: 09.08.2020).

8. Environmental fact sheet [Internet resource] https://www.des.nh.gov/organization/commissioner/pip/factsheets/hw/documents/hw-23.pdf (Accessed:09.08.2020).

9. Kim T., Song W., Son D.-Y., Ono L.K., Qi Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies // Journal of Materials Chemistry A. 2019. V. 7 (7). P. 2942–2964. doi: 10.1039/C8TA10513H

10. Kumar B., Jain S.K., Prajapati S.K. Effect of penetration enhancer DMSO on *in vitro* skin permeation of acyclovir transdermal microemulsion formulation // International Journal of Drug Delivery. 2011. V. 3 (1). P. 83–94. doi: 10.5138/ijdd.2010.0975.0215.03057

11. Ali A., Swarnakar N., Ahad A., Aqil M., Sultana Y. Enhanced delivery of diclofenac diethylamine loaded Eudragit RL 100® transdermal system against inflammation // Journal of Polymer Engineering. 2015. V. 35 (7). P. 699–708. doi: 10.1515/polyeng-2014-0352

12. Li J., Hu R., Zhou H., Tao S., Wang Y. Nano-SiO_2@PMMA-doped composite polymer PVDF-HFP/PMMA/PEO electrolyte for lithium metal batteries // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2020. V. 31 (3). P. 2708–2719. doi: 10.1007/s10854-019-02811-x

13. Ambrose H., Kendall A. Understanding the future of lithium: Part 1, resource model // Journal of Industrial Ecology. 2020. V. 24 (1). P. 80–89. doi: 10.1111/jiec.12949

14. Simon B., Ziemann S., Weil M. Potential metal requirement of active materials in lithium-ion battery cells of electric vehicles and its impact on reserves: Focus on Europe // Resources, Conservation and Recycling. 2015. V. 104. P. 300–310. doi: 10.1016/j.resconrec.2015.07.011

15. Yusupov T.S., Vladimirov A.G., Kondratiev S.A., Isupov V.P., Lyakhov N.Z. Innovative aspects of processing of lithium technogenic raw materials // IMPC 2018 – 29th International Mineral Processing Congress. Montreal, Canada: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2019. P. 79–86.

16. Li M., Liu J., Han W. Recycling and management of waste lead-acid batteries: A mini-review // Waste Management and Research. 2016. V. 34 (4). P. 298–306. doi: 10.1177/0734242X16633773

17. Pradhan S.K., Chakraborty B. Substrate materials and novel designs for bipolar lead-acid batteries: A review // Journal of Energy Storage. 2020. V. 32. Article No. 101764.

18. Ohms D., KohlhaseM., Benczúr-Ürmössy G., Schädlich G. New developments on high power alkaline batteries for industrial applications // Journal of Power Sources. 2002. V. 105 (2). P. 127–133. doi: 10.1016/S0378-7753(01)00930-2

19. Kotok V., Kovalenko V. Optimization of nickel hydroxide electrode of the hybrid supercapacitor// Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. V. 1 (6–85). P. 4–9. doi: 10.15587/1729-4061.2017.90810

20. Kotok V., Kovalenko V. Definition of the aging process parameters for nickel hydroxide in the alkaline medium // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. V. 2 (12–92). P. 54–60. doi: 10.15587/1729-4061.2018.127764

21. Kovalenko V.L., Kotok V.A., Sykchin A., Ananchenko B.A., Chernyad'ev A.V., Burkov A.A., Deabate S., Mehdi A., Henn F., Bantignies J.-L., Bychkov K.L., Verbitskiy V.V., Sukhyy K.M. Al^{3+} Additive in the nickel hydroxide obtained by high- temperature two-step synthesis: Activator or poisoner for chemical power source application? // Journal of the Electrochemical Society. 2020. V. 167 (10). Article No. AB9A2A. doi: 10.1149/1945-7111/ab9a2a

22. Kovalenko V.L., Kotok V.A., Sykchin A.A., Mudryi I.A., Ananchenko B.A., Burkov A.A., Sololvov V.A., Deabate S., Mehdi A., Bantignies J.-L., Henn F. Nickel hydroxide obtained by high-temperature two-step synthesis as an effective material for supercapacitor applications // Journal of Solid State Electrochemistry. 2017. V. 21 (3). P. 683–691. doi: 10.1007/s10008-016-3405-2

23. BernardP., Lippert M. Chapter 14 – Nickel-cadmium and nickel-metal hydride battery energy storage // Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing / Eds. P.T. Moseley, Jü. Garche. Elsevier, 2015. P. 223–251. doi: 10.1016/B978-0-444-62616-5.00014-0

24. Friedrich B. Large-scale production and quality assurance of hydrogen storage (battery) alloys // Journal of Materials Engineering and Performance. 1994. V. 3 (1). P. 37–46.

25. LME Nicel [Internet resource] https://www.lme.com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Nickel#tabIndex=0 (Accessed: 09.08.2020).

26. Zeng X., Xu M., Li J. Examining the sustainability of China's nickel supply: 1950–2050 // Resources, Conservation and Recycling. 2018. V. 139. P. 188–193. doi: 10.1016/j.resconrec.2018.08.011

27. Nieto A., Montaruli V., Cardu M. Strategic approach for nickel future supply // Transactions. 2013. V. 334. P. 510–518.

28. Chen C.-Y., Zhang S.-L., Liu Z.-Y., Tian Y., Sun Q. Cadmium toxicity induces ER stress and apoptosis via impairing energy homoeostasis in cardiomyocytes //

Bioscience Reports. 2015. V. 35 (3). Article No. e00214. P. 1–8. doi: 10.1042/BSR20140170

29. Sandrin T.R., Maier R.M. Effect of pH on cadmium toxicity, speciation, and accumulation during naphthalene biodegradation // Environmental Toxicology and Chemistry. 2002. V. 21 (10). P. 2075–2079. doi: 10.1002/etc.5620211010

30. Comparison table of secondary batteries [Internet resource] https://batteryuniversity.com/learn/article/secondary_batteries (Accessed: 09.08.2020).

31. Zhang W., Yang J., Wu X., Hu Y., Yu W., Wang J., Dong J., Li M., Liang S., Hu J., Kumar R.V. A critical review on secondary lead recycling technology and its prospect // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. V. 61. P. 108–122. doi: 10.1016/j.rser.2016.03.046

32. Li Y., Yang S., Taskinen P., He J., Chen Y., Tang C., Wang Y., Jokilaakso A. Spent lead-acid battery recycling via reductive sulfur-fixing smelting and its reaction mechanism in the $PbSO_4$-Fe_3O_4-Na_2CO_3-C system // JOM. 2019. V. 71 (7). P. 2368–2379. doi: 10.1007/s11837-019-03529-1

33. Lupi C., Pescetelli A. Treatment of some liquid waste associated with lead battery recycling // Proceedings of the 2008 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. REWAS, 2008. P. 807–813.

34. Tan S.-Y., Payne D.J., Hallett J.P., Kelsall G.H. Developments in electrochemical processes for recycling lead–acid batteries // Current Opinion in Electrochemistry. 2019.V. 16. P. 83–89. doi: 10.1016/j.coelec.2019.04.023

35. Ballantyne A.D., Hallett J.P., Riley D.J., Shah N., Payne D.J. Lead acid battery recycling for the twenty-first century // Royal Society Open Science. 2018. V. 5 (5). Article No. 171368. doi: 10.1098/rsos.171368

36. Li Y., Yang S., Taskinen P., He J., Chen Y., Tang C., Jokilaakso A. Recycling of spent lead-acid battery for lead extraction with sulfur conservation // JOM. 2020. V. 72 (9). P. 3186–3194. doi: 10.1007/s11837-019-03885-y

37. Li Y., Yang S., Taskinen P., He J., Liao F., Zhu R., Chen Y., Tang C., Wang Y., Jokilaakso A. Novel recycling process for lead-acid battery paste without SO_2 generation – Reaction mechanism and industrial pilot campaign // Journal of Cleaner Production. 2019. V. 217. P. 162–171. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.197

38. Li Y., Yang S., Taskinen P., Chen Y., Tang C., Jokilaakso A. Cleaner recycling of spent lead-acid battery paste and co-treatment of pyrite cinder via a reductive sulfur-fixing method for valuable metal recovery and sulfur conservation // Metals. 2019. V. 9 (8). Article No. 911. doi: 10.3390/met9080911

39. Ouyang Z., Liu S., Hu Y., Ye L. Clean recycling process for lead oxide preparation from spent lead-acid battery pastes using tartaric acid–sodium tartrate as a transforming agent // JOM. 2019. V. 71 (12). P. 4509–4517. doi: 10.1007/s11837-019-03798-w

40. Zhu X., Zhang W., Zhang L., Zuo Q., Yang J., Han L. A green recycling process of the spent lead paste from discarded lead-acid battery by a hydrometallurgical process // Waste Management and Research. 2019. V. 37 (5). P. 508–515. doi: 10.1177/0734242X19830175

41. Liu T., Bao Z., Qiu K. Recycling of lead from spent lead-acid battery by vacuum reduction-separation of Pb-Sb alloy coupling technology // Waste Management. 2020. V. 103. P. 45–51. doi: 10.1016/j.wasman.2019.12.007

42. Liu K., Tan Q., Liu L., Li J. From lead paste to high-value nanolead sulfide products: a new application of mechanochemistry in the recycling of spent lead-acid batteries // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2020. V. 8 (9). P. 3547–3552. doi: 10.1021/acssuschemeng.9b07055

43. Fusillo G., Rosestolato D., Scura F., Cattarin S., Mattarozzi L., Guerriero P., Gambirasi A., Brianese N., Staiti P., Guerriero R., La Sala G. Lead paste recycling based on conversion into battery grade oxides. Electrochemical tests and industrial production of new batteries // Journal of Power Sources. 2018. V. 381. P. 127–135. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.019

44. Burdonov A.E., Barakhtenko V.V., Zelinskaya E.V., Prokhorov K.V. Substantiating the use of fine-dispersed waste product from lead-acid batteries recycling in the production of composite materials // Tsvetnye Metally. 2019. V. 6. P. 52–60 (in Russian). doi: 10.17580/tsm.2019.06.08

45. Sharifinia M., Bahmanbeigloo Z.A., Keshavarzifard M., Khanjani M.H., Lyons B.P. Microplastic pollution as a grand challenge in marine research: A closer look at their adverse impacts on the immune and reproductive systems // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2020. 204. Article No. 111109. doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111109

46. Jiang B., Kauffman A.E., Li L., McFee W., Cai B., Weinstein J., Lead J.R., Chatterjee S., Scott G.I., Xiao S. Health impacts of environmental contamination of micro- and nanoplastics: A review // Environmental Health and Preventive Medicine. 2020. V. 25 (1). No. 29. doi: 10.1186/s12199-020-00870-9

47. Martin G., Siegmund A. Recovery of polypropylene from lead-acid battery scrap // Proceedings of the TMS Fall Extraction and Processing Conference, 4th International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials. 2000. P. 93–101. doi: 10.1002/9781118788073.ch8

48. Jolly R., Rhin C. The recycling of lead-acid batteries: production of lead and polypropylene // Resources, Conservation and Recycling. 1994. V. 10 (1–2). P. 137–143. doi: 10.1016/0921-3449(94)90046-9

49. Ferg E.E., Rust N. The effect of Pb and other elements found in recycled polypropylene on the manufacturing of lead-acid battery cases // Polymer Testing. 2007. V. 26 (8). P. 1001–1014. doi: 10.1016/j.polymertesting.2007.07.001

50. de Feraudy H. Recycling the plastic components in today's lead/acid battery // Journal of Power Sources. 1993. V. 42 (1–2). P. 315–318. doi: 10.1016/0378-7753(93)80160-Q

УДК 502.175 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-030-034

Алгоритм реализации программы радиационно-экологического мониторинга окружающей среды в регионе размещения ядерно- и радиационно-опасных объектов

© 2020. Е. И. Карпенко, к. б. н., в. н. с.,
Н. И. Санжарова, д. б. н., директор,
А. В. Панов, д. б. н., зам. директора,
Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии,
249032, Россия, г. Обнинск, Киевское шоссе, 109 км,
e-mail: karpenko_evgenii@mail.ru

В работе представлены главные задачи и основные этапы реализации системы радиоэкологического мониторинга (РЭМ) в регионе размещения предприятий ядерно-топливного цикла. Определены принципы, на основе которых должен осуществляться РЭМ объектов окружающей среды (ОС). Установлена связь между этапами и принципами выполнения РЭМ в регионе размещения радиационно-опасных объектов, которые заложены в программе радиоэкологического обследования территории. Показано, что для повышения эффективности и качества работ при выполнении проектов по радиоэкологическому обследованию территории существует необходимость в разработке алгоритма реализации программы РЭМ и его внедрения в систему наблюдений за состоянием ОС, включая оценку и прогноз изменений показателей данного состояния. Таким образом, в работе представлен алгоритм проведения исследований в рамках РЭМ ОС в регионе размещения ядерно- и радиационно-опасных объектов. Разработан набор независимых алгоритмов для каждого этапа работ, описывающих порядок выполнения действий при проведении РЭМ. Приведена концептуальная схема алгоритма реализации программы РЭМ. Выявлены элементы эффективной работы в рамках контроля загрязнителей в компонентах экосистем и обеспечения радиационной безопасности человека и биоты. На основе разработанных алгоритмов выработан подход, благодаря которому исследователь имеет возможность правильно организовать последовательность выполнения действий для создания сети РЭМ, проведения полевых и камеральных работ. Реализация предложенного подхода позволит оптимизировать работы по РЭМ в районах расположения предприятий ядерно-топливного цикла и получать результаты, обеспечивающие достоверную радиоэкологическую оценку рассматриваемого объекта.

Ключевые слова: радиационно-экологический мониторинг, ядерно- и радиационно-опасные объекты, радионуклиды, окружающая среда, алгоритм.

Algorithm for implementing the program of radioecological monitoring of the environment in the vicinity of nuclear and radiation-hazardous facilities

© 2020. E. I. Karpenko ORCID: 0000-0002-2701-7297,
N. I. Sanzharova ORCID: 0000-0001-5896-648X, A. V. Panov ORCID: 0000-0002-9845-7572,
Russian Institute of Radiology and Agroecology,
109 km, Kievskoye Shosse, Obninsk, Russia, 249032,
e-mail: karpenko_evgenii@mail.ru

The paper presents the main tasks and main stages for implementing the radiation-ecological monitoring (RM) system in the vicinity of nuclear fuel cycle facilities. The principles for performing the RM of environmental objects are determined. A relationship has been established between the stages and principles of radioecological monitoring included in the program of radioecological survey of the territory in the area of the location of radiation-hazardous objects. To improve the efficiency and quality of work in the implementation of projects on radioecological research of the territory, there is a need to develop algorithm for implementing programs of RM and its introduction into the environmental monitoring system, including the assessment and forecast of changes in indicators of this state. The authors have developed the algorithm of investigations in the framework of environmental RM in the region where nuclear and radiation hazardous facilities are located. A set of independent algorithms has been elaborated for each stage of work, describing the order of actions during conducting radiation and environmental monitoring. The paper presents the conceptual outline for realizing the RM program. The elements of the effective work within the framework of contaminants control in the components of ecosystems and radiation safety assurance of humans and biota are identified. The authors have developed an approach, whereby the researcher has the opportunity to properly organize the sequence of actions to create a network

of RM, performing field and cameral work. The implementation of the proposed approach will allow optimizing the work on radiation and environmental monitoring in the areas where nuclear fuel cycle enterprises are located and obtaining results that provide a reliable radioecological assessment of the object under consideration.

Keywords: radioecological monitoring, nuclear and radiation-hazardous facilities, radionuclides, environment, algorithm.

Для оценки возможных негативных последствий деятельности ядерно- и радиационно-опасных объектов (ЯРОО) для окружающей среды (ОС) и населения в периоды строительства, эксплуатации в технологически штатном режиме, снятия с эксплуатации, а также при возможных аварийных ситуациях осуществляется радиационный контроль и радиоэкологический мониторинг приземного атмосферного воздуха, наземных (природных, аграрных, антропогенно-изменённых) и водных экосистем. Радиационный контроль в первую очередь нацелен на обеспечение требований безопасности самого радиационно-опасного объекта.

Рассматривая весь диапазон предприятий и установок, так или иначе использующих в своей работе ионизирующее излучение, следует отметить, что максимальное воздействие на человека и ОС как по спектру радионуклидов, так и по масштабам (особенно в случаях радиационных аварий) могут оказывать предприятия ядерно-топливного цикла (ЯТЦ) [1–3]. Воздействие предприятий ЯТЦ на ОС существенно отличается на различных этапах производства энергии, включающих: добычу урановой руды, выработку электроэнергии на АЭС, вывод объектов ЯТЦ из эксплуатации и захоронение радиоактивных отходов [1–3]. Оценка возможного негативного воздействия на человека и ОС должна проводиться уже на стадии проектирования и выбора площадки размещения предприятия ЯТЦ, а затем сопровождать все этапы его строительства, эксплуатации и вывода из эксплуатации [4–6]. Для оценки экологической ситуации в районе размещения предприятий ЯТЦ необходимо проводить радиационно-экологический мониторинг (РЭМ) территории, целью которого является получение объективной информации о содержании радионуклидов и химических веществ в компонентах ОС, получение количественных параметров миграции загрязнителей для прогнозирования последствий различных радиационных ситуаций и оценки состояния экосистем.

К основным задачам РЭМ относятся [7]:

– выявление основных путей радиоактивного загрязнения экосистем, установление перечня приоритетных радионуклидов;

– регистрация текущего уровня радиоактивного загрязнения экосистем, наблюдение и выявление тенденций в его изменении;

– изучение общих закономерностей поведения радиоактивных веществ в экосистемах, оценка влияния природных и антропогенных факторов, обобщение полученной информации в рамках математических моделей;

– оценка радиационно-экологического состояния экосистем и прогноз возможных негативных последствий их радиоактивного загрязнения;

– разработка рекомендаций по предупреждению и устранению негативных тенденций, связанных с радиоактивным загрязнением экосистем.

Реализация системы РЭМ в регионе размещения предприятия ЯТЦ должна включать следующие этапы:

1 – оценка существующих уровней содержания радионуклидов в компонентах экосистем в зоне размещения предприятия ЯТЦ;

2 – анализ сбросов и выбросов предприятия как источника поступления радионуклидов в ОС и обоснование перечня радиоактивных веществ, подлежащих контролю;

3 – создание сети контрольных участков РЭМ по территориальному принципу;

4 – разработка регламента РЭМ при работе предприятия ЯТЦ в технологически штатном режиме и при возможных аварийных ситуациях, включающего контролируемые объекты и параметры, периодичность и объём контроля, требования к методическому и техническому оснащению, порядок сбора, анализа и передачи информации;

5 – создание банка данных РЭМ;

6 – разработка математических моделей, предназначенных для оценки и прогноза радиоэкологической обстановки в регионе размещения предприятия ЯТЦ.

Радиационно-экологический мониторинг должен осуществляться на основе следующих принципов [8]: сопряжённости наблюдений и обмена информацией между министерствами и ведомствами, ведущими мониторинг ОС; комплексности; единства целей и задач наблюдений; непрерывности наблюдений; системности наблюдений; оптимизации наблюдений; до-

стоверности исследований; сопряжённости наблюдений по системе объектов, расположенных в различных природно-климатических зонах.

Цель данной работы заключается в анализе современных подходов, применяемых в программе радиоэкологического мониторинга и создании алгоритма её реализации.

Объекты и методы исследования

Для проведения мониторинговых работ существует необходимость в разработке программы радиоэкологических исследований. Основой при разработке данной программы является алгоритм её реализации, т. е. последовательность действий, необходимых для достижения результата. В РЭМ результатом является оценка и прогноз состояния окружающей природной среды в районе размещения ЯРОО. В настоящей работе представлены алгоритмы действий для каждого этапа работ, необходимых при проведении РЭМ.

Объектом данного исследования является программа РЭМ в регионе размещения предприятий ЯТЦ.

После определения целей и постановки задач РЭМ следует выполнение полевых и камеральных работ. В результате проведённого полевого обследования исследователь получает огромный массив данных о состоянии ОС. В дальнейшем вся информация систематизируется и представляется в виде базы данных (БД). Наиболее удобным способом для ознакомления с радиоэкологической ситуацией в районе размещения радиационно-опасного объекта являются геоинформационные системы (ГИС).

Заключительным этапом в РЭМ является оценка доз облучения человека и биоты (референтных организмов), оценка рисков и прогноз ситуации в районе размещения ЯРОО.

Концептуальная схема алгоритма реализации программы радиоэкологического мониторинга выглядит следующим образом:

Для организации РЭМ ОС в регионе размещения предприятия ЯТЦ необходимо провести анализ методов и подходов, необходимых для выполнения данной работы. На первом этапе следует обратить внимание на региональные особенности территории (информация об источниках радиоактивного загрязнения, природные условия, анализ существующих систем мониторинга и т. д.). Необходимо определить масштаб территории проводимых работ на основе анализа картографического материала (санитарно-защитная зона, зона возможного влияния, 30-км зона вокруг источника загрязнения). Неотъемлемой составляющей при выполнении мониторинговых работ является идентификация параметров ОС для их дальнейшего исследования (перечень радионуклидов, химических загрязнителей).

Реализация РЭМ территории, прилегающей к предприятиям ЯТЦ, осуществляется путём проведения полевых и камеральных работ. Ключевым элементом в подготовке к полевым

работам является разработка программы полевых радиоэкологических исследований.

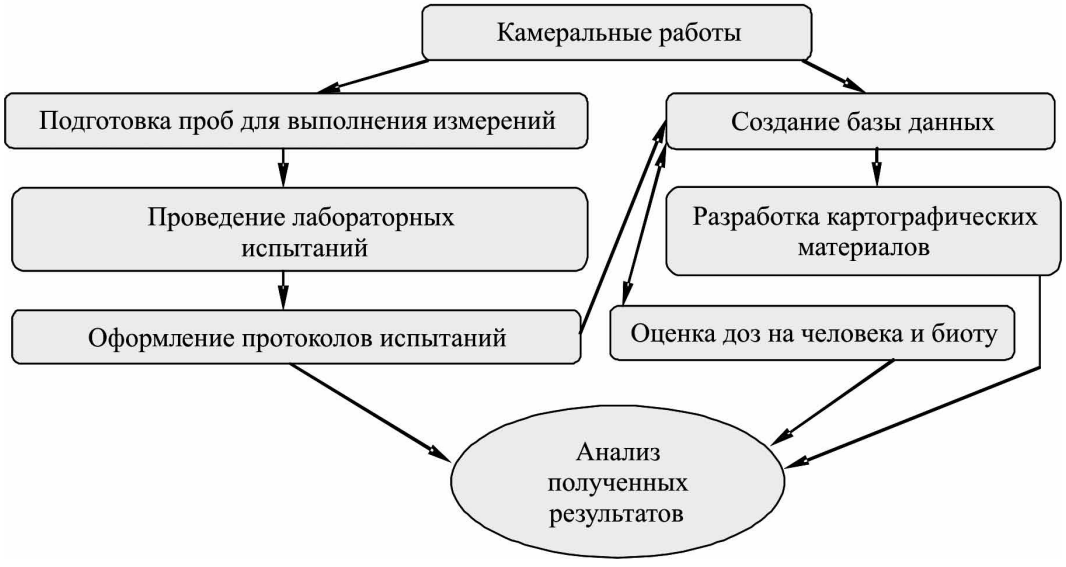
В состав программы полевых работ входят маршрутные исследования территории (гамма-съёмка территории) и исследования компонентов ОС: атмосферного воздуха, наземных (природных и аграрных) и водных экосистем.

Объектами наблюдений при проведении мониторинга атмосферного воздуха являются приземный воздух и атмосферные осадки. В качестве пробных площадей аграрных экосистем для отбора проб почвы и растительности выбирают участки сельскохозяйственного назначения: пашни, пастбища, орошаемые сельскохозяйственные угодья с основными сельскохозяйственными культурами (зерновые, фрукты, овощи, технические, кормовые культуры). Суть исследований водных экосистем в районе размещения радиационно-опасных предприятий заключается в комплексности наблюдений, согласованности сроков их проведения с характерными гидрологическими фазами. Объектами исследований являются поверхностные и подземные воды, донные отложения.

Вся информация по результатам полевых исследований и камеральных работ сводится в единую БД. На основе информации, содержащейся в БД, проводится оценка уровней загрязнения радионуклидами и другими токсикантами компонентов ОС, определяются миграционные параметры, осуществляется расчёт доз облучения населения и биоты, разрабатываются экологические карты по содержанию радионуклидов, тяжёлых металлов (ТМ), других химических соединений в ОС с помощью ГИС технологий.

Полученные результаты исследований подвергаются анализу, в процессе которого проводится статистическая обработка данных мониторинга, определяются количественные параметры миграции радионуклидов и ТМ по сельскохозяйственным пищевым цепочкам, выполняется оценка рисков производства продуктов питания (растениеводства и животноводства) и кормов сельскохозяйственных животных с превышением нормативов по содержанию радионуклидов и химических соединений на основе национальных и международных нормативных документов.

С помощью комплекса математических моделей и современных программных средств (ERICA, RESRAD-BIOTA, CROM и т. д.) выполняется прогноз изменения радиоэкологической ситуации в районе размещения предприятий ЯТЦ как при их штатной эксплуатации, так и для случаев потенциально возможных аварий (проектных, запроектных). С этой целью оцениваются дозовые нагрузки на человека и референтные виды биоты [9–16]. Схема алгоритма реализации камеральных работ выгладит так:



Заключительный этап РЭМ – это разработка рекомендаций по улучшению экологической обстановки и внедрение на объекте исследований экологически безопасных технологий и технологических приёмов для снижения негативного влияния техногенного загрязнения ОС.

Одним из важных элементов при выполнении РЭМ является взаимодействие с министерствами, ведомствами, населением,

средствами массовой информации. Передача результатов мониторинга в доступном общественности виде – это задача, которая требует тщательного и внимательного подхода и реализуется благодаря созданию буклетов и отчётов по экологической безопасности, проведению форумов и конференций, а также с помощью других средств, необходимых для предоставления информации.

Выводы

Алгоритм реализации программы радиационно-экологического мониторинга в регионе размещения ЯРОО является важным элементом для быстрой и эффективной работы по контролю загрязнителей в компонентах экосистем и обеспечению радиационной безопасности человека и биоты. Благодаря такому подходу, исследователь имеет возможность правильно организовать последовательность выполнения действий для создания сети радиоэкологического мониторинга, проведения полевых и камеральных работ, что в целом даст возможность получения объективной информации для обеспечения радиационной безопасности населения и ОС в регионах размещения радиационно-опасных объектов.

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

References

1. Kuznetsov V.M., Chechenov H.D., Nikitin V.S. The conclusion from operation of objects of use of atomic energy. Moskva: NIPCC Voskhod-A, 2009. 627 p. (in Russian).

2. Fesenko S.V., Alexakhin R.M., Geras'kin S.A., Sanzharova N.I., Spirin Ye.V., Spiridonov S.I., Gontarenko I.A., Strand P. Comparative radiation impact on biota and man in the area affected by the accident at the Chernobyl nuclear power plant // J. Environ. Radioact. 2005. V. 80. P. 1–25. doi: 10.1016/j.jenvrad.2004.08.011

3. Aleksahin R.M., Buldakov L.A., Gubanov V.A., Drozhko E.G., Ilyin L.A., Kryshev I.I., Linge I.I., Romanov G.N., Savkin M.N., Saurov M.M., Tikhomirov F.A., Kholina Yu.B. Major radiation accidents: consequences and protective measures. Moskva: IzdAt, 2001. 752 p. (in Russian).

4. SP 47.13330.2012. Engineering researches for construction. Basic provisions. SNiP 11-02-96. Moskva, 2012. 111 p. (in Russian).

5. SP 151.13330.2012. Engineering surveys for the location, design and construction of nuclear power plants. Part I. Engineering surveys for the development of preproject documentation (selection of a site and selection of an NPP location site). Moskva, 2013. 187 p. (in Russian).

6. SP 151.13330.2012. Engineering surveys for the placement, design and construction of nuclear power plants. Part II. Engineering surveys for the development of design and working documentation and maintenance of construction. Moskva, 2013. 155 p. (in Russian).

7. Methodology of the agro-ecological monitoring system in the area of impact from industrial and radiation-hazardous objects. Obninsk: RIARAE, 2004. 23 p. (in Russian).

8. Methods of organizing and conducting agro-ecological monitoring of agricultural land in areas of industrial contamination and the assessment of the environmental situation in agriculture in the vicinity of nuclear power plants and the Chernobyl NPP accident / Ed. N.I. Sanzharova. Obninsk: RIARAE, 2010. 276 p. (in Russian).

9. Karpenko E.I., Spiridonov S.I., Kurtmulaeva V.E. Estimated radiation doses to the population from exposure to routine atmospheric releases during long-term operation of the Leningrad NPP-2 // Radiation and risk. 2018. V. 27. No. 2. P. 20–27 (in Russian). doi: 10.21870/0131-3878-2018-27-2-20-27

10. Muller H., Prohl G. ECOSYS-87. A dynamic model for assessing radiological consequences of nuclear accidents // Health Physics. 1993. V. 64. P. 232–252. doi: 10.1097/00004032-199303000-00002.

11. D-ERICA: An integrated approach to the assessment and management of environmental risks from ionizing radiation / Eds. N. Beresford, J. Brown, D. Copplestone, J.G. Laplace, B. Howard, C.-M. Larsson, D. Oughton, G. Pröhl, I. Zinger. Swedish Radiation Protection Authority, 2007. 151 p.

12. ICRP Publication 103. The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection // Ann. ICRP. 2007. V. 37. No. 2–4. P. 1–332.

13. ICRP Publication 108. Environmental protection: the concept and use of reference animals and plants // Ann. ICRP. 2009. V. 38. No. 4–6. P. 1–242.

14. Garnier-Laplace J., Copplestone D., Gilbin R., Alonzo F., Ciffroy P., Gilek M., Aguero A., Bjork M., Oughton D.H., Jaworska A., Larsson C.M., Hingston J. Issues and practices in the use of effects data from FREDERICA in the ERICA Integrated Approach // Journal of Environmental Radioactivity. 2008. V. 99. P. 1474–1483. doi: 10.1016/j.jenvrad.2008.04.012

15. Brown J.E., Alfonso B., Avila R., Beresford N.A., Copplestone D., Hosseini A. New version of the ERICA tool to facilitate impact assessments of radioactivity on wild plants and animals // Journal of Environmental Radioactivity. 2016. V. 153. P. 141–148. doi: 10.1016/j.jenvrad.2015.12.011

16. Generic models for use in assessing the impact of discharges of radioactive substances to the environment // Safety Reports Series No. 19. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2001. 229 p.

УДК 504+57.04 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-035-042

Сравнительный анализ экологического состояния почв вблизи полигонов хранения отходов разного времени функционирования

© 2020. А. С. Олькова[1], к. т. н., доцент, Е. В. Маханова[2], к. х. н., доцент,
[1]Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
[2]Вятская государственная сельскохозяйственная академия,
610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,
e-mail: morgan-abend@mail.ru, elena-makhanova@yandex.ru

Исследование воздействий полигонов хранения отходов на окружающую среду является важной задачей как с социальной, так и с экологической позиций. Целью работы был сравнительный анализ экологического состояния почв вблизи двух полигонов отходов: завершившего своё функционирование после 48 лет работы (г. Киров, Россия) и объекта, действующего с 2007 г. (г. Слободской, Кировская область, Россия). Пробы почв (0–15 см) отбирали на границах санитарно-защитных зон (СЗЗ) и на удалении от них на 1000 м в разных направлениях от объектов. В почвах определяли содержание тяжёлых металлов (ТМ) и устанавливали их токсичность для разных организмов. На участках, удалённых от СЗЗ закрытого полигона, выявлено валовое содержание меди, превышающее установленный норматив; на нескольких участках наблюдалось высокое содержание подвижных форм свинца и кадмия относительно валового содержания (20–50%). На участках вблизи действующего полигона превышений нормативов ТМ не установлено. В биотестах по *Paramecium caudatum* и *Escherichia coli* показана средняя степень токсичности почв длительно работавшего полигона как на границах СЗЗ, так и на расстоянии 1000 м от неё. При исследовании воздействия полигона, принимающего отходы, более токсичными оказались почвы на участках, расположенных ближе к полигону. Токсичность связываем с опасными сочетаниями металлов Cu+Zn и Cu+Ni, выявленными для территорий вблизи двух полигонов. На примере почв вблизи действующего полигона показана зависимость угнетения роста корня (контактный метод, *Lepidium sativum*) от содержания подвижных форм меди и цинка, r = -0,6 и r = -0,97 соответственно. Таким образом, экологическое состояние почв в зоне потенциального влияния старейшего полигона твёрдых бытовых отходов (ТБО) г. Кирова близко по многим характеристикам к почвам действующего полигона ТБО г. Слободского.

Ключевые слова: полигон твёрдых бытовых отходов, тяжёлые металлы, совместное действие веществ, биотестирование, *Paramecium caudatum*, *Escherichia coli*, *Lepidium sativum*.

Comparative analysis of the ecological state of soils near waste landfills of different periods of operation

© 2020. A. S. Olkova[1] ORCID: 0000-0002-5798-8211,
E. V. Mahanova[2] ORCID: 0000-0002-6611-8349,
[1]Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
[2]Vyatka State Agricultural Academy,
133, Oktyabrsky Prospekt, Kirov, Russia, 610017,
e-mail: morgan-abend@mail.ru, elena-makhanova@yandex.ru

The study of the impact of waste storage sites on the environment is an important task from both a social and an environmental standpoint. The aim of the work was a comparative analysis of the ecological state of soils near two waste landfills: one of them completed its functioning after 48 years of operation (Kirov, Russia), and another object is operating now since 2007 (Slobodskoy, Russia). Areas of soil sampling (0–15 cm) were located at the boundaries of the sanitary protection zones (SPZ) and at a distance of 1000 m from them. We determined the content of heavy metals (HM) in soils and established the toxicity of soils for different organisms. In areas remote from the sanitary zone of the closed landfill, we identified a gross copper content exceeding the established standard; at several sites, we observed a high content of mobile forms of lead and cadmium compared to the gross content (20–50%). We did not find any excess of HM standards in the areas near the existing landfill. We carried out a bioassay on changes in the chemotaxis of *Paramecium caudatum* and bioluminescence of *Escherichia coli* (strain M-17). The soils near the closed landfill were moderately toxic at the boundaries of the SPZ and at a distance of 1000 m. The soils in the area affected by the working landfill were more toxic in the areas located closer to the waste storage site. We explain the toxicity of soils due to the dangerous combination of

the metals Cu+Zn and Cu+Ni, which is shown for areas near two landfills. Using the example of soils near the existing landfill, we showed the dependence of the inhibition of root growth (contact method, *Lepidium sativum*) on the content of mobile forms of copper and zinc, r = -0.6 and r = -0.97, respectively. Thus, the soils in the zone of potential influence of the oldest solid waste landfill in Kirov and the existing landfill in Slobodskoy are in a similar ecological state.

Keywords: solid waste landfill, heavy metals, combined action of substances, bioassay, *Paramecium caudatum*, *Escherichia coli*, *Lepidium sativum*.

По разным оценкам, в результате деятельности одного человека в день образуется от 0,5 до 4,5 кг твёрдых отходов [1, 2]. Основная масса твёрдых бытовых отходов (ТБО) складируется на специально оборудованных полигонах. Известно, что несмотря на внедрение природоохранных мер при организации таких полигонов, загрязнение окружающей среды (ОС) формируется как на территории хранения отходов, так и за пределами полигонов [3, 4]. Обсуждаются проблемы не только действующих свалок и полигонов, но и закрытых объектов, которые продолжают быть источниками загрязнения ОС [6, 7].

Значительная часть органических составляющих ТБО может подвергаться естественной биодеструкции. Полимерные компоненты крайне медленно разрушаются, что приводит к физическому загрязнению территории и длительному выводу её из хозяйственного использования. Возрастает масса отходов, которые становятся источниками тяжёлых металлов (ТМ) в ОС. Считается, что большая часть ТМ, содержащихся в ТБО, остаётся на полигоне, так как их миграция ограничена за счёт анаэробных условий в толще захоронений, а также сорбции на частицах почвы, образовании прочных хелатных комплексов с неорганическими и органическими лигандами [7–9]. В то же время показано, что загрязнение почвы вследствие действия полигона отходов для многих металлов распространяется не только в поверхностных почвенных горизонтах, но и вглубь [5]. Поэтому наблюдение за накоплением ТМ в почве зон потенциального влияния полигонов ТБО и оценка токсичности почв, как следствия этого процесса, является актуальной научной задачей.

Целью нашей работы был сравнительный анализ экологического состояния почв вблизи полигона ТБО, завершившего своё функционирование, и действующего полигона.

Материалы и методы исследования

Исследовали пробы почв, отобранные в 2018 г. вблизи полигонов ТБО г. Кирова (1,5 км южнее пос. Костино) и г. Слободского (д. Ерусалим). Полигон, принимавший ТБО г. Кирова, был открыт в 1972 г. с расчётным сроком эксплуатации в 20 лет. В 2020 г. он выведен из эксплуатации, территория находится на рекультивации [10]. Полигон вблизи г. Слободского действует относительно недавно – с 2007 г., его расчётный объём складирования отходов составляет 246,6 тыс. м^3, тогда как на полигоне г. Кирова (пос. Костино) накоплено более 30 млн м^3 ТБО. Оба полигона находятся в одинаковых природно-климатических условиях Европейского Северо-Востока.

Пробы почв отбирали на границах санитарно-защитных зон (СЗЗ) и за их пределами. Установленные размеры СЗЗ для двух полигонов – 500 м. Участки отбора проб вблизи закрытого полигона находились на северной и южной границе СЗЗ, а также на расстоянии 1000 м от СЗЗ в этих же направлениях. При исследовании состояния почв действующего полигона принцип расположения участков был аналогичным, но в северо-восточном и юго-западном направлениях. Территории пробоотборных площадей безлесные, тип почв – дерново-подзолистый. Отбирали смешанные пробы почв с площади 25 м^2 [11]. Пробоподготовку вели в соответствии с используемыми далее методиками измерений.

В образцах определяли содержание ТМ – валовое и подвижное [12]. Устанавливали токсичность водных вытяжек из почв двумя экспресс-методами: по изменению хемотаксиса инфузорий *Paramecium caudatum* и биолюминесценции бактериального препарата на основе *Escherichia coli* [13, 14]. Кроме этого, проводили фитотестирование образцов контактным и элюатным методом по длине корней и побегов кресс-салата *Lepidium sativum* [15].

Полученные результаты подвергали математической обработке с дальнейшим представлением данных в виде $M \pm S$, где M – среднее арифметическое, S – стандартное отклонение. Достоверность различий оценивали по критерию Стьюдента с учётом уровней значимости (p), вычисленных для двух сравниваемых значений. Для подтверждения или опровержения взаимосвязи полученных характеристик почвы вычисляли коэффициент корреляции Пирсона r. Для расчётов использовали программу Microsoft Excel.

Результаты и обсуждение

Содержание тяжёлых металлов в исследуемых образцах сравнивали с установленными нормативами для почв [16]. В таблице 1 отмечены не только превышения ПДК, но и концентрации ТМ, кратность которых равна или превышает 0,5 ПДК (табл. 1). Такие уровни накопления ТМ имеют значение для формирования экологического статуса почв, особенно, если наблюдается одновременное загрязнение соединениями нескольких металлов [17].

Превышения нормативов содержания ТМ в почве территорий потенциального влияния закрытого полигона были установлены только для валовой формы меди на площадках, удалённых от СЗЗ на 1000 м. В южном направлении превышение ПДК составило 1,6 раза, а в северном – установленная валовая концентрация меди оказалась равна нормативу (55 мг/кг). При этом на участках, расположенных ближе к полигону, – на границе СЗЗ, содержание меди не достигало ПДК, но превышало половину норматива. Медь имеет высокую способность к комплексообразованию с органическими лигандами – в водных моделях до 65% [18]. Это снижает биодоступность меди для живых организмов, но позволяет ей мигрировать в виде растворимых органоминеральных комплексов.

На участке, расположенном в 1000 м от южной границы СЗЗ, отмечено, что валовое содержание никеля и свинца, а также содержание подвижных форм свинца превышает 0,5 ПДК. При этом наблюдается высокое содержание подвижного свинца относительно его валового содержания в пробе (56,4%). При анализе соотношения валового содержания кадмия и концентрации его подвижных форм в почвенных пробах также оказалось, что доля лабильных соединений данного элемента высока: от 20 до 50% от общего содержания. Такая ситуация характерна для антропогенного загрязнения почвенного покрова [19].

В зоне потенциального влияния действующего полигона около г. Слободского также обращает на себя внимание накопление меди (табл. 2). Превышений нормативов не установлено, однако на всех участках валовое содержание меди было больше 0,5 ПДК. Этот условный предел достигнут также для валового содержания цинка и никеля на границе СЗЗ в юго-западном направлении. Содержание никеля на расстоянии 1000 м от СЗЗ снижается незначительно и остаётся выше 0,5 ПДК.

Полученные нами данные согласуются с результатами работы [20], в которой показано наиболее значительное загрязнение почвы соединениями Cu, Zn и Pb в районе хранения ТБО. На первом месте по накоплению в почве можно расположить медь. Это характерная

Таблица 1 / Table 1

Содержание валовых и подвижных форм металлов в почвах (мг/кг) вблизи полигона ТБО г. Кирова (2018 г.)
Content of gross and mobile forms of metals in soils (mg/kg) near the Kirov landfil (2018)

Металл Metal		Участок отбора / Selection site			
		500 м от полигона – северная граница СЗЗ 500 m from the landfill – the northern border of the SPZ	1000 м от северной границы СЗЗ 1000 m from the northern border of the SPZ	500 м от полигона – южная граница СЗЗ 500 from the landfill – southern border of the SPZ	1000 м от южной границы СЗЗ 1000 m from the southern border of the SPZ
Cu	1	**36±8**	***55±13***	**37±8**	***90±21***
	2	1,23±0,28	0,53±0,12	0,45±0,13	1,09±0,25
Zn	1	16±5	30±10	18±6	**51±17**
	2	2,0±0,7	1,9±0,6	0,70±0,23	2,3±0,8
Pb	1	8,2±1,7	6,9±1,5	**17,8±3,7**	7,8±4,6
	2	1,24±0,26	0,63±0,16	0,55±0,14	**4,4±0,9**
Cd	1	0,31±0,08	0,36±0,09	0,3±0,08	0,44±0,11
	2	0,15±0,04	0,110±0,033	0,115±0,034	0,090±0,027
Ni	1	17±5	28±8	23±7	**58±16**
	2	0,53±0,22	0,33±0,14	0,35±0,15	0,43±0,18

Примечание: 1 – валовое содержание металла в пробе почвы, 2 – содержание подвижных форм металлов в пробе почвы; выделение жирным шрифтом – кратность ПДК ≥ 0,5, выделение жирным шрифтом и курсивом – кратность ПДК ≥ 1.

Note: 1 – gross metal content in a soil sample, 2 – content of mobile forms of metals in a soil sample; boldface – excess of MPC ≥ 0.5, bold and italic – excess of MPC ≥ 1.

Таблица 2 / Table 2

Содержание валовых и подвижных форм металлов в почвах (мг/кг) вблизи полигона ТБО г. Слободского (2018 г.) / Content of gross and mobile forms of metals in soils (mg/kg) near the waste landfill in Slobodskoy (2018)

Металл Metal		Участок отбора / Selection site			
		500 м от полигона – северо-восточная граница СЗЗ 500 m from the landfill – north-eastern border of the SPZ	1000 м от северо-восточной границы СЗЗ 1000 m from the north-eastern border of the SPZ	500 от полигона – юго-западная граница СЗЗ 500 from the landfill – south-western border of the SPZ	1000 м от юго-западной границы СЗЗ 1000 m from the south-western border of the SPZ
Cu	1	**37±7**	**35±8**	**25±6**	**25±6**
	2	0,92±0,21	0,57±0,13	1,20±0,28	1,18±0,27
Zn	1	0,48±0,21	24±8	**62±20**	44±14
	2	14±5	0,71±0,24	1,5±0,5	2,8±0,9
Pb	1	3,4±0,7	5,0±1,0	7,8±1,6	5,1±1,2
	2	0,55±014	0,31±0,08	0,46±0,11	0,52±0,13
Cd	1	0,25±0,06	0,34±0,08	0,36±0,09	0,24±0,06
	2	< 0,01	0,060±0,018	0,14±0,04	0,125±0,038
Ni	1	20±6	26±7	**60±17**	**49±14**
	2	0,46±0,19	0,48±0,20	1,16±0,32	1,07±0,3

Примечание / Note: см. таблицу 1/see table 1.

особенность воздействия хранения бытовых отходов на прилегающие к полигонам почвы. Например, в нашем исследовании урбанозёмов г. Кирова, напротив, накопления меди и никеля не было выявлено [19].

Таким образом, для полигона, завершившего функционирование, выявлена опасность совместного действия меди и свинца, а для действующего полигона отмечено совместное присутствие меди и цинка, а также меди и никеля в концентрациях, превышающих 0,5 ПДК. Поэтому, несмотря на отсутствие высоких уровней загрязнения ТМ, их выявленные сочетания могут привести к негативным эффектам со стороны живых организмов. Например, уровень токсичности цинка и меди, а также цинка и никеля в пять раз больше, чем их сумма [17].

Оценка токсичности почвенных образцов была проведена с использованием тестов, учитывающих предлетальные реакции организмов, что в большинстве случаев повышает чувствительность методов [21].

Большинство водных вытяжек из почв, отобранных вблизи закрытого полигона отходов (г. Киров), оказалось токсичными для *P. caudatum* и *E. coli*. В том числе образцы, отнесённые к I группе токсичности, по своим фактическим индексам токсичности близки ко II группе, кроме пробы с участка в 1000 м от южной границы СЗЗ (табл. 3).

Вблизи полигона, действующего относительно недавно – с 2007 г., ситуация отличалась тем, что токсичность почв, удалённых от СЗЗ, была в целом ниже, чем почв, отобранных на границах защитной зоны.

Известно, что на токсичность водных вытяжек из почв влияют в основном подвижные формы элементов, обладающие повышенной биодоступностью [23]. Был проведён корреляционный анализ зависимости между содержанием подвижных форм металлов и токсичностью для двух микроорганизмов. На примере образцов, отобранных вблизи полигона, завершившего функционирование, показан высокий уровень взаимосвязи между концентрацией подвижного свинца и снижением хемотаксиса инфузорий (r = 0,95), а также содержанием подвижного кадмия и угнетением биолюминесценции бактерий (r = 0,91). Однако эти закономерности не проявились при аналогичном анализе, выполненном для проб действующего полигона (г. Слободской). Связываем это со сложными эффектами, происходящими при совместном действии веществ.

В целом, по результатам биотестирования можно сделать заключение, что накопившиеся вблизи полигонов ТБО соединения ТМ могут негативно влиять на наиболее чувствительные живые организмы, несмотря на невысокий общий уровень загрязнения.

Оценка фитотоксичности почвенных образцов, отобранных в зоне потенциального воздействия двух полигонов ТБО, была прове-

дена с использованием кресс-салата (*Lepidium sativum)* контактным и элюатным методами. Параллельно тестировали почвенные образцы (контактный метод) и водные вытяжки из них (элюатный метод). В качестве контроля использовали прокалённый речной песок для контактного метода и дистиллированную воду – для элюатного метода. Погрешность результатов не превышала 25% в соответствии с используемой методикой измерений. Полученные результаты отражены на рисунках 1 и 2.

Почвы, отобранные вблизи закрытого полигона (г. Киров), по результатам фитотестов являются не токсичными. Полученные почвенные водные вытяжки вызывали стимуляцию роста корня кресс-салата в 2 и более раза ($p < 0,05$). Показатели длины побега также были больше контроля при тестировании всех проб, но без значимой разницы ($p > 0,05$). Проращивание семян непосредственно на исследуемой почве, контактным методом, приводило к стимуляции корня и побега только

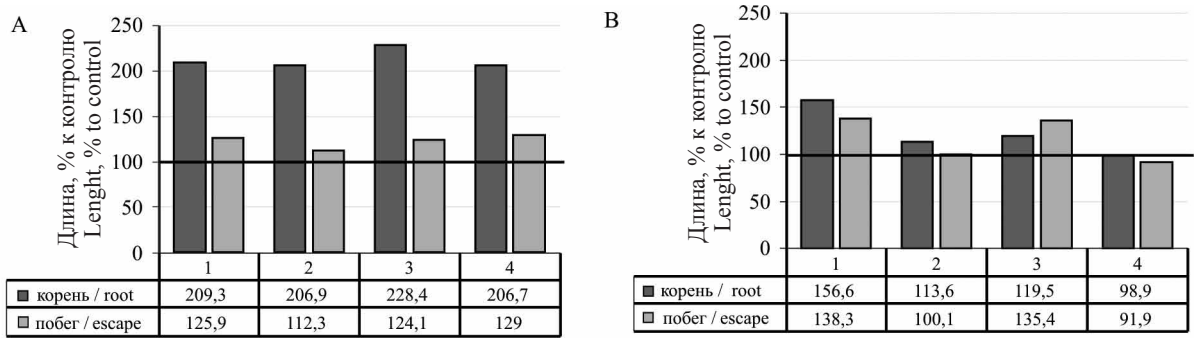
Таблица 3 / Table 3

Характеристика почвенных образцов действующего полигона ТБО и завершившего функционирование / Characteristics of soil samples from a working waste landfill and a non-working waste landfil

Полигон Landfills	Участок отбора пробы Selection site	Кратность ПДК Excess of MPC		Результаты биотестирования The results of the bioassay	
		валовая форма ТМ gross form HM	подвижная форма ТМ movable form HM	*P. caudatum*	*E. coli*
Закрытый полигон ТБО (г. Киров) Closed landfill (Kirov)	500 м от полигона – северная граница СЗЗ 500 m from the landfill – northern border of the SPZ	Cu 0,65	–	0,37±0,08 I группа I group	56,9±3,8 III группа III group
	1000 м от северной границы СЗЗ 1000 m from the northern border of the SPZ	Cu 1,0	–	0,41±0,08 II группа II group	35,8±1,1 II группа II group
	500 м от полигона – южная граница СЗЗ 500 m from the landfill – southern border of the SPZ	Cu 0,67 Pb 0,59	–	0,39±0,08 I группа I group	42,0±0,9 II группа II group
	1000 м от южной границы СЗЗ 1000 m from the southern border of the SPZ	Cu 1,64 Zn 0,51 Ni 0,68	Pb 0,73	0,61±0,12 II группа II group	0 I группа I group
Действующий полигон ТБО (г. Слободской) Operating waste landfill (Slobodskoy)	500 м от полигона – северо-восточная граница СЗЗ 500 m from the landfill – north-eastern border of the SPZ	Cu 0,56	–	0,33±0,07 I группа I group	85,9±1,6 III группа III group
	1000 м от северо-восточной границы СЗЗ 1000 m from the north-eastern border of the SPZ	Cu 0,64	–	0,32±0,1 I группа I group	0 I группа I group
	500 м от полигона – юго-западная граница СЗЗ 500 m from the landfill – south-western border of the SPZ	Cu 0,50 Zn 0,62 Ni 0,71	–	0,13±0,05 I группа I group	62,3±1,7 III группа III group
	1000 м от юго-западной границы СЗЗ 1000 m from the south-western border of the SPZ	Cu 0,50 Ni 0,58	–	0,43±0,18 II группа II group	13,8±1,0 I группа I group

Примечание: «–» – значение не достигало 0,5 ПДК. Степень токсичности: I – допустимая, II – умеренная (средняя), III – высокая.

Note: "–" – the value did not reach 0.5 MPC. Degree of toxicity: I – permissible, II – moderate (medium), III – high.

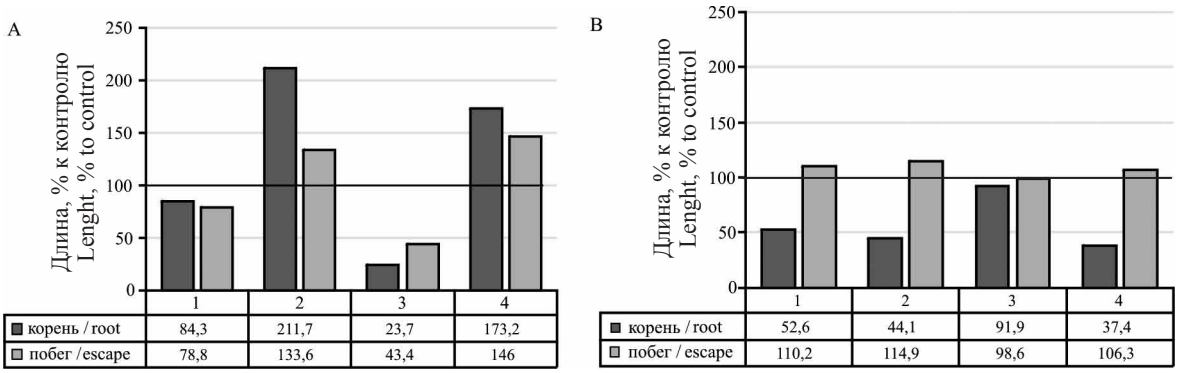


	1	2	3	4
корень / root	209,3	206,9	228,4	206,7
побег / escape	125,9	112,3	124,1	129

	1	2	3	4
корень / root	156,6	113,6	119,5	98,9
побег / escape	138,3	100,1	135,4	91,9

Рис. 1. Результаты фитотестирования почв на границе и за пределами СЗЗ закрытого полигона ТБО (г. Киров): А – результаты, полученные элюатным методом, В – результаты, полученные контактным методом. Прямой чертой обозначен контроль (100%). Участки: 1 – 500 м от полигона – северная граница СЗЗ, 2 – 1000 м от северной границы СЗЗ, 3 – 500 м от полигона – южная граница СЗЗ, 4 – 1000 м от южной границы СЗЗ

Fig. 1. Results of phytotesting of soils at the border and outside the SPZ of the closed solid waste landfill (Kirov): A – results obtained by the eluate method, B – results obtained by the contact method. The straight line indicates control (100%). Sites: 1 – 500 m from the landfill – the northern border of the SPZ, 2 – 1000 m from the northern border of the SPZ, 3 – 500 m from the landfill – the southern border of the SPZ, 4 – 1000 m from the southern border of the SPZ



	1	2	3	4
корень / root	84,3	211,7	23,7	173,2
побег /escape	78,8	133,6	43,4	146

	1	2	3	4
корень / root	52,6	44,1	91,9	37,4
побег / escape	110,2	114,9	98,6	106,3

Рис. 2. Результаты фитотестирования почв на границе и за пределами СЗЗ действующего полигона ТБО (г. Слободской). Условные обозначения: см. рисунок 1. Участки: 1 – 500 м от полигона – северо-восточная граница СЗЗ, 2 – 1000 м от северо-восточной границы СЗЗ, 3 – 500 от полигона – юго-западная граница СЗЗ, 4 – 1000 м от юго-западной границы СЗЗ

Fig. 2. Results of phytotesting of soils on the border and outside the SPZ of the operating solid waste landfill (Slobodskoy). Legend: see Figure 1. Sites: 1 – 500 m from the landfill - north-eastern border of the SPZ, 2 – 1000 m from the north-eastern border of the SPZ, 3 – 500 from the landfill – south-western border of the SPZ, 4 – 1000 m from the south-western border of the SPZ

в пробах, взятых на границах СЗЗ. Результаты для почв с удалённых участков были близки к контрольным данным, с недостоверной тенденцией к угнетению показателя токсичности.

При фитотестировании образцов, отобранных вблизи действующего полигона (г. Слободской), показано, что водные вытяжки почв с участков на границе СЗЗ угнетали рост как корня, так и побега кресс-салата ($p < 0,05$ для участка в юго-западном направлении). При удалении от границы СЗЗ на 1000 м такого эффекта уже не отмечали.

Вновь при сравнении результатов контактного и элюатного фитотестирования для большинства проб наблюдали более значительное снижение ростовой активности корней и побегов при непосредственном контакте семян с почвой. В итоге по результатам контактного фитотеста по показателю угнетения роста корня токсичными оказались пробы почв, взятые на границе СЗЗ по двум направлениям и одна проба, удалённая от СЗЗ в юго-западном направлении.

Сравнительный анализ данных, полученных двумя способами проведения эксперимента, позволяет сделать вывод о том, что контактный фитотест чувствительнее, чем элюатный. Корреляционный анализ за-

висимости средних длин корней и побегов от содержания подвижных форм ТМ в пробах почв это подтверждает. Например, коэффициент Пирсона при сравнении содержания меди и показателя «длина корня», полученного элюатным методом, $r = 0{,}09$, тогда как контактный метод показал обратную зависимость с коэффициентом $r = -0{,}6$. Также контактным методом выявлена взаимосвязь уменьшения длины корня и содержания в почве подвижных форм цинка, $r = -0{,}97$.

Полученные данные свидетельствуют о проявлении эффектов веществ, которые в силу своих физико-химических свойств не переходят в водную вытяжку, но способны оказать действие на организмы при прямом контакте. Бóльшая чувствительность контактных методов биотестирования отмечается и другими учёными с предложением увеличивать время контакта почвы с водой до 12–24 ч, как это принято в зарубежной практике фитотестирования [24].

Заключение

По комплексу проведённых анализов, почвы, прилегающие к полигонам, находятся в удовлетворительном состоянии. На большинстве обследованных участков отмечается накопление меди, однако установленный норматив превышен в единичных случаях. Для нескольких участков вблизи закрытого полигона г. Кирова показаны высокие доли подвижных форм свинца и кадмия. Большинство проб, отобранных вблизи этого старейшего полигона г. Кирова, являлись среднетоксичными в тестах по реакциям *P. caudatum* и *E. coli*, что, вероятно, также связано с совместным действием таких металлов, как медь, цинк, свинец и никель, обнаруженных в концентрациях, превышающих 0,5 ПДК. Токсичность образцов почв, приуроченных к полигону г. Слободского, действующему 13 лет, была выше на границе СЗЗ и снижалась при удалении от неё.

Только по показателям фитотоксичности по результатам контактного теста пробы почв с участков вблизи действующего полигона оказались более токсичными, чем пробы с территорий вблизи закрытого полигона. Это может быть связано с другими видами загрязнений, определение которых не входило в задачи работы.

В целом, несмотря на значительный срок эксплуатации и превышение его расчётного срока, старейший полигон ТБО г. Кирова (пос. Костино) оказывает воздействие на почвенный покров прилегающих территорий, сопоставимое с влиянием объекта, работающего на 30 лет меньше и в менее интенсивном режиме. Этот факт не уменьшает экологических проблем земель, занятых самим полигоном. Также остаётся открытым вопрос о воздействии полигонов ТБО на грунты, находящиеся под плодородным слоем почвы, а также на подземные воды.

References

1. Bakare A.A., Mosuro A.A., Osibanjo O. An *in vivo* evaluation of induction of abnormal sperm morphology in mice by landfill leachates // Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental. 2005. V. 582. P. 28–34. doi: 10.1016/j.mrgentox.2004.12.007

2. Wanwari S., Ghosh P., Das M.T., Thakur I.S. *In vitro* toxicity evaluation of organic extract of landfill soil and its detoxification by indigenous pyrene-degrading *Bacillus* sp. ISTPY1 // International Biodeterioration & Biodegradation. 2014. V. 90. P. 145–151.

3. El-Fadel M., Findikakis A.N., Leckie J.O. Environmental impacts of solid waste landfilling // Journal of Environmental Management. 1997. V. 50. P. 1–25. doi: 10.1006/jema.1995.0131

4. Kaliaskarova Z.K., Aliyeva Z.N., Ikanova A.S., Negim E.S.M. Soil pollution with heavy metals on the land of the karasai landfill of municipal solid waste in almaty city // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan-Series of Geology and Technical Siences. 2019. V. 6. P. 256–267. doi: 10.32014/2019.2518-170X.177

5. Othman R., Latiff N.H.M., Baharuddin Z.M., Hashim K.S.H.Y., Mahamod L.H.L.H. Closed landfill heavy metal contamination distribution profiles at different soil depths and radiuses // Applied Ecology and Environmental Research. 2019. V. 17. No. 4. P. 8059–8067. doi: 10.15666/aeer/1704_80598067

6. Wong M.H., Chan Y.S.G., Zhang C., Wang-Wai N.C. Comparison of pioneer and native woodland species growing on top of an engineered landfill, Hong Kong: restoration program // Land Degradation & Development. 2015. V. 27. No. 3. P. 500–510. doi: 10.1002/ldr.2380

7. Oygard J.K., Mage A., Gjengedal E. Estimation of the mass-balance of selected metals in four sanitary landfills in Western Norway, with emphasis on the heavy metal content of the deposited waste and the leachate // Water Research. 2004. V. 38. P. 2851–2858. doi: 10.1016/j.watres.2004.03.036

8. Riber C., Fredriksen G.S., Christensen T.H. Heavy metal content of combustible municipal solid waste in Denmark // Waste Management & Research. 2005. V. 23. P. 126–132. doi: 10.1177/0734242X05051195

9. Bozkurt S., Moreno L., Neretnieks I. Long term fate of organics in waste deposits and its effect on metal

release // Science of the Total Environment. 1999. V. 228. P. 135–152.

10. Resolution of the Kirov City Administration No. 1543-p dated 07.15.2020 "On the closure of the municipal waste landfill at the address of the Kirov city municipal entity, Oktyabrsky District, 1,5 km south of the village Kostino, ur. Shepilovs" [Internet resource] https://www.admkirov.ru/upload/iblock/1b0/kss500_20200716_16463102.pdf (Accessed: 2.10.2020) (in Russian).

11. State standard 17.4.3.01–83. Protection of Nature. Soils. General requirements for sampling [Internet resource] http://docs.cntd.ru/document/1200012800 (Accessed: 2.10.2020) (in Russian).

12. Federal Register 1.31.2012.13573. Methods for measuring the mass fractions of toxic metals in soil samples by the atomic absorption method. Moskva, 2012. 16 p. (in Russian).

13. Federal Register 1.39.2015.19243. Methods for determining the toxicity of soil samples, bottom sediments and sewage sludge by the express method using a device of the Biotester series. Sankt-Peterburg: OOO SPEKTR-M, 2015. 21 p. (in Russian).

14. Environmental regulations of the Federation T 14.1:2:3:4.11-04. T 16.1:2:3:3.8-04. Methods for determining the integral toxicity of surface, including sea, ground, drinking, waste water, water extracts of soils, waste, sewage sludge on the basis of changes in bacterial bioluminescence with the test system "Ekolyum", 2010. Moskva: OOO "Nera-S", 2010. 30 p. (in Russian).

15. Federal Register 1.39.2006.02264. Methods for measuring the germination of seeds and the length of roots of seedlings of higher plants to determine the toxicity of technogenically contaminated soils ("contact" method). Moskva, 2006. 30 p. (in Russian).

16. Maximum permissible concentration (MPC) and approximate permissible concentration (APC) of chemicals in the soil. Hygienic standards. GN 2.1.7.2041-06, GN 2.1.7.2042-06 // Bulletin of normative acts of federal executive bodies, No. 10, 03/06/2006, official publication: Collection. Moskva: Federal'nyy centr gigieny i epidemiologii Rospotrebnadzora, 2006 . 15 p. (in Russian).

17. Arystovskaya T.V., Tuivarzin G.A. Biochemistry of the minor elements in soil // Soil Bicochemistry. N.Y.: Dekker, 1971. V. 2. 408 p.

18. Moiseenko T.I., Dauval'ter V.A., Rodyushkin I.V. Mechanisms of the cycle of natural and anthropogenic metals in the surface waters of the Subarctic // Vodnye resursy. 1998. V. 25. No. 2. P. 231–243 (in Russian).

19. Ol'kova A.S., Berezin G.I., Ashihmina T.Ya. Assessment of the state of soils in urban areas by chemical and ecological-toxicological methods// Povolzhskiy ekologicheskiy zhurnal. 2016. No. 4. P. 411–423 (in Russian).

20. Bahaa-Eldin E.A.R., Yusoff I., Abdul Rahim S., Wan Zuhairi W.Y., Abdul Ghani M.R. Heavy metal contamination of soil beneath a waste disposal site at Dengkil, Selangor, Malaysia // Soil and Sediment Contamination. 2008. V. 17. P. 449–466. doi: 10.1080/15320380802304342

21. Olkova A.S. Modern trends in the development of the methodology of bioassay aquatic environments // Theoretical and Applied Ecology. 2018. V. 3. P. 19–26. doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-019-026

23. Terekhova V.A. Soil bioassay: problems and approaches // Eurasian Soil Science. 2011. V. 44. No. 2. P. 173–179. doi: 10.1134/S1064229311020141

24. Pukal'chik M.A., Terekhova V.A., Vavilova V.M., Karpuhin M.M. Comparison of eluate and contact biotesting methods in the assessment of soils contaminated with heavy metals (metalloids) // Pochvovedenie. 2019. No. 4. P. 507–514 (in Russian).

УДК 502/504 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-043-048

Географо-экологическое районирование трассы нефтепровода по степени опасности воздействия на окружающую среду при аварийных разливах нефти в Арктике

© 2020. А. С. Лохов[1, 2], м. н. с.,
М. Г. Губайдуллин[2], д. г.-м. н, профессор, зав. кафедрой,
В. Б. Коробов[1], д. г. н., в. н. с.,
А. Г. Тутыгин[3], к. ф.-м. н., доцент, зав. лабораторией,
[1]Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН,
117997, Россия, г. Москва, Нахимовский проспект, д. 36,
[2]Северный Арктический федеральный университет им. М. В. Ломоносова,
163002, Россия, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 14,
[3]Федеральный исследовательский центр комплексного изучения
Арктики имени академика Н. П. Лаверова РАН,
163000, Россия, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 23,
e-mail: szoiras@yandex.ru, m.gubaidulin@narfu.ru, andgt64@yandex.ru

Уровень воздействия на окружающую среду в Арктике при аварийных разливах нефти отличается даже на относительно небольших участках, в силу значительной неоднородности влияющих на распространение нефти факторов. В статье рассмотрены наиболее значимые из них: поглощающая способность грунтов, обводнённость территории и уклон земной поверхности. Для оценки опасности воздействия предложена модель балльных классификаций, основанная на сумме произведений показателей факторов на их весовые коэффициенты. Оценка растекания нефти выполнена по разработанной одним из авторов гидродинамической модели, количество водных объектов получено при помощи космоснимков, уклоны поверхности – при помощи карты высот. Расчёты выполнены для трассы трубопровода «Южное Хыльчую – Варандей» в Ненецком автономном округе. Установлено, что уровень потенциального воздействия существенно различается вдоль трассы в зависимости от степени влияния факторов. Предложена вербально-числовая шкала для оценки степени воздействия и на её основе проведено районирование трассы.

Ключевые слова: разливы нефти, нефтепровод, районирование, Арктика, экспертные методы.

Geographical and ecological land zoning of onshore oil pipeline location by level of hazard to environment from emergency oil spills in Arctic region

© 2020. A. S. Lokhov[1, 2] ORCID: 0000-0001-5022-9071, M. G. Gubaidullin[2] ORCID: 0000-0002-4413-4807,
V. B. Korobov[1] ORCID: 0000-0002-3198-9208, A. G. Tutygin[3] ORCID: 0000-0001-9821-651X,
[1]Shirshov Institute of Oceanology of Russian Academy of Sciences,
36, Nahimovskiy Prospekt, Moscow, Russia, 117997,
[2]Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov,
17, Naberezhnaya Severnoy Dviny, Arkhangelsk, Russia, 163002,
[3]The Federal Center for Integrated Arctic Research
of the Russian Academy of Sciences,
23, Naberezhnaya Severnoy Dviny, Arkhangelsk, Russia, 163000,
e-mail: szoiras@yandex.ru, m.gubaidulin@narfu.ru, andgt64@yandex.ru

The level of environmental impact from emergency oil spills in the Arctic region is wide variety even for small areas due to considerable heterogeneity of factors affecting the fate of spilled oil. Authors suggest a point rating classification model for assessment the hazard level of oil spills by means of the sum of products of the factor indicators and their weight coefficients. This paper investigates next factors: oil spreading assessment; number of water bodies that can be polluted; surface slope. Calculations performed for "Yuzhnoye Khylchuyu – Varandey" pipeline in the Nenets Autonomous Okrug, Russian Federation. Oil spreading assessment is calculated with hydrodynamic model considering type of soil (in this case – various types of peat), soil permeability, soil humidity, oil viscosity, evaporation of oil and others. Number of

water bodies is calculated by means of Earth satellite images, surface slope – by means of topographic map. The number of water bodies along this pipeline is 59, including 39 lakes and 20 rivers. Average surface slope for pipeline is low (1%), this is not so significant for hazard level assessment. Authors determined that level of potential risk to the environment is significantly different depending on factor influence. Paper suggests five-step verbal-numeric rating scale for assessment the hazard level, and pipeline zoning has been carried out on this basis.

Keywords: oil pipeline, onshore oil spills, zoning, Arctic region.

Как показывает практика, безаварийная эксплуатация нефтепроводов невозможна. Так, по данным Минэнерго России [1] на промысловых нефтепроводах и нефтепродуктопроводах Российской Федерации (РФ) в 2017 г. произошло 9472 случаев прорывов, в 2016 г. – 9599, в 2015 г. – 10544. Недобор нефти по этой причине составил 58; 125,4; 68 тыс. т соответственно. Основной причиной аварий в 91–92% случаев стала коррозия нефтепроводов.

По данным Минприроды [2] в 2017 г. на магистральных нефтепроводах произошла 1 чрезвычайная ситуация (ЧС) локального характера (разлив до 100 т нефти/нефтепродуктов), в 2016 г. – 5. Необходимо отметить, что нижняя граница ЧС локального масштаба может существенно отличаться, для разливов из нефтепроводов на промышленные площадки с твёрдым покрытием она составляет 30 т для лёгких нефтепродуктов и 40 т – для нефти, тогда как для разливов в водоохранной зоне она равняется нулю.

В 2017 г. общая протяжённость магистральных нефтепроводов и нефтепродуктопроводов на территории РФ составила – 76,47 тыс. км, в 2016 г. – 76,6 тыс. км [2]. Несмотря на незначительное уменьшение в 2017 г., существуют тенденции к росту общей протяжённости нефтепроводов как в России, так и в других странах [3–5]. Суммарная протяжённость нефтепроводов и увеличение срока их эксплуатации обуславливают повышение вероятности возникновения аварий на данном типе объектов.

Географо-экологическое районирование по степени потенциального воздействия на природную среду необходимо, в первую очередь, для более эффективного разворачивания средств реагирования на аварийные разливы нефти, так как при возможности прогнозирования последствий аварии и выделения наиболее опасных участков можно эффективнее решать задачи логистики, например, выбор месторасположения средств реагирования различного типа в планах по ликвидации аварийных разливов нефти.

Различные методики оценки рисков и опасности для наземных нефтепроводов в настоящее время востребованы по всему миру как для конкретных нефтепроводов [6–9], так и универсальные [10–11]. Особенно актуальной эта задача становится в случае с Арктической зоной, так как арктические экосистемы являются более хрупкими и подверженными опасности разрушения вследствие загрязнения нефтью и нефтепродуктами [12, 13].

Целью данной работы является выявление зон наиболее подверженных нефтяному загрязнению при помощи синтеза экспертных методов и гидродинамической модели разливов нефти на поверхности суши, а также районирование на её основе трассы нефтепровода «Южное Хыльчую – Варандей», расположенного в Ненецком автономном округе.

Методы исследований

Для решения задачи районирования трассы нефтепровода по степени опасности, вследствие аварийного разлива нефти, можно воспользоваться экспертными методами. В современной географии данная методика часто используется. Основная идея метода заключается в определении факторов и их значимости, в данном случае – по степени опасности. Тогда интегральным показателем степени опасности аварийных разливов может быть принята сумма произведений показателей факторов на их весовые коэффициенты:

$$a_j = \sum_{i=1}^{n} k_i p_i, \qquad (1)$$

где a_j – интегральный показатель для участка под номером j, баллы; k_i – весовой коэффициент фактора, p_i – показатель фактора, баллы; i = *1…n* – число факторов; j = *1…m* – число участков вдоль трассы трубопровода.

В качестве влияющих выбраны факторы, в наибольшей степени способствующие распространению нефтяного загрязнения на земной поверхности: водотоки, водоёмы и рельеф местности [14, 15]. Для получения числовых характеристик факторов в качестве их показателей выбраны соответственно: радиус потенциального разлива; наличие рек и ручьёв; наличие озёр; уклон поверхности.

В данном случае использовали средний уклон поверхности, рассчитанный с разре-

шением 500 м, на основе высотных данных компании ESRI (ArcGIS – Topographic maps). Максимальный уклон вдоль трассы нефтепровода составил 6,2%, средний уклон по всей трассе – 1,0%.

По данным дистанционного зондирования Земли из открытых источников (Яндекс.Карты), было подсчитано число водных объектов, пересекающих нефтепровод или находящихся ближе 50 м от него. Выделено две категории водных объектов: озёра; реки и ручьи. По данным критериям было принято во внимание 39 озёр, 20 пересечений ручьёв и рек.

Весовые коэффициенты были определены методом простого ранжирования (в порядке строгой иерархии факторов по их важности), выполненного авторами настоящей публикации. Данный метод позволяет достаточно просто находить весовые коэффициенты, не уступающие по качеству полученным другими подходами, и, в то же время свободен от недостатков, присущих ряду других методов [16].

Весовой коэффициент k для фактора с номером i определяется по следующей формуле:

$$k_{\mathrm{i}} = \frac{n_{\mathrm{i}}}{\sum_{i=1}^{4} n_{\mathrm{i}}}, \qquad (2)$$

где n_{i} – порядковый номер фактора, начиная с конца ($n_4 = 1, n_1 = 4$). Полученные по этой формуле значения весовых коэффициентов равны: 0,4; 0,3; 0,2; 0,1 для радиуса потенциального разлива, наличия рек и ручьёв, наличия озёр и уклона поверхности соответственно. Такое распределение весовых коэффициентов вполне логично, поскольку загрязнение нефтью в почвах может сохраняться десятилетиями [17, 18]. Вторым по значимости фактором определена плотность водотоков, по которым нефть может быстро достигнуть акватории Баренцева моря. И хотя в его прибрежных районах загрязнение нефтяными углеводородами в настоящее время невелико [19, 20], смыв с суши и попадание через реки и ручьи нефти в морскую воду может резко увеличить загрязнение акватории и берегов [21, 22]. Два других фактора не играют столь важной роли при авариях, хотя также могут быть значимы при больших уклонах рельефа и попадании нефти в крупные озёра. Но применительно к данному случаю, они играют второстепенную роль, поскольку вдоль трассы трубопровода встречаются только мелкие озёра, а неровности рельефа не столь значительны для увеличения площади растекания, что подтвердили численные эксперименты на модели.

Значения факторов нормированы по их максимальному значению: $p_{\mathrm{k}} = p_{\mathrm{k}} / p_{\max}$, где p_{k} – показатель фактора для участка нефтепровода с номером k, $p_{\max}$ – максимальное значение показателя по всей трассе. Интегральный показатель a, учитывающий все факторы и их веса, был рассчитан следующим образом:

$$a = \sum_{i=1}^{4} k_{\mathrm{i}} p_{\mathrm{i}}, \qquad (3)$$

где обозначения те же, что и в формуле (1). К интегральному показателю была применена вербально-числовая пятиступенчатая шкала по степени опасности следующего вида: очень низкая (0–0,2); низкая (0,2–0,4); средняя (0,4–0,6); высокая (0,6–0,8); очень высокая (0,8–1,0).

Рассмотрим трассу нефтепровода «Центральный пункт сбора нефти Южное Хыльчую – Варандейский береговой резервуарный парк», расположенного на территории Ненецкого автономного округа. Его протяжённость составляет 153 км (без учёта технологических колен), диаметр 530 мм. Объём прокачки нефти – порядка 15,5 тыс. т/сут. По нефтепроводу транспортируется товарная нефть – смесь нефтей различных месторождений. Поскольку величина воздействия на природную среду зависит от состава нефти, для расчётов нами была взята нефть, наиболее близкая перекачиваемой по данному трубопроводу. По классификации ГОСТ Р 51858-2002 это лёгкая нефть, плотностью 830–850 кг/м^3, при 20 °С, с вязкостью порядка 5 сСт. Исходя из вышеприведённых данных, дебит нефтепровода составляет $q_{\text{ип}}$ = 0,216 м^3/с. Для определения значений факторов нефтепровод был поделён на 306 равных участков по 0,5 км.

Прогноз радиуса потенциального разлива выполнен с использованием модели растекания нефти по поверхности суши, предложенной одним из авторов [23], с учётом её испарения с земной поверхности [24]. В данной модели процесс растекания нефти по поверхности представляется при помощи уравнения диффузионных волн [25]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = div(D\ grad\ h) + Q, \qquad (4)$$

где $h = h(t,x,y)$ – толщина нефтяной плёнки, t – время, x, y – пространственные координаты, $D = D(h)$ – функция, определяющая скорость растекания флюида, $Q = Q(t,x,y)$ –

функция источника. Для данной модели наиболее важными являются характеристики нефти и грунтов. Основными показателями, определяющими тип грунта, являются проницаемость и максимальная глубина проникновения нефти. Для их определения можно воспользоваться картами почвенного районирования.

Исходя из карты почвенного районирования Ненецкого автономного округа масштаба 1:2500000 [26], рассматриваемый нефтепровод проложен на территории с шестью различным типам почв. Для выявления зон, наиболее подверженных нефтяному загрязнению, важен только верхний слой почв толщиной до 30–50 см. Во всех вышеописанных типах почв данный слой представляют торф различной степени разложения и мощностью слоя и глеевый горизонт [27, 28]. Так как последний имеет низкую проницаемость, он служит барьером для проникновения нефти вглубь.

В случае большого разнообразия типов почв, что мы имеем в данном случае, для установления их коэффициента фильтрации, можно воспользоваться лингвистическим анализом названий их типов. Модель для такого анализа предполагает решение соответствующей суффиксно-префиксной задачи, описанной в [29] и основанной на процедуре k-тестирования соответствующего языка. Комбинаторно-автоматное решение задачи распознавания с верхней оценкой глубины тестирования k предложено Ж. Лаллеманом, [29], алгебраическое – одним из авторов [30]. Применение такого подхода позволяет существенно сократить число анализируемых лингвистических объектов.

В конечном итоге, в целях районирования было выделено 5 типов почв, для каждого из которых было рассчитано по 4 сценария разливов со следующими различиями (минимальными и максимальными значениями показателей): по размеру прорыва в нефтепроводе – 1,4 и 100% от его площади сечения; по влажности грунта – 0 и 80%. Прогнозируемые площади разливов были усреднены по сценариям для каждого из участков. Минимальный средний радиус при разливе 108 т составил 23,9 м, максимальный – 26,8 м. Каждому из 306 участков нефтепровода было присвоено значение показателя «Радиус потенциального разлива» в соответствии с данными расчётами.

Результаты и обсуждение

На рисунке отображены результаты районирования – схема распределения значений интегрального показателя по трассе нефтепровода и их вербальная интерпретация.

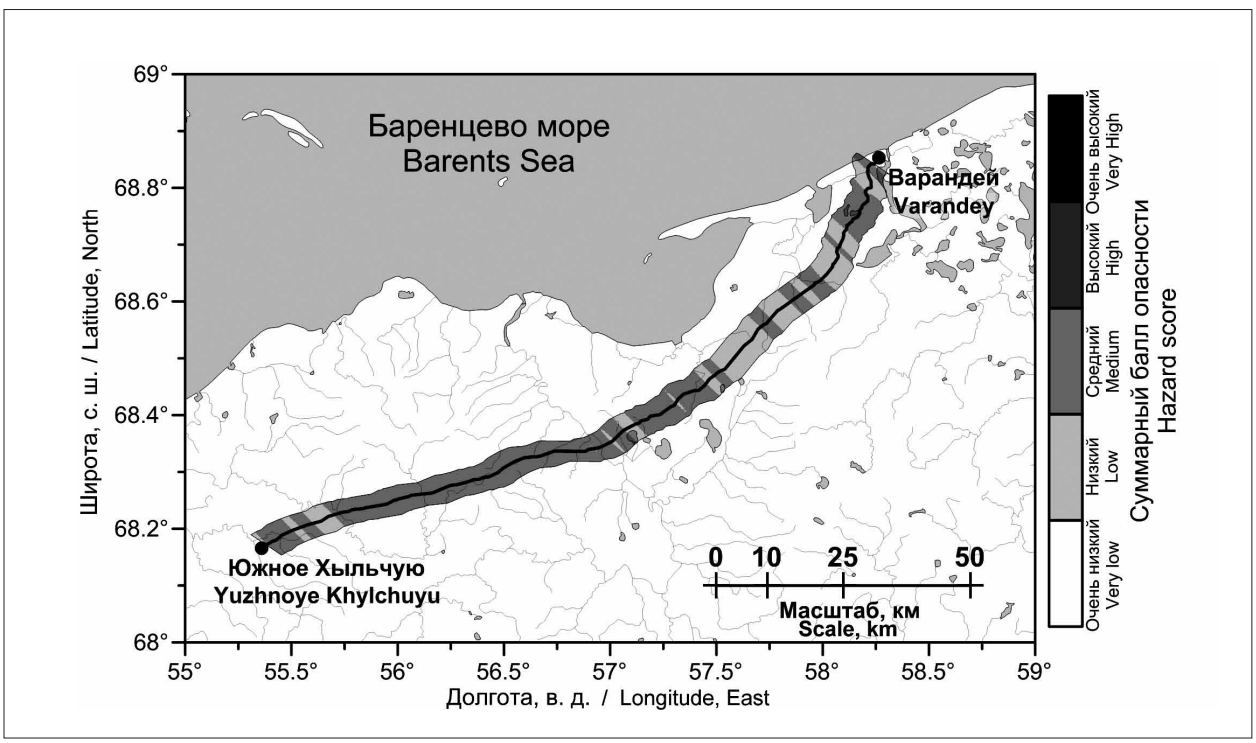


Рис. Схема распределения балла опасности для трассы нефтепровода «Южное Хыльчую – Варандей». Масштаб трассы нефтепровода на схеме увеличен, её реальная ширина составляет 100 м
Fig. Hazard score distribution and its verbal characteristics (right side) for the "Yuzhnoye Khylchuyu – Varandey" pipeline. Real scale of pipeline corridor is equal to 100 meters

Максимальным значениям показателя опасности соответствуют участки нефтепровода с наибольшим числом водных объектов, что укладывается в общую картину понимания наносимого природной среде урона, так как масштабы аварии при попадании в них нефти могут существенно увеличиться. Минимальные значения индекса соответствуют участкам, на которых отсутствуют водные объекты, минимальный уклон местности и наименьшая прогнозируемая площадь загрязнения. На рассматриваемом нефтепроводе участки с очень низким и очень высоким суммарным баллом опасности отсутствуют. Есть единичные участки с высоким уровнем опасности, они связаны в большей мере с местами пересечения трассы нефтепровода с водными объектами. На юго-западной части нефтепровода преобладает средний уровень опасности. На северо-восточной – низкий, за исключением ближайших к п. Варандей 20 км нефтепровода, где ввиду большого количества озёр, малых рек и ручьев, уровень повышается до среднего.

Заключение

Применённый в работе метод, основанный на синтезе гидродинамической модели разливов нефти на поверхности суши и экспертной модели, учитывает такие важные факторы, с точки зрения выявления зон, наиболее подверженных разливам нефти, как уклон поверхности и наличие вблизи нефтепроводов водных объектов различного типа. Он позволяет, при помощи удобной для восприятия вербально-числовой шкалы, оценить степень воздействия на природную среду потенциальных аварийных ситуаций на нефтепроводах.

Эта задача актуальна, в первую очередь, при выборе мест размещения средств ликвидации разливов нефти, для более оперативного реагирования на аварийные ситуации, что может существенно снизить нанесённый природной среде урон. Помимо этого, данные оценки можно применять при проектировке как самих нефтепроводов, так и объектов нефтяной инфраструктуры, с той же целью минимизации ущерба от возможных аварийных ситуаций.

По результатам применения описанного метода для нефтепровода «Южное Хыльчую – Варандей», расположенного в Ненецком автономном округе, и принимая во внимание низко развитую транспортную инфраструктуру региона, можно сделать вывод о необходимости размещения средств ликвидации не только в конечном и начальном пункте нефтепровода, но и на его наиболее уязвимой части – первых 100 км от пункта Южное Хыльчую.

References

1. Government report “State and protection of the environment in Russian Federation in 2017”. Moskva: Minprirody Rossii; NPP “Kadastr”, 2018. 888 p. (in Russian).

2. Annual report of Federal Agency for Environmental, Technological and Nuclear Supervision. 2017 [Internet resource] http://gosnadzor.ru/public/annual_reports/ (Accessed: 16.01.2019) (in Russian).

3. Fingas M. Oil spill science and technology. Gulf Professional Publishing, 2010. 1192 p.

4. Ramírez-Camacho J.G., Carbone F., Pastor E., Bubbico R., Casal J. Assessing the consequences of pipeline accidents to support land-use planning // Safety Sci. 2016. V. 97. P. 34–42. doi: 10.1016/j.ssci.2016.01.021

5. Belvederesi C., Thompson M.S., Komers P.E. Statistical analysis of environmental consequences of hazardous liquid pipeline accidents // Heliyon. 2018. V. 4 (11). P. e00901. doi: 10.1016/j.heliyon.2018.e00901

6. Bonvicini S., Antonioni G., Cozzani V. Assessment of the risk related to environmental damage following major accidents in onshore pipelines // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2018. V. 56. P. 505–516. doi: 10.1016/j.jlp.2018.11.005

7. Martins P.T.A., Riedel P.S., Milanelli J.C.C. Sensitivity mapping of oil pollution incidents in land environments // Acta Scientiarum – Technology. 2018. V. 40 (1). P. e30219. doi: 10.4025/actascitechnol.v40i1.30219

8. Gundlach E.R., Cekirge M., Anul C., Orhan C., Sutherland P. Pipeline and coastal environmental sensitivity mapping for the BTC pipeline system in Turkey // Proceedings of International Oil Spill Conference (IOSC). 2005. P. 10919–10923.

9. Ozigis M.S., Kaduk J.D., Jarvis C.H. Mapping terrestrial oil spill impact using machine learning random forest and Landsat 8 OLI imagery: A case site within the Niger Delta region of Nigeria // Environmental Science and Pollution Research. 2019. V. 26. No. 4. P. 3621–3635. doi: 10.1007/s11356-018-3824-y

10. Dziubinski M., Fratczak M., Markowski A.S. Aspects of risk analysis associated with major failures of fuel pipelines // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2006. V. 19. P. 399–408. doi: 10.1016/j.jlp.2005.10.007

11. Gibbons S., Shaw J., Tillotson S. Onshore oil spill modeling and assessment of potential socio-economic and environmental impacts from operational assets // Society of Petroleum Engineers – SPE Annual Caspian Technical Conference and Exhibition. 2015. P. 1–25. doi: 10.2118/177352-RU

12. Melekhina E.N., Kanev V.A., Markarova M.Yu., Nadezhkin S.M., Nowakowski 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: 10.25750/1995-4301-2020-2-123-129

13. Engelhardt M. Petroleum effects in the Arctic environment. London; New York: Elsveir Appl. Sci. Publ., 1985. 281 p.

14. Gubaydullin M.G., Korobov V.B. Environmental monitoring of oil and gas production objects of European North of Russia. Arkhangelsk: NArFU, 2012. 236 p. (in Russian).

15. Kumari A., Kaur R., Kaur R. A review on fate and remediation techniques of oil spills // International Journal of Research in Pharmaceutical Sciences. 2019. V. 10. No. 1. P. 111–116. doi: 10.26452/ijrps.v10i1.1786

16. Korobov V.B. Some problems of practical application of expert methods // Nauchnyy dialog. 2013. No. 3 (15). Estestvoznaniye. Ekologiya. Nauki o zemle. P. 94–108 (in Russian).

17. Solntseva N.P. Oil production and geochemistry of natural landscapes. Moskva: Izdatelstvo Moskovskogo universiteta, 1998. 376 p. (in Russian).

18. Morales-Bautista C.M., Adams R.H., Hernandez-Barajas J.R., Lobato-Garcıa C.E., Torres-Torres J.G. Characterization of fresh and weathered petroleum for potential impacts to soil fertility // International Journal of Environmental Science and Technology. 2016. V. 13. No. 11. P. 2689–2696. doi: 10.1007/s13762-016-1097-x

19. Ivanov A.Yu., Terleyeva N.V., Evtushenko N.V., Kucheyko A.Yu., Filimonova N.A., Kucheyko A.A. The main results of satellite radar monitoring of oil spills in the Barents Sea // Zashchita okruzhayushchey sredy v neftegazovom komplekse. 2017. V. 3. P. 17–32 (in Russian).

20. Langangen Ø., Olsen E., Stige L.C., Ohlberger J., Yaragina N.A., Vikebø F.B., Bogstad B., Stenseth N.C., Hjermann D.Ø. The effects of oil spills on marine fish: Implications of spatial variation in natural mortality // Marine Pollution Bulletin. 2017. V. 119. No. 1. P. 102–109. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.03.037

21. Nemirovskaya I.A., Shevchenko V.P., Bogunov A.Y. Contents and compositions of hydrocarbons in bottom sediments at the Severnaya Dvina-White Sea geochemical barrier // Doklady Earth Sciences. 2007. V. 414 (1). P. 609–614. doi: 10.1134/S1028334X0704026

22. Fedorov Yu.A., Kuznetsov A.N., Stradomskaya A.G. Regularities in the transformation of oil pollution in watercourses based on long-term observational data // Water Resources. 2006. V. 33. No. 3. P. 300–309. doi: 10.1134/S0097807806030079

23. Pavlenko V.I., Muangu Zh., Korobov V.B., Lokhov A.S. The pressing problems of prevention and removal of oil spills in the Arctic and the methods of assessment of environmental damage to coastal areas // Arktika: Ekologiia i ekonomika. 2015. V. 3 (19). P. 4–11 (in Russian).

24. Gubaydullin M.G., Lokhov A.S., Korobov V.B., Tarasova G.M. Experimental study of oil evaporation, related to the problems of modeling environmental pollution by spillages on the ground in the Arctic region // Problemy sbora podgotovki i transporta nefti i nefteproduktov. 2016. V. 4 (106). P. 137–145 (in Russian).

25. Kuchment L.S. Models of river flow formation processes. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1980. 143 p. (in Russian).

26. Atlas of the Arkhangelsk Oblast. Moskva: GUGK, 1976. 72 p. (in Russian).

27. Goryachkin S.V. The soil covering of the Russian North (structure, genesis, ecology, evolution). Moskva: GEOS, 2010. 421 p. (in Russian).

28. Dobrovolskiy G.V., Taskayev A.I., Zaboyeva I.V. Atlas of the Komi Republic soils. Syktyvkar: Komi respublikanskaya tipografiya, 2010. 356 p. (in Russian).

29. Lallement G. Semigroups and combinatorial applications. Moskva: Mir, 1985. 440 p. (in Russian).

30. Tutygin A.G., Sulimov V.A. Semigroup problem for k-tested languages // Vestnik matematicheskogo fakul'teta. 1997. V. 1. P. 61–63 (in Russian).

УДК 504;631 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-049-054

«Горячие точки» ХЕЛКОМ: животноводческий комплекс «Пашский» как объект накопленного вреда окружающей среде

© 2020. А. М. Дрегуло[1, 2], к. б. н., с. н. с., В. З. Родионов[2], к. г. н., с. н. с.,
[1]Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7–9,
[2]Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр
экологической безопасности РАН,
197110, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Корпусная, д. 18,
e-mail: a.dregulo@spbu.ru

Негативное воздействие на экологическое состояние Финского залива оказывает хозяйственная деятельность животноводческих комплексов, расположенных на территории Ленинградской области, в частности, Пашского животноводческого комплекса. Основные причины этого были заложены ещё в 70-х годах прошлого столетия, когда без достаточного научного обоснования животноводство и птицеводство были переведены на промышленную основу. Настоящее исследование включает ретроспективный взгляд на процесс деградации животноводческого комплекса Пашский в объект накопленного вреда окружающей среде. Показано, что наиболее вероятным источником техногенного воздействия является вымывание навозных масс с территории комплекса, чему способствует увеличивающаяся интенсивность выпадения атмосферных осадков. Наиболее значимыми причинами этих негативных явлений до настоящего времени остаются недостаток гидрометеорологической информации, как текущей, вследствие недостаточного развития сети наблюдений, так и ретроспективной – из-за невосполнимых изъянов и утрат за прошлые годы; провальная политика отрасли; отсутствие практики «экологического долга» и управленческих решений по обращению с объектами накопленного вреда окружающей среде.

Ключевые слова: Финский залив, «горячие точки» ХЕЛКОМ, животноводческий комплекс, накопленный вред окружающей среде.

HELCOM “hot spots”: cattle-breeding complex “Pashskiy” as the object of accumulated environmental damage

© 2020. A. M. Dregulo[1, 2] ORCID: 0000-0003-4696-3147, V. Z. Rodionov[2] ORCID: 0000-0001-6298-3813,
[1]Saint-Petersburg State University,
7–9, Universitetskaya Naberezhnaya, Saint-Petersburg, Russia, 199034,
[2]Scientific Research Center for Ecological Safety of the Russian Academy of Sciences,
18, Korpusnaya St., Saint Petersburg, Russia, 197110,
e-mail: a.dregulo@spbu.ru

The pollution of the world ocean waters largely depends on the extent of migration of contaminants from the earth surface. Therefore, pollution of the Gulf of Finland is a global problem for which the coastal countries are responsible. The emergence of HELCOM’s hot spot detection was the beginning of the protection of the Baltic Sea. The results of the program showed that a certain contribution to the anthropogenic load on the waters of the Gulf of Finland is provided by the economic activity of livestock complexes located in the catchment area of the Gulf of Finland in the Leningrad region. The main causes of degradation of water bodies laid in the 70-s of the last century, in connection with the massive transfer of livestock and poultry on an industrial basis. All this was carried out without sufficient scientific justification of environmental and social consequences of environmental degradation. The results of the study show that the main problems of pollution entering the Gulf of Finland are natural factors: the increasing degree of precipitation, which contributed to the leaching of manure from the territories of the livestock complex and agricultural land on which manure was utilized, which could subsequently lead to the appearance of objects of accumulated environmental damage. At the same time, the degradation of sanitary systems for the disposal of manure effluents could significantly reduce the efficiency of treatment and cause the ingress of pollutants into surface water bodies located near the livestock complex. The reasons for these negative phenomena to date remain a failed policy in the industry, the lack of practice of “environmental debt” and management decisions on the treatment of objects of accumulated damage to the environment.

Keywords: Gulf of Finland, HELCOM “hot spots”, livestock complex, accumulated environmental damage.

Финский залив является исключительной экономической зоной, находящейся под национальной юрисдикцией прибрежных стран. Проблемы, вызванные увеличивающейся антропогенной нагрузкой на воды Финского залива, привели к необходимости международного участия прибрежных стран-партнёров в выявлении на своей территории «горячих точек» для превентивного подавления негативного воздействия [1–3]. В связи с этим в 1992 г. была создана Хельсинская комиссия (ХЕЛКОМ), деятельность которой направлена на защиту морской среды Балтийского моря от всех источников загрязнения и реализуется в рамках неправительственного сотрудничества стран Швеции, Дании, Финляндии, Литвы, Латвии, Эстонии, Германии, Польши и России.

К источникам загрязнения относятся хозяйственные объекты различных отраслей экономики: целлюлозно-бумажные производства, станции очистки городских сточных вод [4–8], сельскохозяйственные и иные биогенные стоки [9], торфяные разработки [10], свалки твёрдых бытовых отходов и пластика [11]. В ежегодном отчёте о состоянии окружающей среды (ОС) природоохранными органами Ленинградской области отмечается, что наряду с промышленными предприятиями важным аспектом регулирования нагрузки на поверхностные водоёмы являются животноводческие комплексы [12].

В Ленинградской области к 1985 г. действовали 88 животноводческих комплексов и 18 птицефабрик. Однако перевод животноводства и птицеводства на промышленную основу с большой концентрацией производства был осуществлён без соответствующих природоохранных мероприятий, что привело к значительному загрязнению ОС. Количество отходов от животноводческих и птицеводческих хозяйств постоянно увеличивалось, а решение вопросов полного предотвращения отрицательного влияния этих отходов на ОС отставало от темпов роста загрязнений. В течение года на всех животноводческих предприятиях области, с учётом птицеводства, образовалось около 8 млн т навоза естественной влажности, в том числе около половины этого количества на животноводческих комплексах. Дело осложнялось тем, что в результате необоснованного разбавления водой при смыве объём жидких отходов постоянно увеличивался в 2–3 и более раз [13].

Всё это способствовало значительному загрязнению бассейна Финского залива. Так как негативное воздействие от животноводческих предприятий не прекращено (степень загрязнения водных объектов от попадания животноводческих отходов и стоков, а, соответственно, и массовое развитие цианобактерий [14] находятся в прямой зависимости), они являются «горячими точками» до настоящего времени.

Целью работы является ретроспективный анализ и прогнозная оценка негативного воздействия на окружающую среду животноводческого комплекса «Пашский».

Материалы и методы исследования

В качестве основного использовался аналитический метод, базирующийся на исследовании ретроспективных (фото- и аэрофотосъёмки, физико-химических исследований животноводческих стоков) и современных данных (спутниковых снимков), влияния животноводческого комплекса «Пашский» на ОС. Оценка рисков увеличения влажности навозных масс и их попадания с ливневыми стоками в воды Финского залива проводилась с использованием реанализов открытых баз Информационных технологий Автоматизированной информационной системы обработки режимной информации (АИСОРИ) ВНИИГМИ-МЦД (http://aisori.meteo.ru/ClimateR) за период с 1966 по 2015 гг. Для визуализации пространственных климатических данных использовался пакет ArcGis 10.4.1.

Результаты и обсуждение

В настоящее время на территории Ленинградской области располагаются порядка 20 крупных животноводческих хозяйств, формирующих максимальные нагрузки на ОС по азоту (от 164 до 3680 т/год) и по фосфору (от 39 до 1227 т/год) [15, 16]. Сведения о наиболее «горячих» очагах негативного воздействия среди животноводческих комплексов приведены в таблице.

Наиболее ярким примером среди перечисленных «горячих точек» является животноводческий комплекс «Пашский». Стоки этого комплекса (рис. 1) вывозились на прилегающие сельскохозяйственные угодья (площадью 8000 га) без учёта агрохимических норм нагрузки, что привело к сильному загрязнению территории [17], а в результате смыва навоза с полей в период снеготаяния и дождей и р. Воронежки.

В 1972–1974 гг. на поверхность водосбора было сброшено огромное количество навозных

стоков, которые залили большую территорию заболоченного леса и заброшенный карьер. Лес на залитой территории погиб. В 1976 и 1978 гг. проведены аварийные сбросы жидкого навоза из мелиоративного канала в реки Паша и Воронежка, что вызвало массовую гибель рыбы и загрязнение части акватории Ладожского озера.

Анализ ретроспективных данных [18, 19] санитарно-гигиенического и физико-химического состава стоков в период 1977–1982 гг. (рис. 2) показал, что увеличение загрязняющих веществ в очищенных стоках комплекса имело устойчивый тренд по взвешенным веществам, $БПК_5$ и коли-титру. Динамика значения показателя ХПК не имела явного тренда на увеличение, однако относительные показатели последних лет всё же отклонялись в сторону увеличения. Концентрации хлоридов уменьшались (рис. 2). Всё это могло быть обусловлено либо значительной нагрузкой на очистные сооружения комплекса, либо их деградацией.

С начала 90-х годов поголовье скота начало сокращаться, что вполне могло благоприятно отразиться на экологическом состоянии района расположения комплекса. В то же время резкая экономическая стагнация 90-х годов и глубокий кризис сельскохозяйственной и агропромышленной отраслей инициировали прекращение мониторинговых работ по оценке воздействия на ОС от животноводческого комплекса. Дальнейший прогноз развития предприятия – негативный [15], а по удельному комбинаторному индексу загрязнённости воды в р. Паша в последние годы характеризуются как загрязнённые [12].

На этом фоне показатели неочищенных навозных стоков комплекса [17–19] (и собственно навозных масс), до настоящего времени остающихся на территории комплекса: содержание взвешенных веществ достигало 12000 мг/дм^3; $БПК_5$ – 10000 мгO_2/дм^3; ХПК – 18000 мгO_2/дм^3; коли-титр – 10^{-5}–10^{-6} мг/дм^3, что значительно актуализирует проблему «горячих точек» в особенности с увеличением выпадения атмосферных осадков. Согласно полученным данным за 1966–2015 гг., динамика выпадения атмосферных осадков увеличилась в среднем на 32 мм. В первую очередь, это могло отразиться на увеличении поверхностного стока как с территории комплекса, так и с зоны водосбора для всей гидрологической сети района [20–22]. В то же время иловые карты и отстойники, проектируемые по нормам, установленным 40 лет назад, при увеличивающейся динамике атмосферных осадков могли значительно снизить эффективность обработки навозных масс на данных санитарно-технических сооружениях [23].

На сегодняшний день комплекс представляет собой объект накопленного вреда ОС:

Таблица / Table

Животноводческие комплексы – «горячие точки» (на 2009 г.)
Livestock complexes "hot spots" (as of 2009)

Наименование Name	Причины негативного воздействия на окружающую среду Causes of negative impact on the environment	Перспективы дальнейшего производства Prospects for further production
Государственная противопожарная служба (ГПС) «Восточный» State Fire Service (SFS) "Vostochny"	Деградация очистных сооружений, переполнение иловых накопителей Degradation of treatment facilities, overflow of sludge accumulators	Реконструкция очистных сооружений, очистка иловых накопителей Reconstruction of treatment facilities, cleaning of sludge accumulators
ГПС «Спутник» SFS "Sputnik"	Недостроенные очистные сооружения The unfinished sewage treatment plant	Законсервирован Conserved
ОАО «Пашский» JSC "Pashsky"	Отсутствие защиты от ливневых стоков, вынос навозных масс с территории хранения навоза в поверхностные водоёмы Lack of protection from storm drains, removal of manure masses from the territory of manure storage to surface reservoirs	Возобновление животноводства не планируется Resumption of animal husbandry is not planned
ГПС «Новый Свет» SFS "Novy Svet"	30 лет не проводилось удаление осадка с иловых накопителей Sediment removal from silt accumulators has not been carried out for 30 years	Банкротство Bankruptcy

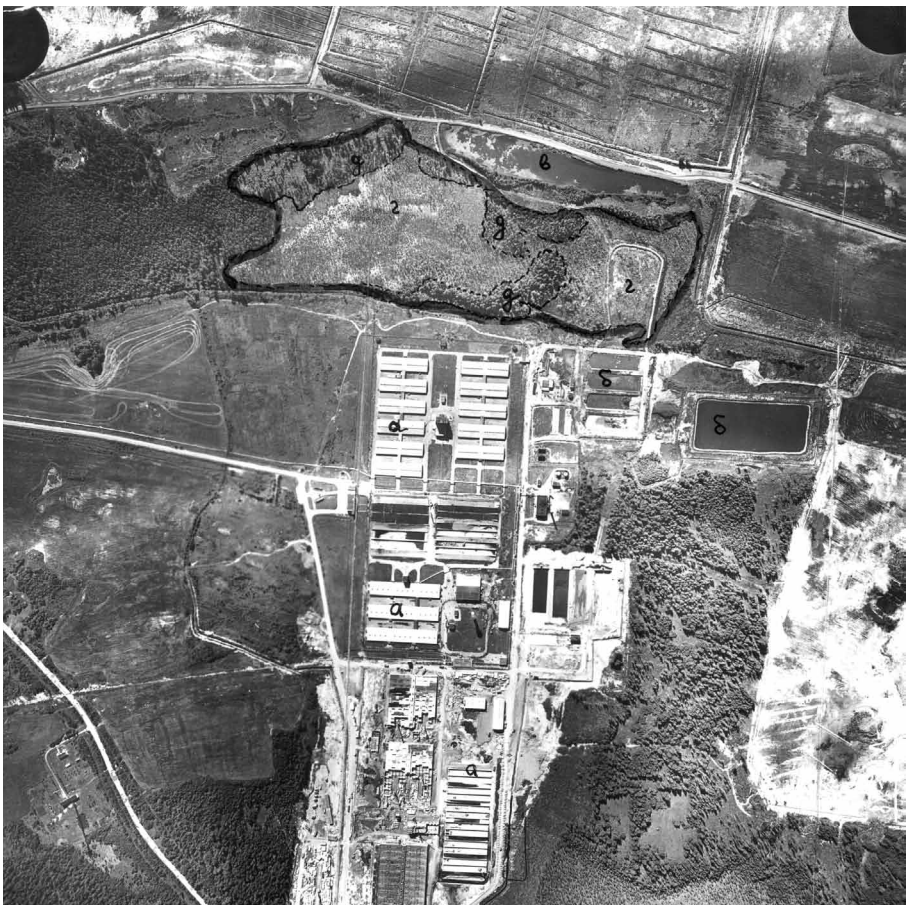


Рис. 1. Аэрофотоснимок животноводческого комплекса «Пашский» (1986 г.) (сохранены обозначения исходного документа): а – животноводческий комплекс; б – отстойники; в – карьер, заполненный водой и отходами животноводческого комплекса; г – погибший лес
Fig. 1. Aerial view of cattle-breeding complex "Pashskiy" (1986) (original document designations retained): a – livestock complex; б – settlers; в – quarry filled with water and waste of livestock complex; г – dead forest

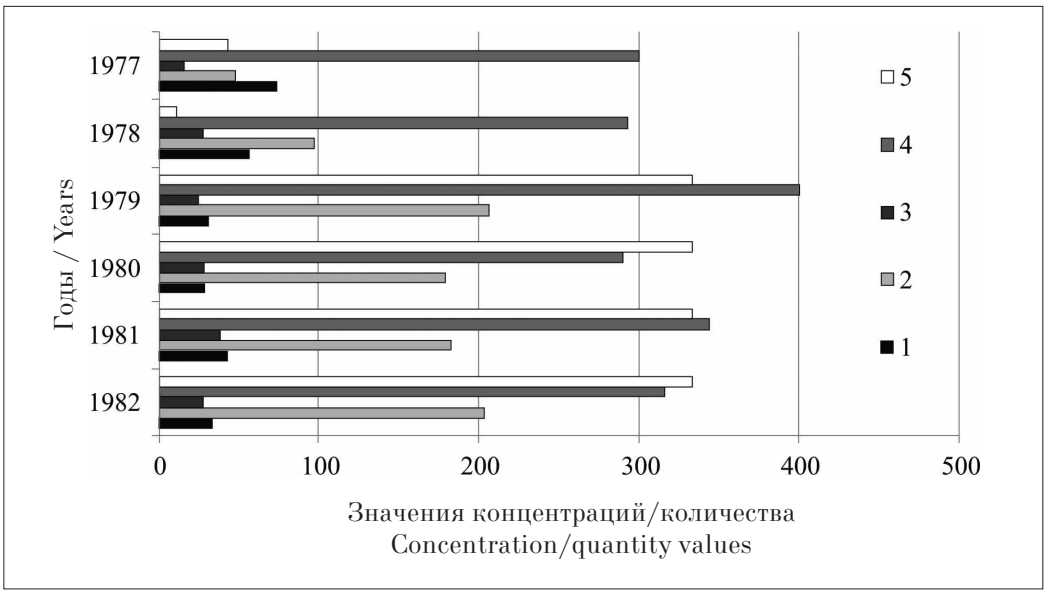


Рис. 2. Динамика изменения загрязнённости стоков животноводческого комплекса «Пашский»: 1 – хлориды, мг/дм^3; 2 – БПК$_5$, мгO$_2$/дм^3; 3 – взвешенные вещества, мг/дм^3; 4 – ХПК, мгO$_2$/дм^3; 5 – коли-титр, 10^{-3} / **Fig. 2.** Dynamics of changes in the contamination by sewage of cattle-breeding complex "Pashskiy": 1 – chlorides, mg/dm^3; 2 – BOD$_5$, mgO$_2$/dm^3; 3 – suspended solids, mg/dm^3; 4 – COD, mgO$_2$/dm^3; 5 – Coli titer, 10^{-3}

Рис. 3. Деградация производственного животноводческого комплекса «Пашский» (фото представлены из открытых источников https://vk.com/album-2701359_134564723)
Fig. 3. Degradation of the production complex of animal husbandry "Pashskiy" (photos are from open source https://vk.com/album-2701359_134564723)

руинированные территории и животноводческие помещения (1); отстойники (2), загрязнённый навозными массами дренажный сток (3) и стихийное скопление мусора (4) (рис. 3).

Деградация природно-хозяйственной системы под воздействием данного объекта практически не изучена. Берёзовый лес за последние 30 лет после его гибели так и не восстановился.

Заключение

Несмотря на прекращение деятельности многих хозяйственных объектов, создающиеся ими проблемы требуют, в первую очередь, муниципального контроля на территориях, на которых размещены данные объекты [24]. При оценке влияния объектов прошлой хозяйственной деятельности остро ощущается недостаток гидрометеорологической информации как текущей, вследствие недостаточного развития сети наблюдений, так и ретроспективной – из-за невосполнимых изъянов и утрат за прошлые годы.

Настоящее исследование показывает, что одной из причин такого состояния может быть не только влияние существующей на водосборах хозяйственной деятельности, но и влияние животноводческих комплексов, выведенных из хозяйственного оборота и деградировавших в объекты накопленного экологического вреда, имеющие длительные инерционные процессы, что обусловливает необходимость разработки методологии экологической экспертизы за подобными объектами. Это позволит оптимизировать ликвидацию (рекультивацию) накопленного вреда на водосборе малых рек, снизить техногенное воздействие на воды Финского залива.

References

1. Convention on the protection of the marine environment of the Baltic sea area of 1992 (Helsinki Convention) [Internet resource] http://www.helcom.fi/Documents/About%20us/Convention%20and%20commitments/Helsinki%20Convention/Helsinki%20Convention_July%202014.pdf (Accessed: 10.04.2019).

2. Rodionov V.Z. Influence of economic activity on the river flow Urals's // Izvestiya Gosudarstvennogo gidrologicheskogo instituta. 1977. No. 239. P. 109 –122. (in Russian).

3. Titova G.D., Rodionov V.Z. Modern principles of implementing the ecosystem approach in marine planning // Regionalaya ecologiya. 2017. No. 3 (49). P. 17–23 (in Russian).

4. Dregulo A.M., Vitkovskaya R.F. Microbiological evaluation of soils of sites with accumulated ecological

damage (Sewage Dumps) // Fiber Chemistry. 2018. V. 50. No. 3. P. 243–247. doi: 10.1007/s10692-018-9969-0

5. Dregulo A.M., Pitulko V.M., Rodionov V.Z., Kulibaba V.V., Petukhov V.V. Geoecological evaluation of environmental damage to the results of long-term dynamics of benzopyrene and petroleum within landfill sludge // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. V. 321. Article No. 012037. doi: 10.1088/1755-1315/321/1/012037

6. Karczewska A., Bogda A., Krysiak A. Arsenic in soils on the territory of former arsenic mining and processing in lower Silesia, southwestern Poland // Arsenic in soils and groundwater: biogeochemical interactions, Elsevier book series: Trace Metals and Other Contaminants in the Environment. 2007. V. 9. P. 411–440. doi: 10.1016/S1875-1121(06)09016-X

7. Lewińska K., Karczewska A., Siepak M., Gałka B. Potential of Fe-Mn waste generated at treatment facilities for arsenic immobilization in polluted soils // Journal of Geochemical Research. 2018. V. 84. P. 226–231. doi: 10.1016/j.gexplo.2016.12.016

8. Brennan R.B., Clifford E., Devroedt C., Morrison L., Healy M.G. Treatment of landfill filtrate at municipal wastewater treatment plants and impact on the concentration of ammonium in wastewater // Journal of Environmental Management. 2017. V. 188. P. 64–72. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.11.055

9. Kuuppo P., Tamminen T., Voss M., Schulte U. Nitrogen discharges into the Eastern Gulf of Finland, the Baltic Sea: elemental flows, stable isotope signatures and their estuarine modification // Journal of Marine Systems. 2006. V. 63. No. 3–4. P. 191–208. doi: 10.1016/j.jmarsys.2006.02.006

10. Rodionov V.Z., Dregulo A.M., Kudryavtsev A.V. Anthropogenic impact on the ecological state of rivers in the Leningrad region // Water and Ecology. 2019. No. 4 (80). P. 96–108 (in Russian). doi: 10.23968/2305-3488.2019.24.4.96-108

11. Eremina T., Yershova A., Martin G., Shilin M. Marine litter monitoring: review for the Gulf of Finland coast // 2018 IEEE/OES Baltic International Symposium (BALTIC), Klaipeda, Lithuania: IEEE, 2018. P. 1–8. doi: 10.1109/BALTIC.2018.8634860

12. The state of the environment in the Leningrad region. Sankt-Petersburg: Levsha, 2016. 320 p. (in Russian).

13. Mineev V.G. Chemization of agriculture and the natural environment. Moskva: Agropromizdat, 1990. 287 p. (in Russian).

14. Kahru M., Leppänen J.M., Rud O., Savchuk O.P. Cyanobacteria bloom in the Gulf of Finland, caused by the influx of salt water into the Baltic Sea // Marine Ecology Progress Series. 2000. V. 207. P. 13–18. doi: 10.3354/meps207013

15. Database on the Report: assessment of the current state of "hot spots" of HELCOM in Saint Petersburg, Kaliningrad and Leningrad regions [Internet resource] http://www.helcom.fi/Documents/Ministerial2013/Associated%20documents/Background/BASE%20Final%20Report%20Russian%20Hot%20Spots%202013%20Rus.pdf (Accessed: 11.04.2019) (in Russian).

16. Bryukhanov A.Yu., Afanasiev V.N., Kozlov N.P. Justification of environmental safety of placement and functioning of livestock and poultry enterprises in the Leningrad region // Mekhanismy, automatizatiya and technologicheskie mashiny v agropromyshlennom komplekse. 2012. No. 119. P. 92–100 (in Russian).

17. Sergeev A.I., Fokin Ju.V. Contamination of drainage waters in peat soils during wastewater disposal // Melioraciya i vodnoe hozyaystvo. Seriya 4. Kompleksnoe ispol'zovanie i ohrana vodnyh resursov. 1985. V. 9. P. 1–12 (in Russian).

18. Fokin Yu.V., Sergeev A.I. Sanitary and hygienic assessment of the method of utilization of manure on prereclamation areas of peat massifs // Gigiena i sanitariya. 1979. No. 3. P. 70–73 (in Russian).

19. Sergeev A.I., Fokin Yu.A. Complex hygienic assessment of the method of utilization of manure washing on "sliding" fields of plowing // Gigiena i sanitariya. 1985. No. 11. P. 66–67 (in Russian).

20. Report on climate risks in the Russian Federation / Ed. V.M. Kattsov. Sankt-Petersburg: Rosgydromet, 2017. 106 p. (in Russian).

21. Zolina O.G. Changes in the duration of SYNOPTIC rain periods in Europe from 1950 to 2008 and their connection with extreme precipitation // Doklady Akademii nauk. 2011. V. 436. No. 5. P. 690–695 (in Russian).

22. Zolina O.G., Bulygina O.N. Modern climate variability of extreme precipitation characteristics in Russia // Fundamentalnaya i pricladnaya climateogiya. 2016. V. 1. P. 84–103 (in Russian).

23. Dregulo A.M. Identification and prediction of climate loads in the design and operation of drying layers // Water and Ecology. V. 24. No. 1. P. 35–43. doi: 10.23968/2305-3488.2019.24.1.35-43

24. Domrachev D.G., Kirillovykh A.A., Pugach V.N. Public and municipal environmental control: problems and prospects of development in the Russian Federation // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 187–192 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-187-192

УДК 504.064:661.148 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-055-060

Изучение возможности снижения ртутных загрязнений почвенного слоя промзоны химического предприятия

© 2020. С. Л. Фукс[1], к. т. н., с. н. с., доцент,
В. Ю. Филатов[2], к. х. н., зам. директора по экологии,
С. В. Хитрин[1], д. х. н., профессор, С. В. Девятерикова[1], к. т. н., доцент,
[1]Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
[2]ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»,
613040, Россия, г. Кирово-Чепецк, Пожарный переулок, д. 7,
e-mail: tzb_fuks@vuatsu.ru, ikhitrina@mail.ru

Присутствие ртути отрицательно влияет на экологическую обстановку в регионе. Антропогенное поступление ртути в геосферы в 1,5 раза выше природного. Снижение эмиссии ртути в воду, атмосферный воздух, твёрдые производственные отходы и в продукты, получаемые методом электролиза с применением ртутного катода, является актуальной задачей.

Электролит для этого производства получают в специальном солерастворителе из природной соли, содержащей хлорид натрия и примеси солей других металлов, которые при очистке образуют шламы. Хлоранолит, возвращаемый для донасыщения хлоридом натрия, содержит соли ртути. При эксплуатации солерастворителя химического производства оказалось, что труднорастворимые соли переходят в шлам в количестве 0,5%. Кроме того, при очистке ртутьсодержащих сточных вод (СВ) образуется также шлам с содержанием сульфида ртути более 2,5%.

На территории исследуемого предприятия осуществлена инвентаризация источников эмиссии ртути и определено содержание ртути в ливневых и производственных СВ. Изучены причины попадания ртути в виде растворимых форм в СВ, почву и грунт, на основании чего выявлены максимальные концентрации фактического сброса растворимых форм ртути с ливневыми и производственными СВ. Также определены зависимости содержания растворимых форм ртути в ливневых и очищенных СВ от времени наблюдений (2011–2016 гг.).

Определён общий объём грунта производственной площадки, конструкций и сооружений, составляющий до 300 тыс. м^3, в котором содержание ртути в наиболее загрязнённых точках достигает 1,5–3,0 г/кг. Установлены показатели эмиссии и оценено накопление ртути, которое составляет порядка 1200 т. Проведён анализ условий демеркуризации грунтов, созданы схемы их очистки от ртутных загрязнений и снижения попадания ртути в почву и грунт.

Ключевые слова: ртутный электролиз, хлорид натрия, загрязнение, сточные и ливневые воды, почва, иммобилизация.

Study of the possibility of reducing mercury contamination of the soil layer at the industrial zone of the chemical enterprise

© 2020. S. L. Fuks[1] ORCID: 0000-0002-9238-2944, V. Y. Filatov[2] ORCID: 0000-0001-8501-0223,
S. V. Khitrin[1] ORCID: 0000-0001-6374-6018, S. V. Devyaterikova[1] ORCID: 0000-0003-1863-1209,
[1]Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
[2]LLC HaloPolymer Kirovo-Chepetsk,
7, Pozharnyy Pereulok, Kirovo-Chepetsk, Russia, 613040,
e-mail: tzb_fuks@vuatsu.ru, ikhitrina@mail.ru

The anthropogenic input of mercury into the geosphere is 1.5 times higher than the natural one. Reduction of mercury emissions into water, air, solid industrial waste and products obtained by electrolysis with the use of mercury cathode is an urgent task. On the territory of chemical enterprises, where one of the main manufacturing process is the production of chlorine gas and sodium hydroxide by electrolysis with a mercury cathode from a saturated solution of sodium chloride, mercury contamination is observed. Pollution occurs due to mercury emissions into the atmosphere, followed by precipitation in the surrounding areas of the enterprise, waste disposal containing mercury salts and metallic mercury, and discharge of mercury-containing wastewater.

Chloranolite returned from the mercury shop for additional saturation with sodium chloride contains mercury salts. During the operation of a salt dissolver in chemical production, it turned out that sparingly soluble salts pass into the sludge in an amount of 0.5%. In addition, during the purification of mercury-containing waste water a slurry with

the content of the mercury sulfide of more than 2.5% also is formed. On the territory of the enterprise, an inventory of mercury emission sources was carried out and mercury content in storm and industrial wastewater was determined. The causes of mercury ingress in the form of soluble forms into waste water, soil and soil were studied, on the basis of which the trend of changes in maximum concentrations and actual discharge of soluble forms of mercury with stormwater and industrial waste water was revealed. The total volume of soil at production sites, structures and buildings with mercury content up to 1.5–3.0 g/kg in the mostly contaminated points is determined as 300 thousand m^3.

Keywords: mercury electrolysis, sodium chloride, pollution, sewage and storm water, soil, immobilization.

Ежегодное поступление ртути от антропогенных источников, находящихся вблизи промышленных объектов, в 1,5 раза выше природных значений. Высокая летучесть и большая продолжительность жизни её реакционно активных паров в атмосфере (до двух лет) обеспечивает возможность переноса аэрозоля на большие расстояния. Высокая реакционная способность паров ртути приводит к взаимодействию с органическими радикалами и атомами хлора, появляющимися в атмосфере от химических предприятий и микробиологической деятельности [1–3]. В тропосфере ртуть, агрегируясь с частицами других веществ, образует аэрозоль ртути, который выпадает на подстилающую поверхность [4–8]. Несмотря на высокую опасность, ртуть используют в больших объёмах для получения высококачественных продуктов [9].

Одним из крупнотоннажных предприятий, где используется ртуть, является производство хлора и щёлочи путём электролиза с жидким ртутным катодом. Образующиеся ртутьсодержащие отходы требуют переработки с целью извлечения содержащихся в отходах остаточных количеств ртути. К ним относятся отходы процессов солерастворения, очистки рассола и ртутьсодержащих сточных вод (СВ) с использованием гидросульфида натрия. В отходах, наряду с солями кальция, натрия, гидроксидами магния, железа, а также с нерастворимым остатком, являющимся производственным загрязнением соли (песок, глина), поступающей в солерастворитель, присутствуют значительные количества растворённых форм и нерастворимых сульфидов ртути.

Хлоранолит содержит существенное количество солей ртути. Его направляют для донасыщения в солерастворитель. В результате происходит загрязнение ртутью шламов солерастворения и рассолоподготовки. Для извлечения ртути из шламов солерастворения используют тиосульфат натрия. Содержание сульфида ртути в этих шламах и шламах реагентной очистки СВ ртутного производства хлора и гидроксида натрия достигает 0,5 и 2,6% соответственно. Общее количество шламов составляет тысячи тонн в год. Присутствие в хлоранолите гипохлорит-иона приводит к образованию солей ртути и её атомарной формы. Летучесть ртути, интенсивность потока амальгамы натрия при высоких температурах электролиза (более 85 °С) и её последующий контакт с насадкой разлагателя при температуре разложения более 100 °С способствует увеличению количества паров ртути, которые уходят с потоками водорода и гидроксида натрия. Отходы, содержащие ртуть, направляются на термическое извлечение ртути до 0,01%. Также эти отходы могут передаваться в солерастворитель для извлечения ртути путём перевода в растворимую форму под воздействием хлора с последующим возвратом в производство на стадию электролиза.

Сточные воды и грунт, содержащие ртуть, направляются на двухстадийную очистку, включающую химическое осаждение ртути в виде сульфидов и тонкую очистку на ионообменных смолах. Применение такой усовершенствованной технологии снижает содержание ртути в отходах до 0,001%. Содержание ртути в товарном гидроксиде натрия предприятия минимизировано и не превышает 0,07%. Исходя из этого, основная эмиссия ртути приходится на выброс в атмосферный воздух, поступление в водные объекты со СВ и потери с твёрдыми отходами.

Источники выбросов ртути значительно различаются между собой по потенциальным и реальным объёмам, по степени методической сложности количественной оценки выбросов, по уровню затрат на их переработку. В программе UNEP зафиксировано, что среди всех источников выбросов ртутное производство хлора и щёлочи составляет постоянно присутствующую долю [10].

Накопленный экологический ущерб, связанный с ртутным загрязнением, формируется в течение десятилетий и распространяется как по площади, так и по глубине, затрагивая в ряде случаев водоносные горизонты. При этом происходит частичный переход ртути в растворимые формы и рассеивание в атмосфере. Отсюда следует, что актуальным является контроль распространения ртути в окружающей среде (ОС), при приоритетной

реабилитации загрязнённых территорий промышленных предприятий.

В связи с этим цель данной работы состояла в исследовании путей миграции ртути в окружающей среде, минимизации проникновения её в поверхностные и подземные водотоки путём локализации загрязнений, организации сбора и передачи на очистку от ртути дренажных и грунтовых вод и грунтов, разработке методов оптимальной утилизации ртути.

Объекты и методы исследований

Отбор проб и экспериментальные исследования проводили на производственной площадке химического предприятия с привлечением кафедры промышленной и прикладной экологии Вятского государственного университета. Для определения ртути использовали ртутный анализатор РА-915. Применяемая методика позволяет определять содержание ртути в природной поверхностной воде и СВ в диапазоне 0,00001–2,0 мг/дм^3, что соответствует нормативу качества воды водных объектов рыбохозяйственного назначения. При отборе и анализе проб воды на содержание растворённой ртути применяли комплекты для фильтрования DURANGroup/25 710 5451 (Германия) и мембранные фильтры SUPELCO/Nylon 66 Membranes (США). Элементную (металлическую) ртуть определяли весовым методом.

Ввиду того, что ртуть и грунт имеют различную удельную массу (грунт около 1,3 г/см^3, ртуть – 13,6 г/см^3), их разделяли промывкой водой (метод «soil washing»), в том числе с добавлением поверхностно-активных веществ.

Результаты и обсуждение

Текущие уровни эмиссии ртути в ОС определены по фактическим данным российских производств хлора и каустика. Максимальная суммарная эмиссия ртути составила 22,7 г/т гидроксида натрия, что значительно ниже верхней границы технологического норматива, соответствующего наилучшим доступным технологиям (55 г/т гидроксида натрия).

Эмиссия ртути в ОС складывается (в пересчёте потерь на тонну гидроксида натрия) из эмиссии в воздух – 0,99 г/т, со СВ – 0,007 г/т и потери с отходами в виде шламов – 21,7 г/т. Для определения объёмов эмиссии ртути проводили обследование производственных и ливневых СВ, а также отложений в системе водоотведения, почв и грунта (на глубине 1–4 м).

На основании статистических данных, полученных в результате обследования территории предприятия в течение пяти лет, определена эмиссия ртути с поверхностным ливнестоком и с очищенными СВ. Результаты приведены в таблице.

При объёме отведения очищенных производственных СВ более 2% от общего объёма водоотведения, сброс ртути с производственными СВ составляет порядка 14%. При этом сброс ртути с загрязнённой территории предприятия в 6 раз превышает сброс с производственными СВ. Полученные данные свидетельствуют о превалирующем влиянии на систему водоотведения ртутьсодержащих грунтовых вод с загрязнённой территории ртутного производства.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты исследований по максимальным концентрациям ртути в ливневых и производственных СВ в сравнении с фактическим годовым сбросом ртути с 2011 по 2016 гг.

Из рисунка 1а видно, что фактический сброс ртути с ливневыми СВ не постоянен, зависит от природно-климатических условий и количества выпавших атмосферных осадков.

Таблица / Table

Общий сброс сточных вод и ртути / General discharge of wastewater and mercury

Вид сточных вод Type of wastewater	Доля в общем объёме водоотведения, % The share in the total volume of wastewater,%	Доля в общем сбросе ртути, % Share in the total discharge of mercury, %
Ливневые сточные воды с загрязнённой производственной территории Storm water from polluted industrial area	97,7	85,7
Производственные сточные воды ртутного производства после очистки Industrial wastewater of mercury production after purification	2,3	14,3

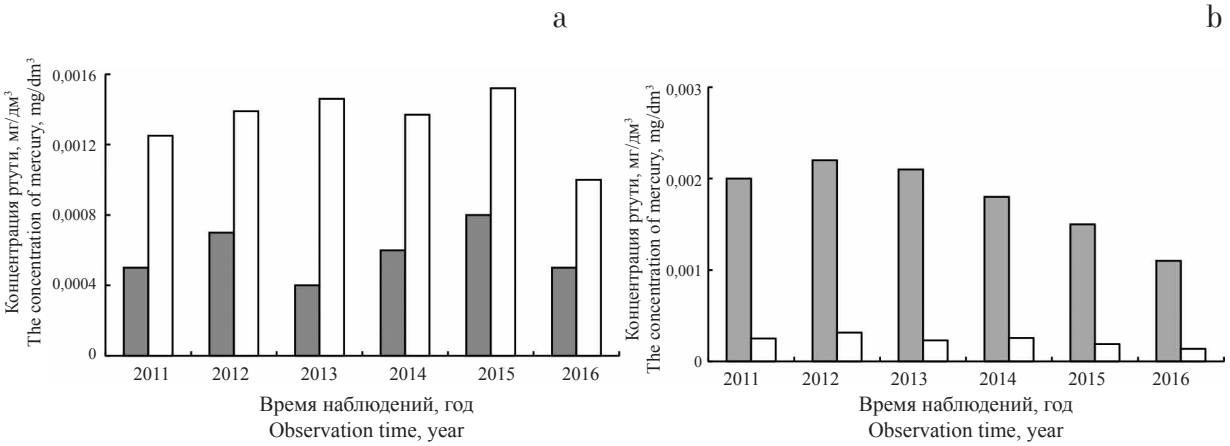


Рис. 1. Максимальная концентрация валовых форм ртути (мг/дм^3) в сравнении со среднегодовым сбросом ртути (т/год) с ливневыми водами (a) и в сравнении с фактическим годовым сбросом ртути с производственными сточными водами после установки очистки (b):
■ – концентрация валовых форм ртути; □ – среднегодовой сброс ртути

Fig. 1. Maximum concentration of gross forms of mercury (mg/dm^3) compared to average annual discharge of mercury (ton/year) from storm water (a) and compared to actual annual discharge of mercury from industrial wastewater after treatment (b):
■ – concentration of gross forms of mercury; □ – average annual discharge of mercury

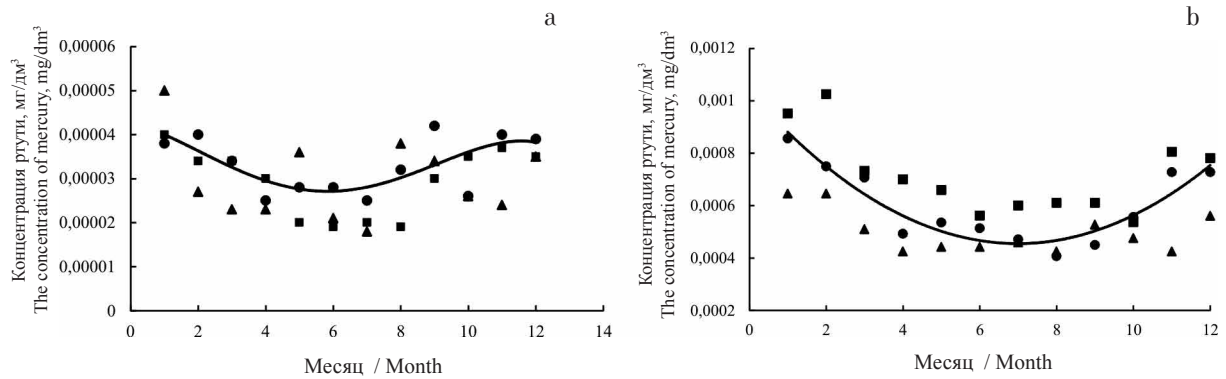


Рис. 2. Зависимость концентрации валовых форм (a) и растворённых форм (b) ртути в ливневых водах от времени определения в течение года:
● – 2014, ■ – 2015, ▲ – 2016

Fig. 2. Dependence of the concentration of gross forms (a) and dissolved forms (b) of mercury in stormwater on the determination time during the year:
● – 2014, ■ – 2015, ▲ – 2016

Например, в 2015 г. при выпадении большого количества атмосферных осадков отмечено увеличение сброса валовых форм ртути с ливнестоком и содержания валовых форм ртути в ливневых водах. Снижение содержания и валового сброса ртути с ливневыми водами достигнуто в 2016 г. за счёт устройства новой системы водоотведения ртутьсодержащих грунтовых вод с территории расположения ртутного производства. Из рисунка видно также, что фактический сброс ртути с ливневыми СВ за шесть лет наблюдений снизился в среднем на 20,72%, а максимальная концентрация ртути соответствует санитарно-гигиеническим требованиям.

Из рисунка 1б видно снижение сброса ртути с очищенными производственными СВ, что обусловлено техническим перевооружением водоочистной установки и модернизацией технологии очистки. Фактический сброс ртути с очищенными производственными стоками снизился на 44%, а максимальная концентрация ртути уменьшилась на 45%.

Результаты наблюдений за изменениями содержания ртути в ливневых СВ и очищенных производственных стоках, проводимых ежемесячно и рассчитанных в зависимости от времени года, представлены на рисунке 2.

Из рисунка 2 видна тенденция повышения содержания ртути в ливневых СВ в периоды

летней и зимней межени. Это объясняется увеличением доли ртутьсодержащих грунтовых вод в подпитке СВ, отводимых по ливневой канализации, в условиях отсутствия разбавления поверхностным стоком в меженный период. Разовые повышения концентрации ртути в ливневых СВ в летний период обусловлены сезонным увеличением количества атмосферных осадков, и, как следствие, подъёмом уровня почвенных и грунтовых вод с последующим вымыванием ими и разгрузкой в систему водоотведения ранее созданных подпочвенных загрязнений ртутью.

Значительное количество ртути в основном в форме металла в грунте накапливается в течение длительной эксплуатации цехов и распространяется грунтовыми водами как по площади, так и по глубине, попадая в ряде случаев в водоносные горизонты. При этом происходит частичный переход ртути в водорастворимые формы и поступление в атмосферу в результате испарения.

Анализ источников информации [11–21] показал, что эффективными методами удаления ртути из почв и твёрдых отходов являются термический и химический. При высокой температуре ртуть испаряется с последующей конденсацией в виде чистого металла. В качестве сорбента можно использовать шунгит с последующим извлечением из него ртутных солей. Все приведённые способы очистки от ртути направлены на изъятие почвы и грунта с поверхности, на которой располагаются загрязняющие их производства. В условиях действующих предприятий сделать это затруднительно. Для предотвращения миграции любых форм ртути эффективным процессом является дренажирование участка, создание барьерных слоёв на пути движения поверхностных и грунтовых вод, а также фиксирование ртути в почве в нерастворимой и недоступной живым организмам форме. Иммобилизация ртути в грунте может быть осуществлена внесением реагентов, например, меркапто-8-триазина.

По материалам изучения процесса попадания ртути в почву и нижележащие грунты в зоне влияния ртутных производств установлено, что в районе расположения производства с обращением ртути загрязнению подвергается территория площадью в 80–100 тыс. м^2, которая включает район размещения ртутного производства, участки размещения ртутьсодержащих отходов и места сброса ртутьсодержащих СВ. Содержание ртути в почвогрунтах загрязнённых территорий изменяется от 200 до 3000 мг/кг на наиболее загрязнённых участках.

Ртуть в высоких концентрациях присутствует в производственных сооружениях и коммуникациях, включая систему водоотведения. Толщина слоя загрязнённых ртутью грунтов определяется глубиной залегания водонепроницаемых глинистых пород и составляет в среднем 3,5–5,0 м. Высокое содержание ртути в глубоких слоях грунта свидетельствует о высокой ртутной нагрузке на территорию в прошлые годы (70 лет), обусловленной сбросом на рельеф ртутьсодержащих стоков и отходов. Объём загрязнённых ртутью грунтов и материалов строительных конструкций в пределах территории производства составляет до 300 тыс. м^3, а суммарное количество ртути, аккумулированной в почвогрунтах на промплощадках цехов ртутного электролиза получения хлора, оценивается не менее, чем в 3000 т [5]. Сточные воды производства очищаются комбинированным способом, который включает осаждение ртути в виде сульфида и последующую очистку на ионообменной смоле. Богатые ртутьсодержащие отходы отправляют на переработку, бедные шламы захоранивают.

Нами установлено, что при скорости миграции ртути в грунте до двух м/год в местах размещения ртутьсодержащих отходов, а также вследствие влияния на скорость миграции совместного захоронения различных отходов, в том числе содержащих синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ), дренирование грунта необходимо проводить со сбором и передачей на очистку загрязнённой ртутью воды из дренажной системы, что позволит максимально снизить дальнейшую миграцию ртути и осуществить её выделение из ливневых вод. Для создания водонепроницаемого барьерного слоя на глубину до 5–10 м целесообразно использовать крупнотоннажные отходы производства, например, фторгипс, обладающий низким коэффициентом фильтрации (до 0,01 м/сут) в смеси с мелкодисперсной глиной. Наибольший интерес для интенсификации удаления ртути из грунтов представляют ПАВ на основе олигомеров окиси гексафторпропилена и их производных, являющихся отходами фторполимерного производства [22].

Основными условиями оптимальных технологических решений по снижению скорости миграции ртути в почвах и грунтах с потоками воды следует считать создание заграждения на пути ливневых вод, выполненного из непроницаемого материала, а также обработку почв и грунтов растворами синтетических ПАВ из неутилизируемых в настоящее время отходов действующего химического производства.

Выводы

Установлены основные источники эмиссии ртути, причины и пути её миграции, представлена сезонная динамика ртути в ливневых водах.

Показана возможность минимизации ртутных выбросов в ОС за счёт внедрения технологий иммобилизации ртути в почве и дренирования грунта, сбора и последующей очистки ртутьсодержащих грунтовых и дренажных вод.

Установлено, что эффективность принимаемых мер воздействия на загрязнение промзоны действующего химического производства достаточно надёжно обеспечивается проводимыми мероприятиями по снижению концентрации растворимых и валовых форм ртути в ливневых и очищенных производственных сточных водах.

References

1. Lindqvist J., Rodhe H. Atmospheric mercury. A review // Tellus. 1985. V. 37B. P. 136–159. doi: 10.1007/978-94-009-1780-4_4

2. Brosset C., Lord E. Mercury in precipitation and ambient air – a new scenario // Water Air Soil Polin. 1991. V. 56. P. 493–506. doi: 10.1007/978-3-662-03754-6_14

3. Brosset C. Total airborne mercury and its possible origin // Water, Air and Soil Pollution. 1987. V. 17. P. 37–50. doi: 10.1007/BF00164090

4. Kuzubova L.I., Shuvaeva O.V., Antoshin G.N. Methylmercury in the environment (Distribution, education in nature, methods of determination). Analytical overview // Seriya "Ekologiya". Novosibirsk: GPNTB SO RAN, 2000.No. 59. 82 p. (in Russian).

5. Yanin E.P. Experience of remediation of mercury contaminated territory (Marktredwitz city, Germany) // Problems of Environment and Natural Resources. 2009. No. 9. P. 70–95 (in Russian). doi: 10.1007/s10653-019-00408-1

6. Vladimirov A.G., Babushkin A.V., Belozerov I.M., Ostrovsky Yu.V., Vladimirov V.G., Podlipsky M.Yu., Minin V.A. Ecogeochemistry of mercury and the methods for demercurization of solid mercury-containing wastes in the conditions of South Siberia (by the example of the industrial site of JSC "Novosibirsk chemical concentrates plant") // Khimiya dlya ustoychivogo razvitiya. 2012. No. 20. P. 531–542 (in Russian).

7. Bergan T., Gallardo L., Rodhe H. Mercury in the global troposphere: a three-dimensional model study // Atmospheric Environment. 1999. No. 33. P. 1575–1585.

8. Carpi A. Mercury from combustion soures: A review of the chemical species emittted and their transport in the atmosphere // Water, Air and Soil Pollution. 1997. V. 98. P. 241–254.

9. Savchenkov M.F., Rukavishnikov V.S., Yefimova N.In. Mercury in the environment and its impact on population health (on the example of Baikal region) // Sibirskiy meditsinskiy zhurnal. 2010. No. 8. P. 9–11 (in Russian). doi: 10.2307/3431518

10. UNEP Global mercury assessment 2013: Souces, emissions raieases, and environmental transport. Division of technolology, industry and economics (DTIE), chemicals branch. Geneva Switzerland, 2013. P. 9–10.

11. Raskin I., Nanda R.B., Kumar A., Donchenko S. A slurry that can speed up soil remediation and cut costs // Patent 53644451 USA. Chem. Eng (USA). 1998. No. 1. P. 27–29.

12. Ellis B., Gorder K. Acid cleans heavy metals // Chem. Eng. 1991. V. 98. No. 4. P. 17–19.

13. Khrapunov V.E., Kenzhaliyev B.K., Isakova R.A., Kelehsaev L.S., Volodin V.N., Abramov A.S., Trebukhov S.A., Sadvakasov D.A., Moldabaev M. Method of removing mercury from the soil and/or man-made materials // Patent KZ 12264. Publication date: 15.11. 2002. Bull. 11 (in Russian).

14. Chapaev I.G., Babushkin A.V., Belozerov I.M., Vladimirov A.G., Zabortsev G.M., Krivenko A.P., Ostrovsky Yu.V., Stepanov V.I., Tkachenko V.V., Shpak A.A. Method of disposal of metallic mercury immobilization // Patent RF No. 2342449. Publication date: 27.12.2008. Bull. 36 (in Russian).

15. Levchenko L.M., Kosenko V.V., Mitkin V.N., Galitsky A.A. Method of demercurization of mercury-containing waste for recycling // Patent RF No. 2400545. Date posted: 27.09.2010. Bull. 27 (in Russian).

16. Yakunin I.A., Klets A.N., Kim A.K. Method of purifying contaminated soil // Russian Federation Patent No. 215435. Publication date: 15.05.2005. Bull. 5 (in Russian).

17. Levchenko L.M., Sagidullin A.K., Galitsky A.A., Kosenko V.V. Method of disposal of solid mercury-containing wastes and device for its implementation // Patent RF No. 2522676. Publication date: 20.07.2014. Bull. 20 (in Russian).

18. Moore G.V., Ramamurthy S. Heavy metals in natural waters. Control and impact assessment. New York: Springer-Verlag, 1987. 286 p.

19. Tinsley I.J. Chemical concept in pollutant behavior. New Jersey: Publishen by John Wiley and Sons., Inc., 2004. 399 p.

20. Behardir M., Klein W., Ley J.P., Pavlar H., Scheunert I. Principles and concepts for the ecological division of chemicals. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1992. 396 p.

21. Ostrovsky Y.V., Zabortsev G.M., Belozerov I.M., Babushkin A.V., Minin V.A. Method of immobilization of mercury in solid waste // Patent 2541258. Date of publication: 10.02.2015. Bull. 4 (in Russian).

22. Devyaterikova S.V. Preparation of composit materials using secondary products of prodaction of fluoropolimers: Dis. ... kand. tekh. sciences. Moskva: RCT University name of D.I. Mendeleyev, 2009. 165 p. (in Russian).

УДК 628.54 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-061-067

Техногенные отходы I–II классов опасности – ресурс для получения вторичных продуктов

© 2020. А. Г. Мажуга[1], д. х. н., профессор РАН, ректор,
В. А. Колесников[1], д. т. н., профессор, зав. кафедрой,
Д. А. Сахаров[1], к. б. н., проректор по экономике и инновациям,
М. В. Корольков[2], к. т. н., первый зам. ген. директора
по реализации экологических проектов,
[1]Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,
[2]ФГУП «Федеральный экологический оператор»,
119017, Россия, г. Москва, Пыжевский переулок, д. 6,
e-mail: kolesnikov@muctr.ru

В Российской Федерации (РФ) стартовала реформа обращения с промышленными отходами. В ходе реализации данной реформы предстоит создать эффективную государственную систему обращения с отходами I и II классов опасности, по сути дела новую отрасль экономики. По данным официальной статистики в РФ ежегодно образуется порядка 350–400 тыс. т промышленных отходов, из которых, по экспертным оценкам, на переработку отправляется не более 2%. В связи с этим Правительством РФ был разработан федеральный проект «Инфраструктура для обращения с отходами I–II классов опасности» в составе национального проекта «Экология». Федеральным проектом предусмотрено создание экотехнопарков для переработки промышленных отходов I и II классов опасности. Первые четыре экотехнопарка планируется создать на базе бывших объектов по уничтожению химического оружия в Саратовской, Кировской, Курганской областях и Удмуртской Республике. Проектная мощность каждого из четырёх экотехнопарков – 50 тыс. т отходов в год. Из 444 видов отходов, которые сегодня входят в федеральный классификационный каталог отходов Росприроднадзора, порядка 350 видов отходов планируется перерабатывать на каждом из экотехнопарков. Главная задача создаваемых экотехнопарков – безопасно переработать отходы и вернуть их полезные компоненты в хозяйственный оборот, получить новые продукты из вторичного сырья.

Ключевые слова: техногенные отходы, вторичные продукты, отходы I и II классов опасности, рециклинг промышленных отходов.

Technogenic waste of I and II hazard classes – a resource for obtaining secondary products

© 2020. A. G. Mazhuga[1] ORCID: 0000-0002-5184-5551, V. A. Kolesnikov[1] ORCID: 0000-0002-3965-4728,
D. A. Sakharov[1] ORCID: 0000-0001-9333-586X, M. V. Korolkov[2] ORCID: 0000-0002-6693-1719,
[1]Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Ploshchad, Moscow, Russia, 125047,
[2]Federal State Unitary Enterprise
"Federal Environmental Operator",
6, Pyzhevsky Pereulok, Moscow, Russia, 119017,
e-mail: kolesnikov@muctr.ru

In the Russian Federation (RF), a reform of industrial waste management has started. In the course of the implementation of this reform, it is necessary to create an effective state system of waste management of I and II hazard classes, in fact, a new sector of the economy. According to official statistics, about 350–400 thousand tons of industrial waste are generated in the Russian Federation annually, of which, according to expert estimates, no more than 2% are sent for processing. In this regard, the Government of the Russian Federation has developed a federal project "Infrastructure for handling waste of I–II hazard classes" as a part of the national project "Ecology". The federal project provides for the creation of eco-technoparks for the processing of industrial waste of I and II hazard classes. The first four eco-technoparks are planned to be created on the basis of former chemical weapons destruction facilities in Saratov, Kirov, Kurgan regions and the Udmurt Republic. The design capacity of each of the four eco-technoparks is 50 thousand tons of waste per year. Of the 444 types of waste that are currently included in the federal waste classification catalog of Rosprirodnadzor, about

350 types of waste are planned to be processed at each of the planned eco-technology parks. The main task of the created eco-technoparks is to safely process waste and return their useful components to economic circulation, to obtain new products from secondary raw materials.

Keywords: industrial waste, secondary products, waste of I and II hazard classes, industrial waste recycling.

В 2020 г. в Российской Федерации (РФ) начался новый этап создания наукоёмкой отрасли реального сектора экономики – переработки промышленных отходов I и II классов опасности с получением товарной продукции с высокой добавленной стоимостью. Для решения данной задачи интегрируется потенциал учёных, специалистов и промышленников в различных регионах РФ по разработке новых технологий и оборудования.

Целью данной работы является анализ современных методов и технологий по безопасному обезвреживанию промышленных отходов I и II классов опасности с получением новой продукции из вторичного сырья.

При выборе прогрессивных технологий используется зарубежный опыт, в первую очередь европейских стран: Германии, Австрии и Швеции.

В соответствии с Федеральным законом от 26.07.2019 № 225-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об отходах производства и потребления» и Федеральный закон «О Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» Госкорпорация «Росатом» создаст комплексную систему обращения с отходами I и II классов опасности. Федеральным оператором по обращению с отходами I и II классов опасности на территории РФ Распоряжением Правительства РФ от 14 ноября 2019 г. № 2684-р назначено предприятие Госкорпорации «Росатом – ФГУП «ФЭО» (Федеральный экологический оператор, прежнее название – ФГУП «РосРАО»). Постановлением Правительства РФ от 18.10.2019 № 1346 закреплена государственная информационная система учёта и контроля за обращением с отходами I и II классов опасности.

В 2019–2020 гг. в различных регионах страны прошли общественные обсуждения проектной документации и материалов ОВОС создаваемой в рамках национального проекта «Экология» инфраструктуры по обращению с отходами I и II классов опасности.

За последние 5–10 лет учёными РФ опубликовано большое количество статей, обзоров и монографий по тематике обезвреживания промышленных и бытовых отходов [1–3], очистке сточных вод [3–6] и обезвреживанию газообразных выбросов [7, 8]. Особое внимание уделяется мониторингу окружающей среды в местах накопления и переработки техногенных отходов [4, 5, 9, 10].

Важный вклад в учёт, контроль и регулирование промышленных отходов вносит Постановление 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». В систему включается информация о видах отходов I и II классов опасности; об источниках образования отходов; о местах накопления отходов; о нормативах образования отходов и лимитах на их размещение, утверждённых в отношении отходов данных классов опасности; об объектах обработки, утилизации, обезвреживания, размещения отходов I и II классов опасности. Оператором системы назначено ФГУП «ФЭО».

Всего в Российском Федеральном классификаторе 444 вида отходов I и II классов опасности, которые сформированы в три основные группы:

– Жидкие, твёрдые и пастообразные неорганические отходы (кислоты, щёлочи, соли металлов – 95 видов). В состав техногенных отходов входят отработанные растворы серной кислоты, используемые при производстве хлора, растворы азотной кислоты для травления меди, растворы травления сталей на основе серной, соляной и фосфорной кислот, титана на основе азотной и плавиковой кислот. В отработанных растворах присутствуют от 5 до 20 различных ионов металлов и в основном: Fe, Al, Ti, Cu, Cr, Zn, Ni.

– В федеральном классификаторе 33 вида ртутьсодержащих отходов (ртутные лампы, термометры, отработанные сорбенты, загрязнённые солями ртути, неорганические и органические соединения ртути, нерастворимые соли).

– В данном классификаторе практически 50% (216 видов) представляют органические отходы I и II классов опасности. Состав отходов очень разнообразен и сложен для обезвреживания. Например, смесь жидких пестицидов, клеевых композиций, кубовые остатки процессов рекуперации. Отходы при промывке оборудования, используемого при получении органических веществ, по-

лимерные композиции, неиспользуемые или отработанные нефтепродукты, масла и поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы и состава. Состав отходов содержит от 5 до 15 органических компонентов.

Обращение большинства отходов в зависимости от их классов опасности, а также источников образования, в настоящее время регулируется созданными институтами единых региональных (твёрдые коммунальные отходы – ТКО) и единого федерального (отходы I и II классов опасности) операторов. Законом предусмотрено также создание региональных и федеральной схем обращения с соответствующими видами отходов.

Из отходов, относящихся к I и II классам опасности, наиболее существенное воздействие на окружающую среду оказывают ионы тяжёлых и цветных металлов (Cu, Ni, Zn, Cd, Pb, Fe, Cr и др.)

К высокотоксичным отходам относятся соединения ртути I класса опасности и характеризующиеся как чрезвычайно опасные химические вещества, токсичные для всех форм жизни в любом своём состоянии, отличающиеся чрезвычайно широким спектром и большим разнообразием проявлений токсического действия в зависимости от свойств веществ, в виде которых они поступают в организм (пары металлической ртути, неорганические или органические соединения), путей поступления, дозы и времени воздействия.

Среди органических веществ относятся к I–II классам опасности и являются наиболее опасными хлорорганические вещества на их основе, пестициды, ароматические соединения, бензол, толуол, ксилол, фенолы, трансформаторные масла и нефтепродукты. Отходы, содержащие в своём составе данные вещества, представляют высокую опасность, и их обезвреживание является приоритетной задачей, которую необходимо решить в ближайшее время.

С целью снижения опасности воздействия высокотоксичных отходов на окружающую среду Распоряжением Правительства РФ от 25.07.2017 № 1589-р был утверждён перечень видов отходов I и II классов опасности, содержащих тяжёлые металлы (ТМ), в состав которых входят полезные компоненты, захоронение которых запрещается.

Отходы I и II классов опасности, содержащие тяжёлые металлы и запрещённые с 1 января 2018 г. к захоронению:

– лампы ртутные, ртутно-кварцевые, люминесцентные, утратившие потребительские свойства;

– реле импульсные ртутьсодержащие, утратившие потребительские свойства;

– элементы гальванические нормальные, содержащие сульфат кадмия, ртуть и её соединения, утратившие потребительские свойства;

– отходы элементов и батарей ртутно-цинковых;

– бой стеклянный ртутных ламп и термометров с остатками ртути;

– упаковка из полимерных материалов, загрязнённая ртутью;

– ртуть, утратившая потребительские свойства в качестве рабочей жидкости.

С 1 января 2021 г. запрещены к захоронению: источники бесперебойного питания, утратившие потребительские свойства; неповреждённые отработанные химические источники тока марганцово-цинковые щелочные, никель-металлгидридные, одиночные гальванические элементы (батарейки) никель-кадмиевые, аккумуляторы компьютерные кислотные; стационарные свинцово-кислотные, утратившие потребительские свойства.

Для управления отходами I и II классов опасности 27 декабря 2017 г. было принято решение о создании в России Государственной информационной системы обращения с такими отходами (ГИС ОПВК) . В частности, в соответствии с Федеральным классификационным каталогом отходов (ФККО 2017), утверждённым Приказом Росприроднадзора от 22.05.2017 № 242, к отходам I класса опасности относятся такие виды, содержащие ТМ, как: осадок, содержащий ртуть и селен, мокрой очистки обжиговых газов цинкового производства при их утилизации в производстве кислоты серной; отработанные растворы химического хромирования поверхностей чёрных металлов и др. Примерами же отходов, содержащих ТМ, отнесённых ко II классу опасности, являются: отходы кобальто-никелевого концентрата с повышенным содержанием мышьяка; отходы ртутьсодержащие зачистки оборудования гидрохлорирования ацетилена на катализаторе на основе активированного угля, пропитанного сулемой, в производстве винилхлорид мономера; отходы механической очистки сточных вод, загрязнённых при получении хроморганических катализаторов для производства полиэтилена.

При высокотемпературном обезвреживании отходов, содержащих ТМ, так же требуется соблюдать определённые предосторожности. В соответствии с ГОСТ Р 55836-2013 «Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Обработка остатков, образующих-

ся при сжигании отходов» высокие уровни содержания в первичных отходах ТМ и их соединений оказывают негативное влияние на состав образующихся твёрдых остатков, поэтому отходы, содержащие высокие концентрации токсичных металлов, не следует сжигать (ГОСТ Р 56828.17-2017 «Наилучшие доступные технологии. Ресурсосбережение. Стратегии и методы термической обработки опасных отходов»).

При проведении проектных, выполнении научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ реализуется общий подход к обезвреживанию отходов **I и II классов опасности**, который включает переработку отходов на промышленном предприятии, где отходы непосредственно образуются (1 уровень, в месте образования). Как правило, речь идёт об отработанных растворах кислот, щелочей, солей, содержащих ионы ТМ (кислые растворы), а также масла, ПАВ, смазочно-охлаждающие жидкости, нефтепродукты, щелочные растворы обезжиривания. Ионы тяжёлых и цветных металлов являются наиболее опасными загрязняющими отходами **I и II классов опасности, негативно влияющими** на окружающую среду и организм человека. Данные отходы формируются на промышленных предприятиях в крупных городах.

Наиболее доступные технологии включают методы регенерации растворов мембранным электролизом, электрофлотацию, экстракцию, ультрафильтрацию. Эти методы позволяют извлекать из растворов загрязняющие вещества и возвращать растворы в технологический процесс. Количество растворов, направляемых на централизованное обезвреживание, может быть сокращено в 2–3 раза.

Организационно-технологические решения, направленные на повышение эффективности обезвреживания отходов

Нами предлагаются организационно-технологические решения, направленные на повышение эффективности обезвреживания отходов:

– снижение количества отходов **I и II классов** опасности на производствах, в том числе за счёт межзаводской кооперации и модернизации производств;

– раздельный сбор отходов I и II классов опасности. Различные виды отходов **I и II классов** опасности на предприятиях не должны смешиваться. За счёт этого упрощается их обезвреживание и утилизация с получением вторичных продуктов;

– при использовании однотипных технологий для различных видов отходов следует применять гибкие, перенастраиваемые, технологические линии на базе стандартного технологического оборудования;

– разработка систем контроля и учёта за образованием отходов, систем сбора, транспортировки и временного хранения отходов **I и II классов опасности, систем промышленного** контроля и экологического мониторинга производств по обезвреживанию отходов;

– внедрение **IT-технологий при обращении** с отходами I и II классов опасности, создание единой информационной системы для оперативного управления вопросами обезвреживания отходов при Федеральном экологическом операторе.

При централизованном обезвреживании отходов в РФ на создаваемых комплексах сформулирована концепция обезвреживания промышленных отходов I и II классов опасности в части неорганических отходов, включающая в себя две задачи.

Задача 1 – «Безопасность отходов»: уменьшение объёма жидких отходов, перевод растворимых соединений в нерастворимые осадки, перевод осадков **II класса в IV, концентрирование** солевых компонентов, обезвреживание электролитов с комплексообразователями и лигандами, организация замкнутых систем (водооборот).

Задача 2 – «Вторичные ресурсы»: анализ вторичных ресурсов (объём, состав, поставки); утилизация цветных металлов (медь, никель, цинк, хром), смеси оксидов (**Fe, Al, Ni, Cr, Ti), со**левых концентратов (хлориды, сульфаты, нитраты), серебра, кадмия (при накоплении отходов).

Для обезвреживания неорганических отходов I–II классов опасности, содержащих кислоты, щёлочи, ионы металлов, комплексообразователи, твёрдые и пастообразные композиции (соли, гидроксиды), предложены базовые технологические процессы. Для обезвреживания кислот, щелочей, хром- и циансодержащих отходов используются реагентные химические технологии (см. цв. вкладки III–IV). Для отделения взвешенных веществ осадков используют методы фильтрации, декантации и флотации. С целью обессоливания воды и получения ценных компонентов используют мембранные, выпарные и кристаллизационные установки.

Предложены новые технические решения для аммиачных отходов **I и II классов опасно-**

сти, содержащих комплексы меди. Технологические водно-аммиачные растворы находят широкое применение при травлении меди, в частности, при производстве печатных плат электронной техники, а также при выщелачивании меди из твёрдых металлсодержащих отходов (медь, цинк). В результате травления образуется технологический отход, водно-аммиачный раствор, содержащий комплексы меди (см. цв. вкладку II).

В процессах обезвреживания нами использованы технологии экстракции комплексов меди в растворе серной кислоты, электрохимическое выделение меди на катоде, как вторичного продукта, возврат серной кислоты и экстрагента в рецикл. На второй стадии протекает процесс обработки аммиачного раствора соляной кислотой с целью получения товарного продукта – хлорида аммония, широко используемого в химической и металлургической промышленности.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработана и запроектирована на четырёх объектах ФГУП «ФЭО» линия для обезвреживания таких растворов. Для обезвреживания твёрдых отходов, содержащих металлы, относящихся ко II классу опасности, предложен метод высокотемпературной обработки, который был разработан для технологии обезвреживания гальванических стоков (см. цв. вкладку IV). Он основан на том, что в составе осадков после физико-химической обработки присутствуют оксиды кремния, алюминия и железа, из-за чего при высоких температурах такие шламы можно спечь до плотного состояния. В результате такой обработки могут быть получены гранулы, представляющие собой алюмосиликатную керамику, в структуре которой надёжно связаны различные компоненты первичных стоков. Такие гранулы инертны к воздействию щелочей, кислот и растворителей и могут использоваться в различных отраслях народного хозяйства.

Преимущества и недостатки гидрометаллургических технологий

Поскольку гальваношламы можно рассматривать как техногенные рудные образования, то к процессам извлечения металлов из них применяют те же методы, которые используются в гидрометаллургии для получения цветных металлов.

Получение металлов (восстановление из водных растворов их солей) осуществляется при обычных температурах, причём в качестве восстановителей могут быть использованы сравнительно активные металлы или электроды катода при электролизе.

Преимущества гидрометаллургических методов:

– избирательность извлечения металлов из бедных и труднообогатимых руд с минимальными затратами реагентов в простой аппаратуре при низких температурах;

– обеспечение комплексной переработки сырья с высоким извлечением всех ценных составляющих и меньшим загрязнением атмосферы по сравнению с пирометаллургическими процессами;

– высокая экономическая эффективность в связи с широким внедрением сорбционных и экстракционных методов извлечения, концентрирования и разделения металлов.

Основными недостатками гидрометаллургических технологий являются: большое количество, разнообразие и громоздкость аппаратуры в связи с большим объёмом растворов; необходимость обезвреживания больших объёмов сточных вод; высокие капитальные затраты на строительство гидрометаллургических цехов.

Подходы и технологии обезвреживания органических отходов

На практике при обезвреживании промышленных отходов и отходов ТБО используют термические методы обработки с получением тепловой и электрической энергии. Однако в подавляющем большинстве таких заводов технологии основаны на процессе прямого сжигания отходов, при котором образуется большое количество токсичных загрязнителей, в том числе дибензодиоксины и дибензофураны. Сокращение выбросов достигается за счёт чрезвычайно сложных и дорогих систем очистки выбросов. Очевидно, что это не самый рациональный путь. Среди перспективных направлений переработки органических отходов следует отметить метод газификации в сверхадиабатическом режиме, включающий газификацию в сверхадиабатическом режиме с получением CO, H_2 и жидких продуктов пиролиза на первой стадии и его последующее сжигание в стандартных устройствах с утилизацией энергии. К достоинствам метода следует отнести возможность использования местных и альтернативных топлив, а также возможность безотходной утилизации разнообразных типов отходов, рекордно высокий энергетический КПД (до 95%), модульный принцип построения технологического про-

цесса, экономическую эффективность и высокую экологическую чистоту процесса.

Хлорорганические отходы требуют специальных технологических решений, так как этот класс органических загрязнений представляет серьёзную угрозу для окружающей среды. Утилизация полихлорбифенилов (ПХБ), относящихся к III классу опасности, путём сжигания невозможна, так как это практически негорючие соединения.

Из-за большого содержания хлора в молекулах ПХБ такие продукты крайне трудновоспламеняемы, а сжигание больших количеств ПХБ приведёт к огромным энергетическим затратам. Полное уничтожение ПХБ происходит только при температурах свыше 2000 °С. При этом образуется хлороводород, обладающий высокой токсичностью и коррозионной активностью. Сгорание ПХБ приводит к образованию супертоксичных продуктов.

При частичном сгорании ПХБ помимо хлороводорода образуются также полихлордибензодиоксины и полихлордибензофураны – сверхвысокотоксичные летучие соединения, обладающие выраженным канцерогенным и мутагенным действием.

Каталитическое гидродехлорирование – новый подход к утилизации галогенсодержащих стойких органических загрязнителей (СОЗ). Использование процессов каталитического гидродехлорирования позволяет существенно уменьшить содержание хлора в полихлорированных органических соединениях (полихлорбензолы, ПХБ). Образующиеся субстраты обладают меньшей токсичностью, а пониженное содержание хлора позволяет утилизировать такие соединения общепринятыми методами. Образующиеся частично хлорированные ароматические соединения могут выступать в качестве полупродуктов тонкого органического синтеза. Применение технологий каталитического гидродехлорирования позволит перерабатывать ПХБ непосредственно в местах их расположения, что исключает дорогостоящую и опасную процедуру транспортировки СОЗ.

При выборе технологий и оборудования используются материалы справочников по наилучшим доступным технологиям, которые могут быть применены к техногенным отходам I и II классов:

– «Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях»;

– «Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов)»;

– «Размещение отходов производства и потребления»;

– «Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях»;

– «Общие принципы производственного экологического контроля и его метрологического обеспечения»;

– «Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов» и ряд других.

В перспективе планируется разработка справочника по наилучшим доступным технологиям по обезвреживанию неорганических, ртутьсодержащих и органических отходов I и II классов опасности.

Заключение

Решением экологических проблем промышленных предприятий, вопросами экологического мониторинга утилизации бытовых и некоторых видов промышленных отходов, подготовкой кадров занимаются ведущие технологические университеты страны, включая регионы, где планируется создание экотехнопарков по переработке отходов I и II классов опасности. К таким регионам относятся Саратовская, Кировская, Курганская области и Удмуртская Республика. По инициативе ФГУП «ФЭО» и РХТУ им. Д.И. Менделеева создан Консорциум опорных вузов регионов.

В состав Консорциума, помимо РХТУ им. Д.И. Менделеева, вошли Вятский государственный университет, Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., Удмуртский государственный университет, Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, Курганский филиал Российской академии народного хозяйства и государственной службы при Президенте Российской Федерации, Иркутский национальный исследовательский технический университет.

Планируется сотрудничество с рядом академических Институтов РАН: Федеральным государственным бюджетным учреждением науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова», Институтом физической химии и электрохимии им. Фрумкина, Институтом органической химии им. Зелинского, Институтом металлургии Уральского отделения РАН.

Литература

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году». М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2019. 844 с.

2. Конгресс ТЕХНОГЕН – 2017 «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» [Электронный ресурс] http://technogen-ural.ru/arhiv-tehnogen-2017/ (Дата обращения: 07.09.2020).

3. Шуленина З.М., Багров В.В., Десятов А.В. Вода техногенная. Проблемы, технологии, ресурсная ценность. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 401 с.

4. Колесников В.А., Меньшутина Н.В., Десятов А.В. Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод. М.: ДеЛи плюс, 2016. 288 с.

5. Колесников А.В., Ильин В.И., Колесников В.А. Методы очистки сточных вод гальванохимических производств. Ч. 1. Базовые технологии обезвреживания жидких отходов гальванохимической обработки поверхности. Москва: Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. 164 с.

6. Колесников А.В., Ильин В.И., Колесников В.А. Методы очистки сточных вод гальванохимических производств. Ч. 2. Оборудование и технологии обработки воды на промышленных объектах гальванохимического производства. М.: Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. 204 с.

7. Колесников А.В., Давыдкова Т.В., Колесников В.А. Разработка высокоэффективных, ресурсосберегающих технических решений очистки промышленных сточных вод предприятий гальванохимического профиля // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных отходов: Труды конгресса с международным участием и конференции молодых учёных «Техноген-2019». Екатеринбург: УрО РАН Екатеринбург, 2019. С. 550–554.

8. Микроорганизмы как агенты биоремедиации загрязнённых почв / Под ред. Т.Я. Ашихминой, Л.И. Домрачевой. Киров: Изд-во ВятГУ, 2018. 261 с.

9. Петров В.Г., Трубачев А.В. Перепрофилирование объектов по уничтожению химического оружия в Удмуртской Республике для обезвреживания промышленных отходов. Ижевск: ИПМ УрО РАН, 2009. 39 с.

10. Акинин Н.И. Техносферная безопасность. Основы прогнозирования взрывоопасности парогазовых смесей. М.: Интеллект, 2016. 248 с.

References

1. State report “On the state and protection of the environment of the Russian Federation in 2018”. Moskva: Minprirody Rossii; NPP “Kadastr”, 2019. 844 p. (in Russian).

2. Congress TECHNOGEN – 2017 “Fundamental research and applied development of the processes of processing and utilization of technogenic formations” [Internet resource] http://technogen-ural.ru/arhiv-tehnogen-2017/ (Accessed: 07.09.2020). (in Russian).

3. Shulenina Z.M., Bagrov V.V., Desyatov A.V. Man-made water. Problems, technologies, resource value. Moskva: Publishing house MGTU im. N.E. Baumana, 2015. 401 p. (in Russian).

4. Kolesnikov V.A., Menshutina N.V., Desyatov A.V. Equipment, technologies and design of wastewater treatment systems: monograph. Moskva: DeLi plyus, 2016. 288 p. (in Russian).

5. Kolesnikov A.V., Ilyin V.I., Kolesnikov V.A. Methods of wastewater treatment in galvanochemical production. Ch. 1. Basic technologies for neutralization of liquid waste from galvanochemical surface treatment. Moskva: Izdatel’skiy centr RHTU im. D.I. Mendeleeva, 2018. 164 p. (in Russian).

6. Kolesnikov A.V., Ilyin V.I., Kolesnikov V.A. Methods of purification of waste water from galvanochemical production. Ch. 2. Equipment and technologies for water treatment at industrial facilities for electroplating. Moskva: Izdatel’skiy centr RHTU im. D.I. Mendeleeva, 2018. 204 p. (in Russian).

7. Kolesnikov A.V., Davydkova T.V., Kolesnikov V.A. Development of highly efficient, resource-saving technical solutions for the treatment of industrial wastewater from galvanochemical enterprises // Fundamental research and applied development of processes for processing and disposal of industrial waste: Trudy kongressa s mezhdunarodnym uchastiem i konferentsii molodykh uchenykh “Tekhnogen-2019”. Ekaterinburg: UrO RAN Ekaterinburg, 2019. P. 550–554 (in Russian).

8. Microorganisms as agents of bioremediation of contaminated soils / Eds. T.Ya. Ashikhmina, L.I. Domracheva. Kirov: VyatGU, 261 p. (in Russian).

9. Petrov V.G., Trubachev A.V. Re-profiling of facilities for the destruction of chemical weapons in the Udmurt Republic for the disposal of industrial waste. Izhevsk: IPM UrO RAN, 2009. 39 p. (in Russian).

10. Akinin N.I. Technosphere safety. Basics of predicting the explosiveness of steam-gas mixtures. Moskva: Intellekt, 2016. 248 p. (in Russian).

УДК 582.232:577.1 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-068-074

Выращивание *Spirulina platensis* (Nordst.) Geitler на сточных водах птицефабрик

© 2020. С. Ю. Горбунова, к. б. н., с. н. с.,
И. Н. Гудвилович, к. б. н., с. н. с.,
Федеральный исследовательский центр «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского» Российской академии наук,
299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, д. 2,
e-mail: svetlana_8423@mail.ru, gudirina2008@yandex.ru

Проведено исследование роста цианобактерии *Spirulina (Arthrospira) platensis* на вытяжке куриного помёта (ВКП). Показано, что концентрации ВКП 20–30% позволяют увеличить урожай культуры на 10–20% по сравнению с контролем и получить биомассу *S. platensis*, содержащую значительные количества биологически активных веществ. Экспериментально установлено, что содержание белка, хлорофилла *a* и С-фикоцианина в клетках *S. platensis* увеличивается на линейной стадии роста культуры в 2,5–6 раза при повышении объёмной доли ВКП в питательной среде от 5 до 30%. Получаемая при таком способе культивирования биомасса *S. platensis* по содержанию белка, хлорофилла *a*, каротиноидов и С-фикоцианина, в основном, соответствует критерию качественной биомассы (51; 1,1; 0,4 и 5,5% соответственно). Подход, предложенный в работе, позволяет снизить материальные затраты на приготовление классических минеральных питательных сред для культивирования микроводорослей.

Ключевые слова: *Spirulina (Arthrospira) platensis*, микроводоросли, куриный помёт, биологически активные вещества.

Cultivation of *Spirulina platensis* (Nordst.) Geitler on waste water of poultry farms

© 2020. S. Yu. Gorbunova ORCID: 0000-0003-2770-1221,
I. N. Gudvilovich ORCID: 0000-0001-7412-8283,
A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS,
2, Nakhimova Prospekt, Sevastopol, Russia, 299011,
e-mail: svetlana_8423@mail.ru, gudirina2008@yandex.ru

The investigation of cyanobacteria *Spirulina (Arthrospira) platensis* growth in the chicken manure extract (MCE) was carried out. The content of nitrogen and phosphorus in 1 liter of nutrient medium prepared on the basis of chicken manure extract is calculated. It is experimentally shown that the extraction of chicken manure in a concentration of 5–15% causes serious violations of the pigments biosynthesis processes. In this case, the protein and photosynthetic pigments contents in the cells of the *S. platensis* is significantly reduced by the 6th days and leads to the culture death. Increasing the volume fraction of the MCE in the nutrient medium has a significant impact on the pigments contents and total protein in the cyanobacteria biomass. Optimum concentrations of extract (20–30%), which provide a high rate of spirulina growth and the accumulation of biologically active substances in the obtained biomass, were determined. It was shown that 20–30% of MCE concentration allows to increase culture yield by 10–20% compared to control sample and to obtain the *S. platensis* biomass containing significant amounts of biologically active substances. It was found that the content of protein, chlorophyll *a* and C-phycocyanin in the *S. platensis* cells increased 2.5–6 times at the linear stage of culture growth at the increase of the volume fraction of MCE in the nutrient medium from 5 to 30%. *S. platensis* biomass, produced from such cultivation process, meets the criteria of high-quality biomass contents of protein, chlorophyll *a*, carotenoids and C-phycocyanin (51, 1.1, 0.4 and 5.5% correspondingly). The approach proposed in the paper allows to reduce material costs for the traditional mineral media preparation for microalgae cultivation.

Keywords: *Spirulina (Arthrospira) platensis*, cyanobacteria, chicken manure, biologically active substances.

Высокая эффективность и популярность культивирования цианобактерии *Spirulina platensis* (Nordst.) Geitler (синоним *Arthrospira platensis* (Nordst.) Gomont) объясняется её способностью накапливать значительное количество белка (до 60–70%), содержащего все незаменимые аминокислоты, а также пигменты С-фикоцианин (до 10%) и β-каротин (до 1%), являющиеся антиоксидантами [1–4]. Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о способности микроводорослей и цианобактерий (ЦБ) (в том числе, и *S. platensis*) поддерживать стабильно высокую скорость деления клеток как на традиционных минеральных питательных средах, так и на средах, содержащих отходы сельскохозяйственных комплексов, в частности, птицефабрик [5–8]. Куриный помёт содержит все необходимые вещества, обеспечивающие рост культуры, ценнейшие микроэлементы: медь, марганец, цинк, кобальт, бор, а также биоактивные вещества (в том числе, ростовые вещества – ауксины), что позволяет значительно снизить затраты на приготовление питательных сред для выращивания спирулины [8, 9]. Биомасса микроводорослей, полученная в ходе биологической очистки стоков, позволяет обогатить основной рацион сельскохозяйственных животных благодаря находящемуся в её составе большому количеству белка, незаменимых аминокислот, углеводов, макро- и микроэлементов, витаминов, что позволит решить ряд ветеринарных проблем, получить дополнительные привесы и улучшить качество продукции животноводства [10, 11]. Кроме того, подобный подход позволяет решить острую проблему утилизации отходов сельскохозяйственных производств, которые накапливаются в огромных количествах и наносят ущерб экосистемам [8, 9, 12].

В связи с вышеизложенным, актуальным становится разработка основ культивирования *S. platensis* на средах, приготовленных на основе вытяжки куриного помёта (ВКП).

Целью данной работы являлся подбор оптимальных концентраций ВКП, обеспечивающих высокую скорость роста спирулины и накопление биологически активных веществ в получаемой биомассе.

Объекты и методы исследования

Эксперименты выполняли на базе Отдела биотехнологий и фиторесурсов Федерального исследовательского центра «Института биологии южных морей им. А.О. Ковалевского» (ФИЦ ИнБЮМ) г. Севастополь. Объектом исследования являлась культура ЦБ *S. platensis* (Nordst.) Geitler (*Arthrospira platensis* (Nordstedt) Gomont) штамм IMBR-31 из коллекции Научно-образовательного ЦКП ФГБУН ИМБИ «Коллекция гидробионтов Мирового океана». Культуру выращивали накопительным способом в стеклянных культиваторах плоскопараллельного типа с рабочим объёмом 3 л [13]. Интенсивность освещения составляла в среднем 16 кЛк, температура питательной среды – 27–30 °С, pH – 8–11 ед. В качестве органической питательной среды использовали ВКП в концентрациях 5, 10, 15, 20, 25 и 30% по объёму; в качестве контроля – минеральную среду Заррук [14]. Вытяжку получали путём сбраживания в течение трёх сут куриного помёта молодняка вязко-сыпучей консистенции влажностью 46% (домашняя птица) и водопроводной воды в соотношении 1:9 [9, 10]. В питательную среду дополнительно вносили гидрокарбонат натрия в количестве, соответствующем его концентрации в среде Заррук (16,8 г/л). Содержание сухого вещества (СВ) в культуре (СВ) определяли фотометрическим методом [15]. Содержание С-фикоцианина (С-ФЦ), хлорофилла *a* (Хл *a*) и каротиноидов (Кар) определяли спектрофотометрическим методом [3, 16], белка – по [17] на различных фазах роста культуры. Хл *a* и Кар экстрагировали из клеток ЦБ ацетоном. Для количественного определения содержания С-ФЦ в биомассе *S. platensis* проводили её экстракцию фосфатным буфером (0,05М; pH = 7–7,5 ед.). Расчёт концентраций пигментов проводили по формулам, предложенным в работах [3, 16]. Все расчёты проводили для уровня значимости $\alpha = 0{,}05$. В таблицах и на графиках представлены средние значения и рассчитанные доверительные интервалы ($\overline{x} \pm \Delta \overline{x}$).

Результаты и обсуждение

Предварительно, опираясь на данные по химическому составу куриного помёта [9, 10], был проведён расчёт содержания азота и фосфора в 1 л питательной среды, приготовленной на основе ВКП (табл. 1). При расчёте принимали, что первоначальное содержание азота в помёте 1,5%, а фосфора – 1%, потери азота в процессе сбраживания составляют 30% [9, 10].

Эксперимент по выращиванию *S. platensis* на среде с ВКП концентрацией 5–30% длился 14 сут (рис. 1).

Таблица 1 / Table 1

Расчётная концентрация N и P в питательной среде при выращивании *S. platensis*
Estimated concentration of N and P in the culture medium for *S. platensis* growth

Варианты / Variants	Концентрация / Concentration		
	ВКП, % / MCE, %	N, мг/л / mg/L	P, мг/л / mg/L
A – контроль / control	0	412	90
B	5	52,5	50
C	10	105	100
D	15	157,5	150
E	20	210	200
F	25	262,5	250
G	30	315	300

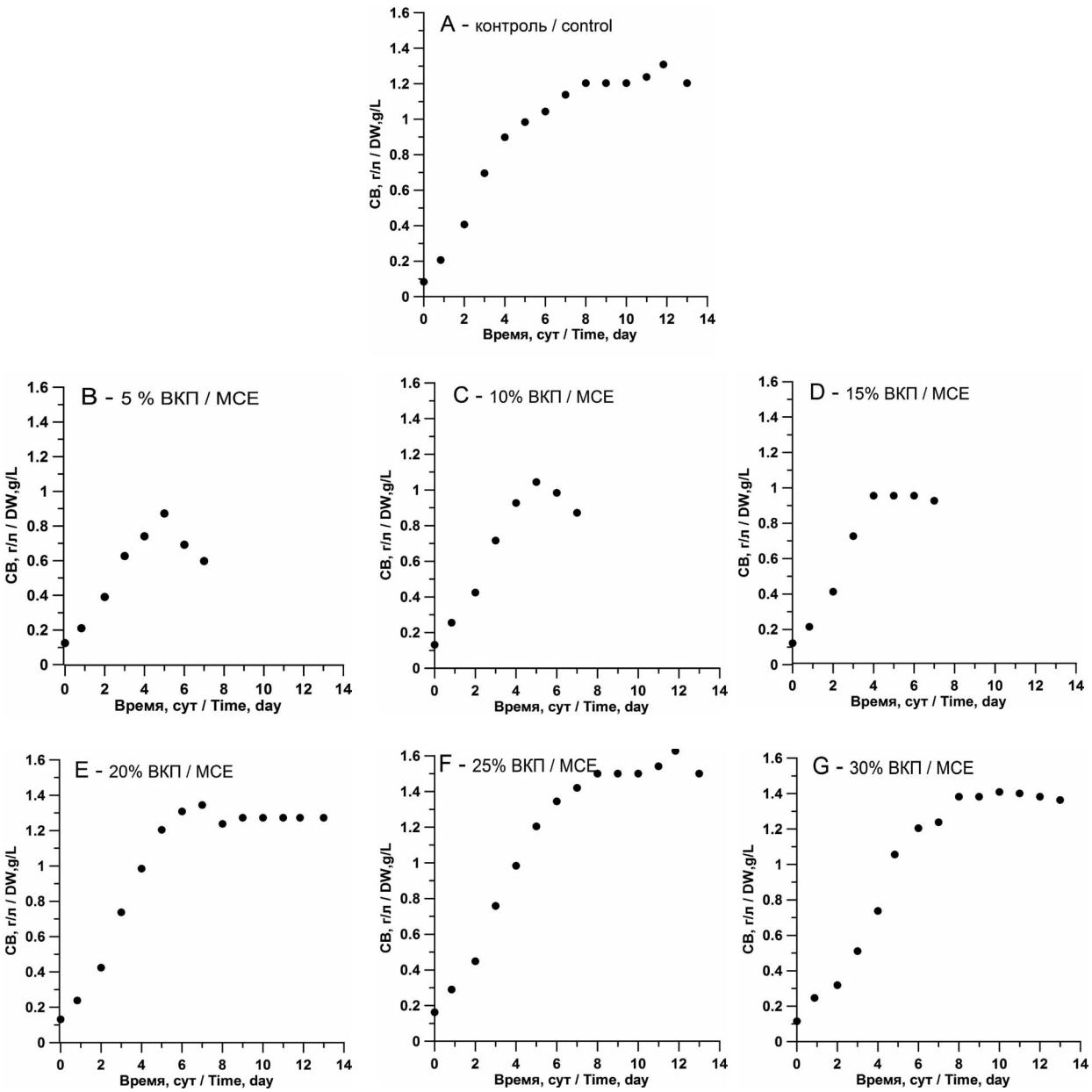


Рис. 1. Динамика плотности культуры *S. platensis*
(СВ – сухое вещество, ВКП – вытяжка куриного помёта)
Fig. 1. Dynamics of *S. platensis* crop density
(DW – dry weight, MCE – the chicken manure extract)

На среде с концентрацией ВКП 5–15% (варианты B, C, D) максимальная плотность культуры *S. platensis* была на 30% ниже, а на среде с концентрацией ВКП 25–30% (варианты F, G) – на 10% выше, чем в контрольном варианте (рис. 1). Для синтеза 1 г биомассы *S. platensis* (при оптимальных условиях) с содержанием белка 60–65% необходимо около 100 мг азота [18], поэтому рост культуры в варианте эксперимента B был ограничен начальной концентрацией азота в среде (53 мг/л) (рис. 1B). В вариантах эксперимента C и D концентрация азота по предварительным расчётам (105–158 мг/л) была достаточной для синтеза 1 г и выше биомассы спирулины с нормальным содержанием белка и пигментов. Тем не менее, на 6-е сут эксперимента было отмечено замедление роста спирулины и жёлтая окраска трихом, что, как правило, свидетельствует о лимитировании роста клеток и биосинтеза пигментов микроводорослей азотом (рис. 1B, C, D). По-видимому, культура *S. platensis* израсходовала минеральный азот, находящийся в наиболее предпочтительной азотнокислой форме, составлявший только часть от общего количества азота в питательной среде, т. е. для вариантов эксперимента с концентрацией ВКП 5–15% ограничивающим фактором (учитывая прирост биомассы) являлась концентрация доступных форм неорганического азота в среде. Питательная среда Заррук рассчитана для синтеза около 4 г биомассы *S. platensis*, однако прирост биомассы в контрольном варианте составил около 1,2 г/л, по-видимому, рост культуры был ограничен интенсивностью освещения, поскольку все остальные условия были оптимальны. Более высокий прирост плотности культуры *S. platensis* (до 10%) по сравнению с контролем при концентрации ВКП в среде 25–30%, вероятно, объясняется наличием в курином помёте биостимуляторов, перешедших в водный раствор ВКП [9, 10].

При концентрации ВКП 5% все рассчитанные ростовые характеристики были значительно ниже, чем в контрольном варианте: максимальная скорость роста – на 17%, средняя продуктивность культуры (за 6 сут) и максимальный урожай – на 40% (табл. 2).

Максимальный урожай и средняя скорость роста при концентрации ВКП 10–15% также оказались ниже контрольного варианта (на 30 и 13% соответственно), что, по-видимому, свидетельствовало о всё ещё недостаточном обеспечении культуры элементами минерального питания. Концентрации ВКП 20–30% оказались оптимальными, они обеспечивали наиболее интенсивный рост спирулины. При этом урожай культуры (как средний за 6 сут, так и максимальный), в основном, был выше, чем в контроле, на 10–20%. Повышение концентрации ВКП в среде от 5 до 30% оказывало значительное влияние на ростовые характеристики *S. platensis*, вызывая увеличение как средней скорости роста, так и урожая за 6 суток в 2 раза (рис. 2).

Содержание белка, Хл *a* и С-ФЦ в клетках *S. platensis* в процессе культивирования для всех вариантов эксперимента уменьшалось (рис. 3). В вариантах эксперимента с ВКП 5–15% содержание белка и фотосинтетических пигментов в клетках *S. platensis* к 6-м сут снизилось до крайне низких величин; максимальное снижение отмечено для С-ФЦ: к 3-м сут его количество уменьшилось на 80–90% от первоначального содержания, а к 6-м – ещё дополнительно на 25–50%. Такие изменения вызвали серьёзные нарушения процессов биосинтеза, что привело к гибели культуры после семи суток.

Таблица 2 / Table 2

Параметры роста *S. platensis* / Parameters of *S. platensis* growth

№	Концентрация вытяжки, % Extract concentration, %	Максимальная продуктивность, г СВ/л сут Maximal productivity, g DW/L day	Средняя скорость роста за 6 сут, г СВ/л сут Average growth rate for 6 day, g DW/L day	Максимальный урожай, г СВ/л Maximum crop, g DW/L
A	0 (контроль/control)	0,23	0,16	1,22
B	5	0,19	0,10	0,75
C	10	0,26	0,14	0,85
D	15	0,28	0,14	0,83
E	20	0,27	0,20	1,22
F	25	0,28	0,20	1,34
G	30	0,24	0,18	1,27

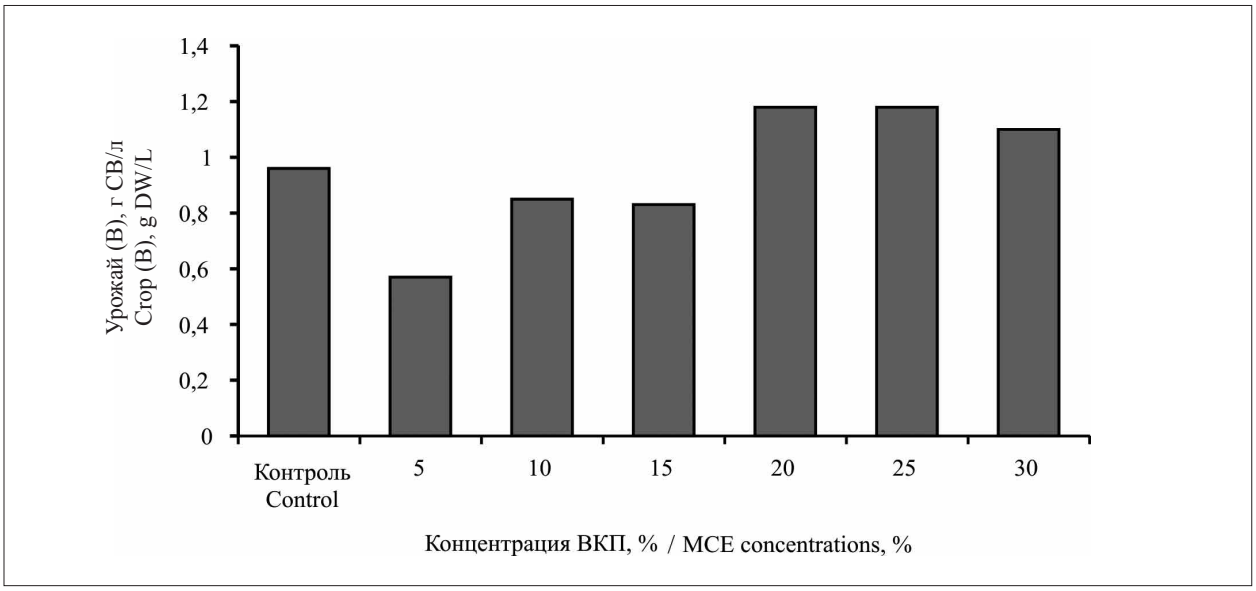


Рис. 2. Зависимость урожая (В) *S. platensis* за 6 суток от концентрации вытяжки куриного помета в питательной среде
Fig. 2. Dependence of the *S. platensis* crop for 6 days on the chicken manure extract concentrations in the nutrient medium

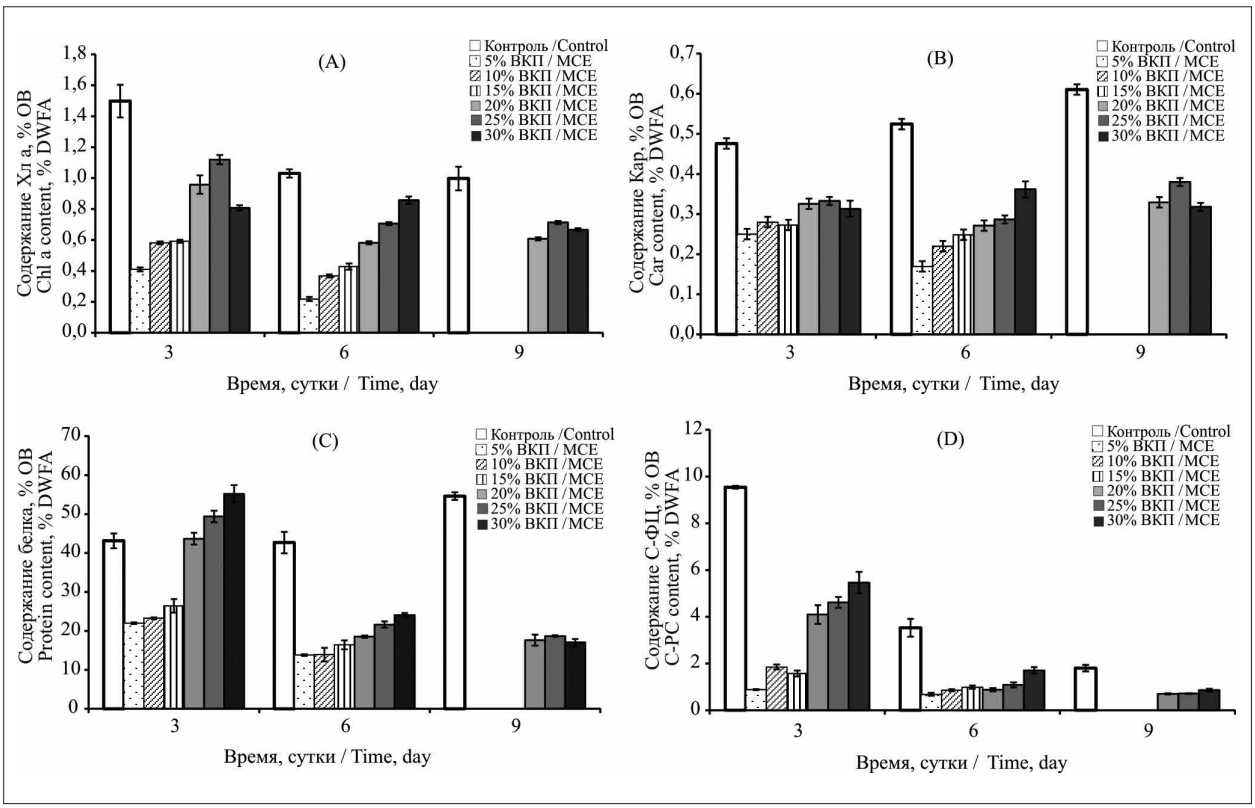


Рис. 3. Изменение химического состава культуры *S. platensis* при выращивании на ВКП: А – Хл *a*; В –Кар; С – белка; D – С-ФЦ
Fig. 3. Changes in the chemical composition of *S. platensis* cultures at the growing on MCE: A – chlorophyll *a* (Chl *a*); B – carotenoids (Car); C – protein; D – C-phycocyanin (C-PC)

Таблица 3 / Table 3

Химический состав *S. platensis* (линейная фаза роста)
Chemical composition of *S. platensis* (linear growth phase)

Параметр Parameter	Концентрация ВКП в питательной среде, % The concentration of MCE in the nutrient medium, %						
	0	5	10	15	20	25	30
Белок, % Protein, %	43,1±1,9	22,0±0,2	23,3±0,3	27,8±1,7	43,7±1,5	49,4±1,5	55,2±2,2
Хл *a*, % Chl *a*, %	1,50±0,11	0,41±0,01	0,58±0,01	0,59±0,01	0,96±0,06	1,12±0,03	0,86±0,02
Кар, % Car, %	0,48±0,01	0,25±0,01	0,27±0,01	0,28±0,01	0,33±0,01	0,37±0,01	0,36±0,02
С-ФЦ, % C-PC, %	9,5±0,1	0,9±0,1	1,8±0,1	1,6±0,1	4,1±0,4	4,6±0,2	5,5±0,4

Следует отметить, что содержание Хл *a* и С-ФЦ в процессе роста культуры снижалось и в контрольном варианте эксперимента, однако, снижение проходило медленнее, чем в экспериментальных вариантах. Так, к 3-м сут выращивания *S. platensis* содержание Хл *a* и С-ФЦ в контроле оставалось на уровне первоначальных значений, значительное снижение отмечено к 6-м сут: на 15 и 60% (Хл *a* и СФЦ соответственно). Что касается суммарных каротиноидов, то их содержание для экспериментальных вариантов было, в среднем, в 1,5–2 раза ниже, чем в контроле, и на протяжении всего эксперимента оставалось более стабильным.

Повышение объёмной концентрации ВКП в среде оказывало значительное влияние на содержание пигментов, образующих пигмент-белковые комплексы и, собственно, общего белка в клетках *S. platensis*. Так, на 3-и сут эксперимента с ростом концентрации ВКП в среде от 5 до 30% отмечалось увеличение содержания Хл *a* в 2,7 раза, С-ФЦ – в 6,2 раза, а белка – в 2,3 раза (рис. 3). Полученные данные об изменении содержания белка и пигментов в клетках спирулины при увеличении объёмной доли ВКП в среде согласуются с общепринятыми представлениями о прямой зависимости количества белковых соединений в биомассе ЦБ от концентрации азота в питательной среде [1, 18]. Однонаправленные изменения содержания пигментов с ростом ВКП в среде характеризовались высокой степенью корреляции (коэффициенты корреляции для всех вариантов были близки к 0,9).

В первую очередь, в биомассе *S. platensis* определяли содержание белка и пигментов, являющихся антиоксидантами (табл. 3).Так, с повышением объёмной доли ВКП в питательной среде от 5 до 30% на линейной стадии роста культуры содержание белка и Хл *a* увеличивается в 2,5 раза, а С-ФЦ в 6 раз (табл. 3). Известно, что в клетках активно растущей ЦБ *S. platensis* содержание сбалансированного по аминокислотному составу белка составляет 50–60%, пигмента С-ФЦ – 8–10%, а Хл *a* и Кар до 1,5 и 1% соответственно [1, 18]. Полученная биомасса *S. platensis*, выращенная при концентрации ВКП 20–30%, по содержанию белка и пигментов, в основном, соответствует качественной, согласно [1].

Заключение

Определены оптимальные концентрации ВКП (20–30%) для выращивания *S. platensis*, которые обеспечивают урожай, превышающий контрольные показатели на 10–20% и позволяют получать биомассу *S. platensis*, содержащую значительные количества биологически активных веществ. Экспериментально показано, что повышение объёмной доли ВКП в питательной среде от 5 до 30% оказывало значительное влияние на содержание белка, Хл *a* и С-ФЦ в клетках *S. platensis*: содержание белка и Хл *a* увеличивалось на линейной стадии роста культуры в 2,5 раза, а С-ФЦ – в 6 раз. Химический состав получаемой биомассы спирулины по содержанию белка и пигментов, в основном, соответствовал требованиям, предъявляемым к её качественной биомассе (содержание белка, Хл *a*, Кар и С-ФЦ – 51; 1,1; 0,4 и 5,5% соответственно). Апробированный способ выращивания *S. platensis* на среде, содержащей оптимальные концентрации ВКП, позволяет снизить материальные затраты на приготовление классических питательных сред с использованием минеральных солей, увеличить урожай ЦБ с единицы объёма и получать биомассу, по своему химическому составу пригодную для кормовых целей.

Исследования выполнены в рамках Госзадания ФИЦ ИнБЮМ № АААА-А18-118021350003-6.

References

1. Vonshak A. Spirulina: Growth, Physiology and Biochemistry // *Spirulina platensis* (Arthrospira): Physiology, Cell-biology and Biotechnology. London: Taylor & Francis, 1997. 235 p.

2. Demmig-Adams B., Adams W. Antioxidants in photosynthesis and human nutrition // Science. 2002. V. 298. No. 5601. P. 2149–2153. doi: 10.1126/science.1078002

3. Stadnichuk I.N. Fikobiliproteiny. Biological chemistry. Moskva: Mir, 1990. 196 p. (in Russian).

4. Gudvilovich I.N., Borovkov A.B. The biological value of dietary supplements based on Spirulina // Byulleten GNBS. 2012. No. 105. P. 130–133 (in Russian).

5. Gorbunova S.Yu., Zhondareva Ya.D. Using poultry farms wastewater to increase *Arthrospira platensis* (Nordst.) Geitler. // Vestnik Sankt-Peterburgskogo Universiteta. Seriya 3: Biologiya. 2015. No. 1. P. 64–70 (in Russian).

6. Dobrojan S. Ob inerea substanţelor biologic active din biomasa microalgei *Spirulina platensis* (Nordst.) Geitl crescută pe ape reziduale // Mediual Ambiant. Scientif. J. of Inform. and Ecolog. Cult. 2010. No. 2 (50). P. 24–28.

7. Markou G. Fed-batch cultivation of *Arthrospira* and *Chlorella* in ammonia-rich wastewater: optimization of nutrient removal and biomass production // Biores. Technol. 2015. V. 193. P. 35–41. doi: 10.1016/j.biortech.2015.06.071.

8. Kazmiruk V.D., Kazmiruk T.N. Modern trends in the use of phytotechnologies for water purification and protection // Theoretical and Applied Ecology. 2016. No. 3. P. 76–81 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-3-076-081

9. Lysenko V.P., Titov O.N. Processing of manure in poultry farms // Ptitsevodstvo. 2014. No. 7. P. 48–52 (in Russian).

10. Teuchezh A.A. Application of poultry manure as organic fertilizers // Scientific journal of KubGAU. 2017. No. 128 (04) [Internet resource] https://ej.kubagro.ru/2017/04/pdf/61.pdf (Accessed: 01.09.2016) (in Russian). doi: 10.21515/1990-4665-128-061

11. Gramko L.N., Podolnikov V.E., Ufimtsev D.K. Suspension of microalgae in the rations of young pigs on rearing // Veterinariya i kormlenie. 2008. No. 6. P. 15 (in Russian).

12. Sivakumar G., Xu J., Thompson R.W., Yang Y., Randol-Smith P., Weathers P.J. Integrated green algal technology for bioremediation and biofuel // Biores. Technol. 2012. V. 107. P. 1–9. doi: 10.1016/j.biortech.2011

13. Trenkenshu R.P., Lelekov A.S., Borovkov A.B., Novikova T.M. Unified installation for laboratory testing of microalgae // Voprosy sovremennoy algologii. 2017. No. 1 (13) [Internet recourse] http://algology.ru/1097 (Accessed: 01.10.2017) (in Russian).

14. Zarrouk C. Contribution à l'étude d'une cyanophycée. Influence de divers facteurs physiques et chimiques sur la croissance et la photosyntèse de *Spirulina maxima* (Stech. Et Gardner) Geitler: dissertation. Paris, 1966. 138 p. (in French).

15. Methods of physiological and biochemical studies of algae in hydrobiological practice. Kiev: Naukova dumka, 1975. 247 p. (in Russian).

16. Rowan K.S. Photosynthetic pigments of algae. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1989. 334 p.

17. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent // J. Biol. Chem. 1951. V. 193. P. 265–275.

18. Drobetskaya I.V., Minyuk G.S., Trenkenshu R.P., Vyalova O.Yu. Growth and biochemical characteristics of *Spirulina platensis* (Nordst.) Geitler under the different mineral nutrition conditions // Ekologiya morya. 2001. V. 56. P. 41–46 (in Russian).

УДК 628.349 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-075-080

Окислительный метод очистки сточных вод предприятий деревообрабатывающей промышленности

© 2020. А. К. Мазитова, д. х. н., профессор, И. А. Сухарева, к. т. н., доцент,
А. Ф. Аминова, аспирант, Г. Г. Ягафарова, д. т. н., профессор,
Р. И. Хангильдин, к. т. н., доцент, Э. Г. Мухаметзянова, к. т. н., доцент,
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1,
e-mail: suxareva-ira@yandex.ru

Сточные воды деревообрабатывающих предприятий содержат токсичные фенольные соединения в концентрациях, превышающих предельно допустимые значения. В литературе мало данных о методах их очистки, поэтому был исследован окислительный способ очистки сточных вод Уфимского фанерно-плитного комбината с помощью озона. Оптимальные условия озонирования определяли по кинетическим кривым разложения фенола. Установлено, что начальная концентрация фенола в сточной воде значительно влияет на процессы окисления. Озонирование после коагуляции и флокуляции снижает концентрацию фенола до 0,01 мг/дм^3 и химического потребления кислорода (ХПК) на 70%. Также исследовано озонирование с применением катализаторов: гомогенного (Fe^{2+}) и гетерогенного (Fe_2O_3). Эффект очистки по ХПК каталитическим озонированием сточных вод (после физико-химического метода очистки коагулянтом и флокулянтом) повысился с 60 до 75%. В работе приведены физико-химические показатели качества сточной воды до и после её очистки. Исследованный способ очистки позволяет снизить содержание фенола до нормативного показателя качества. Предварительное озонирование сточных вод повышает эффективность дальнейшей биологической очистки.

Ключевые слова: окислительный метод, фенол, озон, сточные воды, деревообрабатывающая промышленность.

Oxidative method of wastewater treatment of woodworking industry enterprises

© 2020. A. K. Mazitova ORCID: 0000-0003-3853-4617, I. A. Sukhareva ORCID: 0000-0001-9669-7460,
A. F. Aminova ORCID: 0000-0001-7830-9954, G. G. Yagafarova ORCID: 0000-0002-2172-7511,
R. I. Khangildin ORCID: 0000-0002-4995-5882, E. G. Mukhametzyanova ORCID: 0000-0003-2479-0441,
Ufa State Petroleum Technological University,
1, Kosmonavtov St., Ufa, Russia, 450062,
e-mail: suxareva-ira@yandex.ru

Sewage disposal of enterprises of wood-based industries contain toxic phenolic compounds in concentrations that exceed the admissible limit values. There is small data on the methods of their destruction in the literature, consequently, an oxidative method of purification of sewage disposal from the Ufa plywood slab plant using ozone was investigated. The optimum conditions of ozonation were determined by the kinetic curves of phenol decompounding. The highest purification rate is achieved at pH = 11.5, temperature 23 °C and an ozone dose of 5 g/dm^3 at the initial concentration of phenol 0.263 mg/dm^3. It was found that the initial concentration of phenol in sewage disposal substantially affects the oxidation processes. Three samples of wastewater were taken for the study: initial sewage disposal, water purified by the coagulant $Al_2(SO_4)_3$ and water scrubbed by the above mentioned coagulant and flocculant-cationic polyacrylamide of REF FC line. The phenol concentration decreases from 0.263 to 0.034 mg/dm^3 in 40 minutes at the time of ozonizing the initial drain water. The concentration of phenol in the explored sewage disposal after cleaning with a coagulant and ozonization decreases during 30 minutes from 0.09 to 0.031 mg/dm^3. Ozonizing the drain water after cleaning with coagulation and flocculation allows to achieve the required effect in 20 minutes. The concentration of phenol varies from 0.05 to 0.01 mg/dm^3 and chemical oxygen demand (COD) is reduced by 70%. There was investigated ozonization with the use of catalysts: homogeneous (Fe^{2+}) and heterogeneous (Fe_2O_3) as well. The best results of phenol disintegration are obtained in homogeneous catalysis, however, the disadvantage of the process is the need to remove the ferric form compounds and keeping up an acidic environment. The effect of COD purification by catalytic drain water ozonation increased by 15% and reached 75% (after the physico-chemical method of cleaning with a coagulant and flocculant). There are given physico-chemical indicators of the quality of the initial sewage disposal and after its purification in the study. The purification method studied allows to reduce the phenol level to the quality target. Provisinal ozonation of sewage increases the efficiency of further biological treatment.

Keywords: oxidative method, phenol, ozone, sewage disposal, enterprises of wood-based industries.

Производство древесно-стружечных плит, волокнистых плит средней плотности, фанеры, мебельных щитов и других древесных композиционных материалов на деревообрабатывающих предприятиях не является водоёмким, однако сточные воды содержат токсичные фенольные соединения в концентрациях, превышающих предельно допустимые значения. Последние при попадании в водоёмы изменяют установившиеся абиотические условия: включаются в химические и биохимические процессы, протекающие в живых организмах. В результате фенолы как высокотоксичные вещества приводят к необратимым изменениям в структуре биоценоза. Септические свойства фенола проявляются при его концентрации в воде выше 1 г/дм^3. Воды, содержащие менее 0,5 мг/дм^3 фенола, практически не токсичны. Однако такие растворы обладают неприятным запахом, который воспринимается при концентрации 0,2 мг/дм^3. Ещё более сильным и неприятным запахом обладают хлорфенолы, образующиеся при хлорировании фенолсодержащих вод. Они ощутимы уже при концентрации 0,001 мг/дм^3, которая и принята как предельно допустимая. Процесс биологической очистки водоёмов от ароматических соединений в естественных условиях протекает медленно, поэтому проблема их удаления из сточных вод является важной научно-технической задачей.

Традиционные подходы и технические решения в области обработки воды зачастую неэффективны для очистки сточных вод деревообрабатывающих предприятий, содержащих токсичные органические загрязняющие вещества [1–3]. Известно, что для деструкции таких веществ эффективны окислительные методы очистки [4–6]. В этой связи перспективными являются технологии водоочистки, в основе которых лежит использование сильных окислителей [7–10]. Однако в литературе мало данных об окислительных методах очистки сточных вод деревообрабатывающих комбинатов от ароматических соединений и их производных. Традиционными окислителями являются кислород, пероксид водорода, реактив Фентона, озон. Они являются удобными в применении и экологически чистыми. Озон обладает высоким окислительно-восстановительным потенциалом, поэтому практически полностью разлагает фенольные соединения. Преимуществом этого окислителя является также возможность одновременного окисления всех загрязнителей, обесцвечивание, дезодорация, обеззараживание сточных вод и насыщение её кислородом. И что не маловажно, в очищенной воде отсутствуют химические реактивы, вводимые для очистки или образующиеся в процессе окисления [11–17].

Целью нашей работы было исследование условий очистки сточных вод Уфимского фанерно-плитного комбината (УФПК) от токсичных соединений методом озонирования. Оптимальные условия очистки определяли по кинетическим кривым разложения фенола.

Методы исследования

Состав исходной исследуемой воды и очищенных сточных вод приведён в таблице. Все анализы проведены в сертифицированной лаборатории ГБУ РБ «Управление государственного аналитического контроля при Минэкологии».

Для производства озона использовали озоногенератор ОГВК-02К, для обеспечения ввода озонокислородой смеси в воду и контакта с примесями – реактор (дрексель); прибор контроля концентрации озона в воде – фотометр «Эксперт-003». В обрабатываемую воду озон подавали с помощью пористого керамического диспергатора. Окисление проводили в непроточном режиме, в вытяжном шкафу при герметизации озонатора. Концентрацию озона в воздухе рабочей зоны контролировали с помощью индикаторных трубок ТИ-[O_3-0,003], она не должна превышать 0,0001 мг/дм^3. Массовую концентрацию фенола измеряли фотометрическим методом после отгонки с водяным паром (ПНД Ф 14.1:2.105-97). Водородный показатель (pH) измеряли на pH-метре АНИОН 4100. Химическое потребление кислорода (ХПК) определяли титриметрическим методом (ПНД Ф 14.1:2:3.100-97).

Результаты и обсуждение

Предварительно было подобрано оптимальное значение pH сточной воды для проведения озонирования. Лучшие результаты получены при pH = 11,5 ед. (рис. 1). Поэтому перед окислением сточную воду подвергали механической очистке и подщелачивали до pH = 11,5. Также исследовано влияние температуры сточной воды (рис. 2) и дозы озона (рис. 3) на остаточную концентрацию фенола. Самая низкая остаточная концентрация фенола была достигнута при 23 °C, а оптимальная доза озона составила 5 г/дм^3.

Таблица / Table

Характеристика сточных вод / Description of sewage disposal

№ п/п	Показатели качества воды Water quality indicator	Результат анализа сточной воды Waste water analysis result		Нормативный документ на методику измерений, ПНД Ф Norms on measurement routine, PND F**
		до очистки before cleaning	после очистки after cleaning	
1	Водородный показатель (ед. pH) pH value	4,4±0,2	11,5±0,2	14.1:2:3:4.121-97
2	ХПК, мг O_2/дм^3 Chemical oxygen demand, mg O_2/dm^3	7600±1100	1900±290	14.1:2:3.100-97
3	БПК$_5$, мг O_2/дм^3 5-Day biological oxygen demand, mg O_2/dm^3	3300±400	1400±170	14.1:2:3:4.123-97
4	Взвешенные вещества, мг/дм^3 Suspended substances, mg/dm^3	3130±170	58±3	14.1:2:4.254-09
5	Фенолы (летучие с паром), мг/дм^3 Phenol (transient with fumes), mg/dm^3	0,26±0,04	0,010±0,002	14.1:2.105-97
6	Нефтепродукты, мг/дм^3 Mineral oils, mg/dm^3	26±2	0,10±0,01	14.1:2:4.5-95
7	Cl^-, мг/дм^3 / mg/dm^3	30±2	25±2	14.1:2:4.111-97
8	SO_4^{2-}, мг/дм^3 / mg/dm^3	136±16	100±12	14.1:2:3:4.240-2007
9	NH_4^+, мг/дм^3 / mg/dm^3	31±7	56±12	14.1:2.1-95
10	NO_2^-, мг/дм^3 / mg/dm^3	< 0,02	< 0,04	14.1:2:4.3-95
11	PO_4^{3-} (P), мг/дм^3 / mg/dm^3	2,5±0,2	0,30±0,02	14.1:2:4.112-97
12	АСПАВ*, мг/дм^3 ASS*, mg/dm^3	1,10±0,09	0,35±0,03	14.1:2:4.15-95

Примечание: АСПАВ – анионные синтетические поверхностно-активные вещества.*
*Note: ASS – anionic synthetic surfactants; PND F** – Federal Environmental Regulatory Document.*

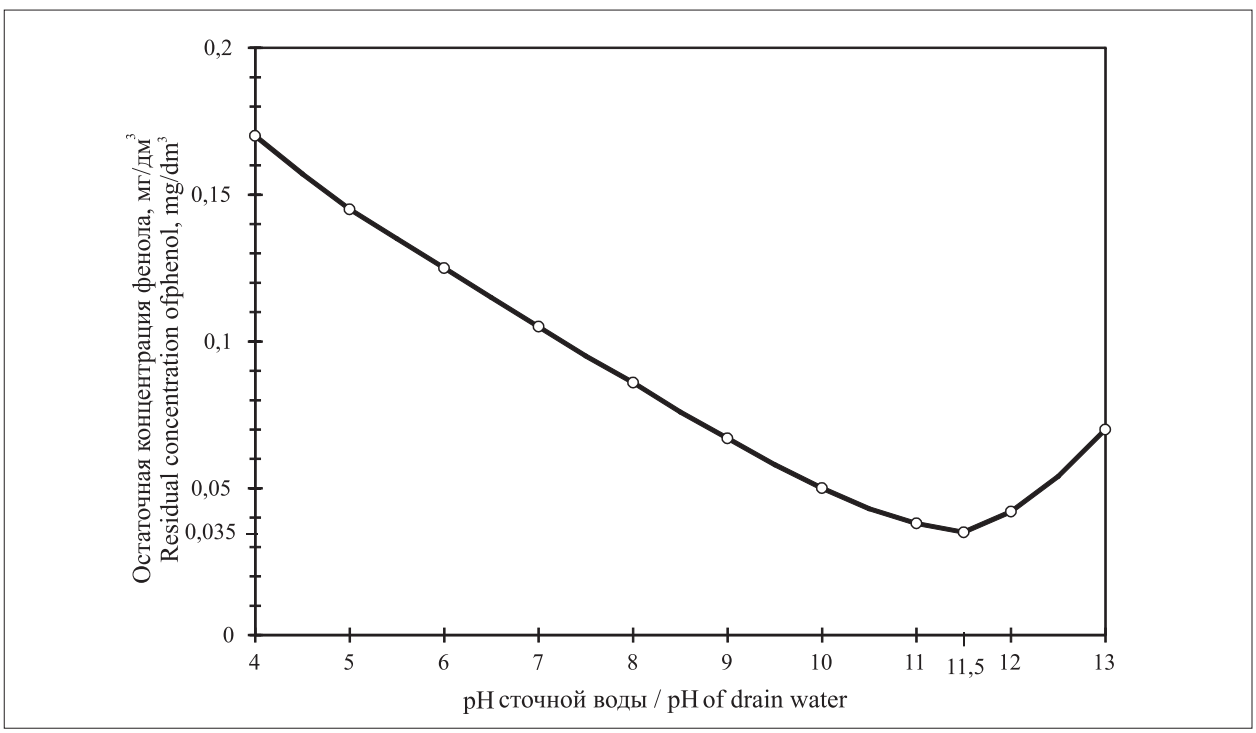


Рис. 1. Влияние pH на остаточную концентрацию фенола в сточной воде при озонировании (продолжительность – 30 мин, температура – 23 °С, доза озона – 5 г/дм^3)
Fig. 1. Influence of pH on the residual concentration of phenol in the drain water during ozonation (duration 30 min, temperature 23 °C, ozone dose 5 g/dm^3)

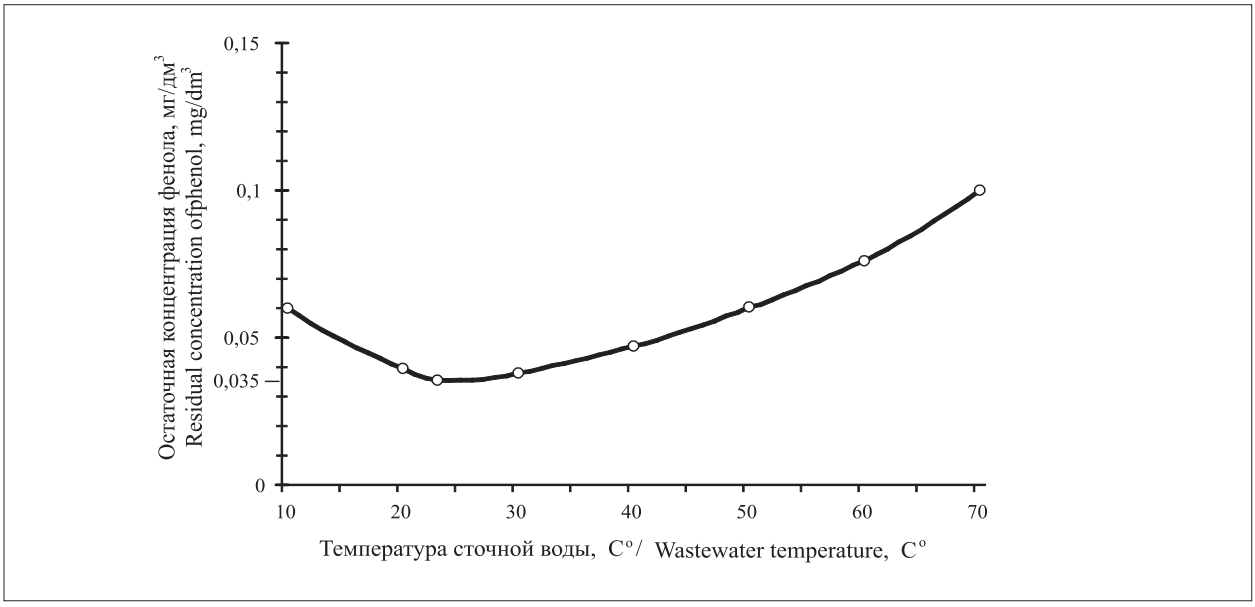


Рис. 2. Влияние температуры сточной воды на остаточную концентрацию фенола при озонировании (продолжительность – 30 мин, pH = 11,5, доза озона – 5 г/дм^3)
Fig. 2. Influence of sewage water temperature on the residual phenol concentration during ozonation (duration 30 min, pH = 11.5, ozone dose 5 g/dm^3)

Результаты проведённых экспериментов по озонированию фенолсодержащих сточных вод показали высокую эффективность данного метода, позволяющего снизить концентрацию фенола до нормативного показателя качества (рис. 4). Для исследования нами были взяты три пробы сточных вод: исходная сточная вода; вода, очищенная коагулянтом $Al_2(SO_4)_3$, и вода, очищенная вышеуказанным коагулянтом и флокулянтом – катионным полиакриламидом марки REF FC.

При озонировании исходной сточной воды (кривая 1) концентрация фенола уменьшается с 0,263 до 0,034 мг/дм^3 за 40 мин. Концентрация фенола в исследуемой сточной воде после очистки коагулянтом и озонирования в течение 30 мин уменьшается с 0,090 до 0,031 мг/дм^3 (кривая 2); если озонировать сточные воды после очистки коагуляцией и флокуляцией, то удаётся достичь необходимого эффекта за 20 мин (кривая 3). Концентрация фенола изменяется от 0,05 до 0,01 мг/дм^3 (рис. 4).

Полученные результаты позволяют утверждать, что для повышения эффективности очистки сточных вод УФПК стадию озонирования необходимо проводить после коагуляции и флокуляции. Условия проведения коагуляции с флокуляцией приведены в работе [18].

Из литературных данных известно, что использование катализаторов в процессе озонирования позволяет повысить эффективность очистки сточных вод [19]. Нами проведены исследования с применением гомогенного (Fe^{2+}) в виде соли $FeSO_4$ в концентрациях 10–700 мг/дм^3 и гетерогенного (Fe_2O_3) катализаторов. На рисунке 5 приведены результаты озонирования исследуемой сточной воды после физико-химического метода очистки с использованием катализаторов и без него.

Из приведённых результатов видно, что применение катализаторов позволяет существенно интенсифицировать процесс озониро-

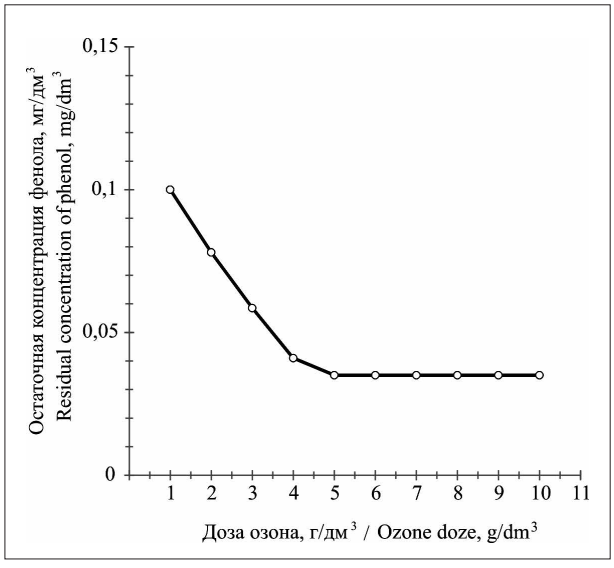


Рис. 3. Влияние дозы озона на остаточную концентрацию фенола при озонировании (продолжительность – 30 мин, pH = 11,5, температура – 23 °C)
Fig. 3. Effect of the dose of ozone on the residual concentration of phenol in ozonation (duration 30 min, pH = 11.5, temperature 23 °C)

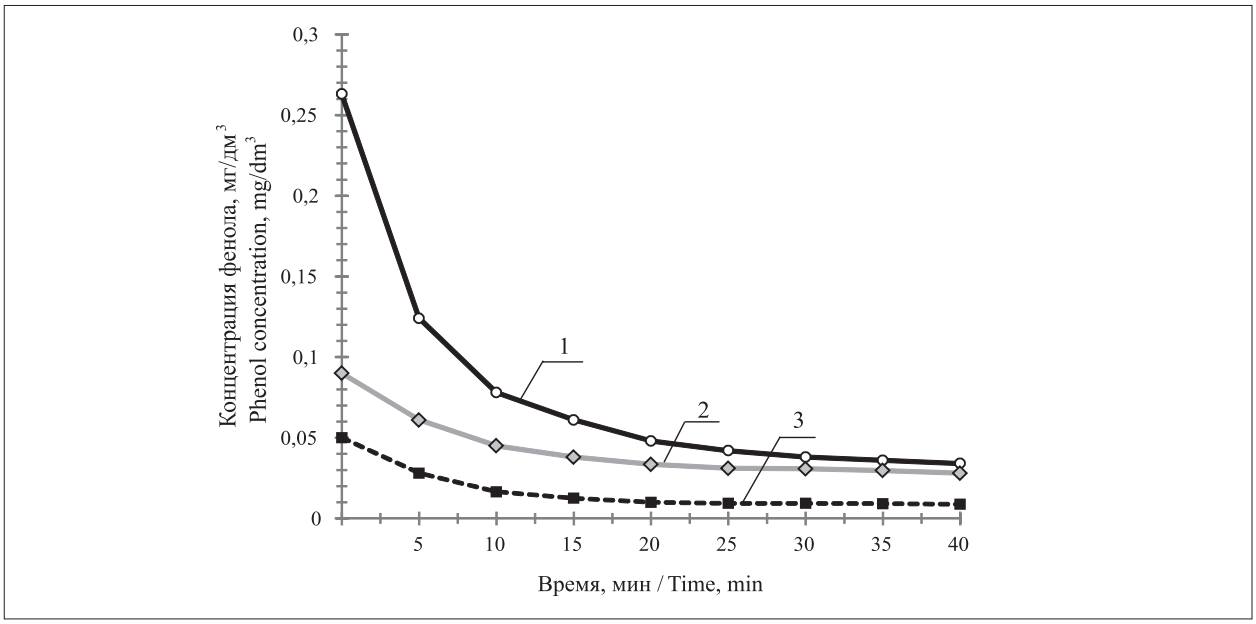


Рис. 4. Кинетические кривые изменения концентрации фенола в сточной воде при озонировании: исходной сточной воды (кривая 1), после обработки коагулянтом (кривая 2), после коагуляции и флокуляции (кривая 3) / **Fig. 4.** Kinetic curves of phenol concentration change in sewage water during ozonation: initial sewage (curve 1), after treatment with coagulant (curve 2), after coagulation and flocculation (curve 3)

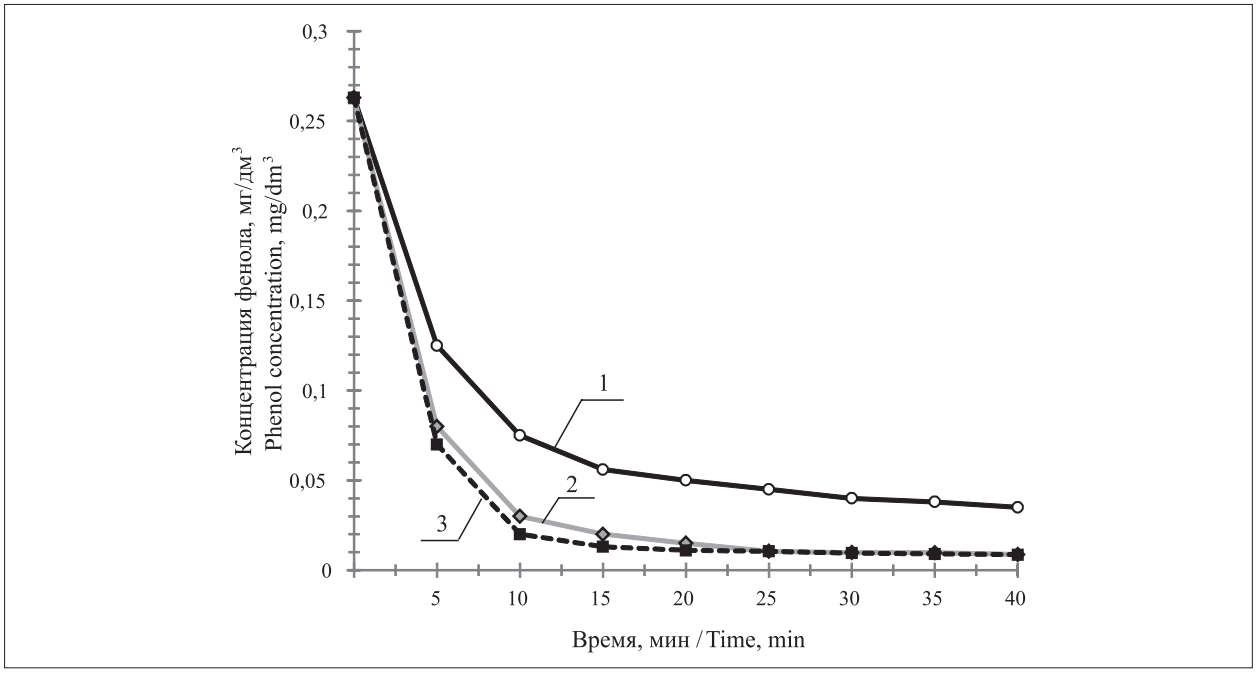


Рис. 5. Кинетические кривые изменения концентрации фенола при каталитическом озонировании: кривая 1 – озонирование без катализатора; кривая 2 – озонирование в присутствии гетерогенного катализатора Fe_2O_3 (pH = 7); кривая 3 – озонирование в присутствии гомогенного катализатора Fe^{2+} (доза Fe^{2+} 100 мг/дм^3, pH < 7)
Fig. 5. Kinetic curves of phenol concentration change during catalytic ozonation: curve 1 – ozonation without a catalyst; curve 2 – ozonation in the presence of a heterogeneous catalyst Fe_2O_3 (pH = 7); curve 3 – ozonation in the presence of a homogeneous catalyst Fe^{2+} (dose of Fe^{2+} 100 mg/dm^3, pH < 7)

вания. Уже через 5 мин озонирования сточной воды концентрация фенола уменьшается до значений 0,08 и 0,07 мг/дм^3 соответственно. Через 10 мин эти величины имеют значения 0,03 и 0,02 мг/дм^3. При гомогенном катализе получены лучшие результаты расщепления фенола, однако недостатком процесса является необходимость удаления образовавшихся соединений трёхвалентного железа и поддержание кислой среды (рис. 5).

При проведении экспериментов по очистке исследуемой сточной воды от токсичных органических загрязняющих веществ контролировали не только снижение концентрации индивидуального вещества – фенола, но и изменение такого важного показателя как ХПК. Полученные результаты показали некоторый разброс данных по величине ХПК, что согласуется с известными классическими механизмами окисления органических веществ [20]: окисление фенола протекает с раскрытием бензольного кольца через промежуточное образование различных соединений – продуктов окислительной деструкции (спиртов, альдегидов, кетонов, кислот). Эффект очистки по ХПК каталитическим озонированием сточных вод УФПК (после физико-химического метода очистки) повысился на 15% и достиг 75%.

Заключение

В данной работе приведены результаты исследования окислительного метода очистки сточных вод фанерно-плитного комбината. Впервые для очистки данных сточных вод в качестве окислителя предложен озон. Установлено, что начальная концентрация фенола в сточной воде значительно влияет на эффективность очистки. Применение озонирования после обработки коагулянтом и флокулянтом приводит к более эффективной очистке сточных вод УФПК и понижает концентрацию фенола до 0,01 мг/дм^3 и ХПК на 70%. Предварительное озонирование сточных вод позволяет повысить эффективность дальнейшей биологической очистки.

References

1. Kofman V.Ya. New oxidative technologies for water and wastewater treatment. Part 1 // Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika. 2013. No. 10. P. 68–78 (in Russian).

2. Dresvyannikov A.F. Oxidation of sewage components of the textile industry by an electrochemical method // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2007. No. 3, 4. P. 172–177 (in Russian).

3. Yemzhina V.V., Mirzoeva S.N., Ivantsova N.A. Oxidative destruction of model wastewater containing pharmaceutical preparations with Fenton's reagent // Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2014. No. 5. P. 22–25 (in Russian).

4. Sychev A.Ya. Iron compounds and mechanisms of homogeneous catalysis of activation of O_2, H_2O_2 and oxidation of organic substrates // Uspekhi khimii. 1995. No. 6 (12). P. 1183–1209 (in Russian).

5. Zhelovitskaya A.V., Dresvyannikov A.F., Chudakova O.G. Application of promising oxidative processes for the purification of sewage containing pharmaceutical preparations // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta. 2015. No. 20. P. 31–37 (in Russian).

6. Song N., Zhaoxi Zh. Experimental study on the oxidation degradation of phenolic compound from refinery wastewater by three-dimensional electrode // Advances in Fine Petrochemicals. 2011. V. 12 (5). P. 28–31.

7. Dasong Zh., Hongge G., Jie Sh. Experimental study on treatment of wastewater containing highly concentrated phenol with UV/Fenton Reagent // Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science). 2011. V. 30 (1). P. 92–95.

8. Katsoyiannis I.A., Canonisa S., von Gunten U. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O_3/H_2O_2 and UV/H_2O_2 // Water Research. 2011. V. 45. P. 3811–3822. doi: 10.1016/j.watres.2011.04.038

9. Kong R., Sun L., Li S., Yang Sh. Study on treatment methods of phenol in industrial wastewater // International Journal of Scientific & Engineering Research. 2013. No. 4 (5). P. 230–232.

10. Maya N., Evans J., Nasuhoglu D., Isazadeh S., Yargeau V., Chris D.M. Evaluation of wastewater treatment by ozonation for reducing the toxicity of contaminants of emerging concern to rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) // Environmental Toxicology and Chemistry. 2018. V. 37. P. 274–284. doi: 10.1002/etc.3952

11. Pisarenko A.N., Stanford B.D., Yan D., Gerrity D., Snyder S.A. Effects of ozone and ozone/peroxide on trace organic contaminants and NDMA in drinking water and water reuse applications // Water Research. 2012. V. 46. P. 316–326. doi: 10.1016/j.watres.2011.10.021

12. Uschenko V.P., Popov Yu.V., Voronovich N.V., Uzakov E.Yu., Pavlova S.V. Ozonization as a method of purification of sewage from aromatic compounds // Izvestiya VolgGTU. 2008. V. 5. No. 1 (39). P. 79–81 (in Russian).

13. Draginsky V.L., Alekseeva V.A., Usoltsev V.A. Increasing of the efficiency of water treatment using the technology of ozonization and sorption on active coals / Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika. 1995. V. 5. P. 8–10 (in Russian).

14. Selyukov A.V., Bursova S.N., Trinko A.I. Application of environmentally friendly oxidants for wastewater treatment: Overview // Inform. Moskva: VNIINTPI, 1990. P. 37–41 (in Russian).

15. Gottschal Ch., Libra J.A., Saupe A. Application of ozone in combined processes. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications // Second Edition. 2010. P. 267–343.

16. Rakovsky S., Anachkov M., Zaikov G. Fields of ozone applications // Chemistry & Chemical Technology. 2009. V. 3. No. 2. P. 139–160.

17. Sanchez-Polo M., von Gunten U., Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform Ozone OH radicals: Influence of operational parameters // Water Research. 2005. V. 39. P. 3189–3198. doi: 10.1016/j.watres.2005.05.026

18. Yagafarova G.G., Aminova A.F., Sukhareva I.A., Khangildin R.I., Khangildina A.R. The development of a method for purification of sewage from hard-to-oxidize organic compounds // Voda: khimiya i ekologiya. 2016. No. 1. P. 24–29 (in Russian).

19. Belkov V.M., Choi Sang Won. Methods of deep purification of sewage from oil products // Khimicheskaya promyshlennost. 1998. No. 5. P. 126–128 (in Russian).

20. Heins A. Methods of oxidation of organic compounds. Moskva: Mir, 1988. 287 p.

УДК 574/577 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-081-085

Стабилизация ртути из ртутьсодержащих отходов с помощью серы и пирита

© 2020. А. С. Макарова, д. т. н., профессор,
А. Н. Федосеев, магистр,
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,
e-mail: Andrew7080@yandex.ru

Элементарная ртуть (Hg^0) – это металл с рядом нетипичных свойств, благодаря чему он и его соединения используются во множестве антропогенных процессов. Однако эти же свойства также привели к серьёзному локальному подповерхностному загрязнению во многих местах, где они использовались. К 2020 г., в соответствии с положениями Минаматской конвенции по ртути, страны, ратифицировавшие Конвенцию, должны постепенно отказаться от ртутьсодержащих приборов: батарей, переключателей, реле, ртутных ламп, барометров, гигрометров, манометров, термометров и сфигмоманометров. Для минимизации негативного воздействия на окружающую среду, применяются технологии по переводу ртути из ртутьсодержащих отходов в наиболее стабильную её форму – сульфид.

Целью данной статьи является разработка общего подхода к бесточному методу перевода ртути в сульфид ртути в твёрдых отходах, осуществляемого в нормальных условиях. Предлагается использовать твёрдофазную реакцию ртути с серой/пиритом, проводимую в шаровых мельницах. Установлено, что наибольший процент стабилизации ртути достигается при продолжительности взаимодействия ртутьсодержащих отходов с серой от 1,5 до 2 ч. Количество добавляемых реагентов (сера/пирит) должны быть в 3 раза больше, чем количество Hg^0, содержащейся в ртутьсодержащих отходах. Кроме того, было обнаружено, что от 30 до 60% оксида ртути может быть преобразовано в сульфид ртути при избытке серы/пирита (ртуть : сера/пирит = 1 : 3) и времени измельчения 1,5–2 ч.

Ключевые слова: ртуть, ртутьсодержащие отходы, пирит, сера, стабилизация, шаровая мельница.

Stabilization of mercury from mercury-containing waste with sulfur and pyrite

© 2020. A. S. Makarova ORCID: 0000-0001-8097-4515,
A. N. Fedoseev ORCID: 0000-0003-1136-3926,
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Ploshchad, Moscow, Russia, 125047,
e-mail: Andrew7080@yandex.ru

Elemental mercury (Hg^0) is a metal with a number of atypical properties that have led to its use in a variety of anthropogenic processes. However, the same properties also have led to severe localized subsurface contamination in many of the locations where the mercury was used. By 2020, according to the provisions of the Minamata Convention on Mercury, countries that have ratified the Convention must phase out mercury-containing: batteries, switches and relays, mercury lamps, barometers, hygrometers, manometers, thermometers, and sphygmomanometers. To minimize the negative impact on the environment, technologies are used to convert mercury from mercury-containing waste into its most stable form, namely sulfide.

The aim of this article is to develop a general approach to a wasteless method of converting mercury to mercury sulfide in solid waste, carried out under normal conditions. It is proposed to use the solid-phase reaction of mercury with sulfur/pyrite, carried out in ball mills. It was found that the highest percentage of mercury stabilization is achieved when the duration of interaction of mercury-containing waste with sulfur is 1.5 to 2 hours. The amount of added reagents (sulfur/pyrite) should be 3 times more than the amount of Hg^0 contained in mercury-containing waste. In addition, it has been found that 30 to 60% of mercury oxide can be converted to mercury sulfide with excess sulfur/pyrite (mercury : sulfur/pyrite = 1 : 3) and grinding time 1.5–2 hours.

Keywords: mercury, mercury-containing waste, pyrite, sulfur, stabilization, ball mill.

Ртуть является одним из наиболее опасных загрязнителей [1], обнаруживаемых в окружающей среде, в результате биохимических реакций она может превращаться в высокотоксичную метилртуть [2]. Hg(II) может вызывать боли в груди, одышку, кашель, кровохарканье и иногда интерстициальный пневмонит, завершающиеся летальным исходом [3–5]. Ртутьсодержащие отходы вывозятся на свалки и представляют большую угрозу для экосистемы.

Чтобы оценить степень исследований в области иммобилизации ртути в ртутьсодержащих отходах, был составлен список ключевых тем, для каждой темы были выбраны ключевые слова (табл. 1).

Методы стабилизации/отверждения стали наиболее распространёнными методами захоронения ртутьсодержащих отходов из-за низкой стоимости и высокой эффективности [6, 7]. Многие технологии по стабилизации ртути из ртутьсодержащих отходов требуют

Таблица 1 / Table 1

Ключевые темы и ключевые слова для поиска статей и патентов
Key topics and keywords for searching articles and patents

Ключевые темы Key topics	Ключевые слова Keywords	Статьи Articles	Патенты Patents
Демеркуризация Demercurization	Нейтрализация ртутьсодержащих отходов; иммобилизация ртути в отходах; нейтрализация ртути в почвах; демеркуризация ртутьсодержащих отходов; нейтрализация ионов ртути; переработка ртутьсодержащих элементов; дезинфекция сульфидом ртути Neutralization of mercury-containing waste; immobilization of mercury in waste; neutralization of mercury in soils; demercurization of mercury-containing waste; neutralization of mercury ions; processing of mercury-containing elements; mercury sulfide disinfection	308	119
Эффективность мокрого и сухого измельчения ртути с серой в мельницах Efficiency of wet and dry grinding of mercury with sulfur in mills	Совместное измельчение ртути в смеси с мелющей средой; улучшенная смачиваемость ртути; измельчение ртутьсодержащих отходов Mercury joint grinding in a mixture with a grinding medium; improved wettability of mercury; shredding mercury-containing waste	35	4
Взаимодействие ртути с серосодержащими соединениями The interaction of mercury with sulfur-containing compounds	Взаимодействие элементарной серы с ртутью; сульфид ртути и железа(II) Interaction of elemental sulfur with mercury; mercury and iron(II) sulfide	58	15
Окисление металлической ртути Oxidation of metallic mercury	Окисление металлической ртути; хлориды ртути и железа(III) Oxidation of metallic mercury; mercury and iron(III) chlorides	42	24
Ртуть в отходах Mercury in waste	Отходы, содержащие ртуть; осаждение ртути; ртутное захоронение; утилизация продуктов, содержащих ртуть; жидкие ртутные отходы Mercury-containing waste; mercury precipitation; mercury burial; disposal of products containing mercury; liquid mercury waste	196	52
Аналитическое определение содержания ртути в отходах Analytical determination of mercury in waste	Измерение ртути; анализаторы ртути; ртуть в растворе сульфата; титрование ртути; накопление нитрата ртути Mercury measurement; mercury analyzers; mercury in sulphate solution; mercury titration; mercury nitrate accumulation	158	79
Органическая ртуть в отходах Organic mercury in waste	Метилртуть; этилртуть; диметилртуть; ртуть в гидробионтах Methylmercury; ethylmercury; dimethylmercury; mercury in hydrobiontas	135	50
	Итого / Total	932	343

процесса нагрева, например, метод парофазного синтеза [8]. Поскольку элементарная ртуть обладает высокой летучестью, то вызывают озабоченность возможные выбросы ртути. Методы обезвреживания ртутьсодержащих отходов с переводом металлической ртути и её соединений (включая органическую ртуть) в наиболее безопасные для человека и окружающей среды формы при гарантированном отсутствии выбросов ртути в атмосферу и сбросов сточных вод, включая аварийные ситуации, в настоящее время отсутствуют и/или недостаточно проработаны. Поэтому необходимо разработать технологию иммобилизации, учитывая принципы «зелёной» химии, в результате которой не будет происходить испарения металла.

В данном исследовании рассмотрена система «ртуть-стекло-пирит» (FeS_2 – самый распространённый сульфид металла на поверхности земли), а также система «ртуть-стекло-сера». Целью данной работы являлось определение наиболее оптимальных параметров взаимодействия ртути с пиритом/серой при нормальных условиях и без образования сточных вод, в результате которых достигается наибольший процент стабилизации из ртутьсодержащих отходов.

Материалы и методы исследования

Для эксперимента использовали серу и мелкодисперсный пирит, который предварительно промывали 0,01М HCl для удаления продуктов окисления.

Исследование взаимодействия ртути с серой/пиритом проводили путём растирания вручную с помощью фарфоровой ступки и пестика, а также с помощью шаровой мельницы. Данное механическое воздействие необходимо для разрушения образующейся сульфидной плёнки.

Минусами растирания вручную является человеческий фактор, при котором смесь растирается с разной скоростью и давлением. Чтобы исключить человеческий фактор, предлагается использовать шаровую мельницу в качестве установки для проведения механохимических реакций, предназначенную для помола твёрдых материалов. В ней происходит процесс измельчения, в результате чего получается максимальная поверхность твёрдого вещества при минимальных затратах энергии. В барабан мельницы добавляются имитационные ртутьсодержащие отходы (ртуть и мелкодисперсное стекло), пирит/сера и металлические шары. При определённой скорости вращения, твёрдые шары увлекаются вращающимся барабаном, поднимаются до некоторой высоты, а затем падают, выполняя работу по перемешиванию смеси ударным методом [9].

Для того, чтобы процесс перевода ртути в сульфид ртути был бессточным и энергоэффективным (бестермическим), было исследовано наиболее оптимальное время реакции, соотношение в реакционной смеси ртути и серы/пирита.

Результаты и обсуждение

График зависимости стабилизации ртути от соотношения ртуть-пирит представлен на рисунке 1. Сделано предположение о том,

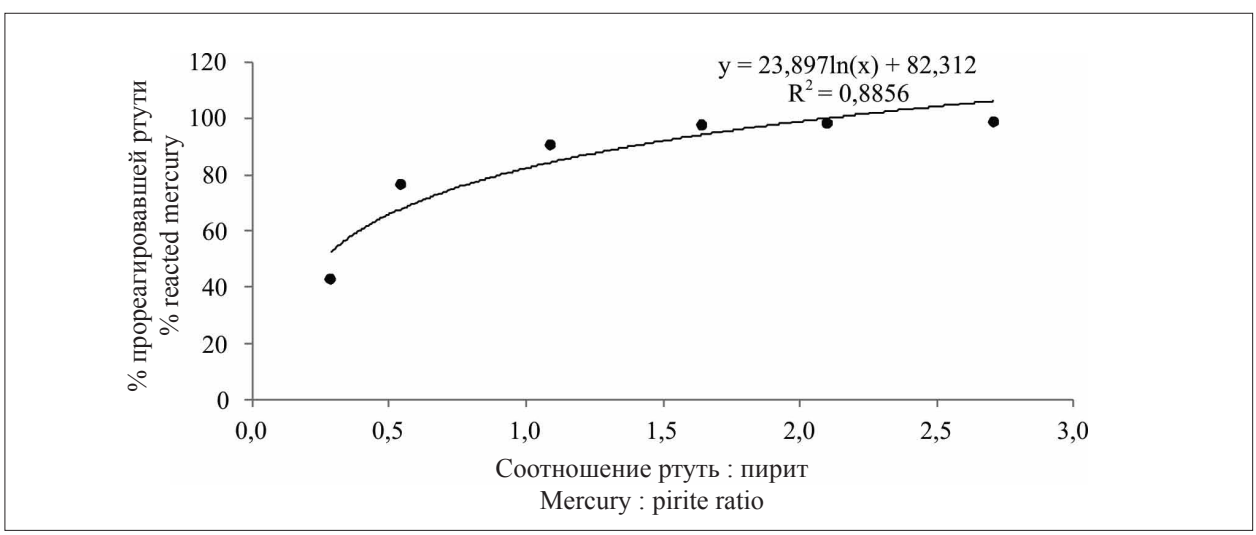


Рис. 1. График зависимости стабилизации ртути от соотношения ртуть : пирит
Fig. 1. Plot of mercury stabilization versus mercury : pyrite ratio

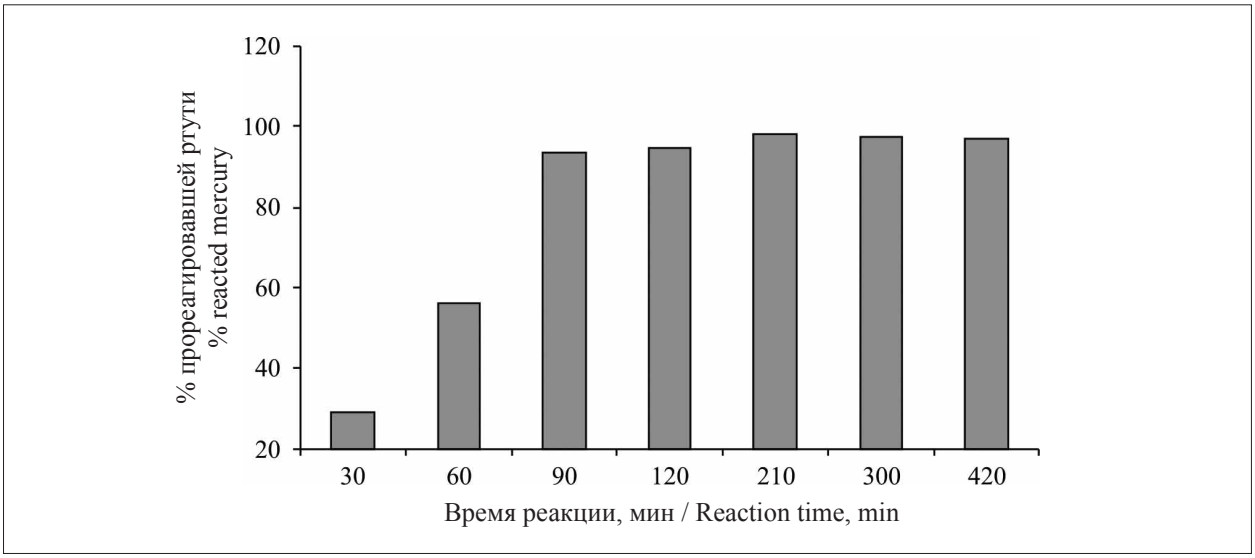


Рис. 2. График зависимости стабилизации ртути с серой от времени
Fig. 2. Graph of dependence of stabilization of mercury with sulfur on time

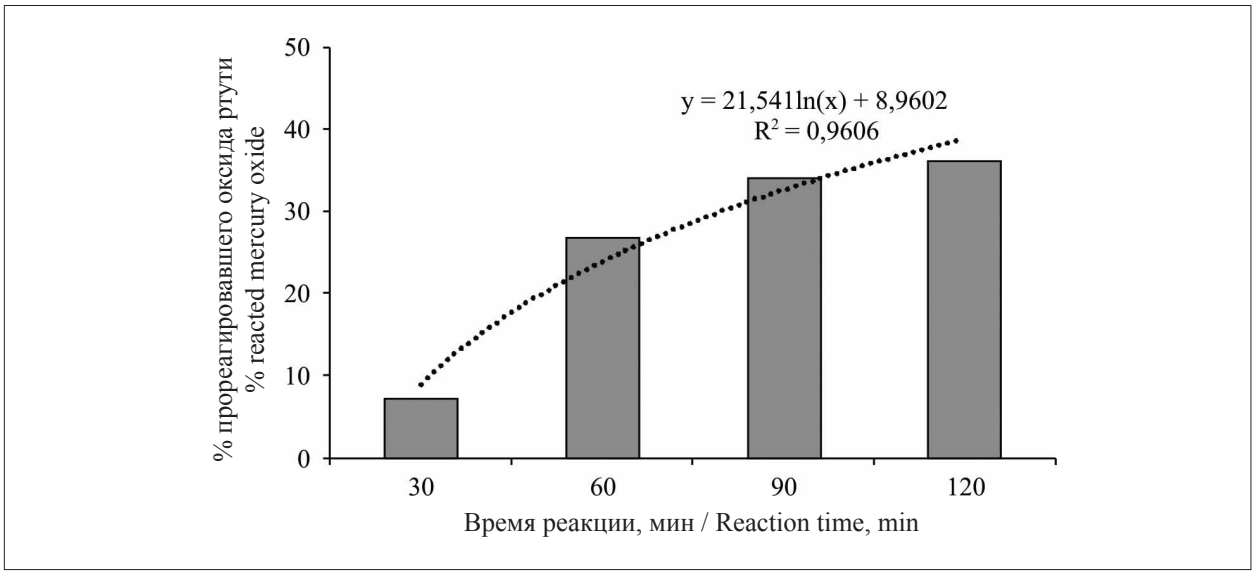


Рис. 3. График зависимости стабилизации оксида ртути с серой от времени (соотношение $HgO : S_8 = 1 : 3$)
Fig. 3. Graph of the dependence of the stabilization of mercury oxide with sulfur on time (ratio $HgO : S_8 = 1 : 3$)

что система «Hg^0–FeS_2–стекло» на начальном этапе гомогенизируется, а в дальнейшем реакция ускоряется за счёт того, что пирит распределяется между частицами стекла и площадь поверхности, на которой протекает реакция образования HgS, увеличивается. Это подтверждается изменением цвета и консистенции порошка, который меняется с серого на чёрный в течение 1 ч. В дальнейшем визуальных изменений реакционной массы практически не наблюдалось, что хорошо согласуется с полученными микрофотографиями реакции ртути с серой [10].

Результаты исследования влияния времени взаимодействия Hg^0 с S_8 показали зависимость процента стабилизации ртути от времени выдержки системы в шаровой мельнице, также было определено, что проводить механохимическую реакцию в шаровой мельнице более 120 мин нецелесообразно, так как это не приводит к значительному увеличению доли стабилизированной ртути (рис. 2).

В результате экспериментов было обнаружено, что HgO взаимодействует с S_8 при нормальных условиях в шаровой мельнице, также как и Hg^0, однако процент стабили-

зации меньше в 2–3 раза. Зависимость стабилизации HgO от времени реакции также имеет логарифмический характер, и наиболее интенсивная реакция происходит в первые 1,5–2 ч (рис. 3).

Заключение

Для стабилизации ртути из ртутьсодержащих отходов, при отсутствии сточных вод и в нормальных условиях, необходимо соблюдать следующее:

1. Количество серы/пирита должно быть в 3 раза больше, чем количество Hg^0, содержащегося в ртутьсодержащих отходах.

2. Оптимальное время проведения механохимической реакции составляет 90–120 мин.

Дополнительно в ходе работы изучена возможность иммобилизации HgO в системе, которое может образоваться при длительном измельчении Hg^0 с S_8 в присутствии кислорода. Было обнаружено, что некоторое количество HgO также подлежит стабилизации при взаимодействии с серой с образованием HgS. Было обнаружено, что от 30 до 60% HgO может быть преобразовано в HgS при избытке S_8 ($Hg : S_8 = 1 : 3$) и времени измельчения 1,5–2 ч.

В дальнейшем планируется определить оптимальные параметры окислителей (тип, расход, время реакции), оценить эффективность использования других серосодержащих реагентов, определить целесообразность и оптимальные параметры сушки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-24212).

References

1. Titova V.A., Timonov A.S., Panteleeva O.G., Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya., Novoydarskiy Yu.V. Assessment of the impact of industrial waste generated in the process of liquidation of the consequences of the activity of industrial waste on the environment // Actual problems of regional ecology and biodiagnostics of living systems: Materialy XIII Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Kirov: Vesi, 2015. P. 36–40 (in Russian).

2. Peng Y., Deng A., Gong X., Li X., Zhang Y. Coupling process study of lipid production and mercury bioremediation by biomimetic mineralized microalgae // Bioresour. Technol. 2017. V. 243. P. 628–633. doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.165

3. Beckers F., Rinklebe J. Cycling of mercury in the environment: sources, fate, and human health implications: a review // Environ. Sci. Technol. 2017. V. 47. No. 9. P. 693–794. doi: 10.1080/10643389.2017.1326277

4. Yin R., Zhang W., Sun G., Feng Z., Hurley J.P., Yang L., Shang L., Feng X. Mercury risk in poultry in the Wanshan mercury mine, China // Environ. Pollut. 2017. V. 230. P. 810–816. doi: 10.1016/j.envpol.2017.07.027

5. O'Connor D., Hou D., Ok Y.S., Mulder J., Duan L., Wu Q., Wang S., Tack F.M.G., Rinklebe J. Mercury speciation, transformation, and transportation in soils, atmospheric flux, and implications for risk management: a critical review // Environ. Int. 2019. V. 126. P. 747–761. doi: 10.1016/j.envint.2019.03.019

6. Chandra D., Das S.K., Bhaumik A. A fluorophore grafted 2D-hexagonal mesoporous organosilica: excellent ion-exchanger for the removal of heavy metal ions from wastewater // Microporous Mesoporous Mater. 2010. V. 128. No. 1–3. P. 34–40. doi: 10.1016/j.micromeso.2009.07.024

7. Cho J.H., Eom Y., Lee T.G. Stabilization/solidification of mercury-contaminated waste ash using calcium sodium phosphate (CNP) and magnesium potassium phosphate (MKP) processes // J. Hazard. Mater. 2014. V. 278. P. 474–482. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014. 06.026.

8. Boyle J.M., Lawrence B.J., Schreffler S.A. Method and apparatus for generating mercury(II) sulfide from elemental mercury // Patent US 20140377163 A1. Application: US14/314,982. Date of publication: 25.12.2014.

9. Ball mill: working principle, application, advantages [Internet resource] http://www.tehkit.ru/news/553/ (Accessed: 12.10.2020) (in Russian).

10. Makarova A., Fedoseev A., Liubov Y. Research on green technologies for immobilizing mercury in waste to minimize chemical footprint // Pure and Applied Chemistry. 2019. V. 92. No. 4. P. 557–565. doi: 10.1515/pac-2019-0813

УДК 628.3 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-086-092

Экономический эффект экологической безопасности гальванического производства

© 2020. А. А. Нестер[1], к. т. н., доцент,
А. А. Никитин[1], к. т. н., доцент, О. В. Романишина[1], к. т. н., доцент,
В. В. Мысliборский[1], к. т. н., доцент, С. В. Атаев[2], к. т. н., доцент,
О. С. Тютюнник[3], к. с.-х. н., доцент, Н. М. Гордий[3], к. б. н., доцент,
[1]Хмельницкий национальный университет,
29000, Украина, г. Хмельницкий, ул. Институтская, д. 11,
[2]Открытый международный университет развития человека «Украина»,
03115, Украина, г. Киев, ул. Львовская, д. 23,
[3]Каменец-Подольский национальный университет,
32301, Украина, г. Каменец-Подольский, ул. Огиенко, д. 61,
e-mail: nesteranatol111@gmail.com

Целью статьи является представление результатов исследования и проведённых испытаний для создания экологически безопасного оборудования. В работе изучены отдельные процессы регенерации медно-аммиачных травильных растворов с получением плотных осадков меди, выделение которых резко сокращает образование и хранение на территории предприятий отходов в виде шламов. Отмечено, что химическое корректирование травильных растворов приводит к образованию значительного количества сточных вод, в составе которых присутствуют тяжёлые металлы, которые отрицательно влияют на грунты, подземные воды, растительный мир и человека, как вершину пищевой цепи. Создание оборудования для регенерации использованных растворов с выделением металла в виде, пригодном для переплавки, становится важным элементом сбережения окружающей среды.

Представлена схема линии травления с отводом использованного раствора травления на регенерацию для восстановления рабочих показателей. Линия травления печатных плат, созданная на основе исследований, предусматривает повторное использование в технологическом процессе промывных вод для пополнения выведенного травильного раствора или после их восстановления и использования для промывки печатных плат. Для регенерации медно-щелочного раствора на основе $CuCl_2$ предложена установка непрерывного действия с использованием катода из нержавеющий стали или титана толщиной 3 мм и графитового анода толщиной 30 мм. Использование процесса с выделением меди плотными осадками позволяет облегчить снятие металла простыми механическими операциями и избежать сложной конструкции для изъятия меди в виде металлических порошков.

Ключевые слова: регенерация, шламы, травильный раствор, титан, катод, промывные воды.

Economic effect of environmental safety of galvanic production

© 2020. A. A. Nester[1] ORCID: 0000-0002-1276-6068,
O. O. Nikitin[1] ORCID: 0000-0002-0842-3505, O. V. Romanishina[1] ORCID: 0000-0003-2029-1004,
V. V. Mysliborskiy[1] ORCID: 0000-0003-2076-6604, S. V. Ataev[2] ORCID: 0000-0001-7041-3028,
O. S. Tyutyunnik[3] ORCID: 0000-0001-9692-3755, N. M. Gordiy[3] ORCID: 0000-0002-5214-3770,
[1]Khmelnitsky National University,
11, Institutskaya St., Khmelnytskiy, Ukraine, 29015,
[2]Open International University of Human Development "Ukraine",
23, Lvovskaya St., Kiev, Ukraine, 03115,
[3]Kamianets-Podilskyi National Ivan Ohienko University,
61, Ohiienko St., Kamianets-Podilskyi, Ukraine, 32301,
e-mail: nesteranatol111@gmail.com

Dumping and preserving used pickling solutions in the territory of enterprises leads to environmental pollution, requires significant costs for their neutralization at the enterprise and at treatment facilities at the production sites. The purpose of the article is to present the results of research and tests carried out to create environmentally friendly equipment. In this work, individual processes of regeneration of copper-ammonia pickling solutions with the production of dense copper precipitates, the release of which sharply reduce the formation and storage of waste in the form of sludge on

the territory of enterprises, are studied. It is noted that the chemical correction of pickling solutions leads to the formation of a significant amount of wastewater which contains heavy metals, negatively affecting soils, groundwater, flora and humans, as the top of the food chain. The creation of equipment for the recovery of used solutions with the release of metal in a form suitable for remelting is becoming an important element in saving the environment.

The research carried out made it possible to create promising equipment on its basis. The diagram of the etching line with the withdrawal of the used etching solution for regeneration to restore operating parameters is presented. The research-based etching line for printed circuit boards provides for the reuse of rinsing waters in the technological process to replenish the withdrawn pickling solution or after their recovery and use for rinsing the printed circuit boards. For the regeneration of a copper-alkaline solution based on $CuCl_2$, a continuous-operation unit was proposed using a stainless steel or titanium cathode 3 mm thick and a graphite anode 30 mm thick. The use of a dense precipitation copper recovery process facilitates metal removal by simple mechanical operations and avoids the complex design for recovering copper in the form of metal powders. Separate dimensions of structural elements are given to ensure the operation of the regenerator of the used pickling solution.

Keywords: regeneration, sludge, pickling solution, titanium, cathode, wash water.

Гальваническое производство является одним из опаснейших источников загрязнения окружающей среды (ОС), главным образом, поверхностных и подземных вод, через образование большого объёма сточных вод (СВ), а также большого количества твёрдых отходов, особенно от реагентного способа обезвреживания СВ [1–3].

Анализ патентной и технической литературы показал, что решением проблемы отработанных растворов является переход на производственный процесс на базе замкнутого цикла в единой технологической операции [4–6].

Травильные характеристики растворов, в том числе и медно-аммиакатных, снижаются по мере накопления в них стравленой меди, которая ведёт к ухудшению характеристик изготовленных печатных плат [6].

Возможность электрохимическим способом регенерировать свойства растворов на основе хлоридов железа и меди доказана работами зарубежных и отечественных исследователей [7–9].

В настоящее время внедрены в производство установки электрохимической регенерации растворов, которые исключают вредные сбросы и удаляют медь в виде порошка (что неудобно в эксплуатации) [6].

Методы регенерации, то есть возобновление рабочих характеристик травильных растворов, условно можно разделить на два: химический и электрохимический. Растворы на основе хлорной меди и медного купороса (щелочные) имеют возможность регенерации. Процесс травления в них можно выразить следующим уравнением (1):

$$Cu + Cu\,(NH_3)_4^{2+} \rightarrow 2\,Cu(NH_3)_2^{+} \qquad (1)$$

Химическая регенерация может быть выражена уравнением (2):

$$Cu(NH_3)_2^{+} + 1/2O_2 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow 2Cu(NH_3)_4^{2+} + 2OH^{-} \qquad (2)$$

При химическом способе регенерации необходимо постоянное удаление раствора из процесса. Это ведёт к затратам на нейтрализацию СВ и к потере меди.

Целью работы было исследовать процессы регенерации медно-аммиачных травильных растворов с получением плотных осадков меди для создания экологически безопасного оборудования.

Материалы и методы исследований

Наиболее экономически выгодным методом регенерации истощённых травильных растворов является электрохимический метод, при котором происходит одновременно добывание стравленой меди в чистом виде и возобновление травильных характеристик раствора. Ниже представлена типичная схема линии, которая используется в процессах производства плат. На представленной схеме показаны отдельные направления выхода СВ, которые выделяются при работе оборудования (рис. 1).

В представленной схеме отработанный раствор направляется на заводские очистные сооружения для последующей очистки, при которой остаток может быть сброшен в городскую канализацию (после достижения показателей, установленных городским водоканалом). После прохождения СВ очистных сооружений предприятия на его территории остаются шламы, которые наносят вред ОС государства, предприятия, населению [10–14].

Результаты и обсуждение

Для предложенной схемы регенерации отработанного травильного раствора в качестве рабочих электродов использовали только твёрдые электроды из платины и графита. С целью замены платины была исследована возможность использования титанового электрода. Масса образца титанового провода

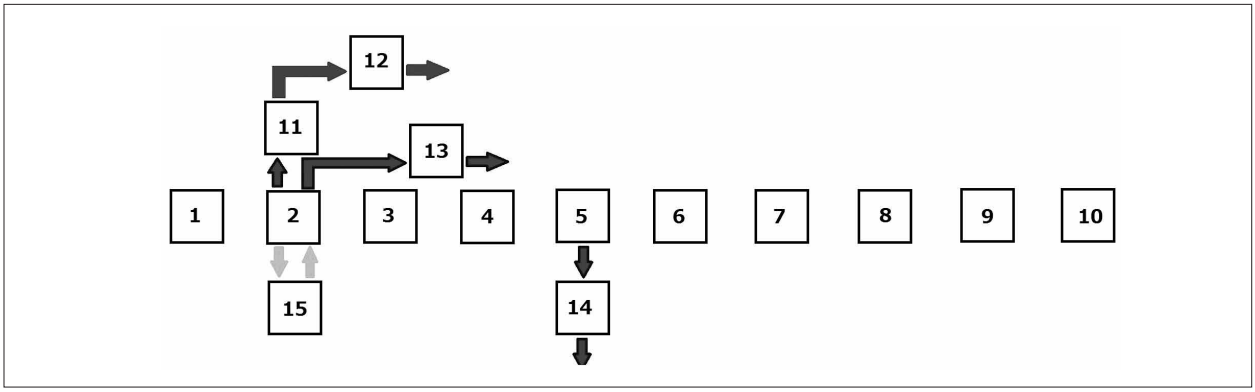


Рис. 1. Современная линия травления печатных плат с местами выхода сточных вод
Fig. 1. Modern PCB pickling line with waste water outlets

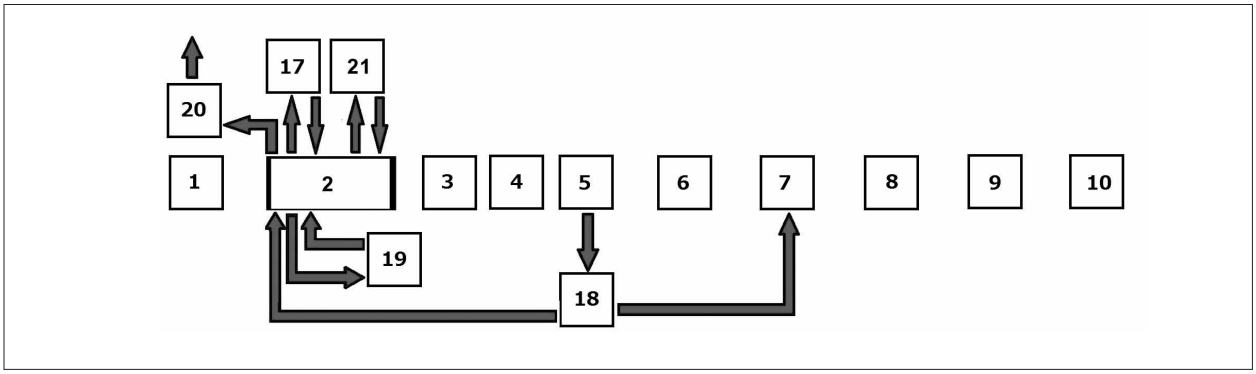


Рис. 2. Схема линии травления с отводом на регенерацию
Fig. 2. Diagram of a line of etching printed circuit boards with a lead for regeneration

Условные обозначения для рисунков 1 и 2: 1 – модуль загрузки; 2 – травильный модуль; 3 – модуль осветления; 4 – обзорный модуль; 5 – 3-й модуль каскадной промывки; 6 – 2-й модуль каскадной промывки; 7 – 1-й модуль каскадной промывки; 8 – модуль горячей сушки; 9 – модуль холодной сушки; 10 – модуль выгрузки; 11 – очистные сооружения предприятия; 12 – очистные сооружения города; 13 – очистные сооружения (разведение); 14 – очистные сооружения предприятия; 15 – фильтрационные сооружения; 17 – регенератор травильного раствора; 18 – регенератор промывных вод; 19 – фильтрационная установка; 20 – очистные сооружения предприятия; 21 – установка нанесения покрытий (при необходимости)
Legend for Figures 1 and 2: 1 – module load; 2 – etching module; 3 – lighting module; 4 – overview module; 5 – the third module of cascading washing; 6 – a second module of cascade washing; 7 – the first module of cascading washing; 8 – module of hot drying; 9 – module of cold drying; 10 – module unloading; 11 – treatment facilities of the enterprise; 12 – city treatment facilities; 13 – treatment facilities (breeding); 14 – treatment facilities of the enterprise; 15 – filtration facilities; 17 – regenerator etching solution; 18 – regenerator of wash water; 19 – filtration unit; 20 – treatment plants of the enterprise; 21 – installation of coating (if necessary)

длиной 100 мм и диаметром 0,7 мм (0,2104 г) после 115 ч выдержки в травильном растворе не изменилась при взвешивании на аналитических весах. Это позволило использовать титановый электрод как рабочий.

Авторами предложена и исследована схема регенерации СВ от операций травления, промывки, с выделением металла (меди) в листовом виде для возможной переплавки на металлургическом предприятии. Схема линии травления с отводом на регенерацию части отработанного раствора и промывных вод представлена на рисунке 2.

Разработанная схема позволяет проводить регенерацию растворов в процессе травления и постоянной поддержки концентрации элементов, а значит, постоянную скорость травления плат. При этом идет выделение меди на титановых катодах (можно использовать в качестве метала при переплавке) [6, 9].

Исследование опытно-промышленной установки электрохимической регенерации травильных растворов проводили поиском рабочих режимов для разных концентраций. При постоянных скоростях протока (1–2 см/с) и температуре раствора +40 °С определяли выход

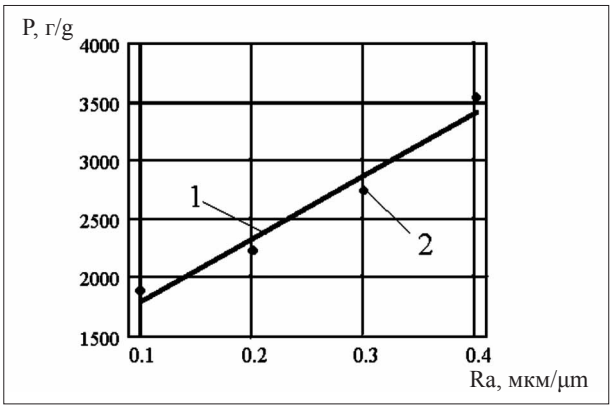


Рис. 3. Зависимость среднего значения усилия отрыва P от чистоты поверхности (несколько значений): 1 – аппроксимированное значение; 2 – экспериментальное значение
Fig. 3. Dependence of the average value of the breakout force P on the surface finish (several values): 1 – approximated value; 2 – experimental value

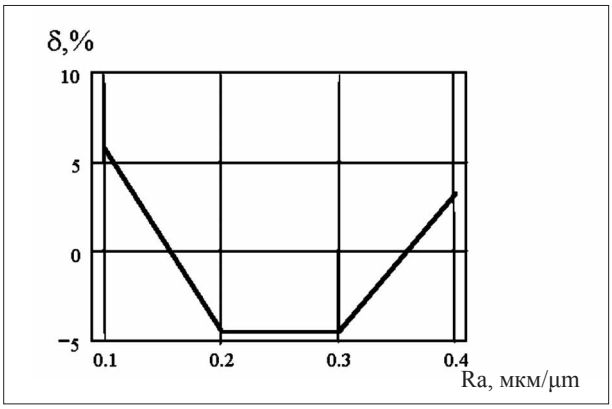


Рис. 4. Зависимость относительного отклонения δ, % от среднего значения усилия отрыва и чистоты поверхности
Fig. 4. Dependence of the relative deviation δ, % on the average value of the breakout force and surface cleanliness

по току плотного осадка меди в зависимости от плотности тока и предусматривали следующие требования: 1) стабильность травильных характеристик в процессе эксплуатации; 2) возможность электрохимической регенерации.

Выделенный в ходе регенерации (схема на рис. 2) металл может служить сырьём для металлургических заводов или использоваться непосредственно на заводах – изготовителях печатных плат для обеспечения процессов металлизации в гальванических ваннах, литья и тому подобное.

Отрыв выделенной меди осуществлялся при толщине осадка 1,5 мм динамометром ДШ-3м. Ширина отрываемой полосы составляла 25, длина – 150 мм. Для сохранения угла отрыва постоянным во время съёма осуществлялось передвижение динамометра по наклонной плоскости.

На рисунке 3 приведены данные измерений, полученные при осаждении меди на электроды из нержавеющей стали марки 08Х17ТМ. Осаждение проводилось при плотности тока на электродах в пределах 15–25 А/дм^2. Получение необходимой шероховатости поверхности достигалось механической обработкой. Измерение среднего арифметического значения шероховатости Ra электродов проводилось контактным способом профилометром модели 283.

По результатам измерений была построена зависимость силы отрыва меди от шероховатости поверхности электрода и зависимость относительного отклонения δ (в %) от аппроксимированного среднего значения усилия отрыва и чистоты поверхности, а также зависимость усилия отрыва P от чистоты поверхности по сравнению между аппроксимированным и экспериментальным значениями (рис. 3–5). Из данных рисунков 3 и 5 видно, что отрыв металла осуществляется с тем меньшими усилиями, чем ниже шероховатость поверхности электрода.

В процессе постоянной работы регенераторов на поверхности электрода появляются зёрна медного порошка, которые увеличивают катодную поверхность и снижают плотность тока. Проведение работ по очистке или электрополирование электродов позволяет улучшить параметры процессов (увеличить выход по току), что подтверждается исследованиями.

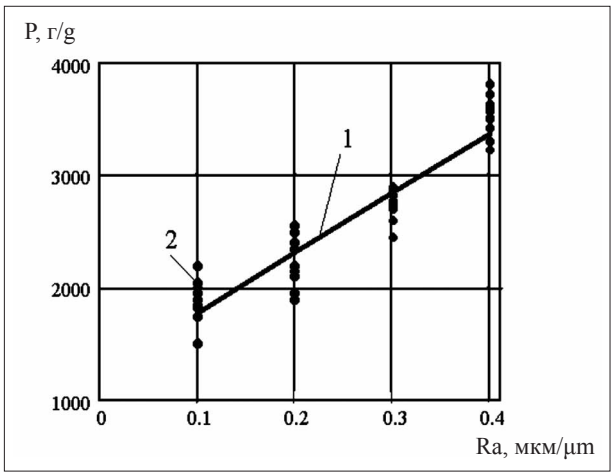


Рис. 5. Зависимость усилия отрыва P от чистоты поверхности: 1 – аппроксимированное значение; 2 – экспериментальное значение
Fig. 5. Breakaway force P versus surface cleanliness: 1 – approximated value; 2 – experimental value

Оценка качества осаждённой меди определялась проведением микроструктурных исследований. От осаждённой пластины отрезали две пластинки размером 10 × 10 мм и заливали эпоксидной смолой.

Микроструктуру исследовали на двух шлифах – продольном и поперечном, которые вырезаны из различных, наиболее характерных частей исследуемой пластины. Образцы, полученные в виде параллелепипедов размером 10 × 10 × 20 мм, удобны для последующей обработки и исследований. Поверхность микрошлифов подвергали ручной шлифовке шлифовальной шкуркой с постепенным переходом от бумаги с зернистостью от 125 до 20 мкм до микронной зернистости (от 28 до 3,5 мкм) для полного удаления рисок.

Полировку проводили механическим способом с использованием алмазных паст на полировочном металлическом диске, обтянутом фетром. Фетр смачивали тонким полировальным порошком оксида хрома. Для выявления полной картины микроструктуры образцы подвергали травлению. Перед травлением поверхность образцов обезжиривали спиртом, а затем погружали в реактив, который имел следующий состав: перекись водорода (H_2O_2) и водный раствор аммиака (NH_3) на несколько минут.

Микроструктура осаждённой меди исследована на микроскопе марки МИМ-7. На рисунке 6 представлена микроструктура осаждённой меди (продольный разрез). Внешняя поверхность чистая, хорошо отмыта от остатков электролита и шлаков, не имеет налёта сульфатов меди. Не выявлено дендритных наростов грибовидной формы, а также крупных наростов пористой меди. На рисунке 7 показана микроструктура поверхности пластины (микрошлиф вырезан поперёк пластины), которая позволяет выявить поры, подавляющее большинство которых имеет каплевидную форму. Поры равномерно размещены на поверхности образца, их диаметр не превышает 10–20 мкм. Исследование микрошлифа, вырезанного в поперечном направлении медной пластины, позволило выявить наличие плотных слоёв. Первый слой образовался в начале зарождения зоны наращивания при высокой начальной плотности тока. Он имеет мелкозернистую структуру. Ширина этой зоны 12–14 мкм, размер зёрен не превышает 1–2 мкм.

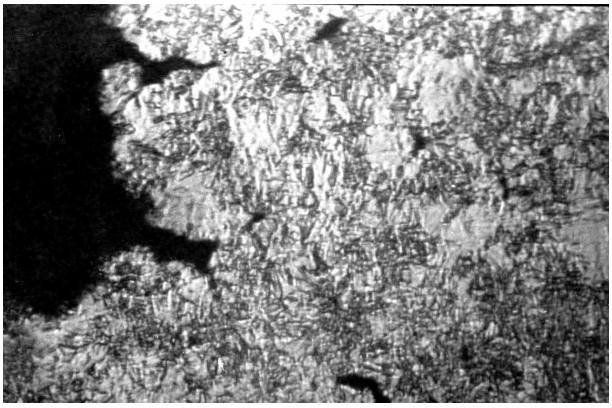


Рис. 6. Микроструктура осаждённой меди (продольный разрез), х 120
Fig. 6. Microstructure of deposited copper (longitudinal section), x 120

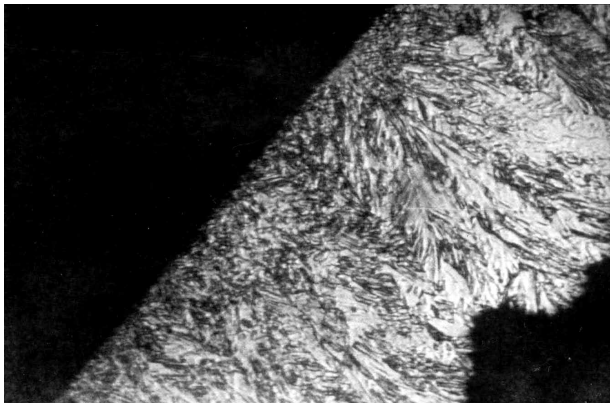


Рис. 7. Микроструктура осаждённой меди (поперечное сечение), х 120
Fig. 7. Deposited copper microstructure (cross section), x 120

Таблица 1 / Table 1

Состав компонентов после внедрения схем регенерации
Composition of components after implementation of regeneration schemes

Компонент / Component	Показатель / Index
Аммиачный комплекс двухлористой меди (по металлу) Ammonia complex of copper dichloride (for metal)	40–60
Аммоний хлористый / Ammonium chloride	50–100
Аммиак водный (25%) или жидкий синтетический Ammonia water (25%) or synthetic liquid	5–40
Кислота ортофосфорная / Orthophosphoric acid	20–30
pH раствора / Solution pH	8,2–8,4

Таблица 2 / Table 2

Влияние ширины А и числа катодов n на их высоту $В_к$
Influence of the width A and the number of cathodes n on their height H_c

А, дм	Высота катода, $В_к$ / Cathode height, H_c							
	число катодов, n / number of cathodes, n							
	6	7	8	9	10	11	12	13
2,5	8,6	7,4	6,7	5,8	5,2	4,7	4,3	4,0
3,0	7,2	6,2	5,4	4,8	4,3	3,9	3,6	3,3
3,5	6,2	5,3	4,6	4,1	3,7	3,4	3,1	2,8

Примечание: А – ширина катода, $В_к$ – высота катода, дм; n – число катодов.
Note: A – cathode width, H_c – cathode height, dm; n is the number of cathodes.

Таблица 3 / Table 3

Результаты расчёта суммарного индекса опасности шлама до/после удаления медных соединений
Results of calculating the total hazard index of sludge before/after removal of copper compounds

Группа веществ Group of substances	$ПДК_i$, мг/кг MPC_i, mg/kg	$(S + C_в)_i$, мг/кг $(S + C_в)_i$, mg/kg	$К_i$	$К$
Соединения меди Copper compounds	3	73,98/0,01	0,0405/300	0,7575/100
		21,15/0,03	0,141/100	

Второй слой состоит из столбчатых дендритов. Ветви дендритов имеют длину 7–8 мкм, а высота самих дендритов достигает 40–50 мкм. При большой толщине осадка происходит полное срастание дендритов. Слой столбчатых дендритов сохраняет компактность до достижения дендритами длины 30–35 мкм, после чего с ростом дендритов теряется плотность слоя. Это не препятствует использованию осаждённой меди в качестве электродов, или переплавку [6].

При экономическом обосновании необходимо учитывать цены на основные материалы технологического процесса и параметры установок, создающих возможность повторного использования водных растворов без сброса на очистные сооружения. При определении экономической целесообразности исходим из критерия минимального вреда ОС [15–17].

На основании испытания установки определены отдельные конструктивные и технологические элементы регенерации: 1) скорость протока раствора 2 см/с; 2) температура раствора 40 °С; 3) выход по току для меди за 3,5 ч не менее 64%; 4) межэлектродное расстояние d = 20 мм.

Для линии травления производительностью 14 м²/ч представлены соотношения влияния ширины катода А и их числа к высоте (табл. 2).

Изложенное выше свидетельствует о возможном выделении меди из сточных вод и пополнении возможностей для переплавки. При этом, по некоторым оценкам, общие расходы производства меди из вторичного сырья на 35–40% ниже, чем из первичного.

Обследования показали, что предприятия, которые занимаются изготовлением печатных плат, сбрасывают в сточные воды целый спектр металлов – медь, железо, никель, хром и т. д. Так, при годовой односменной работе линии травления печатных плат производительностью 14 м²/ч количество выделенного металла (меди) составит приблизительно 14 т, ($44000 в долларовом эквиваленте).

Современные предприятия, которые в лучшее для производства время вырабатывали приблизительно $4 \cdot 10^3$ м² плат, накопили на своей территории по 1000–3000 т и более в виде шламов, которые сохраняются в ёмкостях, полиэтиленовых мешках и попадают под действие атмосферных осадков.

Создание экологически безопасного оборудования позволяет достичь экономической эффективности от внедрения на сумму $63000 для одной установки и уменьшить накопление опасных шламов.

При оценке опасности для ОС шлама-отходов производства плат используют выражение токсичности отходов, которое характеризуется предельно допустимой концентрацией (ПДК) веществ в почве и их содержанием в общей массе шлама [18]. Индекс опасности отдельного химического вещества определяется по формуле:

$$K_i = \frac{ПДК_i}{(S + C_в)_i}, \quad (3)$$

где $К_i$ – индекс опасности; $ПДК_i$ – ПДК в почве опасного химического вещества, которое содержится в отходах, мг/кг почвы; S –

коэффициент растворимости химического вещества в воде; $C_в$ – содержание химического вещества в общей массе отходов, мг/кг; i – порядковый номер данного вещества.

Суммарный индекс опасности определяли по формуле:

$$K = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^{n} K_i, \quad (4)$$

где n – количество опасных химических веществ, которые удерживаются в шламе производства плат и гальваники.

Результаты расчёта суммарного индекса опасности шлама до/и после удаления медных соединений на одном из предприятий Украины представлены в таблице 3. После удаления медных соединений из сточных вод (не преобразованных в шламы) суммарный индекс опасности шлама становится практически таким, который не несёт опасности (табл. 3).

Выводы

1. Созданное оборудование улучшает экологическую обстановку в районе расположения предприятия, о чём свидетельствуют результаты расчёта суммарного индекса опасности шлама. Выделенная для переплавки медь приносит экономический эффект в размере $63000.

2. Установка легко может быть подсоединена к действующему оборудованию или может работать автономно.

3. Регенерация травильного раствора позволит получать медь для последующей переплавки на металлургических предприятиях, металлизации плат.

References

1. Trifonova T.A., Podolets A.A., Selivanov O.G., Martsev A.A., Podolets A.A. Assessment of soil pollution in recreational areas of an industrial city with compounds of heavy metals and arsenic // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 2. P. 94–101 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-2-094-101/1

2. Mitryasova O., Pohrebennyk V., Selivanova A. Environmental risk of surface water resources degradation // Water Supply and Wastewater Removal, Politechnika Lubelska. 2018. P. 152–162 (in Polish).

3. Makisha N., Yunchina M. Methods and solutions for galvanic waste water treatment // Moscow state University of civil engineering: Russia International science conference on smart city, spbwosce. Sankt-Petersburg, 2016. P. 121–128 (in Russian).

4. Oliveira A.D., Bocio A., Beltramini Trevilato T.M., Magosso Takayanagui A.M., Domingo J.L., Segura-Muñoz S.I. Heavy metals in untreated/treated urban effluent and sludge from a biological wastewater treatment plant // Environ Sci Pollut Res. 2007. No. 14. P. 483–489 (in German).

5. Petryk A., Chop M., Pohrebennyk V. The assessment of the degree of pollution of fallow vegetation with heavy metals in rural administrative units of Psary and Płoki in Poland // Ecology and environmental protection: 18th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2018. P. 921–928 (in Bulgarian).

6. Nester A.A. Wastewater treatment for PCB production. Khmelnitsky: Khmelnitsky National University, 2016. 219 p. (in Ukrainian).

7. Cui J., Zhang L., Mater J.H. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: review // Central European Journal. 2008. No. 158. P. 228–256 [Internet recourse] https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408002161?via%3Dihub (Accessed: 4.09.2020) (in Czech).

8. Nester A.A., Drapak G.M. Microstructure research and recovery copper technology, released from restored water solutions // Polish Journal of Environmental Studies. 2008. V. 17. No. 3A. P. 423–426 (in Polish).

9. Nester A.A., Evgrashkina G.P. Forecast of pollution of machine-building enterprise by sludges at manufacture of boards and electroplating // Izvestiya Tulskogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki. 2017. V. 6. P. 193–200 (in Russian)

10. Liu Y., Lam M.C., Fang H.H.P. Adsorption of heavy metals by EPS of activated sludge // Water Sci Technol. 2001. V. 43. P. 59–66. doi: 10.2166/wst.2001.0340

11. Pashayan A.A. Karmanov D.A. Disposal of galvanic effluents without formation of galvanic slums // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2018. V. 22. No. 12. P. 19–21 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2018-12-19-21

12. Bloomberg M., Paulson H., Steyer T. Risky business: the economic risks of climate change in the United States [Internet resource] http://riskybusiness.org/ (Accessed: 26.06.2014).

13. Klachkin V.N., Shirkunova K.S., Bart A.D. Analysis of stability of chemical composition of waste water in the production of printed circuit boards // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2019. V. 23. No. 5. P. 47–51 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2019-5-47-51

14. Dorokhina E.Y., Harchenko S.G. Economics of closed cycles: problems and ways of development // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2017. V. 21. No. 3. P. 50–55 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2017-3-50-55

15. Alekhya M., Divya N., Jyothirmai G., Reddy K. Secured landfills for disposal of municipal solid waste // International Journal of Engineering Research and General Science. 2013. V. 1. No. 1. P. 368–373.

16. Bates B.C., Kundzewicz Z.W., Wu S., Palutikof J.P. Climate change and water // Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva, Switzerland, 2008. 210 p.

17. Magalhaes J.M., Silva J.E., Castro F.P., Labrincha J.A., Kinetic study of inmobilization of galvanic sludge in clay based matrix // J. Hazard. Mater. 2005. V. B121. P. 69–78.

18. Manual P 2.1.10.1920-04. Guidelines for assessing public health risks from exposure to chemicals polluting the environment. Moskva: Federalnyy tsentr gossanepidnadzora Minzdrava Rossii, 2004. 144 p. (in Russian).

УДК 504.75 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-093-099

Место биодеградируемых полимеров в общем объёме производства и использования пластиков

© 2020. Г. К. Бозарова, аспирант,
А. Е. Хачатуров, д. э. н, профессор,
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: gulnozakarimovna@yandex.ru

Статья раскрывает понятие, свойства биодеградируемых полимеров и их использование в различных отраслях промышленности. Рассмотрены различные аспекты, связанные с получением, свойствами и применением полимеров, на основе которых создаются изделия, подвергающиеся распаду под действием биологических сред. Эти полимеры находят применение в медицине в качестве имплантатов и компонентов лекарственных систем; в пищевой промышленности в качестве упаковочных материалов, отходы которых распадаются в окружающей среде. Рассмотрены механизмы биодеградации, особенности взаимодействия биодеградируемых изделий и полимеров, из которых они изготовлены, с различными биологическими средами. Рассмотрены факторы, влияющие на биодеградацию полимеров, и определены наиболее перспективные полимерные материалы, пригодные для создания биодеградируемых полимеров и использования их в медицине и пищевой промышленности.

Ключевые слова: биодеградируемые полимеры, полигидроксиалканоат, биосовместимость, полигидроксибутират.

The place of biodegradable polymers in the total volume of plastics production

© 2020. G. K. Bozarova ORCID: 0000-0002-9787-5887,
A. E. Khachaturov ORCID: 0000-0003-4934-6451,
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Ploshchad, Moscow, Russia, 125047,
e-mail: gulnozakarimovna@yandex.ru

The article reveals the concept, properties of biodegradable polymers and their use in various industries. Various aspects related to the production, properties and use of polymers, on the basis of which products are created, which undergo degradation under the action of biological media, are considered. These polymers are used in medicine as implants and components of drug systems; in the food industry as packaging materials whose waste is degraded in the environment. The mechanisms of biodegradation, features of the interaction of biodegradable products and polymers from which they are made, with various biological media are considered. The factors influencing the biodegradation of polymers are considered, and the most promising polymeric materials suitable for the creation of biodegradable polymers and their use in medicine and the food industry are determined. As petrochemical plastics have been causing environmental pollution for decades, environmentally friendly alternative plastics are being considered. Polyhydroxyalkanoate (PHA) produced by microbial cells has characteristics (biocompatibility, biodegradability, non-toxicity) that make it suitable as a biodegradable plastic substance. The various forms of PHA make it suitable for a wide variety of products, from packaging materials to biomedical products.

The factors that can affect the efficiency of methods for obtaining biodegradable PHA copolymers are considered. Development of new strategic parameters for better synthesis is discussed, including consumption of cheap carbon substrates, genetic modification of PHA-producing strains, and fermentation strategies. Due to the biodegradable and biocompatible properties of PHA, they are mainly used in biomedicine, for vascular transplantation, restoration of skin tissue, liver tissue, bone tissue, cartilage tissue and as a therapeutic carrier. An interesting area of research is the development of a biodegradable and biocompatible polymer that can significantly extend the life of products while being fully degradable in vivo to carbon dioxide and water.

Keywords: biodegradable polymers, polyhydroxyalkanoate, biocompatibility, polyhydroxybutyrate.

Полимеры на сегодняшний день используются во всех областях производства и будут оставаться необходимой частью производства будущего. Они представляют большой интерес благодаря своим физико-химическим и технологическим свойствам. Эти свойства дают возможность получать на их основе технологически ценные, удовлетворяющие эксплуатационным требованиям материалы.

Полимеры – высокомолекулярные соединениясбольшим числом мономерных звеньев. По происхождению полимеры делятся на природные (выделяют в неизменном виде из природного сырья), искусственные (получают химическим модифицированием природных полимеров) и синтетические (синтезируются в результате химических реакций) [1].

В зависимости от способа получения полимера, в процессе синтеза используются те или иные добавки (поверхностно-активные вещества, инициаторы, ускорители распада, ингибиторы роста, коагуляторы и т. д.). Помимо этого, при переработке полимера в готовое изделие используются различные добавки для изменения конечных свойств продукта, такие как мел, оксиды металлов и др. Содержание этих добавок может доходить до 90% от массы изделия. Такая многокомпонентность в процессе эксплуатации может приводить к нежелательным выделениям из материала низкомолекулярных веществ, которые способствуют ухудшению состояния окружающей среды (ОС).

Рост зависимости экономики от природной среды сформировал новое научное направление «зелёная» экономика. Согласно теории «зелёной» экономики невозможно требовать удовлетворения бесконечно растущих потребностей при ограниченных ресурсах. Отсюда появляется необходимость поиска альтернативных, ресурсосберегающих технологий для сохранения ограниченных планетарных ресурсов будущим поколениям [2].

Поскольку объёмы пластиковых отходов растут с каждым годом, именно проблема их утилизации послужила толчком для разработки биодеградируемых полимеров. На развитие производства и применения биоразлагаемых пластиков существенное влияние оказало принятое во многих странах законодательное ограничение на использование упаковки из «обычных» пластиков. Если меры по охране ОС будут ужесточаться, а цены на нефть и газ продолжат расти, то переход к производству биоразлагаемых пластиков из возобновляемого сырья наступит гораздо быстрее [3].

Целью работы является выявление особенностей и области использования биодеградируемых полимеров для разработки технологий их производства и методов применения для защиты окружающей среды.

Биодеградируемые полимеры

Биодеградируемые полимеры, пригодные для изготовления различных изделий, способные самопроизвольно разрушаться в результате естественных микробиологических и химических процессов, в последние десятилетия привлекают внимание учёных. Их преимуществом является возможность полного разложения в природных условиях до углекислого газа и воды, и, как следствие, отсутствие проблем с утилизацией отходов.

К недостаткам можно отнести высокую стоимость (пока в среднем 2–5 евро за 1 кг), применяемые технологии производства таких полимеров совершенно неэкологичны и требуют модификации.

В структуре потребления биодеградируемых пластиков до 75% занимает упаковка. Другими секторами потребления являются: общественное питание и фастфуд – до 9, волокна и нити – 4, медицина – 4 и агрохимия – 2% [4].

В настоящее время разработка «зелёных» полимеров ведётся по трём основным направлениям: производство биоразлагаемых полиэфиров на основе гидроксикарбоновых кислот; придание биоразлагаемости промышленно-значимым полимерам и производство пластических масс на основе воспроизводимых природных компонентов [5].

Области использования биодеградируемых полимеров

Биодеградируемые полимерные изделия, применяющиеся в медицине для изготовления шовных нитей, матриц для доставки лекарств, сердечно-сосудистых, стоматологических и ортопедических имплантируемых временных крепёжных элементов, способны разлагаться в организме человека под действием ферментов с образованием нетоксичных продуктов [6].

Фактором, влияющим на биодеградацию, служит сочетание определённых характеристик изделия. Одной из таких характеристик является наличие в полимере функциональных групп (сложная эфирная, амидная, ангидридная, уретановая и др.), способных к гидролизу, в результате которого образуются

растворимые в воде продукты; большую роль играет и способность материла к сорбции воды.

Процесс биодеградации полимера является результатом химических, физических и биохимических процессов, состоящих из:

– растворения в биологической среде химически неизменного водорастворимого полимера;

– растворения в биологической среде продуктов химических и биохимических реакций, образующихся в результате изменения химического строения материала;

– ионизации имеющихся в полимере ионогенных групп;

– разрушения полимер-полимерных комплексов;

– гидролиза полимера за счёт групп, содержащихся в цепи полимера.

Биодеградация полимерного материала может протекать:

– в поверхностном диффузионно доступном для жидкой ОС слое, что приводит к биоэрозии поверхности объекта и появлению впадин;

– в объёме полимерного изделия, когда скорость проникновения жидкой биологической среды в массу изделия превышает скорость распада полимера [7].

На биодеградацию материала (изделия), кроме химического строения полимера, влияют такие факторы, как форма изделия, размер, наличие перфорации, степень пористости, наличие наполнителя (для композитов) и т. п.

Одними из первых в тканевой инженерии стали использовать биодеградируемые полимеры на основе молочной и гликолевой кислот. Матрицы на основе органических кислот легли в основу создания таких тканей, как искусственные кожа, кости, хрящи, сухожилия и мышцы. Особое место среди материалов для биоматриц-носителей занимают такие биополимеры, как коллаген, хитозан и альгинат [8].

Следует отметить, что скорость химического и ферментативного гидролиза в значительной мере зависит от строения радикалов, с которыми они связаны. Поэтому, например, изделия из полиэтилентерефталата, сложная эфирная группа которого образована алифатическим спиртом (этиленгликоль) и ароматической кислотой (терефталевая кислота), деградируют в организме медленно, и этот полимер широко используется для изготовления имплантатов, предназначенных для длительного функционирования в организме (эндопротезы сосудов, компоненты конструкции эндопротезов сердечных клапанов и др.). С другой стороны, полимеры гидроксикарбоновых кислот (полигликолиды, полилактиды, поли-3-гидроксибутират), сложная эфирная группа которых расположена между алифатическими фрагментами полимерной цепи, распадаются с участием химического и ферментативного гидролиза [9].

Водорастворимые изделия могут быть получены при использовании в качестве материалов для их изготовления также природных полимеров – глобулярных белков (альбумины), низкомолекулярных фракций фибриллярных белков (желатины), а также некоторых полисахаридов (декстран, соли альгиновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы, крахмал, мукополисахариды). В большинстве случаев водорастворимые полимеры используются для создания биодеградируемых лекарственных форм, распадающихся в организме [10].

Для крепления костных отломов широко используются клеи на основе полигликолида, полилактида, полицианокрилата. Для мягких тканей и органов используются биодеградируемые нити на основе кетгута, полигликолевой кислоты, сополимеры гликолевой и молочной кислоты, сополимер гликолида и триметилкарбоната [11, 12].

В настоящее время, помимо полилактидов, перспективными разрушаемыми биопластиками являются полиэфиры алкановых кислот, так называемые полигидроксиалканоаты (ПГА) – термопластичные разрушаемые линейные полиэфиры микробиологического происхождения [13]. В 1925 г. французский микробиолог Maurice Lemoigne впервые идентифицировал ПГА.

По сравнению с полилактидами, ПГА имеют ряд весьма существенных преимуществ:

1. Их производство не требует большой серии технологических этапов, а осуществляется методом прямой ферментации.

2. В качестве сырья для синтеза ПГА могут быть использованы сахара, органические кислоты, спирты, смеси CO_2 и H_2, продукты гидролиза растительного сырья, промышленные отходы производства сахара, пальмового масла.

3. Свойствами ПГА, такими как кристалличность, механическая прочность, скорость биораспада, можно управлять в процессе ферментации, меняя состав среды.

4. Полигидроксиалканоаты подвергаются переработке из различных фазовых состояний (порошки, растворы, гели, расплавы) общепринятыми методами [14].

Полигидроксиалканоаты – это полностью биодеградируемые пластики, алифатические полиэфиры, устойчивые к ультрафиолетовому облучению. Хотя эти полимеры стабильны в водной среде, они поддаются биологическому разложению в морской воде, почве, в средах компостирования и переработки отходов. В компосте при влажности 85% и температуре 20–60 °С они разлагаются на воду и углекислый газ за 7–10 недель [15].

Возможные области применения ПГА – это изготовление биоразлагаемых упаковочных материалов и формованных товаров, нетканых материалов, одноразовых салфеток, предметов личной гигиены, плёнок и волокон, водоотталкивающих покрытий для бумаги и картона [16].

После выявления у ПГА ряда полезных свойств, таких, как биодеградируемость, биосовместимость и пьезоэлектрические свойства, интерес к его получению усилился. Важнейшими соединениями ПГА являются полигидроксибутират, полигидроксивалерат и полибутилен сукцинат (PBS). Полибутилен сукцинат – это довольно новый, но многообещающий биополимер. Он синтезируется из янтарной кислоты и 1,4-бутандиола.

В 2002 г. путём реакции бутандиола и дикарбоновых кислот в атмосфере был синтезирован сополимер полибутиленсукцинат/адипат (PBSA) [17]. Реакция этерификации протекала в течение 2 ч при 190 °С, а затем добавляли активный катализатор изопропоксид титана перед реакцией дегликолизации, который проходил при температуре 220 °С.

Проведены двухстадийные реакции переэтерификации в расплаве для производства PBSA [18]. Для синтеза были использованы бутандиол, диметиладипат и диметилсукцинат с использованием $Ti(OBu)_4$ в качестве катализатора. Был получен сополимер с молекулярной массой 73000.

Биоразлагаемые сополимеры PBSA с высокой молекулярной массой также получали из бутандиола, диметилового эфира янтарной и адипиновой кислот с включением гексаметилендиизоцианата. Реакция протекала при 140 °С в течение 1 ч в атмосфере азота [19]. Полибутилен сукцинат – это полиэстер с высокой прочностью на разрыв, в случае PBSA предел прочности на разрыв уменьшается с введением вторичного компонента (адипат).

В 2004 г. Министерство энергетики США [20] выпустило отчёт, где были приведены вещества, которые могут быть преобразованы в различные «ценные» биодеградируемые материалы. Во главе списка стояла янтарная кислота (ЯК). Янтарная кислота является важным мономером нефтехимического или биологического сырья и может быть преобразована в широкий спектр химических веществ и полимеров.

Янтарная кислота на нефтяной или угольной основе дешевле, чем на биологической. Различие между химическим и естественным способами получения влияет не только на стоимость продукта, но и на область применения ЯК. Такие отрасли, как пищевая и фармацевтическая, предпочитают использовать ЯК, произведённую из возобновляемых источников, чтобы исключить всевозможные риски для здоровья от производственных остатков нефтехимического синтеза [21].

Янтарная кислота содержится в тканях растений и животных и играет значительную роль в дыхании (цикл Кребса). Традиционно ЯК используется как поверхностно-активное вещество, наполнитель и пенообразователь, для предотвращения коррозии и точечной коррозии металла в гальванической промышленности, как подкислитель, регулятор pH, ароматизатор в производстве продуктов питания и напитков, а также применяется в производстве фармацевтических продуктов, включая антибиотики, аминокислоты и витамины.

Распространённым методом синтеза нефтехимической ЯК является каталитическое гидрирование малеиновой кислоты или её ангидрида. Отсутствие возобновляемости и рост цен на ископаемые ресурсы ограничили использование ЯК на основе нефтехимического синтеза. Следовательно, растёт интерес к ферментативному способу её получения. В идеале ферментация должна проводиться при низком значении pH и без последующей нейтрализации, так как это увеличивает стоимость продукта.

По сравнению с химическим процессом, процесс ферментации имеет некоторые преимущества. Теоретически при ферментации сукцината расходуется 1 моль глюкозы и 2 моль CO_2 превращаются в 2 моль произведённого сукцината. В процессе ферментации в результате получаются те же химические вещества, что и в нефтехимическом производстве, но образуются менее токсичные отходы [22].

С другой стороны, процедуры ферментации требуют больших производственных площадей, и более длительное время идёт брожение. Кроме того, сложные этапы разделения и очистки конечного продукта приводят

к высокой стоимости производства. Чувствительность микроорганизмов и потребность в дорогих питательных веществах являются недостатками ферментативного процесса [23].

Бактерии *Escherichia coli* AFP111 используются для ферментации сахаров, полученных из древесных отходов и растений. Новый штамм *E. coli* был запатентован для производства ЯК из кукурузы [24].

Компания BioAmber разработала метод ферментации для производства ЯК, используя сырьё сельского или лесного хозяйства в качестве альтернативы нефтепродуктам [25].

Применение крахмала как компонента биоразлагаемых полимерных материалов

Рисовая шелуха, древесная мука и крахмал являются агроматериалами, которые можно использовать в качестве наполнителей в биоразлагаемых полимерных биокомпозитах. Крахмал – это полностью биоразлагаемый, экологически чистый и недорогой материал.

Много исследовательских работ посвящено разработке смесей крахмала с синтетическими биоразлагаемыми полимерами. Эти смеси обладают рядом преимуществ [26]. Стоимость процесса смешения ниже по сравнению со стоимостью разработки новых синтетических материалов, добавление крахмальных наполнителей значительно уменьшает скорость деградации. Однако повышение содержания крахмала отрицательно влияет на прочность полимера [27].

Для получения разрушаемой бактериями водорастворимой плёнки из смеси крахмала и пектина в состав композиции вводят пластификаторы – глицерин или полиоксиэтиленгликоль. Получаемые биоразлагаемые плёнки используют в сельском хозяйстве и для упаковки.

С целью снижения себестоимости биоразлагаемых материалов бытового назначения (упаковки, плёнки для мульчирования в агротехнике, пакеты для мусора) рекомендуется использовать неочищенный крахмал, смешанный с поливиниловым спиртом (ПВС), тальком и другими веществами.

Вспененные листы, одноразовую посуду получают из композиции, содержащей гранулированный крахмал и водный раствор ПВС. Лучшие показатели: прочность, гибкость и водостойкость получены на композициях, содержащих 10–30% ПВС. Респирометрическое изучение поведения композиции в почве показало, что смесь быстро разлагается (за одну неделю). Несмотря на то, что сам крахмал биоразлагаем, всё же для ускорения биодеградации и получения изделий с заданными свойствами в композицию наряду с крахмалом вводят и полимеры на основе полиэфира. Например, плёнка, полученная из смеси крахмала и полилактида, разлагается в компосте при 40 °С в течение семи суток [28].

Водостойкие композиции без ухудшения биоразлагаемости получают из смеси эфиров крахмала и полиоксиалкиленгликоля, в которой часть полиэтиленгликоля заменяют полиоксибутиратом с молекулярной массой 1000–10000. Биоразлагаемые подгузники, гигиенические подушечки, хорошо впитывающие жидкость, получаются на основе гидрофильной композиции, содержащей деструктированный крахмал, пропитанный сополимером этилена с виниловым спиртом и алифатическими полиэфирами. Плёнка на основе такого материала обладает высокой прочностью, сохраняет свойства при температуре 50 °С в течение 3 месяцев. Такая плёнка используется в сельском хозяйстве для мульчирования и при упаковке пищевых продуктов. Наряду с проведением научно-исследовательских работ по созданию композиций и применению крахмалосодержащих биоразлагаемых пластиков в быту, отдельные фирмы перешли к практическому использованию таких материалов. На основе крахмала фирма Biotec GmbH производит компостируемые пластические массы для различных областей применения:

– литьевой биопласт в виде гранул для литья изделий разового назначения;

– пеноматериалы для упаковки пищевых продуктов;

– гранулы для получения компостируемых раздувных и плоских плёнок.

Высокая экологичность и способность разлагаться в компосте при 30 °С в течение 2 месяцев с образованием благоприятных для растений продуктов распада делает перспективным применение таких материалов в быту [29, 30].

В рамках программы по охране ОС чешская фирма Fatra совместно с производителями крахмала и Институтом полимеров разработала разлагающуюся при компостировании упаковочную плёнку марки Eco-fol на основе крахмала с полиолефином. Такая плёнка в условиях компостирования разлагается за 3–4 месяца [31].

В Томском политехническом университете учёные Научно-исследовательского центра «Физическое материаловедение и композитные материалы» получили гибридный биодеградируемый сополимер из полигидроксибутирата и полианилина для регенеративной медицины. Биодеградируемый полигидроксибутират со временем растворяется в организме и пьезоэлектрик полианилин, способный при механическом воздействии производить электрический заряд, помогает активизировать функциональные особенности клетки, стимулируя регенерацию тканей [32].

Заключение

Анализ литературных источников по разработке биоразлагаемых полимеров за последние годы указывает на активное развитие направления производства полимеров на основе гидроксикарбоновых кислот. Наряду с полимерами, полученными на основе индивидуальных гидроксикарбоновых кислот, либо их сополимеров, обладающих гарантированной биоразлагаемостью, ведутся активные работы по использованию полиоксикарбоновых кислот в сочетании с различными синтетическими продуктами и природными полимерами в качестве инициаторов биоразлагаемости всей композиции. Последнее позволяет придать изделию свойства биодеградации, понизить его стоимость и обеспечить высокие физико-механические свойства.

Уже сегодня можно сказать, что полиэфиры на основе указанных кислот, благодаря своей способности биодеградировать, обладают огромными потенциальными возможностями в завоевании рынка тары, упаковки, разовой посуды, санитарно-гигиенических изделий, в области сельского хозяйства.

Физические свойства и скорость биоразложения материалов PBS могут варьироваться в широком диапазоне, путём сополимеризации с разными типами и различным содержанием мономеров. Дальнейшие исследования по синтезу новых биодеградируемых полимеров могут быть направлены на синтез сополимера из биодеградируемого полигидроксиалканата и термочувствительного полимера. Главное в этом вопросе – соблюдать приемлемые соотношения, обеспечивающие как потребительские свойства, так и способность к биодеградации при компостировании отслужившего изделия. Нужно подобрать такое соотношение этих полимеров, чтобы время разложения сополимера в естественных условиях уменьшилось, и проследить за кинетикой разложения такого полимера при разных температурах. Также можно заниматься синтезом pH чувствительного сополимера и изучить его разложение в почве при разных значениях pH.

References

1. Kireev V.V. High molecular weight compounds. Moskva: Vysshaya shkola, 2012. P. 40–41 (in Russian).

2. Shturmin F.S., Khachaturov A.E., Bartalevich S.I. Innovative activity of modern industrial enterprises: the embodiment of approaches and axioms of the "Green" economy // Menedzhment v Rossii i za rubezhom. 2019. No. 5. P. 93–98 (in Russian).

3. Potapova E.V. The problem of recycling plastic waste // Izvestiya Baykalskogo gosudarstvennogo universiteta. 2018. V. 28. No. 4. P. 535–544 (in Russian). doi: 10.17150/2500-2759.2018.28(4).535-544

4. Masanov A.Yu. Biodegradable plastics: current markets and prospects // Vestnik khimicheskoy promyshlennosti. 2017. No. 23. P. 63–70 (in Russian).

5. Glukhikh V.V., Shkuro A.E., Guda T.A., Stoyanov O.V. Production, properties and applications of biodegradable wood-polymer composites // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2012. No. 11. P. 75–82 (in Russian).

6. Shtilman M.I. Biodegradation of polimers // Journal of Siberian Federal University. Biology 2. 2015. No. 8. P. 113–130. (in Russian). doi: 10.17516/1997-1389-2015-8-2-113-130

7. Shtilman M.I. Polymers medical and biological applications. Moskva: IKTs "Akadem-kniga", 2006. 200 p. (in Russian).

8. Volkov A.V. Synthetic biomaterials based on organic acid polymers in tissue engineering // Kletochnaya transplantologiya i tkanevaya inzheneriya. 2005. No. 2. P. 42–47 (in Russian).

9. Kharichkin A.S., Grekhneva E.V., Chuykova S.V. Influence of low molecular weight alcohols on the hydrolysis of polyethylene terephthalate // Auditorium. 2015. No. 7. P. 50–55 (in Russian).

10. Gross R.A., Kalra B. Biodegradable polymers for the environment // Science. 2002. V. 297 (5582). P. 803–807. doi: 10.1126/science.297.5582.803

11. Vasanthi K. Biodegradable polymers – a review // Polymer Sciences. 2017. No. 3. P. 1–7.

12. Nelson K.D., Romero A., Wagonner P. Technique paper for wet-spinning poly(L-lactic acid) and poly(DL-lactide-co-glycolide) monofilament fibers // Tissue Engineering. 2003. V. 9. No. 6. P. 1323–1330. doi: 10.1089/10763270360728233

13. Shahid S., Razzaq S., Farooq R., Nazli Z.H. Polyhydroxyalkanoates: next generation natural biomolecules and a solution for the world's future economy // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Available online 27 October. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.10.187

14. Mooney B.P. The second green revolution? Production of plant-based biodegradable plastics // Biochemical journal. 2009. No. 5. P. 219–232. doi: 10.1042/BJ20081769

15. Prudnikova S.V., Volova T.G. The ecological role of polyhydroxyalkanoates – an analogue of synthetic plastics: patterns of biodegradation in the natural environment and interaction with microorganisms. Krasnoyarsk: Krasnoyarskiy pisatel, 2012. 184 p. (in Russian).

16. Voinov N.A., Volova T.G. Polyhydroxyalkanoates - biodegradable polymers of hydroxy-derived alkanoic acids: synthesis, properties, fields of application [Internet recourse] https://medbe.ru/materials/problemy-i-metody-biotekhnologii/poligidroksialkanoaty-biorazrushaemye-polimery-gidroksiproizvodstnykh-alkanovykh-kislot-sintez-svoys/ (Accessed: 26.12.2018).

17. Ahn B.D., Kim S.Kh., Kim I.H., Yang J.S. Synthesis and characterization of biodegradable copolymers of succinic acid and adipic acid with 1,4-butanediol // Journal of Applied Polymer Science. 2001. V. 82. P. 2808–2826. doi: 10.1002/app.2135

18. Allsopp D., Seal K.J., Gaylarde C.C. Introduction to biodeterioration. 2nd ed. Cambridge: University Press, 2004. 10 p.

19. Bastioli C. Handbook of biodegradable polymers. Italy: Rapra Technol. Limited, 2005. 552 p.

20. Top value added chemicals from biomass V. I. Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas / Eds. T. Werpy, G. Petersen. Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2004. 76 p. [Internet recourse] https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf (Accessed: 26.09.2020).

21. Griffin G.J.L. Chemistry and technology of biodegradable polymers. New York: Chapman and Hall, 1994. 172 p.

22. Polyhydroxyalkanoates [Internet recourse] https://ozlib.com/827452/himiya/poligidroksialkanoaty (Accessed: 23.03.2017) (in Russian).

23. Kuznetsov A.E., Gradova N.B., Lushnikov S.V. Applied ecobiotechnology: a study guide: in 2 v. V. 1. Moskva: Binom, 2012. 629 p. (in Russian).

24. Willke T., Vorlop K.D. Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemicals // Appl Microbiol Biotechnol. 2004. V. 66. P. 131–142. doi: 10.1007/s00253-004-1733-0

25. McKinley J.B., Vieille K., Zeikus J.G. Prospects for the production of succinate based on biological substances // Appl. Microbiol Biotechnology. 2007. V. 76. P. 727–740. doi: 10.1007/s00253-007-1057-y

26. Lee P.C., Lee S.Y., Hong S.H., Chang H.N. Isolation and characterization of new succinic acid producing bacterium, *Mannheimia succiniciproducens* MBEL55E from bovine rumen // Appl Microbiol Biotechnol. 2003. V. 58. P. 663–668. doi: 10.1007/s00253-002-0935-6

27. Du C., Lin S.K.C., Koutinas A., Wang R., Webb C. Succinic acid production from wheat using a biorefining strategy // Appl Microbiol Biotechnol. 2007. V. 76. P. 1263–1270. doi: 10.1007/s00253-007-1113-7

28. Velmati S., Nagahata R., Sugiyama J., Takeuchi K. A rapid eco-friendly synthesis of poly(butylene succinate) by a direct polyesterification under microwave irradiation // Macromol. Rapid Commun. 2005. V. 26. No. 14. P. 1163–1167. doi: 10.1002/marc.200500176

29. Xu J., Guo B.N. Microbial succinic acid, its polymeric poly (butylene succinate) and applications // Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications, Microbiology, Monographs / Ed. G.-Q. Chen. V. 14. Springer-Verlag, 2010. P. 347–388. doi: 10.1007/978-3-642-03287_5_14

30. Jacquel N., Freyermouth F., Fenouillot F., Rousseau A., Pascault J.P., Fuertes P., Saint-Loup R. Synthesis and properties of poly(butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts // Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. 2011. V. 49. No. 24. P. 5301–5312. doi: 10.1002/pola.25009

31. Biopolymers: growth difficulties and prospects [Internet recourse] https://www.wem.az/ru/news/v-strane-i-v-mire/7909.html (Accessed: 27.11.2017) (in Russian).

32. Chernozem R.V., Surmeneva M.A., Surmenev R.A. Hybrid biodegradable scaffolds of piezoelectric polyhydroxybutyrate and conductive polyaniline: Piezocharge constants and electric potential study // Materials Letters. 2018. V. 2020. P. 257–260. doi: 10.1016/j.matlet.2018.03.022

УДК 544.773.32+546.22 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-100-105

«Зелёные» подходы к переработке серосодержащих отходов

© 2020. Н. П. Тарасова, д. х. н., чл.-корр. РАН, профессор, зав. кафедрой,
А. А. Занин, к. х. н., доцент, П. С. Соболев, ассистент,
А. Н. Павлюк, магистрант,
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,
e-mail: tarasnp@muctr.ru, alexey.zanin@gmail.com,
sobolev07@mail.ru, ann172588@yandex.ru

Ежегодно возрастающие объёмы серосодержащих отходов различных областей промышленности оказывают негативное воздействие на состояние окружающей среды, вызывая загрязнение почвы, поверхностных и грунтовых вод. Решением данной проблемы может стать разработка экономически выгодных и эффективных методов рециклинга и утилизации серосодержащих отходов. Эмульсионную полимеризацию в сочетании с микроволновым воздействием можно рассматривать в качестве перспективного способа получения регенерированной серы, при котором возможно достижение целей устойчивого развития и ряда принципов «зелёной» химии. В работе представлены результаты исследования стабильности серосодержащих эмульсий при добавлении поверхностно-активных веществ, обладающих различной способностью к диссоциации в водных растворах, и их поведение в экспериментально подобранных условиях микроволнового воздействия с целью получения осадка полимерной серы.

Ключевые слова: «зелёная» химия, сера, поверхностно-активные вещества, эмульсия, микроволновое излучение.

“Green” methods for recycling of sulfur-containing waste

© 2020. N. P. Tarasova ORCID: 0000-0002-7094-0802, A. A. Zanin ORCID: 0000-0001-6195-3399,
P. S. Sobolev ORCID: 0000-0001-6712-9958, A. N. Pavlyuk ORCID: 0000-0003-2754-502X,
Mendeleev University of Chemical Technology,
9, Miusskaya Ploshchad, Moscow, Russia, 125047,
e-mail: tarasnp@muctr.ru, alexey.zanin@gmail.com,
sobolev07@mail.ru, ann172588@yandex.ru

Currently, there is a tendency to develop chemical and chemical-technological processes that consume as little energy as possible. Recently, microwave radiation began to be used for these purposes in the chemical industry, since conventional heating can be slow and inefficient, which increases energy consumption. Due to the significant negative impact of sulfur compounds on the environment, the scientific area of the development of methods for the transformation of sulfur into sulfur-containing compounds with useful consumer properties is of particular relevance.

Polymer sulfur, which is one of the modifications of elemental sulfur, has a number of valuable properties, however, the existing methods for its synthesis are characterized by high energy consumption and therefore are disadvantageous.

The growing interest in the problem of developing economically and environmentally beneficial methods of recycling and disposal of sulfur-containing waste is associated with the environmental hazard of sulfur dumps. Emission of sulfur compounds is on one of the first places by a negative impact on the environment. One of the possible solutions of the problem described above might be the method of emulsion polymerization in combination with microwave exposure, as a result of which polymer sulfur can be obtained that has advantages over rhombic one. An important advantage of using this method is its ability to ensure the achievement of the 12th Sustainable Development Goals and a number of Principles of Green Chemistry.

This research considers the stability of sulfur-containing emulsions with the addition of various surfactants and the study of the conditions for the microwave heating process in order to obtain a polymer sulfur precipitate.

Keywords: “green” chemistry, sulfur, surfactants, emulsion, microwave radiation.

Сера является одним из наиболее важных ресурсов крупнотоннажного сырья. Основными сферами реализации серы являются получение серной кислоты, бумажная промышленность, сельское хозяйство, производство резинотехнических изделий, лакокрасочных материалов [1]. Ежегодный оборот серы достигает 80 млн т. Однако в последнее время наблюдается тенденция к преобладанию объёмов производства над её спросом, который всё же является крайне высоким [2]. Вследствие этого ежегодно увеличивается накопление серосодержащих отходов, приводящих к серьёзному техногенному воздействию на окружающую среду, в первую очередь, из-за загрязнения атмосферы при окислении серы до диоксида серы, а также из-за закисления почвы, сточных и грунтовых вод в местах её хранения [3]. В связи с этим в настоящее время большое внимание уделяется разработке методов рециклинга серы, что обеспечит возможность применения регенерированной серы во многих отраслях промышленности, в том числе для производства серобетона, сероасфальта и изделий на их основе, а также изготовления литий-серных аккумуляторов нового поколения [4–6]. Поэтому актуальной задачей является разработка более экономичных и эффективных способов переработки серы в различные товарные формы.

Более выгодным процессом является получение именно полимерной формы серы, обладающей рядом преимуществ перед ромбической. Среди них можно выделить нерастворимость в органических растворителях и каучуках, высокую прочность, лучшую адгезию к минеральному наполнителю, а также стойкость к действию агрессивных сред [7, 8].

Весьма перспективным представляется сочетание эмульсионной полимеризации и микроволнового воздействия [9]. Это обусловлено возможностью достижения цели устойчивого развития – «Обеспечения перехода к рациональным моделям потребления и производства» и реализации ряда принципов «зелёной» химии, в частности снижения опасности процессов и продуктов синтеза, использования менее опасных вспомогательных реагентов, энергосбережения и биоразлагаемости [10–13].

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование стабильности серосодержащих эмульсий и их поведения под воздействием микроволнового излучения.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были рассмотрены эмульсии серы с добавлением следующих поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы: лаурет-2, лаурет-6, Тритон X-100, Тритон X-305, лаурилсульфат натрия, кокамидопропил бетаин. В работе использовали методы эмульсионной полимеризации, дисперсионного анализа и микроволнового нагрева [14, 15].

Результаты и обсуждение

Эмульсии, дисперсной фазой которых являлся раствор серы в бензоле, а дисперсионной средой – вода, стабилизировались различными ПАВ такими, как лаурет-2, лаурет-6, Тритон X-100 и Тритон X-305 (неионогенный), лаурилсульфат натрия (анионогенный), кокамидопропил бетаин (амфотерный). Для данных эмульсий был проведён дисперсионный анализ, а также были определены средние размеры частиц в зависимости от времени (рис. 1).

Анализ графиков зависимости размера частиц от времени показал, что эмульсии на основе лаурилсульфата натрия и лаурета-6 обладают наименьшей стабильностью с точки зрения скорости роста размера частиц, в то время как наиболее стабильной оказалась эмульсия на основе неионогенного ПАВ (лаурет-2).

В эмульсиях на основе лаурилсульфата натрия и кокамидопропил бетаина (в отличие от лаурета-2 и лаурета-6) наблюдалось образование агрегатов частиц, изменение размеров которых представлено на рисунке 2.

В эмульсии с использованием анионактивного лаурилсульфата натрия частицы начали слипаться уже по истечении 30 мин после её приготовления. По истечении часа размер агрегированных частиц увеличился более, чем в 4 раза. Похожая тенденция наблюдалась в эмульсии на основе амфотерного кокамидопропил бетаина – через 60 мин началась агрегация частиц с дальнейшим (через 180 мин) увеличением размера более, чем в 2 раза.

Данные результаты свидетельствуют о том, что для стабилизации серосодержащих эмульсий ПАВ неионогенной природы подходят в большей степени, чем ПАВ анионогенной и амфотерной природы.

Аналогичные исследования были проведены с эмульсиями, приготовленными с использованием неионогенных ПАВ Три-

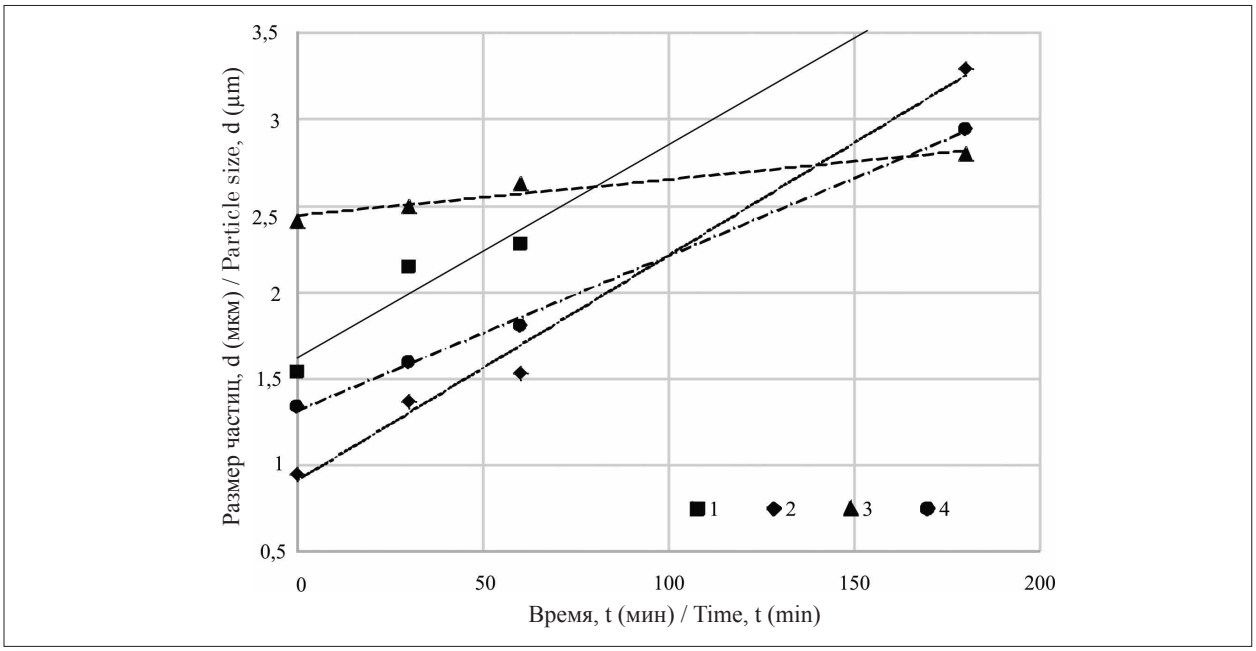


Рис. 1. Зависимость размера частиц эмульсий от времени:
1 – лаурилсульфат натрия; 2 – лаурет-6; 3 – лаурет-2; 4 – кокамидопропил бетаин
Fig. 1. Dependence of the emulsion particle size on time:
1 – sodium lauryl sulphate; 2 – lauret-6; 3 – lauret-2; 4 – cocamidopropyl betaine

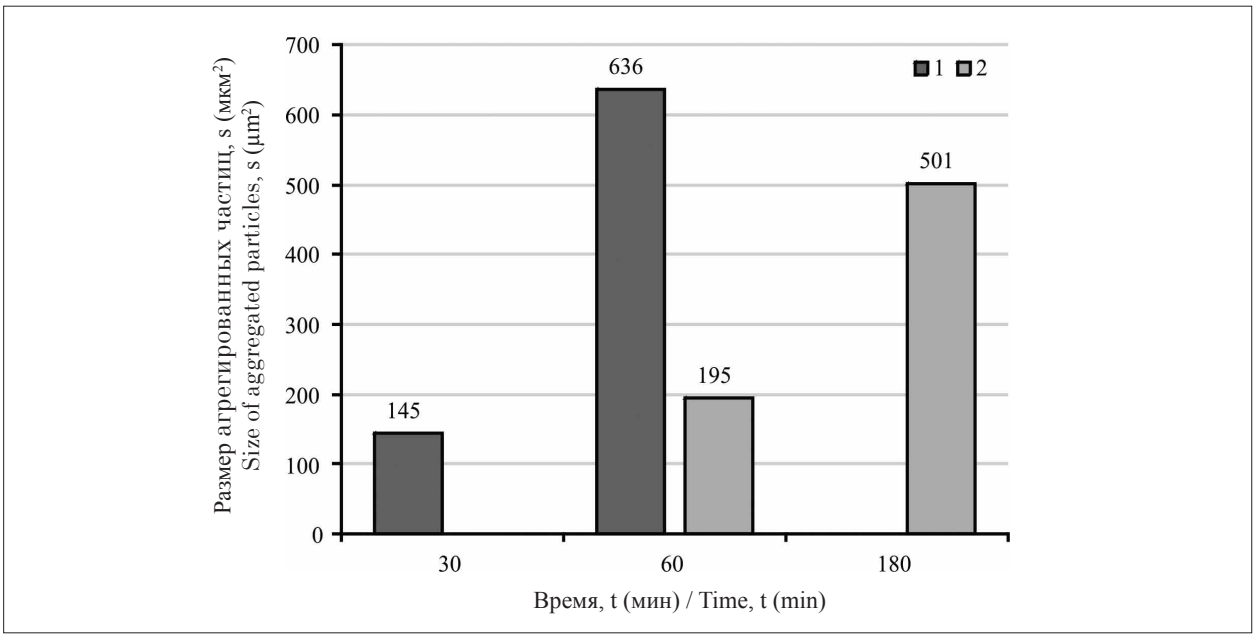


Рис. 2. Изменение площади агрегированных частиц в эмульсиях во времени:
1 – лаурилсульфат натрия; 2 – кокамидопропил бетаин
Fig. 2. Changes in the area of aggregated particles in emulsions over time:
1 – sodium lauryl sulphate; 2 – cocamidopropyl betaine

тона X-100 и Тритона X-305 различными методами (ультразвуковое диспергирование, перемешивание с помощью пропеллерной мешалки и комбинация указанных методов). В результате дисперсионного анализа было установлено, что наиболее медленно происходит процесс коагуляции в эмульсии на основе Тритона X-305. Нами был произведён расчёт дисперсности данных эмульсий $D = 1/a$, где a – средний размер частиц, мкм (табл. 1). Известно, что чем выше значение дисперсности, тем устойчивее эмульсия.

Сравнение показателей дисперсности позволяет заключить, что эмульсия с добав-

лением Тритона X-305, полученная методом ультразвукового диспергирования и турбинного перемешивания, обладает наибольшей стабильностью.

На основании данных результатов в качестве объекта дальнейших исследований была выбрана эмульсия на основе Тритона X-305, в связи с чем возникла необходимость определения оптимальных условий проведения микроволнового нагрева.

Для этой цели была предпринята попытка определить пределы возможного использования микроволнового излучения для нагрева серосодержащих эмульсий. Для этого при заданной температуре определялось максимальное давление, при котором не происходило нарушения герметичности реакционного сосуда. Описание проведённых экспериментов представлено в таблице 2.

Микроволновый нагрев осуществлялся в микроволновом реакторе Biotage Initiator+. На протяжении всего времени протекания процесса реализован автоматический контроль температуры, давления реакционной смеси и мощности микроволнового излучения. На рисунке 3 приведён график указанных параметров для эмульсии с Тритоном X-305.

На рисунке 3 представлено изменение параметров температуры, мощности и давления во времени для процесса № 2, указанного в таблице 2.

Без ограничения давления процесс микроволнового нагрева преждевременно прекращался из-за резкого перепада давления и температуры и разгерметизации реакционного сосуда, что может быть обусловлено закипанием гетерогенной системы на основе воды и бензола, в которую также входят ПАВ и сера. За-

Таблица 1 / Table 1

Значения дисперсности эмульсий на основе Тритона X-100 и Тритона X-305
Dispersion values of emulsions based on Triton X-100 and Triton X-305

Эмульсия Emulsion	Время наблюдения, ч The time of observation, hour	D, мкм$^{-1}$ D, μm^{-1}
Тритон X-305 (пропеллерная мешалка) Triton X-305 (propeller agitator)	0	0,138
	1	0,116
	2	0,073
Тритон X-305 (ультразвуковой диспергатор) Triton X-305 (ultrasonic dispersant)	0	0,219
	1	0,173
	2	0,123
Тритон X-305 Triton X-305	0	0,266
	1	0,225
	2	0,204
Тритон X-100 Triton X-100	0	0,202
	1	0,173
	2	0,120

Таблица 2 / Table 2

Определение условий протекания процесса при микроволновом нагреве
The determination of the conditions of the process under microwave heating

№	Температура, К Temperature, K	Максимальное давление, бар Maximum pressure, bar	Успешное завершение процесса Successful completion of the process
1	433,15	без ограничений without restrictions	–
2	433,15	8	+
3	443,15	12	+
4	448,15	12	–
5	448,15	13	+
6	453,15	14	–
7	453,15	15	–
8	453,15	18	–
9	460,15	13	–
10	460,15	15	–
11	460,15	18	–

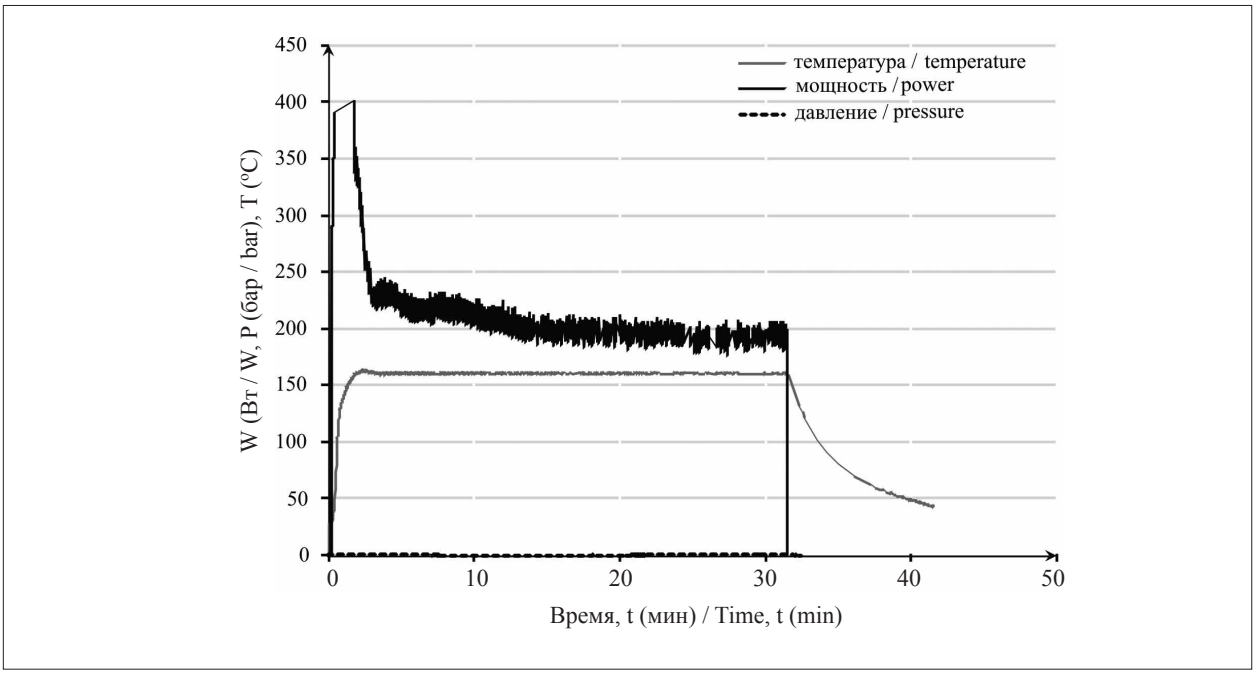


Рис. 3. Протекание процесса при микроволновом нагреве эмульсии с добавлением Тритона X-305 при давлении 8 бар и температуре 433,15 К: 1 – мощность; 2 – температура; 3 – давление
Fig. 3. Process under microwave heating of the emulsion with the addition of Triton X-305 at a pressure of 8 bar and a temperature of 433.15 K: 1 – power; 2 – temperature; 3 – pressure

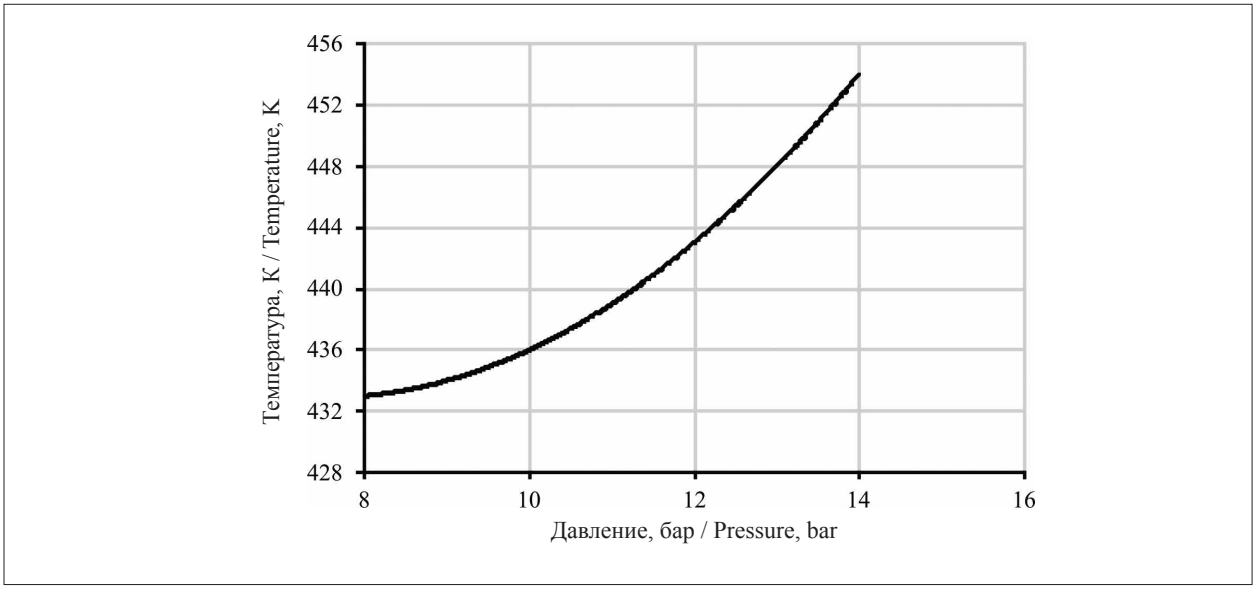


Рис. 4. Температурная зависимость процесса микроволнового облучения серосодержащих эмульсий
Fig. 4. Temperature dependence of the process of microwave irradiation of sulfur-containing emulsions

кипание может происходить из-за локального перегрева смеси. Минимальной температурой для исследования была выбрана температура полимеризации серы, равная 433,15 К. Было экспериментально определено минимальное давление, которое позволяет успешно завершить процесс нагрева, составившее 8 бар. Давление в реакционной смеси, соответствующее более высоким температурам, также было определено экспериментально (рис. 4).

Полученная температурная зависимость имеет невысокую степень аппроксимации при температурах выше 450 К и давлениях выше 13 бар, что связано со значительным разбросом экспериментальных данных. Это может быть обусловлено тем, что при указанных условиях исследуемые дисперсные системы находятся в метастабильном состоянии, в связи с чем возможно возникновение локальных точек перегрева и вскипание реакционной смеси

из-за любых случайных флуктуаций с последующим нарушением герметичности реакционного сосуда.

Кроме того, установление более высоких температур (процессы 6–11, табл. 2) приводило к разгерметизации сосуда даже при более высоком установленном давлении.

По окончании успешно завершённого процесса микроволнового нагрева эмульсии на основе Тритона X-305 при температуре 433 К и давлении 8 бар на дне реакционного сосуда наблюдались лимонно-жёлтые капли циклооктасеры, стабильные при температурах 323,15–363,15 К. При дальнейшем остывании происходило укрупнение капель циклооктасеры и их дальнейшее превращение в непрозрачные жёлтые гранулы диаметром 0,5–2,0 мм, масса крупных гранул составляла около 6 мг.

Значимых изменений в количестве полученного продукта не наблюдалось ни при варьировании времени проведения процесса (что свидетельствует о достаточно высокой скорости процесса), ни при повторном микроволновом нагреве реакционной смеси.

Следует отметить, что в ходе исследований не удалось достичь температуры 460,15 К, при которой полимеризация серы протекает наиболее эффективно, что в совокупности с постепенным охлаждением образцов, осуществляемом в микроволновом реакторе, затрудняет выделение полимерного продукта в случае его образования.

Помимо выпадения осадка после окончания процесса наблюдается расслоение эмульсии на органическую и водную фазы, причём на поверхности органической фазы образуется неустойчивая тонкая чёрная плёнка, точный химический состав которой не удалось установить из-за малого объёма реакционной смеси. Однако, предположительно, в её состав могут входить различные сераорганические соединения.

Заключение

В ходе работы было установлено, что наиболее стабильными являются эмульсии серы с добавлением неионогенных ПАВ, в частности Тритона X-305. Микроволновый нагрев гетерогенных серосодержащих систем на основе данного ПАВ приводит к образованию гранулированной серы через образование осадка циклооктасеры, что говорит о возможности её регенерации из серосодержащих отходов.

В дальнейшем планируется модификация методики для увеличения массы осадка и его изучение посредством элементного и рентгенофлуоресцентного анализа, а также методом сканирующей электронной спектроскопии.

References

1. Kim S. Sulfur and acid // The Chemical Journal. 2011. No. 9. P. 34–39 (in Russian).

2. Sangalov Yu.A., Dmitriev Yu.K., Matalinov V.I., Lackeyev S.N., Maydanova I.O., Karchevsky S.G. Elemental sulfur: from raw materials to new substances and materials // Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2004. V. 9. No. 2. P. 31–34 (inRussian).

3. Zhuravlev A.P., Akhmedov R.I. Where should I put the sulfur? // Ekologicheskiy vestnik Rossii. 2011. No. 7. P. 6–9 (in Russian).

4. Sabirov R.F., Makhotkin A.F. Analysis of known methods for processing sulfur into sulfur concrete, sulfur asphalt, and other products // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2016. No. 20. P. 69–72 (in Russian).

5. Kolosnitsyn V.S., Karaseva E.V. Lithium-sulfur batteries. Problems and solutions // Elektrokhimiya. 2008. V. 44. No. 5. P. 548–552 (in Russian).

6. Seh Z.W., Sun Y., Zhang Q., Cui Y. Designing high-energy lithium-sulfur batteries // Chemical Society Reviews. 2016. V. 45. No. 20. P. 5605–5634. doi: 10.1039/C5CS00410A

7. Seredin B.N., Strakhov N.A., Elmurzayev A.A., Kortovenko L.P. Production and use of modified sulfur in composite materials // Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitelnogo universiteta. Seriya: Stroitelstvo i arkhitektura. 2016. V. 45. No. 64. P. 67–75 (in Russian).

8. Mark J.E., Erman B., Roland M. Recycling of rubber vulcanizates. The Science and Technology of Rubber. Fourth Edition. Oxford: Academic Press, 2013. 700 p.

9. Tobita H. Polymerization processes. Wiley: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2015. P. 70. doi: 10.1002/14356007.a21_305

10. Li Y., Fabiano-Tixier A.S., Vian M.A., Chemat F. Solvent-free microwave extraction of bioactive compounds provides a tool for green analytical chemistry // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2013. V. 47. P. 1–11. doi: 10.1016/j.trac.2013.02.007

11. Lew A., Krutzik P.O., Hart M.E., Chamberlin A.R. Increasing rates of reaction: microwave-assisted organic synthesis for combinatorial chemistry // Journal of Combinatorial Chemistry. 2002. V. 4. No. 2. P. 95–105. doi: 10.1021/cc010048o

12. Gawande M.B., Shelke S.N., Zboril R., Varma R.S. Microwave-assisted chemistry: synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics // Accounts of Chemical Research. 2014. V. 47. P. 1338–1348. doi: 10.1021/ar400309b

13. Linthorst J.A. An overview: Origins and development of green chemistry // Foundations of Chemistry. 2010. V. 12. P. 55–68. doi: 10.1007/s10698-009-9079-4

14. Zanin A.A., Sobolev P.S., Morozov A.D., Taratu-tin N.S. Stability of sulfur-containing emulsions obtained with surfactants of various nature // Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2020. V. 34. No. 2. P. 43–44 (in Russian).

15. Zanin A.A., Sobolev P.S., Dubina A.P. Behavior of sulfur-containing emulsions under the influence of microwave radiation // Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2020. V. 34. No. 2. P. 40–42 (in Russian).

УДК 502.174.1 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-106-110

Утилизация твёрдых отходов гальванического производства по нанесению цинковых покрытий

© 2020. В. Г. Петров, д. х. н., в. н. с., Н. Е. Суксин, аспирант,
Удмуртский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения РАН,
426067, Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, д. 34,
e-mail: petrov@udman.ru

Разработан способ утилизации твёрдых отходов гальванического производства по нанесению цинковых покрытий. Отходы были получены в результате нейтрализации кислотно-основных стоков гальванического производства, осаждения образовавшегося осадка, фильтрования и последующей сушки. Такой вид отходов в настоящее время относится к III классу опасности, его утилизация на строящихся производственно-технологических комплексах по обезвреживанию промышленных отходов не предполагается. Такие отходы могут попадать на полигоны твёрдых коммунальных отходов и могут быть причиной загрязнения различных объектов окружающей среды. При этом теряется значительное количество ценных компонентов, которые можно было бы вернуть в хозяйственный оборот. Для утилизации использовалась гидрометаллургическая схема передела с использованием растворов серной кислоты для вскрытия отхода. В дальнейшем в ходе поэтапной нейтрализации и дополнительных технологических операций удалось получить концентраты цинка и хрома, а также материал, представляющий смесь оксида железа и сульфата кальция, который может быть утилизирован в качестве компонента строительных материалов на основе гипсового связующего. Концентраты цинка и хрома могут быть ценным сырьём для получения различной хозяйственной продукции.

Ключевые слова: гальваническое производство, отходы, утилизация, концентрат цинка, концентрат хрома.

Disposal of solid waste from electroplating production for applying zinc coatings

© 2020. V. G. Petrov ORCID: 0000-0002-8847-1899, N. E. Suksin ORCID: 0000-0003-1516-545X,
Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
34, T. Baramzina St., Izhevsk, Russia, 426067,
e-mail: petrov@udman.ru

One of the main reasons for the contamination of natural objects with zinc compounds is the waste of production for applying zinc coatings. One of the types of such waste is solid waste, which is obtained as a result of neutralization of acid-base industrial wastewater, separation of the resulting sludge and its drying. This type of waste is classified as hazard class III. Currently, in Udmurtia it is planning to build a facility for the decontamination and disposal of industrial waste of hazard class I and II at repurposed facilities for the destruction of chemical weapons. Due to the lower toxicity, waste of hazard class III is not expected to be disposed of at this facility. Such waste can enter municipal solid waste landfills and can cause contamination of various environmental objects. We have developed a method for recycling such waste using hydrometallurgical processing using a solution of sulfuric acid. At the first stage, the waste is treated with an acid solution and converted into soluble compounds at pH = 1.0–1.5. The insoluble part is separated and sent for disposal as inert filler of building materials. Then, using a 20% suspension of chlorinated lime, the obtained substances are oxidized and neutralized to pH = 3.0–3.5. In this case, a precipitate is formed, which is a mixture of iron(III) hydroxide and calcium sulfate. This precipitate is separated, dried and heated to a temperature of 180 °C. The resulting material can be disposed of as a component of building materials based on gypsum binder. The filtrate was then neutralized to pH = 8–9. The precipitate was separated and additional processing was carried out to obtain zinc and chromium concentrates in the form of their oxides. Such concentrates can be a valuable raw material for obtaining various economic products.

Keywords: electroplating production, waste, recycling, zinc concentrate, chromium concentrate.

Проблема загрязнения окружающей среды (ОС) тяжёлыми металлами (ТМ) является актуальной для г. Ижевска, поскольку Удмуртия является индустриально развитым регионом с большой долей производств в области приборостроения и металлообработки. Одной из главных причин загрязнения ОС ТМ являются отходы гальвано-химических производств [1–3]. В настоящий момент принято решение о создании производственно-технологического комплекса (ПТК) по обезвреживанию и утилизации отходов I и II классов опасности на перепрофилированном объекте по уничтожению химического оружия в г. Камбарке [4]. Часть жидких отходов гальвано-химических производств планируется обезвреживать на таком предприятии. Однако имеется большое количество твёрдых и пастообразных отходов, относящихся к III классу опасности, с высоким содержанием цветных металлов, обезвреживание и утилизация которых не рассматривается на ПТК. Такие отходы образуются на предприятиях при нейтрализации промывных вод гальванических производств, а также при нейтрализации отработанных электролитов. Образующиеся при нейтрализации осадки сушатся и вывозятся на полигоны ТКО и могут попадать в ОС. При этом теряется значительное количество ценных компонентов, которые можно было бы вернуть в хозяйственный оборот. В работе рассматривается возможность утилизации твёрдых отходов производства по нанесению цинковых покрытий, которые широко применяются в металлообрабатывающей промышленности, так как позволяют получать поверхность металлических деталей, устойчивую к коррозии [5].

Объекты и методы исследования

Для исследования процессов утилизации нам были предоставлены отходы гальванического производства, полученные при нейтрализации гидроксидом натрия смешанных кислотно-щелочных стоков с последующей сушкой образовавшихся осадков. Состав полученного гальваношлама приведён в таблице 1 [6]. Отходы были отнесены к III классу опасности. Внешний вид отхода представлен на рисунке 1.

Для утилизации отхода разрабатывали гидрометаллургическую схему с использованием растворов серной кислоты. Для подготовки растворов использовали 98% серную кислоту, квалификации «х.ч.». Также использовали хлорную известь, гидроксид натрия, квалификации «х.ч.», карбонат натрия, квалификации «х.ч.».

Определение массовой концентрации железа осуществляли методом окислительно-восстановительного титрования по ГОСТ 32517.1-2013. Метод основан на восстановлении железа(III) до железа(II) раствором хлорида олова(II) и его дальнейшим титрованием раствором двухромовокислого калия в присутствии индикатора – дифениламиносульфоната натрия. Определение массовой концентрации цинка осуществляли методом комплексонометрического титрования по ГОСТ 14048.1-93. Метод основан на титровании цинка трилоном Б при pH = 5,6–5,8 ед. в присутствии индикатора ксиленового оранжевого. Определение массовой концентрации хрома(III) осуществляли методом потенциометрического титрования по ГОСТ 15848.1-90. Метод основан на окислении хрома(III) в сернокислой среде надсернокислым аммонием в присутствии азотнокислого серебра.

Результаты и обсуждение

Согласно данным таблицы 1, твёрдый отход характеризуется высоким содержанием цинка и хрома. Попадание этого отхода на по-

Таблица 1 / Table 1

Состав твёрдых отходов гальванического производства по нанесению цинковых покрытий
Composition of solid waste of electroplating production for applying zinc coatings

Компонент / Component	Содержание, % / Content, %
Цинк, в пересчёте на гидроксид цинка Zinc, in terms of zinc hydroxide	46,0
Железо, в пересчёте на гидроксид железа(II) Iron, in terms of iron(II) hydroxide	34,0
Хром, в пересчёте на гидроксид хрома(III) Chromium, in terms of chromium(III) hydroxide	9,4
Вода / Water	8,4
Механические примеси / Mechanical admixture	2,2

Рис. 1. Вид твёрдого отхода гальванического производства по нанесению цинковых покрытий
Fig. 1. View of solid waste of electroplating production for applying zinc coatings

лигоны ТКО или в ОС приведёт к загрязнению указанными металлами. Утилизация твёрдого отхода с получением концентратов цинка и хрома позволит вернуть эти материалы в хозяйственный оборот [5, 7, 8].

Существуют различные способы переработки отходов гальвано-химических производств [5, 9–11]. Как было указано выше, для исследования процессов утилизации гальваношлама был применён гидрометаллургический процесс с использованием серной кислоты [12]. Навеску шлама растворяли в 1М растворе серной кислоты при нагревании. По окончанию процесса значение pH составило 1,0–1,5 ед. При этом растворимые соединения цинка, железа и хрома переходили в раствор в виде сульфатов. Осадок нерастворимых примесей отфильтровывали. Полученный осадок представляет собой труднорастворимые соединения, которые после промывки и нейтрализации могут быть утилизированы в качестве инертных наполнителей, например, в дорожном строительстве [13].

Отделение железа проводили переводом его в Fe^{3+} с последующим осаждением до значений pH = 3,0–3,5 ед. Для перевода железа в трёхвалентное состояние в фильтрат, полученный на первой стадии, добавляли 20% суспензию хлорной извести. При этом образуется легкофильтруемая смесь гидроксида железа(III) и сульфата кальция. Реакция может быть записана в следующем виде:

$$6FeSO_4 + 3CaOCl_2 + 6Ca(OH)_2 + 3H_2O \rightarrow 6Fe(OH)_3\downarrow + 6CaSO_4\downarrow + 3CaCl_2$$

Полученный осадок, состоящий из сульфата кальция и гидроксида железа(III), после высушивания может быть использован для производства строительного материала на основе гипсового связующего [13]. Полученный осадок отфильтровывали, промывали и сушили, после этого осуществляли нагрев для получения полугидрата сульфата кальция при температурах 150–180 °С.

Фильрат с значением pH = 3,0–3,5 ед., после отделения осадка гидроксида железа(III) и сульфата кальция, смешивали с промывным фильтратом и добавляли 10% раствор гидроксида натрия. При этом происходило выпаде-

Таблица 2 / Table 2

Характеристика веществ, полученных в результате утилизации твёрдого отхода
Characteristics of substances obtained as a result of solid waste disposal

Наименование Name	Условия получения The conditions for obtaining	Формула Formula	Характеристика, % масс Characteristic, % mass	Количество, кг/кг отхода Quantity, kg/kg of waste
Смесь оксида железа и сульфата кальция A mixture of iron oxide and calcium sulfate	Осаждение, сушка, нагрев до 180 °С Precipitation, drying, heating up to 180 °С	Fe_2O_3 $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$	Содержание Content Fe^{3+} –25,3% Содержание Content Ca^{2+} – 17,1%	0,952
Концентрат цинка Zinc concentrate	Осаждение, сушка, нагрев до 300 °С Precipitation, drying, heating up to 300 °С	ZnO	Содержание Content Zn^{2+} – 78,2%	0, 391
Концентрат хрома Chromium concentrate		Cr_2O_3	Содержание Content Cr^{3+} – 63,4%	0,087

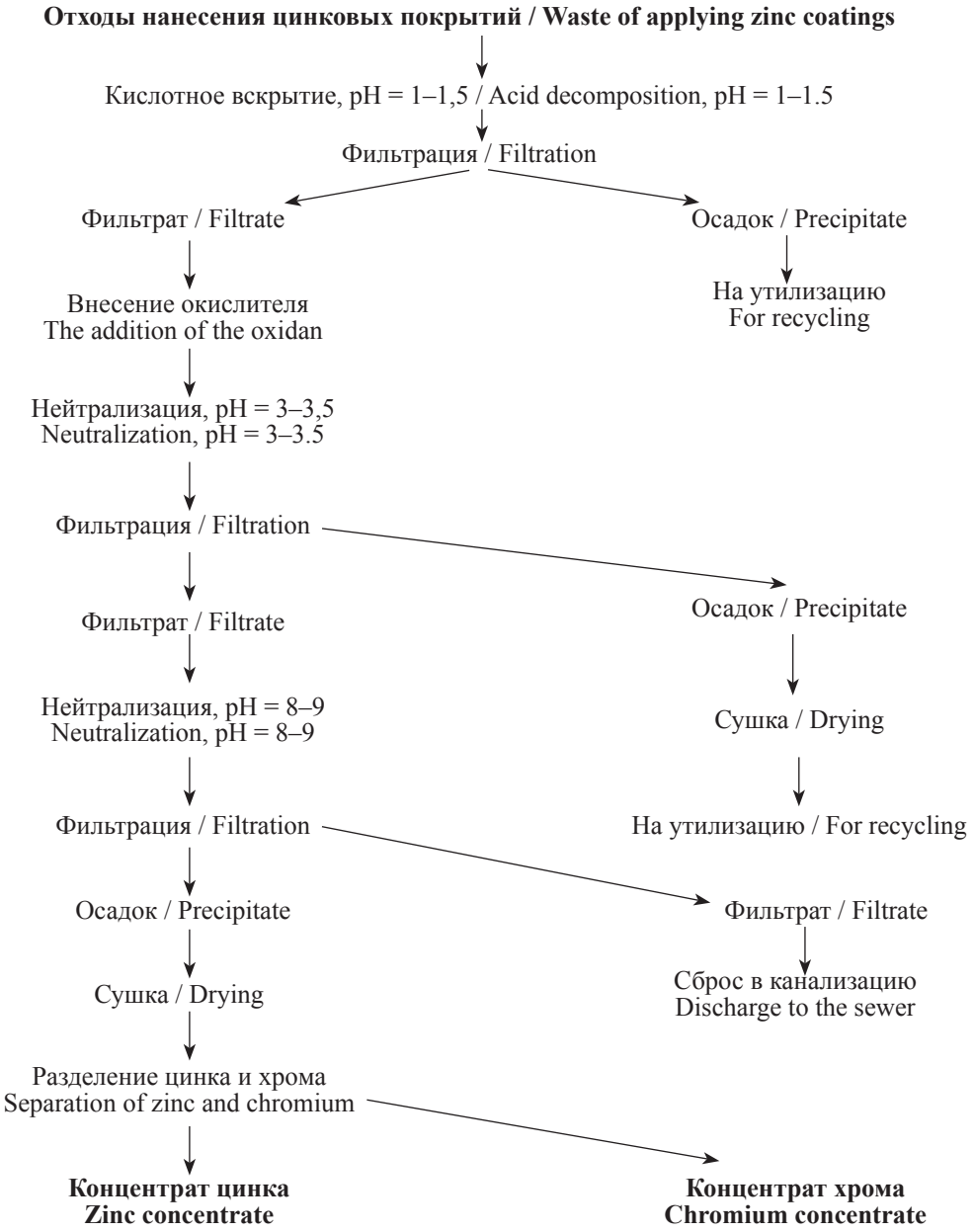


Рис. 2. Схема получения концентратов металлов из твёрдого отхода гальванического производства по нанесению цинковых покрытий
Fig. 2. Scheme for obtaining metal concentrates from solid waste of electroplating production for applying zinc coatings

a b c

Рис. 3. Вид материалов, полученных при утилизации твёрдого отхода гальванического производства по нанесению цинковых покрытий: a – смесь оксида железа и сульфата кальция; b – концентрат цинка; c – концентрат хрома
Fig. 3. View of materials obtained during the disposal of solid waste from electroplating production for the application of zinc coatings: a – a mixture of iron oxide and calcium sulfate; b – zinc concentrate; c – chromium concentrate

ние осадка гидроксидов хрома, цинка и части недоокислившегося железа(II). Осаждение осадка проводили до значений pH в фильтрате 8–9 ед. Полученный осадок отфильтровывали, промывали и сушили.

Для разделения цинка, хрома и остатков железа был проведён ещё один гидрометаллургический передел. В результате были получены концентраты хрома и цинка. Содержание хрома и цинка в концентратах приведено в таблице 2. На последней стадии цинк из раствора осаждали 5% раствором карбоната натрия. При этом образуется легкофильтруемый осадок гидроксокарбоната цинка [14]. Схема процесса утилизации отхода приведена на рисунке 2. Вид полученных при утилизации отходов показан на рисунке 3.

Заключение

Разработан способ утилизации твёрдого отхода гальванического производства по нанесению цинковых покрытий. В результате гидрометаллургического передела отхода с использованием раствора серной кислоты удалось получить концентраты цинка и хрома в виде оксидов, которые затем могут быть использованы в качестве сырья для получения различных материалов. Также при утилизации был получен материал в виде смеси оксида железа и сульфата кальция, который может использоваться как компонент строительных материалов на основе гипсового связующего. Проведённые исследования показали, что такой вид отходов может быть эффективно утилизирован с получением ценных веществ и материалов. Депонирование отхода на полигонах ТКО или в ОС приведёт не только к загрязнению природных объектов, но и к потере ценного сырья для получения различной хозяйственной продукции. Целесообразно рассмотреть возможность обезвреживания таких отходов на создаваемых ПТК по обращению с отходами I и II классов опасности.

References

1. Petrov V.G. About prospects of processing and neutralization of industrial waste in the Udmurt Republic // Vestnik Udmurtskogo universiteta. Seriya “Fizika i Khimiya”. 2013. No. 2. P. 3–15 (in Russian).

2. De Oliviera C.I.M., Filho F.J.D.P., Moura J.V.B., Freitas D.M.G., Santiago M.O. Characterization of galvanic sludges waste derived of the metal plating industry from Cariri region, northereastern of Brazil // Materials Science Forum. Sept. 2018. No. 930 MSF. P. 541–545. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.930.541

3. Perez-Villarezo L., Martinez S., Carraso-Hurtado B., liche-Quesada D., Urena-Nieto C., Sanchez-Soto P.J. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay brics // Applied Clay Science. 2015. No. 105–106. P. 89–499. doi: 10.1016/j.clay.2014.12.022

4. Technological solutions for processing, recycling and neutralization of waste in the design of industrial and technical complexes. Moskva: RosRAO, 2019. 105 p. (in Russian).

5. Vinogradov S.S. Environmentally safe galvanic production. Moskva: Globus, 1998. 302 p. (in Russian).

6.Passport of waste of hazard classes I–IV. Izhevsk: LLC “Gals”, 2020. 3 p. (in Russian).

7. Andreola F., Barbieri L., Bondioli F., Cannio M., Ferrari A.M., Lancellitti I. Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges // Journal of Hazardous Materials. 2008. No. 156. P. 466–471. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.075

8. Zheng Y., Dong K., Wang Q., Zhang S.J., Zhang Q.Q., Lu X.M. Electrodeposition of zinc coatings from solutions of zinc oxide in imidazolium chloride // Science Chine Journal. 2012. No. 8. P. 1587–1597. doi: 10.1007/s11426-012-4682-y

9. Hoffman G., Schirmer M., Bilitewski B., Kaszas-Savos M. Thermal treatment of hazardous waste for heavy metal recovery // Journal of Hazardous Materials. 2007. No. 3. P. 351–357. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.080

10. Amaral F.A.D., Dos Santos V.S., Bernandes A.M. Metals recovery from galvanic sludge by sulfate roasting and thiosulfate leachging // Minerals Engineering. 2014. No. 60. P. 1–7. doi: 10.1016/j.mineng.2014.01.017

11. Rossini G., Bernardes A.M. Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hudroometallurgical treatment // Journal of Hazardous Materials. 2006. No. 1–3. P. 210–216. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.035

12. Petrov V.G., Semakin V.P., Trubachev A.V. The use of acid reagents in the disposal of sewage sludge. Izhevsk: IPM UB RAS, 2005. 186 p. (in Russian).

13.Komar A.G., Bazhenov Yu.M., Sulimenko L.M. Building materials production technology. Moskva: Vysshaya shkola, 1990. 446 p. (in Russian).

14. Smirnov D.N., Genkin V.E. Wastewater treatment in metal working processes. Moskva: Metallurgiya, 1989. 224 p. (in Russian).

УДК 628.3

doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-111-116

Перспективы сонохимической обработки сточных вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества

© 2020. Р. К. Закиров, к. т. н., доцент,
Ф. Ю. Ахмадуллина, ст. преподаватель,
Е. С. Балымова, к. т. н., доцент,
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68,
e-mail: zakrus@mail.ru

Проведены исследования по изучению влияния низкочастотного ультразвука на деструкцию неионогенных синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) различной молекулярной массы для подтверждения перспективности его использования в процессе локальной очистки сточных вод, содержащих данные поллютанты. Оценку уровня дезинтеграции полиэтиленоксида и оксанола осуществляли двумя методами в сравнительном аспекте: вискозиметрией и фотоколориметрией. Выявлен аналогичный характер зависимостей эффективности деструкции неионогенных СПАВ, полученных на основе фотоколориметрических и вискозиметрических измерений. Установлено более значительное влияние интенсивности ультразвукового воздействия на степень разложения неионогенных СПАВ по сравнению с продолжительностью ультразвуковой обработки. Показана возможность проявления поверхностно-активных свойств у продуктов распада исследованных поллютантов. Предложены перспективные режимы ультразвуковой обработки промышленных стоков. Подтверждена возможность использования вискозиметрического метода для экспресс-определения наиболее эффективного режима ультразвукового воздействия.

Ключевые слова: синтетические поверхностно-активные вещества, ультразвук, очистка сточных вод, фотометрия, вискозиметрия.

Prospects for sonochemical treatment of wastewater containing synthetic surfactants

© 2020. R. K. Zakirov ORCID: 0000-0003-3771-4077,
F. Y. Akhmadullina ORCID: 0000-0001-6538-5616,
E. S. Balymova ORCID: 0000-0002-4268-7600,
Kazan National Research Technological University,
68, Karla Marksa St., Kazan, Russia, 420015,
e-mail: zakrus@mail.ru

Experimental studies have been carried out to study the effect of low-frequency ultrasound on the destruction of nonionic synthetic surfactants, which have different molecular weights. Model solutions of two nonionic surfactants: polyethylene oxide and oxanol were chosen as the objects of study. The studies were carried out in order to confirm the prospects of using low-frequency ultrasound in the process of local treatment of wastewater containing nonionic synthetic surfactants. The level of disintegration of polyethylene oxide and oxanol was evaluated by two methods in a comparative aspect: viscometry and photocolorimetry. A similar nature of the dependences of the destruction efficiency of nonionic surfactants obtained on the basis of photocolorimetric and viscometric measurements was revealed. The possibility of using the viscometric method for express determination of the most effective mode of ultrasonic exposure has been confirmed.

A more significant effect of the intensity of ultrasonic action on the degree of decomposition of nonionic surfactants was found in comparison with the duration of ultrasonic treatment. The possibility of manifestation of surface-active properties in the decay products of the studied pollutants is shown. Prospective modes of ultrasonic treatment of industrial effluents are proposed. As a result of the research, the most promising from the point of view of economics and purification efficiency mode of preliminary ultrasonic treatment of industrial effluents was established: 6 W/cm^2 intensity and 1 min duration. This mode provides a sufficiently high efficiency of decomposition of nonionic surfactants. At significant initial concentrations of nonionic surfactants in wastewater (above 50 mg/dm^3), it is recommended to increase the intensity of ultrasonic action.

Keywords: synthetic surfactants, ultrasound, wastewater treatment, photometry, viscosimetry.

К приоритетным поллютантам промышленных сточных вод (СВ) относятся синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), в большей части плохо поддающиеся биоразложению и затрудняющие окисление других загрязнителей [1–5]. Причиной их негативного воздействия на процесс биологической очистки, как наиболее распространённого способа очистки СВ, служат токсичность СПАВ и высокая способность к пенообразованию. Поэтому наличие поверхностно-активных веществ в стоках даже в низких концентрациях, до 0,5 мг/дм^3, обусловливает интенсивное образование пены в аэротенках, что приводит к нарушению кислородного режима и созданию неблагоприятных условий для развития биоценоза активного ила (АИ), осуществляющего очистку промышленных стоков [2], ухудшению его седиментационных свойств.

Токсичность СПАВ связывают с их взаимодействием с компонентами цитоплазматической мембраны (ЦМ), вследствие чего она перестаёт служить барьером проницаемости. Деструкция ЦМ с последующим проникновением поллютанта внутрь клетки и взаимодействием с клеточными белками, липидами и липопротеидами может привести к гибели клетки [6].

Полифункциональность действия СПАВ, а также биорезистентность большинства из них приводит к снижению степени очистки промышленных стоков.

В связи с этим, система водоотведения, обычно базирующаяся на смешении локальных СВ с последующей очисткой объединённого стока на биологических очистных сооружениях, не всегда эффективна, несмотря на снижение его токсичности в результате разбавления. Это особенно характерно для предприятий химической и нефтехимической отрасли, непостоянство состава и расхода СВ которых обусловливает формирование неадаптированного АИ, неспособного ассимилировать специфические загрязняющие вещества. В результате качество очищенных стоков не отвечает нормативным требованиям по токсичным и биорезистентным поллютантам, особенно в случаях аномальных сбросов.

Один из перспективных путей решения проблемы – предварительная обработка СВ, содержащих экотоксиканты, в поле ультразвуковых волн, учитывая высокую технологичность способа [7–9] и способность низкочастотного ультразвука деструктировать большой ряд химических соединений различной природы [10–13]. Его реализации в практике водоочистки способствуют разработки в области создания современных экономичных ультразвуковых установок [14].

Целью настоящей работы являлось исследование принципиальной возможности использования низкочастотного ультразвука для разложения биорезистентных неионогенных СПАВ, содержащихся в сточных водах производств органического синтеза.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись модельные растворы двух неионогенных СПАВ: полиэтиленоксида и оксанола, характеристики которых представлены в таблице 1 [15, 16].

Выбор последних был обусловлен их наличием в СВ производств органического синтеза. Концентрация растворов изменялась в пределах от 0,5 до 50 мг/дм^3 в соответствии с условиями функционирования действующих очистных сооружений. Влияние низкочастотного ультразвука (22 кГц) на деструкцию СПАВ изучали в статических условиях на установке УЗДН-А (Бийск, Россия), для чего пробы исследуемых растворов объёмом 100 см^3 подвергали ультразвуковой обработке (УЗО), варьируя как интенсивность, так

Таблица 1 / Table 1

Характеристика объектов исследования / Characterization of research objects

Название Title	Формула Formula	Молекулярная масса Molecular weight	ПДК, мг/дм^3 Maximum permissible concentration, mg/dm^3	Класс опасности Hazard class
Полиэтиленоксид Polyethylene oxide	$H–[O–CH_2–CH_2–]_n–OH$	$1{,}3 \cdot 10^6$	10	4
Оксанол Oxanol	$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$	$5 \cdot 10^3$	0,1	3

и продолжительность воздействия. Оценку эффективности ультразвукового воздействия (УЗВ) осуществляли с использованием вискозиметрического и фотоколориметрического методов с последующим сопоставлением экспериментальных данных.

Измерение вязкости растворов СПАВ проводили при t = 25 °С согласно [17] с использованием вискозиметра Уббелоде с диаметром капилляра 0,73 мм. Для получения достоверных результатов определение времени истечения растворов полиэтиленоксида, оксанола и растворителя осуществляли не менее 5–6 раз.

Изменение концентрации растворов СПАВ при УЗВ определяли фотометрическим методом с использованием фосфорновольфрамовой кислоты согласно ПНД Ф 14.1:2.247–07. Оптическую плотность измеряли на фотоколориметре (КФК-2-УХЛ 4.2 ООО «НТФ Вольта»). Погрешность определения не превышала 5%. Эффективность разложения СПАВ при УЗО определяли по формуле:

$$Э = \frac{C_н - C_к}{C_н} \cdot 100,$$

где $C_н$, $C_к$ – концентрация СПАВ до и после УЗО, мг/дм^3.

Результаты и обсуждение

Выбор метода вискозиметрии, учитывая взаимосвязь вязкости и молекулярной массы водорастворимых полимеров [18], был обусловлен простотой аппаратурного оформления и экспрессностью при минимальных затратах, что позволяет его использовать в производственных условиях для предварительной оценки степени разложения СПАВ различной природы при предобработке промышленных стоков (табл. 2, рис. 1).

Результаты, приведённые в таблице 2, свидетельствуют, что на деструкцию СПАВ влияет как интенсивность, так и продолжительность УЗО. Более значительное влияние на

Таблица 2 / Table 2

Усреднённая эффективность (%) разложения неионогенных СПАВ при УЗО
The average efficiency (%) of the nonionic surfactants decomposition during ultrasonic treatment

СПАВ Synthetic surfactants	Интенсивность, Вт/см² Intensity, W/cm²	Продолжительность обработки, мин Processing time, min		
		0,5	1	5
		эффективность, % / efficiency, %		
Полиэтиленоксид Polyethylene oxide	2	3,5	7	16,5
	6	43,4	51,4	55,9
	10	51,9	56,0	59,9
Оксанол Oxanol	2	6,7	19,8	26,2
	6	49,4	53,9	57,8
	10	59,2	61,6	67,0

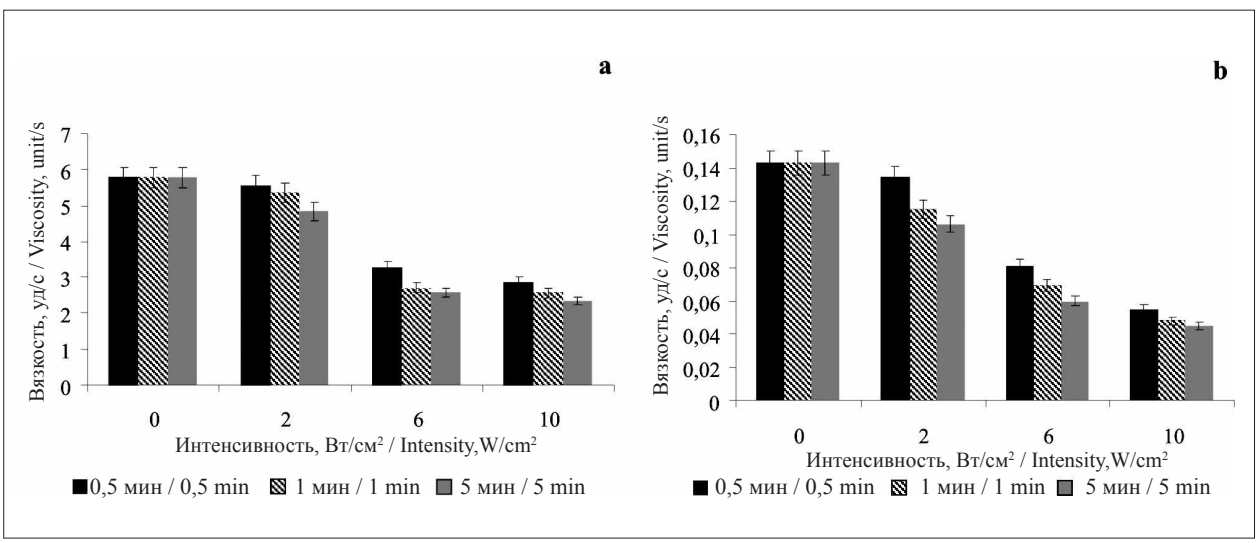


Рис. 1. Влияние УЗО на вязкость: a – раствора полиэтиленоксида; b – раствора оксанола
Fig. 1. The effect of ultrasonic treatment on the viscosity of: a – a polyethylene oxide solution; b – an oxanol solution

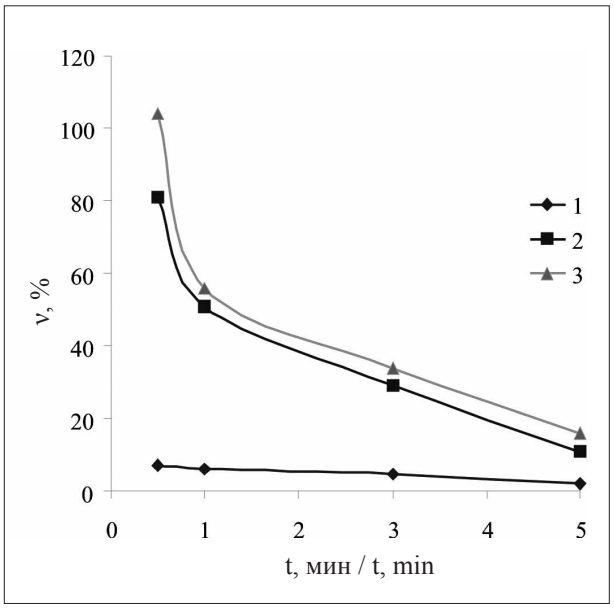


Рис. 2. Скорость деструкции полиэтиленоксида: 1) I = 2 Вт/см^2; 2) I = 6 Вт/см^2; 3) I = 10 Вт/см^2
Fig. 2. The destruction rate of polyethylene oxide: 1) I = 2 W/cm^2; 2) I = 6 W/cm^2; 3) I = 10 W/cm^2

их разложение оказывает интенсивность УЗО (40–50%). Увеличение продолжительности обработки при постоянной интенсивности УЗО вызывает значительно меньшую деструкцию полимеров (8–20%). На разложение неионогенных СПАВ оказывает также влияние их молекулярная масса. Во всех экспериментах степень деструкции низкомолекулярного оксанола была выше высокомолекулярного полиэтиленоксида.

Максимальные величины степени разложения исследованных высокомолекулярных соединений (ВМС) были достигнуты при интенсивности и продолжительности УЗО – 10 Вт/см^2 и 5 мин соответственно. Однако с позиции экономической целесообразности более перспективен режим УЗО: 6 Вт/см^2 и 1 мин, также обеспечивающий высокую степень деструкции как полиэтиленоксида, так и оксанола, что наглядно демонстрируют данные по скорости их разложения (процент/мин). Скорость разложения определяли как частное от деления рассчитанной эффективности на продолжительность УЗО модельного раствора при постоянной интенсивности низкочастотного ультразвука (рис. 2).

Возможность проявления поверхностно-активных свойств у продуктов распада исследуемых неиногенных СПАВ при их дезинтеграции обусловила проведение фотоколориметрических исследований растворов полиэтиленоксида в концентрациях 5–50 мг/дм^3 (табл. 3) с обязательным контролем изменения содержания СПАВ, определяемого стандартным методом, согласно ПНД Ф 14.1:2.247-07.

Результаты фотоколориметрических измерений также подтверждают превалирующее влияние интенсивности низкочастотного ультразвука на деструкцию неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ). При этом можно отметить тенденцию роста степени деструкции полиэтиленоксида при повышении концентрации раствора ВМС. Это не противоречит ранее полученным данным. При работе с полиакриламидом и поливинилпирролидоном авторы показали, что эффективность деструктирующего дей-

Таблица 3 / Table 3
Усреднённая эффективность (%) деструкции полиэтиленоксида по фотоколориметрическим данным
The average efficiency (%) of the polyethylene oxide destruction by photocolorimetric data

Начальная концентрация СПАВ, мг/дм^3 Initial concentration of surfactants, mg/dm^3	Интенсивность УЗО, Вт/см^2 Ultrasonic sound intensity, W/cm^2	Продолжительность УЗО, мин Duration of ultrasonic treatment, min		
		0,5	1	3
		эффективность, % / efficiency, %		
5	2	12,7	14,0	15,7
	6	14,5	16,9	19,9
	10	22,1	25,6	29,3
10	2	14,4	17,7	18,74
	6	20,3	22,5	24,1
	10	24,9	27,4	32,0
30	2	14,7	18,2	29,1
	6	21,7	24,9	29,4
	10	25,4	29,9	36,0
50	2	15,0	18,6	19,3
	6	23,1	27,3	34,8
	10	26,0	32,5	40,0

ствия ультразвука зависит от концентрации растворов ВМС, что связано с действием механических напряжений при деформации макромолекул потоком растворителя и явлением кавитации [19]. Принято считать, что в очень разбавленных растворах молекула при УЗО колеблется вместе с растворителем, тогда как при высоких концентрациях растворитель достаточно прочно связан с сеткой геля и неспособен к самостоятельным колебаниям, и только в промежуточной области имеет место относительное движение между жидкостью и молекулами полимера, приводящее к их разрушению. Причём деструкционные процессы для большого ряда различных по природе водорастворимых (со)полимеров связаны с разрывом скелетных С–С связей макромолекул. Анализ спектров электронного парамагнитного резонанса продуктов распада полиэтиленоксида показали, что при низких температурах свободный радикал возникает на атоме углерода, но не на атоме кислорода, свидетельствуя, что механокрекинг протекает по углерод–углеродным связям, а не по углерод–кислородным [20].

Сопоставление данных вискозиметрических (рис. 3, кривые 1, 2) и фотоколориметрических (рис. 3, кривая 3) измерений при максимальной продолжительности УЗО (10 мин) подтвердило предположение, что продукты распада высокомолекулярных НПАВ могут обладать поверхностно-активными свойствами, учитывая заметные различия в величинах эффективности их разложения, определяемых вискозиметрическим и фотоколориметрическим методами.

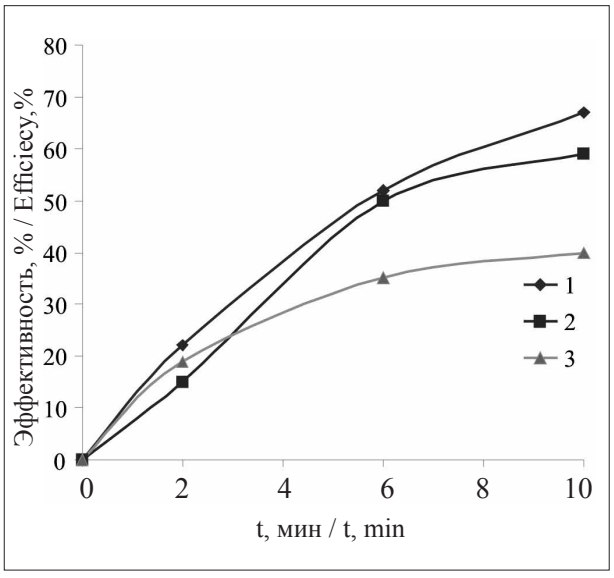


Рис. 3. Эффективность деструкции НПАВ после УЗО, концентрацию которых определяли вискозиметрически (1, 2) и фотоколориметрически (3): 1) оксанол; 2) ПЭО; 3) НПАВ
Fig. 3. Efficiency of the nonionic surfactants destruction after ultrasonic treatment, the concentration of which was determined viscometrically (1, 2) and photocolorimetrically (3): 1) oxanol; 2) polyethylene oxide; 3) nonionic surfactants

Следует отметить аналогичность характера зависимостей, полученных двумя методами. Это предполагает возможность использования метода вискозиметрии в практике при определении оптимального режима УЗО производственных стоков, содержащих НПАВ.

Заключение

Таким образом, проведённые исследования свидетельствуют о возможности применения низкочастотного ультразвука для предварительной обработки СВ, содержащих СПАВ, перед их поступлением на узел биологической очистки, обеспечивая требуемое качество очищенных стоков. Полученные результаты показывают, что экономически и технологически оправданным режимом предварительной УЗО промышленных стоков является режим: интенсивность – 6 Вт/см^2, продолжительность – 1 мин, обеспечивающий достаточно высокую эффективность разложения СПАВ. Увеличение интенсивности УЗО желательно при содержании СПАВ в СВ выше 50 мг/дм^3.

References

1. Liwarska-Bizukojc E., Scheumann R., Drews A., Bracklow U., Kraume M. Effect of anionic and nonionic surfactants on the kinetics of the aerobic heterotrophic biodegradation of organic matter in industrial wastewater // Water Research. 2008. V. 42. No. 4–5. P. 923–930. doi: 10.1016/j.watres.2007.09.008

2. Zhmur N.S. Process control and control of the result of wastewater treatment at facilities with aeration tanks. Moskva: Luch, 1997. 169 p. (in Russian).

3. Domracheva L.I., Simakova V.S. Reactions of pro- and eukaryotic microorganisms to the action of synthetic surfactants (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 1. P. 5–17 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-1-005-017

4. Vlachy N., Touraud D., Heilmann J., Kunz W. Determining the cytotoxicity of catanionic surfactant mixtures on Hela cells // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2009. V. 70. No. 2. P. 278–280. doi: 10.1016/j.colsurfb.2008.12.038

5. Schreiberová O., Hedbávná P., Čejková A., Jirku V., Masák J. Effects of surfactants on the biofilm of *Rhodococcus*

erythropolis, a potent degrader of aromatic pollutants // New Biotechnology. 2012. V. 30. No. 1. P. 62–68. doi: 10.1016/j.nbt.2012.04.005

6. Soroka S.A. Influence of acoustic vibrations on biological objects // Vibratsiya v tekhnike i tekhnologiyakh. 2005. No. 1. P. 39–41 (in Russian).

7. Shilyaev A.S. Ultrasound in science, engineering and technology. Gomel: Institute of Radiology, 2007. 412 p. (in Russian).

8. Yang B., Zuo J., Liu F., Yu X., Tang X., Gan L., Jiang H. Effective ultrasound electrochemical degradation of methylene blue wastewater using a nanocoated electrode // Ultrasonics Sonochemistry. 2014. V. 21. No. 4. P. 1310–1317. doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.01.008

9. Gao A., Wan J., Wu C., Gao H. Treatment pharmaceutical wastewater using fenton oxidation, ultraviolet, and ultrasound processes // Fresenius Environmental Bulletin. 2013. V. 22. No. 2. P. 449–454.

10. Akopyan B.V., Ershov Yu.A. Fundamentals of the interaction of ultrasound with biological objects // Ultrasound in medicine, veterinary medicine and experimental biology: textbook. Moskva: MSTU named after N.E. Bauman, 2005. 224 p. (in Russian).

11. Sangave P.C., Gogate P.R., Pandit A.B. Ultrasound and ozone assisted biological degradation of thermally pretreated and anaerobically pretreated distillery wastewater // Chemosphere. 2007. V. 68. No. 1. P. 42–50. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.12.052

12. Matouq M.A.-D., Al-Anber Z.A. The application of high frequency ultrasound waves to remove ammonia from simulated industrial wastewater // Ultrasonics Sonochemistry. 2007. V. 14. No. 3. P. 393–397. doi: 10.1016/j.ultsonch.2006.09.003

13. Sangave P.C., Pandit A.B. Ultrasound pretreatment for enhanced biodegradability of the distillery wastewater // Ultrasonics Sonochemistry. 2004. V. 11. No. 3–4. P. 197–203. doi: 10.1016/j.ultsonch.2004.01.026

14. Getalov A.A. Method for ultrasonic cavitation treatment of liquid media and objects located in the environment // Patent RU 2455086 C1. Application: 2011117049/05, 03.05.2011. Date of publication: 10.07.2012. Bul. 19 (in Russian).

15. Lukinykh N.A. Treatment of waste water containing synthetic surfactants. Moskva: Stroyizdat, 1972. 94 p. (in Russian).

16. Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation of December 13, 2016 No. 552 "On approval of water quality standards for fishery water bodies, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of fishery water bodies" (as amended on October 12, 2018) [Internet resource] http://docs.cntd.ru/document/420389120 (Accessed: 16.08.2020) (in Russian).

17. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solutions. Moskva: Binom. Laboratoriya znaniy, 2007. 528 p. (in Russian).

18. Grassi N., Scott J. Destruction and stabilization of polymers. Moskva: Mir, 1988. 240 p. (in Russian).

19. Sister V.G., Kirshankova E.V. Ultrasonic techniques in removing surfactants from effluents by electrocoagulation // Chemical and Petroleum Engineering. 2005. No. 10. P. 38–39. doi: 10.1007/s10556-006-0017-1

20. Zakirov R.K., Sirotkin A.S., Akhmadullina F.Yu. Ultrasonic pretreatment of chemical production wastewater // Khimicheskaya promyshlennost segodnya. 2011. No. 3. P. 32–37 (in Russian).

УДК 628.31 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-117-122

Наноструктурированные реагенты на основе железа в процессах биологической очистки сточных вод

© 2020. Й. В. Кобелева, к. т. н., ст. преподаватель,
А. С. Сироткин, д. т. н., профессор, зав. кафедрой,
Т. В. Вдовина, к. т. н., доцент, Н. Н. Шургалина, магистрант,
Е. И. Сидорова, магистрант,
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68,
e-mail: ioldiz-ksu@mail.ru

В качестве современных инновационных предложений в технологиях водоочистки и водоотведения промышленных предприятий и коммунально-бытовых объектов выступают совместные во времени и в пространстве процессы биологической и реагентной очистки для повышения эффективности удаления разнообразных примесей воды и улучшения физиологических характеристик, биохимических и эксплуатационных свойств микроорганизмов – деструкторов загрязняющих веществ. При этом актуальной является оценка влияния вносимого реагента на микробное сообщество активного ила (АИ). Одно из перспективных направлений в развитии процессов совместной биологической и реагентной очистки сточных вод (СВ) – разработка инновационных реагентных препаратов на основе наноструктурированных металлов, в частности, железа. В данной работе представлены результаты по получению наночастиц железа, экспериментальному определению дозировки наночастиц железа в систему очистки СВ. Выполнен сравнительный анализ эффективности применения наноструктурированных реагентов на основе железа в процессах биологической очистки СВ для удаления соединений фосфора. Кроме того, эффективность процессов очистки оценивали по изменению концентраций органических веществ, соединений азота, фосфора, а также по ферментативной активности микробного сообщества АИ. Результаты экспериментальных исследований показали, что при применении наноструктурированных реагентов улучшается важнейший технологический параметр процесса – седиментация АИ. Полученные результаты свидетельствуют о повышении эффективности очистки СВ во всех образцах с железосодержащими реагентами. Анализ состояния микробного сообщества по ферментативной активности АИ показал, что при применении реагентных препаратов на основе наноструктурированного железа не отмечено ингибирования микробной активности.

Ключевые слова: активный ил, сточные воды, биологическая очистка, реагенты, наночастицы железа, дефосфотация, седиментация.

Iron-based nanostructured reagents in the processes of biological wastewater treatment

© 2020. Y. V. Kobeleva ORCID: 0000-0003-3203-9164, A. S. Sirotkin ORCID: 0000-0002-4480-9907,
T. V. Vdovina ORCID: 0000-0002-9439-8018, N. N. Shurgalina ORCID: 0000-0001-6174-2196,
E. I. Sidorova ORCID: 0000-0001-6090-1693,
Kazan National Research Technological University,
68, Karla Marksa St., Kazan, Russia, 420015,
e-mail: ioldiz-ksu@mail.ru

The joint in the time and in the space biological and reagent treatment processes act as the modern innovative proposals in water treatment and sewerage technologies in order to increase the efficiency of removing various water impurities and improve the physiological characteristics, biochemical and operational properties of microorganisms – destructors of pollutants. Moreover, it is relevant to assess the effect of reagent which is introduced into the microbial community of the activated sludge (AS). One of the promising directions of development for joint biological and reagent wastewater treatment is the design of innovative reagent preparations based on nanostructured metals, in particular iron. This work presents the results of obtaining iron nanoparticles, experimental determination of the dosage for iron nanoparticles in wastewater treatment system. Comparative analysis has been performed to assess how the iron-based nanostructured reagents used in the processes of biological wastewater treatment remove phosphorus compounds. In addition, the efficiency of the treatment processes was evaluated by the extent to which the concentrations of organic substances, nitrogen compounds, phosphorus were changed, as well as by the enzymatic activity of the AS microbial community. The results of experimental studies have shown that the use of nanostructured reagents improves the most important technological parameter of the process – sedimentation of the AS. The results indicate the increase in the wastewater treatment efficiency in all samples with iron-containing reagents. The analysis of the microbial community

state on the AS enzymatic activity has shown that the inhibition of microbial activity was not observed when applying the reagents based on nanostructured iron.

Keywords: active sludge, wastewater, biological treatment, reagents, iron nanoparticles, dephosphorization, sedimentation.

Утилизация и обезвреживание сточных вод (СВ) представляет собой одну из самых важных экологических проблем настоящего времени. С целью её решения разработано множество разнообразных технологических приёмов, в основе которых лежат физико-химические и биохимические процессы деградации нежелательных примесей – компонентов СВ [1]. Большую историю имеют также биологические методы очистки СВ, которые широко используются в настоящее время [2].

В технологиях водоотведения промышленных предприятий и коммунально-бытовых объектов традиционно реализуются процессы механической, физико-химической и биологической очистки, где важнейшим технологическим этапом является биологическая очистка СВ, эффективность которой зависит от состава и состояния микробного сообщества, в частности, во флокулированном виде – активном иле (АИ) в аэрационных сооружениях – аэротенках.

При этом следует отметить, что традиционная биологическая очистка СВ не обеспечивает достаточной глубины удаления биогенных элементов, что приводит к процессам эвтрофикации водоёмов и, как следствие, к нарушению водных экосистем и гибели их обитателей. Согласно современным воззрениям, главенствующая роль в эвтрофикации водоёмов принадлежит фосфору, поэтому для сдерживания процессов эвтрофикации необходимо в первую очередь удалять соединения фосфора. Соединения азота и фосфора традиционно являются постоянными компонентами коммунально-бытовых СВ, однако в настоящее время и на промышленных объектах всё чаще возникают проблемы удаления биогенных элементов [3, 4]. В последнее время для осаждения различных примесей используются коагулянты. Метод очистки СВ осаждением загрязняющих примесей в виде труднорастворимых соединений является одним из основных, применяемых на производствах [5].

Обычно в водоочистке для удаления соединений фосфора применяют реагенты на основе солей железа и алюминия, такие как $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ и другие [6, 7]. Однако эффективность их применения является недостаточно высокой, в связи с чем продолжаются поиски и разработка новых реагентных препаратов. Одним из перспективных направлений является разработка и изучение инновационных реагентов на основе наноструктурированных металлов. К таким реагентным препаратам относятся Biokat P500 и Nanofloc A644 компании VTA(Австрия) [8, 9], рекомендованные для применения в процессах биологической очистки СВ в непосредственном контакте с микроорганизмами (МО), участвующими в удалении примесей из воды.

Кроме того, исследовательский интерес представляет применение реагентного раствора металлических наночастиц оксида железа (Fe_3O_4) в процессах очистки СВ от биогенных элементов самостоятельно. Большинство исследований описывают применение наноструктурированного оксида железа Fe_3O_4 для очистки грунтовых вод [10–14]. При этом было отмечено стимулирование микробной активности при применении Fe_3O_4 в форме наночастиц, что способствует повышению эффективности биологической очистки СВ [15].

Таким образом, целью настоящей работы являлась сравнительная оценка эффективности применения наноструктурированных реагентов на основе железа с известными реагентами в процессах биологической очистки сточных вод.

Объекты и методы исследования

В качестве исследуемых реагентных препаратов в работе выступали инновационные реагентные препараты Biokat P500 и Nanofloc A644, а также образцы реагента на основе ферромагнитных наночастиц оксида железа, полученные в лабораторных условиях.

Реагентные препараты фирмы VTA являются комплексными коагулянтами-флокулянтами на основе солей железа и алюминия [8, 9]. Согласно паспортным данным, применение данных реагентов обеспечивает улучшение отделения биомассы АИ от очищенной воды, а кроме того, реагент Biokat P500 повышает эффективность дефосфатации СВ.

Эффективность совместной биологической и физико-химической очистки с применением Biokat P500 по комплексу параметров процесса была изучена и подтверждена ранее [16]; при этом интерес представляло детальное

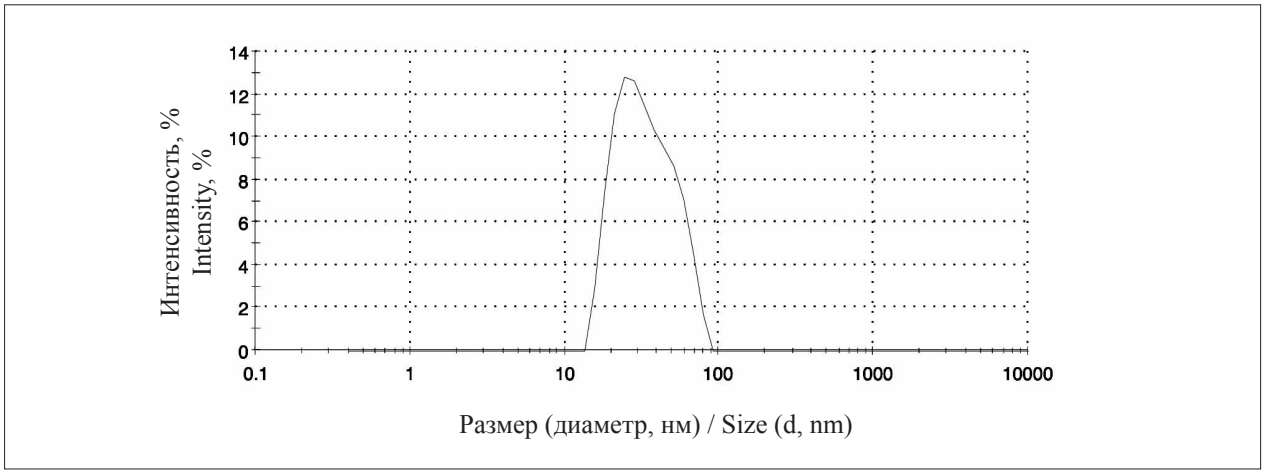


Рис. 1. Распределение частиц реагента Biokat P500 по размерам в растворе с дозировкой 50 мкл/дм^3
Fig. 1. Particle distribution of reagent Biokat P500 by size in solution with a dosage of 50 μL/dm^3

изучение состава препарата и выявление зависимости эффективности очистки от наличия в составе железа в наноструктурированной форме. Для этого проводились исследования реагента Biokat P500 методом динамического рассеяния света на лазерном анализаторе наночастиц «Malvern Zetasizer Nano» (Великобритания) (рис. 1) [17, 18].

Интенсивность сигнала (по оси ординат) отражает относительную величину светорассеяния веществами в исследуемых образцах, таким образом, демонстрирует отклик системы на светопропускание.

Дозировки были выбраны, исходя из ранее проведённых исследований [16], и составили 10, 50 и 100 мкл/дм^3. Для приготовления рабочих растворов в качестве растворителя использовали дистиллированную воду. Для сравнения размеров частиц с другим реагентом, имеющим в своем составе наноразмерные частицы, был выбран препарат того же производителя – коагулянт Nanofloc A644. Согласно паспортным данным [8, 9], в исследуемом реагентном препарате содержится железо в форме наноразмерных частиц ферромагнетита, что определяет высокую степень агрегирования отрицательно заряженных микробных клеток и улучшение седиментационных свойств биомассы АИ в присутствии реагента.

Помимо наноразмерного железа в составе Biokat P500 также присутствуют гидроксохлорид полиалюминия и сополимер эпихлоргидрина и диметиламина, что предполагает наличие в исходном растворе реагента частиц разного размера.

Экспериментальные исследования сравнительной оценки эффективности применения в процессах биологической очистки СВ наночастиц Fe_3O_4 и реагентного препарата Biokat P500 проводили в лабораторных условиях. Активный ил вносили в модельный раствор коммунально-бытовых СВ в количестве, соответствующем 2 г/дм^3 по сухому веществу. Периодическое культивирование АИ проводили в течение 4-х ч при нормальных условиях и непрерывной аэрации. В работе исследовали микробное сообщество АИ биологических очистных сооружений г. Зеленодольска Республики Татарстан.

Определение дозировки наночастиц оксида железа в суспензии АИ для обеспечения эффективного процесса очистки вод было проведено по наиболее важным показателям очистки вод. Для реагента Biokat P500 дозировка была определена из результатов ранее проведённых экспериментов [16] и составила 50 мкл/дм^3, для раствора ферромагнитных наночастиц оксида железа дозировку установили опытным путём, она составила 100 мкл/дм^3.

Результаты и обсуждение

Результаты измерения размера частиц и их доли в составе реагентов, а также разброс полученных значений по дисперсности частиц представлены в таблице 1.

Результаты наблюдений использованной методике измерений [17, 18] указывают на то, что основные растворы реагентов обладают полидисперсностью, о чём свидетельствует наличие частиц двух фракций в диапазоне от 60 до 354 нм для Biokat P500 и от 1 до 9 нм – для раствора Nanofloc A644. В растворе реагента Biokat P500 частицы значительно крупнее, чем в реагенте Nanofloc A644, что, как было сказано выше, может быть связано с

Таблица 1 / Table 1

Размеры частиц и их доля в исследуемых образцах
Particle sizes and their proportion in the test samples

Исследуемый образец Test sample	Доля частиц определённого размера в образце Fraction of particles of a certain size in the sample	
	средний размер (диаметр, нм) the average size (diameter, nm)	доля, % fraction, %
Biokat P500	354±7	51,3±1,0
	63,2±1,2	48,7±1,0
Nanofloc A644	8,1±0,1	87,8±1,8
	1,50±0,03	12,20±0,24

Таблица 2 / Table 2

Размеры частиц и распределение их по объёму в растворах реагента
Particle size and volume distribution in reagent solutions

Исследуемый образец Test sample	Доля частиц определённого размера в образце Fraction of particles of a certain size in the sample	
	средний размер (диаметр), нм the average size (diameter, nm)	доля, % fraction, %
Biokat P500 10 мкл/дм^3 / 10 μL/dm^3	316±6	50,0±1,0
	33,2±0,6	43,5±0,8
Biokat P500 50 мкл/дм^3/ 50 μL/dm^3	13,7±0,2	6,5±0,1
	35,6±0,7	100,0±2,0
Biokat P500 100 мкл/дм^3/ 100 μL/dm^3	18,5±0,3	73,1±1,4
	86,3±1,7	26,9±0,5

присутствием в составе Biokat P500 полимерных компонентов и комплексов.

На следующем этапе были проанализированы рабочие растворы реагента Biokat P500 в дистиллированной воде, приготовленные из его основного раствора (табл. 2).

Полученные результаты свидетельствуют о неоднородном распределении частиц в образцах с дозировками 10 и 100 мкл/дм^3. Большей полидисперсностью из трёх исследуемых сред обладает образец с дозировкой 10 мкл/дм^3, для которого размеры частиц варьируют от 13 до 316 нм.

Наибольшей гомогенностью обладает образец с дозировкой 50 мкл/дм^3, в котором весь объём раствора составляют частицы размером 35,6 нм (рис. 1, табл. 2).

Следует предположить, что размер частиц реагента в рабочем растворе в достаточно узком интервале от 30 до 40 нм может являться определяющим для морфологии агрегатов биомассы, формирующихся в контакте с такими растворами реагента.

Что касается наночастиц оксида железа, получаемых при осаждении щёлочью (NaOH), то, согласно литературным данным [15, 20], их размеры находятся в диапазоне от 1 до 10 нм и имеют шарообразную форму (рис. 2), что соответствует среднему размеру частиц в растворе реагента Nanofloc A644 (табл. 1).

Для исследования самостоятельного применения наночастиц оксида железа Fe_3O_4 в процессах очистки СВ в лабораторных условиях был получен реагентный препарат на основе таких наночастиц путём покапельного внесения 1,5М раствора NaOH к смеси растворов $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1:2) [21]. Полученный раствор имеет чёрный цвет и гомогенную структуру, а также реагирует

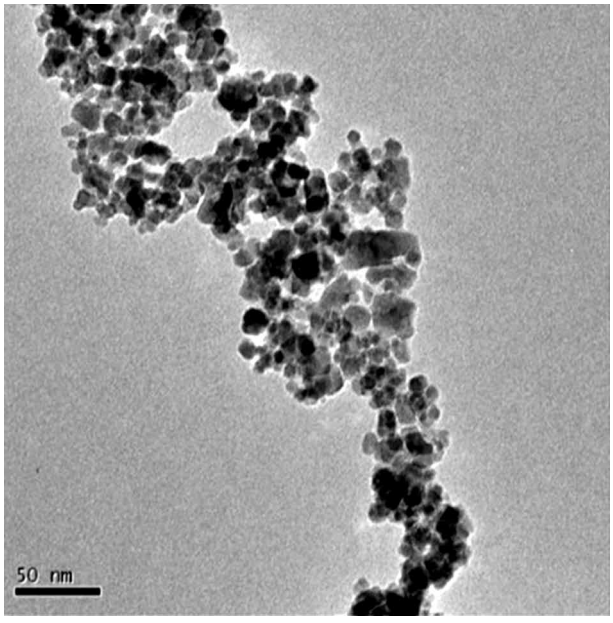


Рис. 2. Внешний вид наночастиц оксида железа в светлом поле трансмиссионного электронного микроскопа [15]
Fig. 2. Appearance of iron oxide nanoparticles in the bright field of a transmission electron microscope [15]

на неодимовый магнит, с помощью которого осадок Fe_3O_4 легко отделяется для промывки и дальнейшего использования.

Следует отметить, что исследователи при получении наночастиц Fe_3O_4 в лабораторных условиях указывают на их ферромагнитные свойства и за счёт этого высокую способность к агрегированию наночастиц. Таким образом, структура реагентного препарата на основе наночастиц Fe_3O_4, полученного в первоначальной форме, может быть неустойчива к хранению и, как следствие, это приведёт к низкой эффективности его применения [15, 20].

Сравнительная оценка эффективности применения в процессах биологической очистки СВ наночастиц Fe_3O_4 и реагентного препарата Biokat P500 проводилась по общей загрязнённости, определяемой значениями химического потребления кислорода (ХПК), содержания соединений азота (NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-), фосфатов, скорости отделения АИ от очищенной СВ. Кроме того, в присутствии исследуемых реагентов оценивали состояние МО АИ по активности дегидрогеназ – ферментов, катализирующих внутриклеточные окислительно-восстановительные реакции.

Полученные результаты (табл. 3) показали, что при применении реагентов улучшается основной технологический параметр – седиментация биомассы АИ, оценённая по скорости его осаждения: в среднем на 33% для Biokat P500 и на 25% для наноразмерного реагента Fe_3O_4.

Удаление общего количества органических веществ (по ХПК) для выбранных дозировок протекает по сравнению с контролем эффективнее в присутствии обоих реагентов; для раствора Biokat P500 – в среднем на 10% эффективнее, чем для раствора Fe_3O_4. В сравнении с контрольной пробой без реагентов, в пробах с Biokat P500 и Fe_3O_4 удаление фосфат-ионов протекает эффективнее на 75 и 68% соответственно.

Согласно результатам (табл. 3), в процессе биохимического окисления соединений азота, состоящего из биотрансформации ионов аммония до нитрит-ионов и далее до нитрат-ионов, во всех трёх пробах наблюдается снижение концентрации ионов аммония с дальнейшим увеличением концентрации нитрат-ионов. Полученные данные подтверждают эффективное протекание обеих фаз процесса нитрификации и указывают на отсутствие ингибирования нитрифицирующих групп МО как одних из самых чувствительных в составе АИ.

Анализ состояния микробного сообщества по ферментативной активности АИ (табл. 3) показал, что при применении исследованных реагентных препаратов не отмечено отрицательного влияния, и дегидрогеназная активность составила в среднем 1–2 мг формазана на 1 г абсолютно сухого вещества биомассы.

Таблица 3 / Table 3

Результаты сравнительного анализа эффективности процессов комплексной биологической и реагентной очистки сточных вод / Results of a comparative analysis of the effectiveness of the processes of complex biological and reagent wastewater treatment

Показатель/проба Indicator/sample	Начальная концентрация Initial concentration	Контроль Control	Biokat P500	Наноразмерный Fe_3O_4 Nano-sized Fe_3O_4
ХПК, мг O_2/дм^3 / COD (Chemical Oxygen Demand), mg O_2/dm^3	360±108	200±60	140±40	160±50
NH_4^+, мг/дм^3 / mg/dm^3	14,0±3,4	0,80±0,24	0,40±0,12	0,20±0,07
NO_2^-, мг/дм^3 / mg/dm^3	2,00±0,05	1,00±0,02	0,60±0,01	0,4±0,01
NO_3^-, мг/дм^3 / mg/dm^3	0,58±0,21	5,6±1,3	7,7±1,8	7,1±1,6
PO_4^{3-}, мг/дм^3 / mg/dm^3	12,2±1,1	11,3±1,1	2,1±0,2	2,6±0,2
Скорость осаждения активного ила, мл/мин Sedimentation of active sludge, mL/min	1,8±0,1	1,8±0,1	2,4±0,2	2,2±0,2
Дегидрогеназная активность, мг формазана/г абсолютно сухого вещества биомассы Dehydrogenase activity, mg formazan/g absolutely dry matter of biomass	0,50±0,02	1,10±0,05	2,0±0,1	1,90±0,09

Заключение

Из полученных результатов следует, что реагент, содержащий наночастицы оксида железа Fe_3O_4, отличается меньшей эффективностью по сравнению с реагентным препаратом Biokat P500, в среднем, на 10% по удалению органических веществ, дефосфотации, седиментации АИ и дегидрогеназной активности АИ.

Следует отметить, что согласно литературным данным [15, 20] полученные частицы обладают сильными ферромагнитными свойствами и, как следствие, неустойчивостью в водной среде в наноформе, к агрегированию в более крупные частицы, от чего напрямую зависит эффективность их применения в процессах непрерывной очистки СВ.

Таким образом, актуальным для изучения остаётся стабилизация (капсулирование) наночастиц оксида железа в различные полимерные матрицы с дальнейшим исследованием применения полученных образцов в качестве высокоэффективных реагентных препаратов для очистки СВ.

References

1. Kravets V.V., Bukhgalter L.B., Akolzin A.P., Bukhgalter B.L. Higher aquatic vegetation as an element of industrial wastewater treatment // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 1999. No. 8. P. 20–23 (in Russian).

2. Kuznetsov A.E. Applied ecobiotechnology. Moskva: Binom. Laboratoriya znaniy, 2012. 629 p. (in Russian).

3. Kovalchuk V.A. Cleaning of drains. Rivne: Rivnenska Drukarnya, 2002. 622 p. (in Ukrainian).

4. Sorokina I.D., Dresvyannikov A.F. Synthesis and evaluation of the efficiency of using iron-aluminum coagulant for water purification // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2009. No. 4. P. 146–158 (in Russian).

5. Taskaraeva K.A., Isaeva A.U., Bishimbaev V.K. Use of bacterial suspension *Thiobacillus ferrooxidans* for sewage purification // Theoretical and Applied Ecology. 2008. No. 3. P. 60–61 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2008-3-060-61

6. Dolina L.F. Wastewater treatment from biogenic elements. Dnepropetrovsk: Continent, 2011. 198 p. (in Russian)

7. Vasilenko L.V., Nikiforov A.F., Lobukhin T.V. Industrial wastewater treatment methods. Ekaterenburg: Uralskiy gosudarstvennyy lesotekhnicheskiy universitet, 2009. 174 p. (in Russian).

8. Material safety data sheet VTA Biokat P 500 VTA Austria. GmbH, 2013. 8 p.

9. Material safety data sheet Nanofloc A644. VTA Austria. GmbH, 2013. 8 p.

10. Llaneza V., Rodea-Palomares I., Zhou Z., Rosal R., Fernandez-Piñas F., Bonzongo J.-C. Polyvinylpyrrolidone and arsenic-induced changes in biological responses of model aquatic organisms exposed to iron-based nanoparticles // Journal of Nanoparticle Research. 2016. No. 8. P. 234–246. doi: 10.1007/s11051-016-3604-x

11. Crane R.A., Dickinson M., Popescu I.C., Scott T.B. Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water // Water Research. 2011. V. 45. No. 9. P. 2931–2942. doi: 10.1016/j. watres.2011.03.012

12. Gao J., Wang Y., Hovsepyan A., Bonzongo J.-C. Effects of engineered nanomaterials on microbial catalyzed biogeochemical processes in sediments // Journal Hazard Mater. 2011. V. 186. No. 1. P. 940–945. doi: 10.1016/j. jhazmat.2010.11.084

13. Grieger K.D., Fjordbøge A., Hartmann N.B., Eriksson E., Bjerg P.L., Baun A. Environmental benefits and risks of zerovalent iron nanoparticles for in situ remediation: risk mitigationortrade-off // Journal Contam Hydrol. 2010. V. 118. No. 3. P. 165–183. doi: 10.1016/j.jconhyd. 2010.07.011

14. Yoon S.U., Mahanty B., Ha H.M., Kim C.G. Phenol adsorption on surface-functionalized iron oxide nanoparticles: modeling of the kinetics, isotherm, and mechanism // J Nanopart Res. 2016. V. 18. Article No. 170. doi: 10.1007/s11051-016-3478-y

15. Kobeleva J.V., Kirilina T.V., Nizamova A.A., Lisyukova Yu.V., Kablova M.A., Burnasheva I.R., Sirotkin A.S. Analysis of the state of activated sludge in the process of pilot tests of the VTA BIOKAT P500 reagent for purification of wastewater from phosphorus compounds // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2014. V. 17. No. 10. P. 125–128 (in Russian).

16. Kobeleva Y.V., Sirotkin A.S., Vdovina T.V., Petrova E.V., Voznesensky E.F., Miftakhov I.S. Morphological analysis of activated sludge in the combined biological and reagent wastewater treatment // Vestnik biotekhnologii i fiziko-khimicheskoy biologii im. Yu.A. Ovchinnikova. 2017. V. 13. No. 2. P. 17–23 (in Russian).

17. Lizunova A.A., Efimov A.A., Urazov M.N., Sivodedov D.A., Lisovskiy S.V., Skidin D.O., Loshkarev A.A., Volkov I.A., Ivanov V.V. Development and application of standard samples of the diameter of nanoparticles of colloidal solutions of aluminum, titanium, silicon and zinc oxides // Etalony. Standartnye obraztsy. 2013. No. 3. P. 16–20 (in Russian).

18. Kobeleva J.V., Sherstneva K.V., Kirilina T.V., Sirotkin A.S., Buttinger A., Leinweber V. Assessment of the influence of the promising reagent VTA BIOKAT P 500 on the efficiency of the biological wastewater treatment process // Voda: khimiya i ekologiya. 2014. V. 76. No. 10. P. 95–100 (in Russian).

19. Prodan A.M., Iconaru S.L., Chifiriuc C.M., Bleotu C., Ciobanu C.S., Motelica-Heino M., Sizaret S., Predoi D. Magnetic properties and biological activity evaluation of iron oxide nanoparticles // Journal of Nanomaterials. 2013. Article No. 893970. P. 1–7. doi: 10.1155/2013/893970

20. Ciobanu C.S., Iconaru S.L., Gyorgyetal E. Biomedical properties and preparation of ironoxide-dextran nanostructures by MAPLE technique // Journal Chemistry Central. 2012. V. 6. Article No. 17. doi: 10.1186/1752-153X-6-17

21. Sidorov A.I., Sulman E.M., Grebennikova O.V., Matveeva V.G. Magnetically detachable biocatalysts based on immobilized enzymes // Aktualnaya biotekhnologiya. 2018. V. 26. No. 3. P. 264–265 (in Russian).

УДК 504.064.4.(470.51)(045) doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-123-128

Утилизация отходов в Удмуртской Республике: анализ сырьевой базы и современных тенденций

© 2020. О. П. Дружакина, к. т. н., доцент,
И. Л. Бухарина, д. б. н., профессор, директор,
А. Г. Ковальчук, директор,
Удмуртский государственный университет,
426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1,
e-mail: druzhakina@mail.ru, bu n@udmlink.ru, kovalchuk_ag@udsu.ru

Проведено аналитическое исследование статистических данных по видам и объёмам отходов, образующихся в Удмуртской Республике, целью которого являлось определение перспективных направлений развития отрасли по переработке отходов в регионе с учётом действующей нормативной базы и показателей экономии ресурсов. В формируемой отрасли выделены и охарактеризованы два сегмента: производственные отходы, в том числе I и II классов опасности и отходы, не подлежащие захоронению на полигонах; твёрдые коммунальные отходы, к которым, согласно Федеральному классификационному каталогу отходов, относятся отходы коммунальные, подобные коммунальным на производстве, отходы при предоставлении услуг населению, а также «остатки сортировки твёрдых коммунальных отходов при совместном сборе». Образующиеся в регионе отходы указанных сегментов рассмотрены с позиции сырьевой базы рынка вторичного сырья, показаны перспективы развития перерабатывающей отрасли, минимизации экологического ущерба. Разработаны предложения по видам отходов, перспективных в реализации технологий и способов утилизации вторичного сырья. Затронуты особенности, социальные и организационные вопросы, а также проблемные стороны раздельного сбора отходов в организациях сферы образования на примере Удмуртского государственного университета.

Ключевые слова: раздельный сбор отходов, утилизация отходов, вторичное сырьё, накопление отходов, твёрдые коммунальные отходы.

Waste disposal in the Udmurt Republic: analysis of the raw material base and current trends

© 2020. O. P. Druzhakina ORCID: 0000-0001-7561-5278,
I. L. Bukharina ORCID: 0000-0001-8084-2547,
A. G. Kovalchuk ORCID: 0000-0001-5181-8134,
Udmurt State University,
1, Universitetskaya St., Izhevsk, Russia, 426034,
e-mail: druzhakina@mail.ru, bu n@udmlink.ru, kovalchuk_ag@udsu.ru

An analytical study of statistical data on the types and volumes of waste generated in the Udmurt Republic was carried out. The purpose of the study is to identify promising directions for the development of the waste processing industry in the region, taking into account the current regulatory framework and indicators of resource saving. In the emerging industry, two segments have been identified and characterized: industrial waste, including hazard classes I and II, and waste not subject to disposal at landfills; solid municipal waste, which, according to the Federal Classification Catalog of Wastes, includes municipal waste similar to municipal waste in production, waste from the provision of services to the public, as well as "residues of sorting solid municipal waste when collected together". The waste generated in the region of these segments is considered from the point of view of the raw material base for the secondary raw materials market; the prospects for the development of the processing industry and minimization of environmental damage are shown. Proposals have been developed for the types of waste that are promising in the implementation of technologies and methods of recycling of secondary raw materials. The features, social and organizational issues, as well as the problematic aspects of separate waste collection in educational institutions are touched upon, on the example of the Udmurt State University.

Keywords: separate waste collection, waste disposal, secondary raw materials, waste accumulation, solid household waste.

Согласно информации Публично-правовой компании «Российский экологический оператор», озвученной 1 мая 2020 г. во время презентации федеральной схемы по обращению с отходами, в Российской Федерации существует более 1200 предприятий по утилизации отходов с суммарной мощностью переработки более 37 млн т отходов ежегодно. При этом текущий показатель утилизации, в частности по твёрдым коммунальным отходам (ТКО), варьирует в пределах 4–5%, т. е. не более 3,5 млн т/год. Таким образом, при объёме накопления ТКО до 65 млн т/год по всей стране, менее 10% имеющихся мощностей заняты утилизацией отходов.

Актуальность исследования сырьевой базы Удмуртской Республики (УР) в области утилизации отходов обусловлена потребностью современного общества в ликвидации накопленного экологического ущерба в виде несанкционированных свалок и в развитии новой отрасли экономики – переработки отходов как вторичного сырья.

Актуальность создания системы обращения с отходами на предприятиях обусловлена увеличением стоимости услуг организаций по вывозу, обезвреживанию и утилизации отходов; ежегодным ростом размеров платы за негативное воздействие на окружающую среду. Не менее важным основанием является вступление в силу Распоряжения Правительства РФ от 25.07.2017 № 1589р «Об утверждении перечня видов отходов производства и потребления, в состав которых входят полезные компоненты, захоронение которых запрещается».

Целью наших исследований являлось определение перспективных направлений развития отрасли по переработке отходов в УР с учётом видов и объёмов образующихся промышленных и бытовых отходов.

Задачи исследования заключались: в анализе статистических данных объёмов образования, накопления и временного хранения/захоронения промышленных и бытовых отходов региона; в выявлении факторов, способствующих внедрению раздельного сбора отходов и их рециклинга предприятиями региона и населением; в определении перспективных направлений утилизации отходов, образующихся на территории УР, с учётом востребованности вторичного сырья и продукции на его основе у предприятий субъекта.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования: объёмы и виды образующихся отходов производства и потребления, система раздельного сбора отходов как условие формирования базы вторичного сырья.

В работе применены методы анализа данных статистической отчётности ТП-2 отходы за 2018–2019 гг. предприятий УР, экспертной оценки направлений и технологий переработки образующихся отходов, сравнительного анализа опыта раздельного сбора отходов европейских стран.

Результаты и обсуждение

Согласно проведённому анализу, в УР ежегодно образуется свыше миллиона тонн отходов производства и потребления. По данным государственной статистической отчётности 2-ТП отходы за 2018 г. в регионе было образовано 1304757,2 т отходов 932 видов, в том числе: 63,3 т отходов I класса опасности; 121,7 т – II класса опасности; 199469,6 т – III класса опасности; 622416,8 т – IV класса опасности; 482685,9 т – V класса опасности. При этом более 50% от всего количества отходов, образующихся на территории региона, составляют отходы предприятий и организаций. Рост размера платы за используемые ресурсы, увеличение платы за размещение отходов побуждает предприятия и организации к более экономному использованию имеющихся ресурсов. Одним из способов рационального использования природных ресурсов являются мероприятия по оптимизации и снижению затрат за потреблённые ресурсы, т. е. внедрение рециклинга отходов как вторичного сырья, в частности для полимерных упаковочных материалов, стекла, металлолома и других. Опыт европейских стран показывает, что именно для этих категорий отходов эффективна система рециклинга и реализация принципа «Zero Waste» как для предприятий, так и для населения [1, 2].

Основная тенденция в области обращения с отходами – это их рециклинг и вовлечение в товарооборот в качестве новой продукции или полуфабрикатов, например, измельчённый/гранулированный пластик [2, 3]. Это направление целесообразно как с экономической, так и с экологической точки зрения. Ограниченное количество предприятий по переработке отходов и их утилизации в России в целом и в УР, в частности, – это явление временное. Рассматриваемый сектор экономики активно развивается и повышает производственные мощности как по объёму перерабатываемых отходов, так и по их видам [4] .

В формируемой отрасли выделяется 2 сегмента:

– производственные отходы, в том числе I и II классов опасности и отходы, не подлежащие захоронению на полигонах ТКО;

– твёрдые коммунальные отходы, к которым, согласно Федеральному классификационному каталогу отходов (ФККО), относятся отходы коммунальные, подобные коммунальным на производстве, отходы при предоставлении услуг населению, а также «остатки сортировки ТКО при совместном сборе» (код 74111900000).

Образование отходов (от их общего количества) в первом сегменте охватывает крупнейшие в регионе предприятия машиностроения (обрабатывающая отрасль), металлургического и топливно-энергетического комплексов (14,6%), лесного хозяйства (3,4%), нефтедобывающей (4,6%) и деревообрабатывающей (1,6%) отраслей. Особое положение в УР занимают животноводческие отходы сельского хозяйства III–V классов опасности, доля которых от общего количества образованных отходов производства и потребления составляет 41,8% (546 тыс. т).

Ситуация во втором сегменте в настоящее время определяется объёмом ТКО и составляет 438247,6 т/год, из которых ежегодно:

– 53900 т подвергается сортировке (бумажные отходы – 23840 т, отходы стекла – 7009 т, отходы изделий из полиэтилена – 2070 т, прочие отходы (отходы чёрного, цветного металла, дерева и т. д.) – 20981 т и перерабатывается в УР в различные виды продукции 46263 т;

– 7637 т вывозится за пределы региона;

– 122000 т размещается и подвергается захоронению на полигонах ТКО;

– 186650 т составляет накопленный ущерб (в том числе несанкционированные свалки).

В связи со сложившейся в регионе обстановкой проведён анализ республиканских программ развития, имеющих отношение к базовой отрасли: Территориальная схема по обращению с ТКО в УР до 2028 г. [5], «Дорожная карта «По развитию жилищно-коммунального хозяйства Удмуртской Республики на 2017–2020 годы»» (Приложение к Распоряжению Правительства Удмуртской Республики от 7.10.2017 № 1220-р), Постановление «Об утверждении Плана мероприятий («дорожной карты») «Изменения в отраслях социальной сферы Удмуртской Республики, направленные на повышение эффективности образования и науки»» (с изменениями на 17.10.2018) и другие. Это позволило разработать рекомендации по формированию организационной модели системы комплексного обращения с отходами на территории региона, которая должна включать три функции управления:

– **регулятивную** (создание эффективной нормативно-правовой базы, создание оптимальной региональной структуры управления отходами на всех уровнях, обеспечение эффективного учёта и контроля за движением отходов);

– **технологическую** (организация производственно-технического комплекса объектов по обращению с отходами, вторичным сырьём и продукцией; поиск, разработка и внедрение экологичных технологий в области обращения с отходами и вторичными ресурсами);

– **информационную** (создание системы сбора и анализа информации в сфере обращения с отходами на территории каждого муниципального образования для поддержки принятия управленческих решений, включая ведение регионального кадастра отходов производства и потребления, проведение необходимого учёта образования и размещения отходов, а также обеспечение необходимой информацией всех заинтересованных лиц, включая общественность).

Формирование системы комплексного управления обращения с отходами идёт по направлению от технологической составляющей, которая существует изначально, до введения остальных условий, к регулятивной составляющей, которая привносится позднее, с целью корректировки дисбалансов в технологической составляющей; приоритетной функцией информационной составляющей является поддержка принятия решений в рамках технологической и регулятивной составляющих [1, 4].

Системы комплексного обращения с отходами на территории региона по видам отходов, предлагаемым технологиям и направлениям утилизации имеет вид:

1. Отходы сельского, лесного хозяйства, рыбоводства и рыболовства (блок 1 ФККО). Масса накопленных отходов временного хранения и захоронения на территории УР составляет 122,199 тыс. т. Предлагаются к внедрению технологии глубокой переработки лигнинсодержащих, целлюлозосодержащих древесных отходов [6–8]. Технологические решения позволяют получить готовые биоорганические субстраты для самостоятельного использования. Потребителями биоорганических субстратов являются: крупные сельхозпроизводители зерновых, технических культур, для которых предлагаемый иннова-

ционный продукт составит достойную конкуренцию минеральным (химическим) формам удобрений; фермерские хозяйства; хозяйства элитного семеноводства; хозяйства закрытого грунта; владельцы дачных и садовых участков; тепличные и цветочные хозяйства, садовые центры и другие.

2. Отходы от добычи полезных ископаемых (блок 2 ФККО). Масса накопленных отходов, временного хранения и захоронения на территории УР составляет 2,4 тыс. т. Предлагаются технологии по биоремедиации и рекультивации нарушенных сред и земель, восстановлению почв с применением микробиологических биопрепаратов, современных природоподобных технологий использования консорциумов микроорганизмов, грибов и фитомелиорантов с целью решения накопленных проблем на территории региона. Ожидаемый результат: рекультивация техногенно-нарушенных и загрязнённых земель. Возможна практическая технологическая реализация в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслях, в сфере экологических биотехнологий восстановления нефтезагрязнённых и других нарушенных земель, в озеленении промышленных центров, ликвидации полигонов отходов, разработке и создании санитарно-защитных зон и защитных ландшафтно-территориальных комплексов промышленных предприятий и промышленных зон.

3. Отходы потребления, производственные и непроизводственные (блок 3 ФККО). Их масса на территории УР составляет 2,4 тыс. т. Предлагаются технологии раздельного сбора ТКО, вовлечение в хозяйственный оборот продуктов обработки. В Удмуртии принята дуальная система сбора отходов. Ожидаемый результат: доведение доли утилизируемых компонентов (фракций) до 70%. При внедрении раздельного сбора отходов (РСО) и извлечении биоразлагаемых полимеров рекомендуется технология биодеструкции синтетических полимеров на основе синтезируемого фермента личинок *Galleria mellonella* [2, 3, 7]. Ожидаемый результат: ежегодный прирост промышленных отходов полимеров только по УР (временно хранящихся на предприятиях, размещённых на полигонах ТКО, несанкционированных свалках (около 500 шт.)) составляет около 16,0 тыс. т/год. Создание технологии и установки переработки отходов синтетических полимеров производительностью примерно 30 т/сут. с получением продукта эпидемиологически и экологически безопасного для человека и окружающей среды, используемого вторично в других технологических цепочках [9]. Так же реализация системы РСО будет способствовать извлечению вторичного сырья стекла и стеклобоя, для которых применима технология безопасной переработки отходов и боя стекла (в том числе стеклобой, образующийся при демеркуризации ртутьсодержащих ламп). В УР имеется предприятие-переработчик в г. Можга. Ожидаемый результат: получение продукта, используемого в качестве сырья для производства изделий из стекла и различных видов плитки. При этом обеспечивается содействие в достижении целевых показателей Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 г., утверждённой Распоряжением Правительства РФ от 25.01.2018 № 84-р об экономии природных ресурсов: песка – 6 тыс. т; известняка – 2 тыс. т; химического сырья – соды кальцинированной – 1,5 тыс. т [10].

4. Отходы при водоснабжении, водоотведении. Масса накопленных отходов временного хранения и захоронения на территории УР составляет 518,5 тыс. т. Предлагаются к реализации технологии использования продуктов переработки иловых осадков очистных сооружений производственно-бытовых сточных вод. Ожидаемый результат: ликвидация накопленных отходов в объёме около 11,0 млн м^3 на территории региона, получение продуктов переработки и использования их для рекультивации и восстановления техногенно-нарушенных земель, получение удобрений для озеленения промышленных центров. Это позволит улучшить качество среды проживания населения (порядка 140 тыс. человек).

5. Отходы при выполнении прочих видов деятельности, в том числе медицинские отходы (блок 5 ФККО). Их масса на территории УР составляет 14,5 тыс. т. Предлагаются к внедрению технологии заготовки и переработки биологических отходов для обеспечения инфекционной и биологической безопасности фармацевтических биопрепаратов [11, 12]. Ожидаемый результат: утилизация промышленных биологических отходов категорийных объектов (биоотходы мясокомбинатов, онкодиспансеров и других учреждений здравоохранения и т. д.); организация в перспективе производства принципиально новых и безопасных биотерапевтических средств для животных из утильного сырья, которые могут

быть транслированы в технологию переработки медицинских отходов для производства лекарственных средств. К этой же категории относятся и ТКО, сокращение объёмов которых должно начинаться со стадии потребления, реализуя принципы экологически ответственного потребления [13].

Механизмы валоризации также могут быть использованы для повышения мотивации использования предприятиями-переработчиками отходов как сырья для производства продукции или полуфабрикатов [14].

Согласно Территориальной схеме по обращению с отходами, первые результаты в Удмуртии должны быть достигнуты к 2028 г. [15]. По данным статистической отчётности 2-ТП отходы «Сведения об образовании, использовании, обезвреживании, транспортировании и размещении отходов производства и потребления» за 2018 г. из 1304,8 тыс. т образовавшихся отходов на утилизацию поступило 93,7 тыс. т (71%), в том числе на использование (повторное применение) – 457,2 тыс. т (35%), из которых – 315,9 тыс. т (70%) использовано на ОАО «Ижсталь» (лом чёрных металлов), 71,7 тыс. т (15,7%) направлено на утилизацию в другие субъекты РФ (из них 59,9 тыс. т составил лом чёрных металлов (83,3%)).

ФГБОУ ВО «УдГУ», как образовательное учреждение, с 2019 г. реализует программу раздельного сбора отходов, направленную на извлечение до 70% вторсырья с последующей его передачей предприятиям-переработчикам. Студентами из числа волонтёров лиги «Раздельному сбору отходов ДА!» и преподавателями университета ведётся информационно-просветительская работа по разъяснению правил РСО и принципов экологически ответственного потребления, что способствует росту извлечения вторичного сырья по сравнению с баками РСО, установленными на придомовых территориях жилых районов г. Ижевска. За период с апреля по октябрь 2020 г. при отборе проб процент «неверно» размещённых отходов в специализированные баки на территории двух корпусов университета варьировал от 0,2 до 26% (минимальный уровень зафиксирован в каникулярное время), по сравнению с баками на придомовых территориях, где этот показатель составляет 50–80%.

Заключение

Удмуртская Республика обладает высоким потенциалом вторичного сырья для формирования новой отрасли экономики по утилизации отходов и получению вторичного сырья или продукции на его основе. Сегодня отрасль реализует вторсырья почти на 4 млрд руб. и продукции из отходов примерно на 14 млрд руб., коэффициент извлечения вторсырья составляет 71%. Основные показатели приходятся на промышленные отходы. К 2024 г. в УР запускается проект строительства завода по переработке отходов I и II классов опасности в г. Камбарка.

Ведётся работа по достижению нормативных показателей переработки ТКО в соответствии с Территориальной схемой по включению 100% населения в систему раздельного сбора отходов к 2028 г. В этом секторе важным фактором эффективного внедрения дуальной системы сбора отходов и их утилизации является информационно-просветительская работа с населением и формирование экологической культуры граждан при обращении с отходами. Таким образом, для Удмуртии перспективны следующие направления развития отрасли обращения с отходами:

– сокращение объёма ТКО, вывозимых на захоронение, за счёт увеличения доли извлечения вторсырья до 70%;

– увеличение доли внутренней переработки вторсырья за счёт отходов полимерной упаковки, стекла, тетрапака, деревообработки и лесохозяйственной деятельности, отходов животноводства.

References

1. Nikulichev Y.V. Waste management. The experience of the European Union. Analytical review. Moskva: INION RAS, 2017. 55 p. (in Russian).

2. González-García S., Gullón B., Rivas S., Feijoo G., Moreira M. Environmental performance of biomass refining into high-added value compounds // Journal of Cleaner Production. 2016. V. 120. P. 170–180. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.02.015

3. Adu R.O., Lohmueller R. The use of organic waste as an eco-efficient energy source in ghana // Journal of Environmental Protection. 2012. V. 3. No. 7. P. 553–562. doi: 10.4236/jep.2012.37066

4. Mmereki D., Baldwin A., Li B. A comparative analysis of solid waste management in developed, developing and lesser developed countries // Environmental Technology Reviews. 2016. V. 5. P. 120–141. doi: 10.1080/21622515.2016.1259357

5. Territorial scheme of waste management of the Udmurt Republic, 2019 [Internet resource] http://www.minpriroda-udm.ru/deyatelnost/2018-04-24-09-39-08.html (Accessed: 23.10.2019) (in Russian).

6. Karl T., Keles S. Environmental impacts of biomass combustion for heating and electricity generation // Journal of Engineering Research and Applied Science. 2016. V. 5. No. 2. P. 459–465.

7. Williams E.A., Bentil J. Design and implementation of a microcontroller-based automatic waste management sorting unit for a recycling plant // American Journal of Engineering Research. 2016. V. 5. P. 248–252.

8. Vaisman Ya.I., Glushankova I.S., Shirinkina E.S., Davletova S.F. A method for processing lignin-containing waste from the pulp and paper industry to obtain sorbents for wastewater treatment // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 3. P. 93–99 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-093-099

9. Polygalov S.V., Ilinykh G.V., Korotaev V.N. Dependence of heat engineering properties of solid municipal waste on their component and fractional composition // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 2. P. 70–78 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-2-070-078

10. The strategy for the development of industry for the processing, disposal and disposal of production and consumption waste for the period up to 2030, approved by the Order of the Government of the Russian Federation dated January 25, 2018 No. 84-r [Internet resource] http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_289114 (Accessed: 26.01.2018) (in Russian).

11. Shareefdeen Z. Medical waste management and control // Journal of Environmental Protection. 2012. V. 3. No. 12. P. 1625–1628. doi: 10.4236/jep.2012.312179

12. Kapashin V.P., Mandych V.G., Voronin V.A., Lyakin A.S., Isaev I.N., Kovalenko I.V. Ways to eliminate hazardous and toxic industrial waste // Theoretical and Applied Ecology. 2017. No. 4. P. 49–53 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-4-049-053

13. Elgizawy S.M., El-Haggar S.M., Nassar K. Approaching sustainability of construction and demolition waste using zero waste concep // Low Carbon Economy March. 2016. V. 7. No. 1. P. 1–11. doi: 10.4236/lce.2016.71001

14. Munguía N.E., Díaz Á.M., Velazquez L.E., Perez R., Esquer J., Zepeda D.S. Valorization of solid waste recovery in an institution of higher education // Green and Sustainable Chemistry. 2018. V. 8. No. 2. P. 180–189. doi: 10.4236/gsc.2018.82013

15. Druzhakina O.P. Territorial scheme of waste management as a regulatory and legal instrument for the formation of a system of separate waste collection // Vestnik Udmurtskogo universiteta. Ser. Ekonomika i pravo. 2020. No. 3. P. 369–374 (in Russian).

УДК 631.48+574.42 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-129-135

Формирование биоценоза на техногенных отходах

© 2020. Л. В. Кондакова[1, 2], д. б. н., профессор, с. н. с.,
Е. В. Дабах[1, 2], к. б. н., с. н. с., А. П. Кислицына[1, 3], к. с.-х. н., с. н. с.,
[1]Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
[2]Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
[3]Федеральный аграрный научный центр Северо-Востока
имени Н. В. Рудницкого,
610007, Россия, г. Киров, ул. Ленина, д. 166а,
e-mail: ecolab2@gmail.com

Исследования проводились в Кировской области в долине реки Вятки на территории бывшего хвостохранилища жидких отходов. Целью работы являлось изучение особенностей восстановления биоценоза на разных по составу и свойствам субстратах, используемых для засыпки хранилища техногенных отходов. Изучались почва, альгофлора и растительность на четырёх площадках мониторинга. В почве, по сравнению с региональным фоном, выявлено повышенное содержание стронция, отмечены повышенные концентрации меди, цинка, никеля. Зарастание территории происходит как видами-рудералами, так и луговыми травами. На момент исследования в почвах на данной территории сформировалась группировка фототрофных микроорганизмов, включающая цианобактерии и почвенные водоросли из отделов Chlorophyta, Bacillariophyta, Xanthophyta. Формирование биоценоза определяется составом грунта, характером микрорельефа, эндогенными сукцессионными процессами и режимом увлажнения.

Ключевые слова: техногенные ландшафты, отходы производства, биоценоз, почвы, растительность, альгофлора.

Biocoenosis formation on technogenic wastes

© 2020. L. V. Kondakova[1, 2] ORCID: 0000-0002-2190-686X,
E. V. Dabakh[1, 2] ORCID: 0000-0002-6088-4819, A. P. Kislitsina[1, 3] ORCID: 0000-0001-7474-7359,
[1]Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
[2]Institute of Biology of Komi Scientific Centre
of the Ural Branch of the Russian Academy of Scineces,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
[3]Federal Agricultural Research Center of North-East named N. V. Rudnitsky,
166 a, Lenina St., Kirov, Russia, 610007,
e-mail: ecolab2@gmail.com

The research was carried out in the Kirov region, in the valley of the Vyatka River on the territory of a former tailings pond of liquid wastes. The aim of the work was to study the peculiar features of biocoenosis regeneration on the substrates of different content and properties, which were used for filling the technogenic tailings pond. We studied soil, algoflora, and vegetation on the four monitoring sites. The soil of the sites was of different granulometric composition. The substrate of the 1st site contained sand mixed with pebbles, of the 2nd site – clay loam, of the 3rd site – rubble-loam carbonate material, of the 4th site – gypsum crust. All the samples were characterized by alkaline soil reaction and a low content of organic matter. The main tendencies of the soil-forming process consisted in formation of organogenic and organomineral horizons, as well as in soil-structure formation on soft loamy ground and in slight acidification of the surface soil. The soils under research were characterized by high concentration of strontium and high concentration of copper, zinc, and nickel compared with the regional background data. Vegetation pattern structure is explained by the original heterogeneity of the substrate. The territory was overgrown by ruderal plants and meadow grasses. On the territory under research a group of phototrophic organisms was formed including cyanobacteria and soil alga of the divisions Chlorophyta, Bacillariophyta, Xanthophyta. On all the sites the dominants of the microphototrophic communities are cyanobacteria, these are organisms which finish the seasonal succession of microphototrophs and which are tolerant to the negative impact of the environment.

Keywords: technogenic landscapes, production wastes, biocoenosis, soils, vegetation, algoflora.

Техногенный ландшафт, сформировавшийся в промышленных зонах многих крупных городов России, характеризуется почти полным преобразованием естественного ландшафта, нарушением связей между его компонентами. Такая ситуация наблюдается в окрестностях г. Кирово-Чепецка Кировской области, где сосредоточено несколько предприятий химической промышленности. В долине р. Вятки расположены хвостохранилища твёрдых и жидких отходов предприятий. В 2012 г. было ликвидировано одно из хранилищ жидких отходов. Отходы были перемещены на другие объекты, а площадка засыпана грунтом и твёрдыми отходами производства: песком, глиной, гипсом, известью. Насыпной материал не перекрывался плодородным слоем почвы, и процесс восстановления биоценоза происходил на исходно неоднородном по составу и происхождению субстрате, в основном на изъятых осадочных породах, что придаёт ему черты сходства с почвообразованием на отвалах вскрышных пород [1–3].

Процесс биологического освоения свежих безжизненных отвалов начинается с поселения водорослей. Первыми поселенцами нарушенных местообитаний являются зелёные и жёлтозелёные водоросли, затем появляются азотфиксирующие цианобактерии (ЦБ) и, позднее – нитчатые зелёные водоросли и диатомовые [4]. Например, зелёные, жёлтозелёные водоросли и ЦБ *Nostoc* начинают развиваться даже на свежей чистой золе ТЭЦ [5], зарастание поверхности свежего шлама алюминиевых заводов также начинается с поселения зелёных и жёлтозёленых водорослей-убиквистов, иногда сопровождаемых мелкоклеточными видами ЦБ рода *Phormidium*, на асбестовом отвале развиваются ЦБ родов *Nostoc* и *Plectonema* [6].

Пионерами зарастания промышленных отвалов являются экологически пластичные виды растений, способные переносить экстремальные условия техногенной среды [1].

Стадиям сукцессии растительного покрова сингенетична эволюция восстанавливающихся почв. Со временем верхняя часть породы трансформируется в почвоподобное тело – образование, которое имеет почвенные признаки, в том числе биогенные. В литературе обсуждается множество названий подобных образований [7]. Согласно классификации [8] они названы эмбриозёмами, в [9] такие почвы отнесены к техногенным поверхностным образованиям, в соответствии с международной классификацией [10] почвы на техногенных отходах называют Technosols.

Достижение климаксной стадии развития почв и почвенного покрова в техногенных ландшафтах не приводит к восстановлению исходных параметров естественного почвенного покрова [3]. Техногенный ландшафт практически навсегда остаётся экоклином.

Цель настоящей работы – изучить особенности восстановления биоценоза на разных по составу и свойствам субстратах, используемых для засыпки хранилища жидких отходов.

Объекты и методы исследования

Исследования проводились в Кировской области в долине р. Вятки на территории бывшего хранилища жидких отходов. Изучаемая территория расположена на северо-востоке Европейской части России в подзоне дерново-подзолистых почв южной тайги. Климат континентальный умеренный, среднегодовая температура составляет +2,4 °С. Территория относится к зоне достаточного увлажнения: среднегодовое количество осадков – 580 мм, 60–70% выпадает в тёплое время года. Поскольку хвостохранилище находится в долине р. Вятки, специфическим природным фактором, определяющим состояние биоты, является пойменный водный режим, характеризующийся ежегодным весенним половодьем, пик которого на р. Вятке приходится на конец апреля – первую декаду мая. В половодье подпор грунтовых вод и таяние снега обусловливают длительное стояние воды на обследуемой территории бывшего хвостохранилища.

Объектом исследования был биоценоз, формирующийся на 4 площадках мониторинга, заложенных в июле 2019 г. на территории засыпанного хранилища жидких отходов химических предприятий. Почвы на площадках мониторинга отличались по гранулометрическому составу: на 1-й площадке субстрат был представлен песком с примесью гальки, на 2-й – суглинком, на 3-й – щебнисто-суглинистым карбонатным материалом, на 4-й – гипсовой коркой. Описание растительности, отбор проб почв и растений осуществляли в 2019 и 2020 гг. Показатели свойств почв: значения pH в водной и солевой вытяжках, содержание органического вещества (ОВ), аммонийного и нитратного азота – определяли по общепринятым методикам (ГОСТ 26213-91, ГОСТ 26488-85, ГОСТ 26489-85) в экоаналитической лаборатории Вятского государственного университета. Химический состав почв и растений определялся методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной

спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка).

Отбор почвенных проб для изучения альгофлоры в 2019 и 2020 гг. проведён с глубины 0–5 и 10–15 см, среднюю пробу составляли из пяти индивидуальных проб объёмом 125 $см^3$ каждая. Видовой состав альгофлоры определяли методом прямого микроскопирования почвы и постановкой чашечных культур со стёклами обрастания.

Результаты и обсуждение

Все образцы характеризовались щелочной реакцией, низким содержанием ОВ, лишь на 3-ей площадке, где морфологически начал проявляться слой накопления ОВ, количество его в верхней пятисантиметровой толще достигало 4,6% (табл. 1). Несомненно, накоплению ОВ в почве способствует растительность (проективное покрытие 100%, моногруппировка пырея ползучего), а также наличие на небольшой глубине (20–25 см) карбонатного слоя. Вероятно, значительный вклад в общее содержание ОВ вносят растительные остатки, но слабое тёмное прокрашивание верхнего минерального слоя свидетельствует о формировании специфических компонентов. Особенностью гумусообразования в почвах на отвалах является преобладание в составе молекул гумусовых кислот перифирических цепочек, что указывает на «молодость» гумусовых веществ [11]. Подкисление верхней толщи субстрата также весьма характерно для почвообразования на отвалах и является следствием влияния продуктов жизнедеятельности организмов, формирующейся системы гумусовых кислот, а также зависит от свойств породы [12].

Наиболее отчётливо подкисление проявляется на участке 3, где ему способствуют значительная масса ежегодно поступающих в почву растительных остатков и лёгкий гранулометрический состав поверхностного слоя. Анализ элементного состава показал, что в изученных почвах выявлено повышенное содержание стронция в карбонатном суглинке на площадке 3 (1150 мг/кг), почти на порядок превышающее региональный фон (118 мг/кг) [13]. В корнеобитаемом слое на площадках 3 и 4 содержание стронция (397 и 379 мг/кг соответственно) более чем в 2 раза превышает фоновые показатели, однако в растениях пырея ползучего с этих площадок стронций не накапливается. В почве на площадке 2 выявлено превышающее ОДК содержание мышьяка (10,1 мг/кг). Подобные концентрации элемента характерны для незагрязнённых суглинистых почв окружающих ландшафтов и для почв Кировской области в целом. Отмечены повышенные по сравнению с региональным фоном, но не превышающие ПДК (ОДК) концентрации меди, цинка, никеля в почве на площадке 2, обусловленные суглинистым составом субстрата.

Самозарастание площади хвостохранилища жидких отходов началось уже на следую-

Таблица 1 / Table 1

Свойства почв, формирующихся на площадках мониторинга
Properties of the soils forming at the monitoring sites

№ участка Site No.	Субстрат Substrate	Глубина, см Depth, sm	$pH_{вод.}$ pH_{water}	$pH_{сол.}$ pH_{KCl}	C, %	$N\text{-}NH_4^+$, мг/кг mg/kg	$N\text{-}NO_3^-$, мг/кг mg/kg
1	Супесь Sandy loam	0–5	7,9±0,1	7,5±0,1	0,81±0,16	0,90±0,14	1,30±0,4
		5–10	8,1±0,1	7,9±0,1	0,36±0,07	1,50±0,23	2,3±0,7
2	Красновато-бурый суглинок Reddish-brown clay loam	0–5	7,2±0,1	7,7±0,1	1,65±0,33	2,10±0,32	5,4±3,0
		5–10	8,0±0,1	7,4±0,1	0,68±0,14	1,80±0,27	4,7±1,4
3	Супесь, подстилаемая карбонатным суглинком Sandy loam with underlying carbonate clay loam	0–5	7,3±0,1	7,4±0,1	4,6±0,7	5,1±0,8	260±50
		10–15	8,1±0,1	8,3±0,1	0,79±0,16		
		20–25	8,2±0,1	8,5±0,1	0,81±0,16	1,50±0,23	510±100
4	Гипсовая корка Gypsum crust	0–5	7,4±0,1	7,3±0,1	1,56±0,31	1,80±0,27	6,6±2,0

Таблица 2 / Table 2

Доминирующие виды растений на участках мониторинга
Dominant plant species at the monitoring sites

Вид растений Plant species	№ площадки мониторинга / Monitoring site No.							
	1		2		3		4	
	2019	2020	2019	2020	2019	2020	2019	2020
Calamagrostis epigeios (L.) Roth	++	+	+	++	+	+	+	++
Agropyron repens Beauv.	+	–	–	–	++	++	+	+
Melilotus albus Desr.	–	++	++	–	–	–	–	–
Melilotus officinalis (L.) Lam.	–	–	++	–	–	–	–	–
Tanacetum vulgare L.	–	–	–	–	–	–	+	++

Примечание: «++» – доминантные виды растений, «+» – субдоминантные виды, «–» – вид отсутствовал.
Note: "++" – dominant plant species, "+" – subdominant species, "–" – the species was absent.

щий год после его ликвидации в 2012 г. Зарастание происходило как видами-рудералами (*Calamagrostis epigeios*, *Tanacetum vulgare*, *Artemisiae vulgaris*, *Pastinaca sativa*, *Cirsium setosum*, *Arctium tomentosum*, *Meliotus albus*, *Erysimum cheiranthoides*), так и луговыми травами (*Dactylis glomerata*, *Poa trivialis*, *Festuca pratensis*, *Trifolium pratense*, *Vicia cracca*, *Chamaenerion angustifolium*), семена и зачатки корневищ которых находились в насыпном материале или были привнесены из окружающих растительных сообществ. На поверхности почвы, свободной от высших растений, произрастали мхи [14].

По результатам исследований 2019–2020 гг. на площадках мониторинга было отмечено 36 видов высших растений. Все виды встреченных растений входят в состав местной флоры или принадлежат к сорно-луговым и рудеральным растениям, характерным для окружающей антропогенной территории. В соответствии с неоднородностью корнеобитаемого субстрата и местоположением в рельефе (уклон к центру рекультивируемой площади) отмечалась ярко выраженная мозаичность растительных группировок. На первой площадке, заложенной в более высокой южной части хвостохранилища на супеси, сформировался полидоминантный фитоценоз, по составу растительности близкий к суходольному лугу таёжно-лесной зоны. Растительный покров не сомкнут, растительность невысокая и угнетённая.

На второй площадке, расположенной ближе к центру хвостохранилища на суглинистом субстрате, растительный покров сомкнут, но также формирует ещё неустойчивую простую группировку без чётко выраженного ярусно-синузиального строения. В 2019 г. в травостое преобладали *Meliotus albus*, *M. officinalis* и *Calamagrostis epigeios*.

В полидоминантных фитоценозах изменения метеорологических и гидрологических условий от года к году приводят к перегруппировке доминантов [15]. Обилие осадков в начале вегетационного периода (165% к норме), растянутый во времени паводок в 2020 г., и соответственно смена экологических условий способствовали смене доминантов (табл. 2). На 1-й площадке эдификатором сообщества в 2019 г. являлся *Calamagrostis epigeios*, в 2020 г. – *Melilotus albus*.

Длительное переувлажнение привело к полному выпадению менее влаголюбивых донников, для которых оптимальная влажность должна быть в пределах 60–80% полной полевой влагоёмкости, и формированию моноассоциации *Calamagrostis epigeios*. Такая сукцессия при зарастании пустоши объясняется следующим образом: «После пионерных стадий в результате ценобиотического отбора, обусловленного влиянием растений более приспособленных к «крайним условиям» на виды, к ним менее приспособленные, в максимальной степени моноассоциация проявляется там, где растения хорошо обеспечены влагой и элементами питания, и где ничто не ограничивает пышное развитие наиболее приспособленных к данным условиям видов» [15].

Третья площадка расположена в северной части хвостохранилища, имеет небольшой уклон к северу. На ней формируется злаковая ассоциация из корневищных видов – пырея ползучего и вейника наземного с явным доминированием *Agropyron repens*.

На 4-й площадке (гипсовая корка) зарастание идёт медленно. Проективное покрытие в 2019 г. составляло 5–10%, площадка зарастала мхом, местами прорастал *Chamaenerion angustifolium*, в 2020 г. увеличилось обилие *Tanacetum vulgare*, но проективное покрытие изменилось незначительно.

Таким образом, флористический состав и структура сообществ, формирующихся на техногенных насыпных грунтах быв-

шего хвостохранилища, разнообразны и обусловлены составом грунта, характером микрорельефа поверхности, эндогенными сукцессионными процессами, а также режимом увлажнения. Резкая смена доминантов в годы наблюдений на трёх площадках мониторинга отражает неустойчивое состояние этих сообществ.

В почвах, формирующихся на техногенных отходах, отмечено 43 вида почвенных микрофототрофов (табл. 3). Альгофлора на участках мониторинга включает представите-

Таблица 3 / Table 3

Видовое разнообразие альгофлоры / Species diversity of algoflora

Отделы Divisions	Общее количество видов, выявленных в 2019 и 2020 гг. The total number of species found in 2019 and 2020					
	№ площадки мониторинга monitoring site No.				всего видов total species	
	1	2	3	4	ед. / units	%
Cyanobacteria	17	14	8	5	19	44
Chlorophyta	6	9	11	5	14	33
Xanthophyta	1	3	2	0	4	9
Bacillariophyta	4	5	2	0	6	14
Всего видов на участке The total number of species on the site	28	31	23	10	43	100

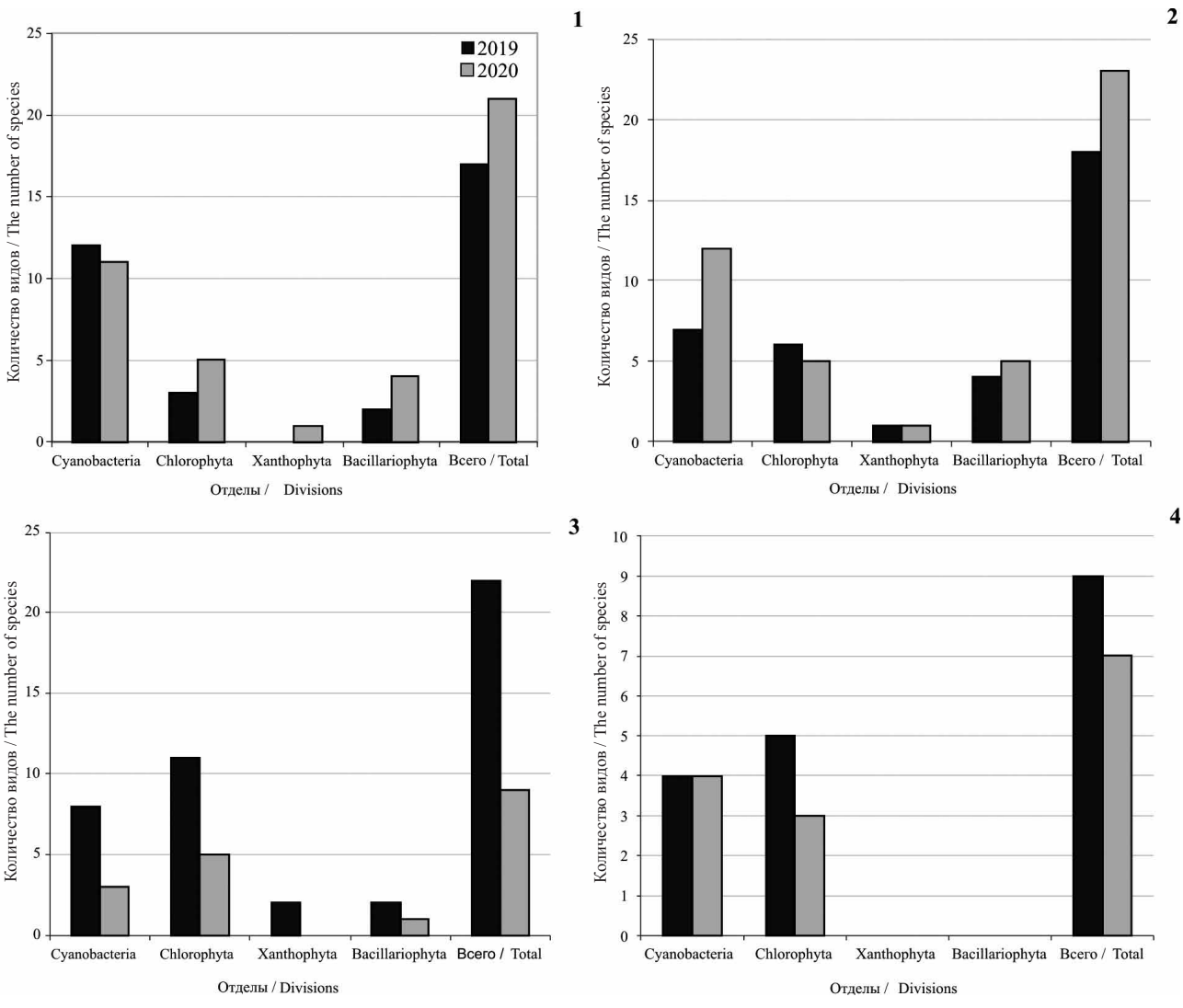


Рис. Количество видов водорослей на площадках мониторинга (1–4) в 2019 и 2020 гг.
Fig. The number of alga species at the monitoring sites (1–4) in 2019 and 2020

Таблица 4 / Table 4

Доминирующие виды альгофлоры / Dominant species of algoflora

№ площадки Site No.	Доминирующие виды альгофлоры / Dominant species of algoflora	
	в 2019 г. / in 2019	в 2020 г. / in 2020
1	*Nostoc punctiforme, Leptolyngbya foveolarum, L. angustissima, Klebsormidium rivulare*	*Microcoleus vaginatus, Phormidium autumnale, Ph. formosum, Leptolyngbya foveolarum, Luticola mutica*
2	*Phormidium autumnale, Nitzshia palea*	*Leptolyngbya angustissima, Nitzschia palea, Navicula pelliculosa*
3	*Phormidium autumnale, Chlorococcum infusionum, Stichococcus minor, Hantzschia amphioxys*	*Hantzschia amphioxys*
4	*L. angustissima, Nostoc punctiforme*	*Nostoc punctiforme, N. paludosum, Leptolyngbya angustissima*

лей Cyanobacteria, Chlorophyta, Xanthophyta, Bacillariophyta. По числу видов преобладают ЦБ и зелёные водоросли (44 и 33% соответственно), мало диатомовых и почти отсутствуют жёлтозелёные водоросли.

На участках мониторинга в 2019 г. было выявлено 36 видов почвенных микрофототрофов, в 2020 г. – 31 вид (рис.). Сравнение видового состава альгофлоры данных участков и альгофлоры пойменного луга в окрестностях бывшего хвостохранилища показало умеренное сходство флор, общими оказались 23 вида из 43 [16]. При сравнении с альгофлорой на фоновой территории – пойменном лугу в заповеднике «Нургуш» – отмечено 28 общих видов.

Наибольшее число видов было отмечено в 2019 г. на третьей площадке (рис.), наименьшее – на четвёртой (на гипсовой корке). Такое соотношение соответствует значительно более продвинутой стадии выветривания и почвообразования на рыхлом известково-глинистом субстрате площадки 3 в отличие от начальной стадии почвообразования, проявляющейся на плотной гипсовой корке на площадке 4. Сравнение альгофлор участков в 2019 и 2020 гг. показывает неустойчивость группировок микрофототрофов, что характерно для начальных этапов сингенеза. На формирование альгогруппировки помимо абиотических факторов влияют конкурентные отношения. Уменьшение видового разнообразия микрофототрофов на третьей площадке, возможно, связано с плотной дерниной *Agropyron repens*, затеняющей поверхность почвы.

На первых трёх площадках отмечено развитие водорослей и ЦБ не только в поверхностном слое почвы, но и на глубине 10–15 см.

В составе доминирующих видов, как и в составе всей альгофлоры участков, преобладают ЦБ (табл. 4). Доминирующими видами ЦБ на 1–3 площадках являются безгетероцистные формы, представители родов *Phormidium* и *Leptolyngbya*. На первой площадке в состав доминантов входит *Microcoleus vaginatus*. Интенсивное развитие диатомовых водорослей отмечено на второй и третьей площадках. Состав доминирующих видов по годам наблюдений имеет слабое сходство, за исключением четвёртой площадки, где данная группировка сохранилась.

На основании анализа коэффициентов флористической связи Жаккара установлено умеренное сходство альгофлор первой, второй и третьей площадок (коэффициент Жаккара более 40%) и слабое сходство их с альгофлорой четвёртой площадки. Наиболее близки по составу альгофлоры первая и вторая площадки (коэффициент Жаккара 55,3%).

Заключение

Таким образом, после ликвидации хвостохранилища жидких отходов на насыпных грунтах происходит формирование биоценоза. Исходная неоднородность субстрата обусловливает мозаичность растительности и различия альгофлоры. Основные тенденции, выявленные в почвообразовательном процессе, это формирование органогенных и органоминеральных горизонтов, образование почвенной структуры на рыхлых суглинистых породах, слабое подкисление верхнего слоя. Наличие в насыпном субстрате отходов производства (извести и гипса) проявляется и морфологически, и по данным химического анализа.

Формирование фитоценозов на техногенных насыпных грунтах определяется экотопом, наличием семян в насыпном грунте и заносом семян с окружающих территорий. Резкая смена доминантов на трёх площадках мониторинга

отражает неустойчивое состояние сообществ. Однако абсолютное доминирование пырея ползучего в течение двух лет на почвах, формирующихся на рыхлом, богатом азотом и карбонатами субстрате, позволяет предположить, что пырейная моноассоциация – наиболее устойчивое из всех описанных сообществ. Поскольку корневища распространены в поверхностном десятисантиметровом слое почвы, нижележащие техногенные отходы, богатые стронцием и ТМ, не влияют на растения.

Через 8 лет после ликвидации хвостохранилища на его территории сформировалась полночленная группировка фототрофных микроорганизмов, включающая основные отделы почвенных водорослей; исключением является площадка с гипсовой коркой, на которой не выявлены жёлтозелёные и диатомовые водоросли. Видовой состав микрофототрофов характерен для почв региона. Доминантами сообществ являются цианобактерии – организмы, завершающие сезонную сукцессию микрофототрофов и являющиеся толерантными к негативным факторам среды.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии 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. Polokhin O.V. Peculiar features of soil and plant cover formation on technogenic landscapes of the Perm Krai // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2014. No. 1. P. 307 (in Russian).

2. Androkhanov V.A., Kurachev V.M. Soil ecological state of technogenic landscapes: dynamics and evaluation. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2010. 224 p. (in Russian).

3. Makhonina G.I. Ecological aspects of soil formation in technogenic ecosystems of the Ural. Ecology of the Ural // Izvestiya UrGU. 2002. No. 23. P. 145–153 (in Russian).

4. Shtina E.A., Gollerbakh M.M. Ecology of soil alga. Moskva: Nauka, 1976. 144 p. (in Russian).

5. Brown R.M.Jr., Larson D.A., Bold H.C. Airborne algae: their abundance and heterogeneity // Science. 1964. V. 143. No. 3606. P. 583–585. doi: 10.1126/science.143.3606.583

6. Tarchevskiy V.V., Shtina E.A. Alga development on industrial waste discharges // Contemporary state and perspectives of soil alga research in the USSR: tezisy dokladov mezhvuzovskoy konferentsii. Kirov: Kirovskiy selskokhozyaystvennyy institut, 1967. P. 146–150 (in Russian).

7. Artamonova V.S., Bortnikova S.B. Soil-like formations of technogenic landscapes, contemporary view (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2017. No. 1. P. 4–13 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-1-004-013

8. Kurachev V.M., Androkhanov V.A. Classification of soils of technogenic landscapes // Sybirskiy ecologicheskiy zhurnal. 2002. No. 3. P. 255–261 (in Russian).

9. Shishov L.L., Tonkonogov V.D., Lebedeva I.I., Gerasimova M.I. Classifications and diagnostics of soils in Russia. Smolensk: Oykumena, 2004. 342 p. (in Russian).

10. IUSS Working Group WRB (2014). World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World soil resources reports. No. 106. FAO, Rome. 192 p.

11. Makhonina G.I. The composition of humus of soils formed on brown coal dumps during natural overgrowth // Problems of land reclamation in the USSR. Novosibirsk: Nauka, 1974. P. 205–209 (in Russian).

12. Maksimova E.Yu., Abakumov E.V. Characteristic features of soil formation on carbonate substrates in post-technogenic ecosystesms of northern taiga and forest-steppe // Izvesiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk. 2011. V. 13. No. 5. P. 42–47 (in Russian).

13. Dabakh E.V. Soil formation on technogenic territories after recultivation // Biogeochemical innovations in conditions of biosphere technogenesis correction: Trudy Mezhdunarodnogo biogeochimicheskogo sympoziuma. V. 2. Tiraspol: PGU im. T.G. Shevchenko, 2020. P. 71–75.

14. Kondakova L.V., Dabakh E.V. Special features of biota development on technogenic grounds // Biodiagnostics of the state of natural and natural-technogenic systems: Materialy XVI Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem. Kirov: Vyatskiy gosudarstvennyy universitet, 2018. P. 186–188 (in Russian).

15. Rabotnov T.A. Grassland science. Moskva: Izd-vo MGU, 1984. 319 p. (in Russian).

16. Kondakova L.V., Dabakh E.V. Algosynusia of flood 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

УДК 628.3.477.8 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-136-142

Адсорбционная очистка фенолсодержащих сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий

© 2020. Л. А. Николаева, д. т. н., профессор,
Н. Е. Айкенова, аспирант,
Казанский государственный энергетический университет,
420066, Россия, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51,
e-mail: nuriya.rk@gmail.com

В работе рассмотрена возможность адсорбционной очистки промышленных сточных вод нефтеперерабатывающих производств от фенолов отходами производства. Фенолы являются токсичными для человеческого организма веществами и относятся ко II классу опасности. Утверждённые в законодательном порядке санитарно-гигиенические нормы устанавливают предельно допустимые концентрации (ПДК) фенолов: в воздухе рабочей зоны производственных помещений – 1 мг/м^3, в воде – 0,001 мг/дм^3. Предложено использовать для очистки сточных вод карбонатный шлам химической водоподготовки природной воды, как один из наиболее доступных материалов, являющийся многотоннажным отходом энергетики. Изотерма адсорбции, кинетическая кривая адсорбции фенола,выходная кривая адсорбции фенола в динамических условиях, динамическая сорбционная ёмкость сорбционного материала «ГрСМ-1» доказывают эффективность применения карбонатного шлама как адсорбента. Предложена технологическая схема очистки производственных сточных вод от фенолов, произведён расчёт адсорбционного фильтра с загрузкой карбонатного шлама в схеме очистки сточных вод от фенолов ТОО «Актобе нефтепереработка».

Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, сточные воды, фенолы, карбонатный шлам, доочистка сточных вод.

Adsorption purification of phenol-containing wastewater from oil refineries

© 2020. L. A. Nikolaeva ORCID: 0000-0002-7200-2318,
N. E. Aikenova ORCID: 0000-0002-1144-4008,
Kazan State Power Engineering University,
51, Krasnoselskaya St., Kazan, Russia, 420066,
e-mail: nuriya.rk@gmail.com

In this paper, the possibility of adsorption treatment of oil refineries industrial wastewater from phenols by production waste was considered. Phenols are toxic substances for the human body and belong to the II hazard class. Legally approved sanitary and hygienic standards establish maximum permissible concentrations (MPC) of phenols: MPC in the air of the working area of industrial premises is 1 mg/m^3, MPC in water is 0.001 mg/dm^3. It is proposed to use carbonate sludge for chemical water treatment of natural water for wastewater treatment, as one of the most accessible materials, which is a large-tonnage waste of energy. In the work, carbonate sludge of Aktobe TPP JSC formed during liming and coagulation at the stage of preliminary purification of incoming water. The adsorption isotherm, the kinetic curve of phenol adsorption, the output curve of phenol adsorption under dynamic conditions have been constructed, and the dynamic sorption material "GrSM-1" is determined. On the basis of carbonate sludge, a granular hydrophobic sorption material of waste from the power industry "GrSM-1", modified with a water repellent and liquid sodium glass, has been developed. After heat treatment, granules with a particle diameter of 0.5–2.5 mm are formed by rolling. A technological scheme for the purification of industrial wastewater from phenols is proposed, the calculation of the fictitious and true flow rate, adsorbent density, adsorbent specific surface area, Reynolds number, friction coefficient, adsorbent mass in an adsorption filter with carbonate sludge loading in the scheme of wastewater treatment from phenols of Aktobe Oil Refining LLP was performed.

Keywords: adsorption, adsorbent, carbonate sludge, wastewater, phenols, wastewater after treatment.

Предприятия нефтехимического, коксохимического, химического, органического синтеза и нефтеперерабатывающего промышленного комплекса считаются крупномасштабными потребителями природной воды. Вода для промышленных нужд потребляется для множества технологических операций, таких, как приготовление химических растворов, необходимых для получения товарной продукции, теплообменных процессов, механической очистки оборудования технологического назначения. Широкий спектр растворённых в воде органических веществ, в том числе нефтепродуктов и фенолов содержится в сточных водах (СВ)данных промышленных объектов. В связи с характером деятельности предприятия наблюдаются риски отрицательного воздействия на окружающую среду сбросов СВ, не подлежащих очистке [1–3].

На сегодняшний день традиционные технологические схемы, используемые для очистки СВ, морально и физически устарели, что не обеспечивает высокие требования к очистке воды от различных загрязнителей, в связи с этим, усовершенствование технологий очистки СВ от фенола с использованием эффективных технологических решений, до значений нормативно-допустимых концентраций, является актуальной задачей, имеет научное и практическое значение.

Цель работы – снизить отрицательные воздействия предприятий на окружающую среду за счёт применения научно-обоснованных технологических решений адсорбционной очистки сточных вод от фенолов модифицированным карбонатным шламом.

Объекты и методы исследования

Адсорбционная технология очистки сточных нефтесодержащих вод ТОО «Актобе нефтепереработка» осуществляется с помощью адсорбента – шлама химической водоподготовки (ХВП), который является многотоннажным отходом тепловых электрических станций, образующимся при известковании и коагуляции на стадии предварительной очистки поступающей воды.

Экспериментальные исследования проводились с карбонатным шламом Актюбинской ТЭЦ (влажность – 3%). Высушенный шлам представляет собой мелкодисперсный порошок от светло-жёлтого до бурого цвета. В процессе исследования использовали фракцию с размером частиц 0,09–0,05 мм. Рентгенографический качественный фазовый анализ шлама проводили на дифрактометре P8 ADVANCE фирмы Bruker.

Процесс адсорбции фенола из СВ исследовали с помощью гранулированного шлама «ГрСМ-1» (фракции 0,5–2,5 мм) на лабораторной установке, которая представляет собой фильтровальную стеклянную колонку диаметром 2,5 см, высотой–25 см. Концентрация фенола в модельном растворе составляла 1,5 мг/дм^3. Она соответствует средней на входе в адсорбционный фильтр в системе очистки СВ. Высота слоя загрузки гранул«ГрСМ-1» составляет 20 см, масса – 54,38 г, скорость фильтрования – 3,5 м/ч.

Для очистки СВ от фенолов сорбционным материалом, разработанным на основе шлама ХВП, рассмотрена технологическая схема очистки, произведён расчёт адсорбционного фильтра с загрузкой карбонатного шлама в схеме очистки СВ от фенолов ТОО «Актобе нефтепереработка».

Результаты и обсуждение

Рентгенографический качественный фазовый анализ показал следующий химический состав шлама ХВП: кальцит $CaCO_3$–73%, брусит $Mg(OH)_2$ – 8%, портландит $Ca(OH)_2$ – 1%, кварц SiO_2 – 0,5%, прочие вещества – 17,4%.

В работе [4] рассматривается возможность очистки от ионов тяжёлых металлов промышленных СВ карбонатным шламом, который рассматривается как сорбционный материал.

В статье рассмотрена принципиальная возможность очистки СВ от фенолов сорбентом, разработанным как адсорбционный материал на основе шлама ХВП. В ранних работах [5] определены технологические характеристики и адсорбционная ёмкость материала по эмульгированным и растворённым нефтепродуктам Шийского месторождения.

Влагоёмкость карбонатного шлама ХВП – 57%, что подтверждает его высокую гидрофильную способность и низкую смачиваемость неполярными соединениями. Поэтому для увеличения адсорбционной ёмкости и смачиваемости неполярными соединениями мелкодисперсного шлама разработан и исследован гидрофобный гранулированный сорбционный материал.

В качестве гидрофобизатора была выбрана жидкость «Силор» – продукт химической деструкции кремнийорганических вулканизатов в тетраэтоксилане при наличии раствора щё-

Таблица 1 / Table 1

Технологическая характеристика сорбционного материала «ГрСМ-1»
Technological characteristics of the sorption material "GrSM-1"

Характеристика/ Characteristic	Значение / Value
Размер частиц, мм / Particle size, mm	0,5–2,5
Насыпная плотность, $\rho_н$, кг/м^3 / Bulkdensity, $\rho_н$, kg/m^3	670
Влажность, % / Humidity,%	2,5
Удельная поверхность, м^2/г / Specific surface, m^2/g	64,9
Суммарный объём пор, см^3/г / Total pore volume, cm^3/g	0,84
Водопоглощение, % / Water absorption,%	1,2
Адсорбционная ёмкость по иоду, % / Adsorption capacity for iodine, %	7
Адсорбционная ёмкость по метиленовому голубому, % Adsorption capacity for methylene blue,%	20

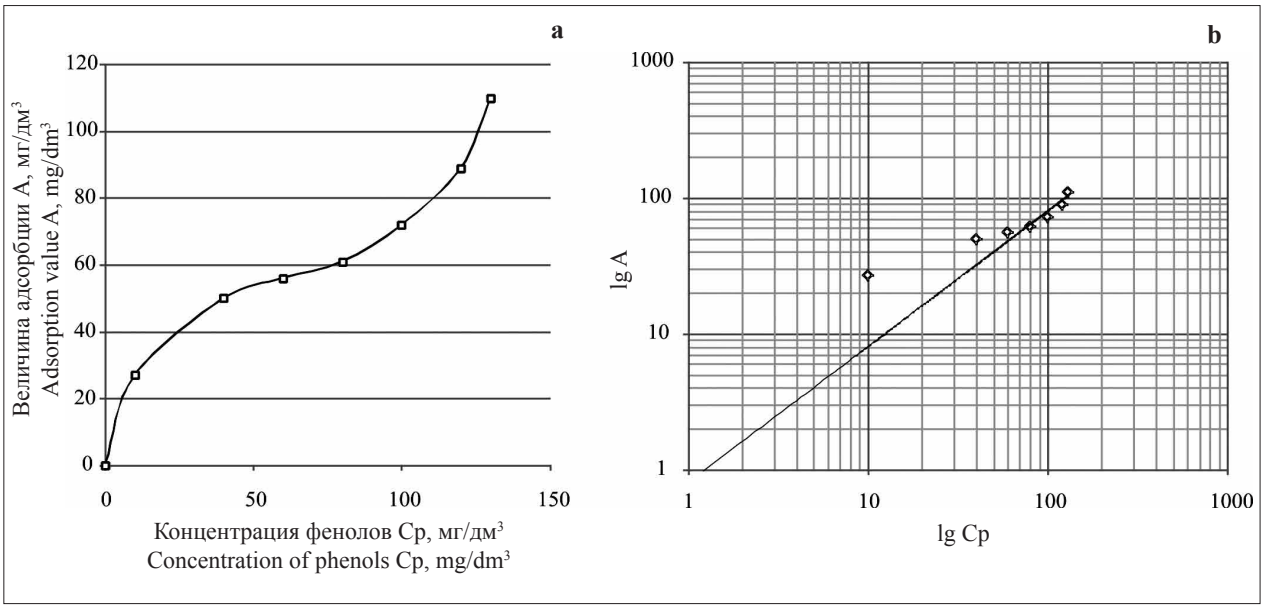


Рис. 1. Изотерма адсорбции фенола «ГрСМ-1» (a) и её вид в логарифмических координатах (b)
Fig. 1. "GrSM-1" phenol adsorption isotherm (a) and its form in logarithmic coordinates (b)

лочи, которая по своему химическому составу подобна кремнийорганическим гидрофобизирующим жидкостям.

В качестве связующего использовалось жидкое натриевое стекло. Для выбора оптимальных условий изготовления гранул материала проведены исследования зависимости суммарного объёма пор и удельной поверхности от температуры обработки гранул шлама. Максимальное значение суммарного объёма пор и удельной поверхности достигается при температуре 700 °С. После термообработки при 700 °С в течение 60 мин посредством окатывания формируются гранулы с диаметром частиц 0,5–2,5 мм. Определение удельной поверхности гранул материала проводилось с помощью порометра «Сорби-М» путём сравнения объёмов газа – азота (адсорбат), сорбируемого гранулами стандартным сорбентом – силикагелем.

Таким образом, из гранулированного гидрофобного шлама получен сорбционный материал «ГрСМ-1»: термообработанный при 700 °С в течение 60 мин, в виде гранул диаметром от 0,5 до 2,5 мм, при соотношении 1:2 со связующим жидким натриевым стеклом, пропитан 5% водной эмульсией «Силор», и высушен до постоянной массы. Определены технологические характеристики полученных гранул материала (табл. 1) [6–8].

Для определения сорбционной способности гранул «ГрСМ-1»построена изотерма адсорбции по отношению к фенолу. Изотерма адсорбции относится к V типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), подобный S-тип изотермы обычно встречается в присутствии микро- и мезопор, и описывается уравнением Фрейндлиха: $A = 0{,}28C^{0{,}75}$.

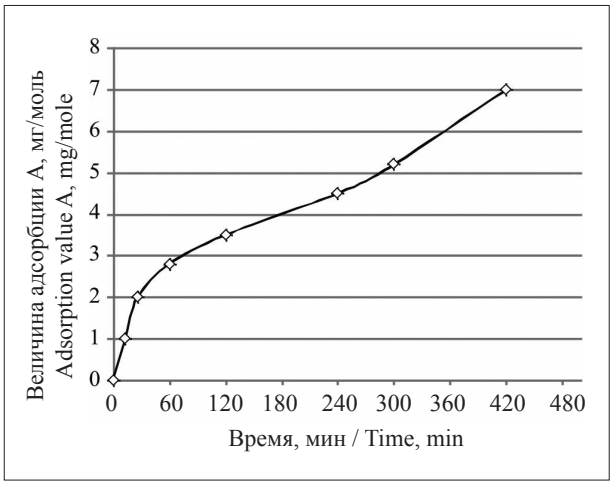


Рис. 2. Кинетическая кривая адсорбции фенола «ГрСМ-1»
Fig. 2. Kinetic curve for the adsorption of phenol "GrSM-1"

Для определения времени достижения адсорбционного равновесия исследована кинетика процесса адсорбции фенола гранулами материала из модельных растворов с концентрацией фенола $C_{исх}$= 100 мг/дм^3 [9]. Время контакта гранул с модельным раствором 0,33; 0,66; 1; 2; 4; 5; 7 ч. Установлено, что адсорбционное равновесие наступает через 3,5 ч (210 мин) контакта адсорбента с адсорбатом.

Для производственных процессов наибольшее значение имеет адсорбция органических примесей в динамических условиях. Проскок воды фиксируется при концентрации фенола 0,001 мг/дм^3. На рисунке 3 представлена выходная кривая адсорбции фенола в динамических условиях. В ходе эксперимента определена динамическая сорбционная ёмкость (ДСЕ), полная сорбционная ёмкость (ПСЕ) «ГрСМ-1». Результат представлен в таблице 2.

По уравнению Шилова рассчитано время τ и коэффициент К защитного действия слоя «ГрСМ-1»: τ = 95,2 ч; К = 612,6 ч/м [10].

Для расчёта технико-экономических показателей предложено применение сорбента «ГрСМ-1» в очистной системе промышленных СВ ТОО «Актобе нефтепереработка».

Существенный и значимый расход технической воды на промышленных предприятиях наблюдается на стадиях подготовки сырой нефти к переработке, дальнейшего обезвоживания нефти и обессоливания. На первичной стадии подготовки сырую нефть с помощью насоса подают в электродегидраторы в виде смеси, которая состоит из воды и нефтепродуктов. В аппаратах-электродегидраторах под действием электрического тока производится обессоливание, также обезвоживание

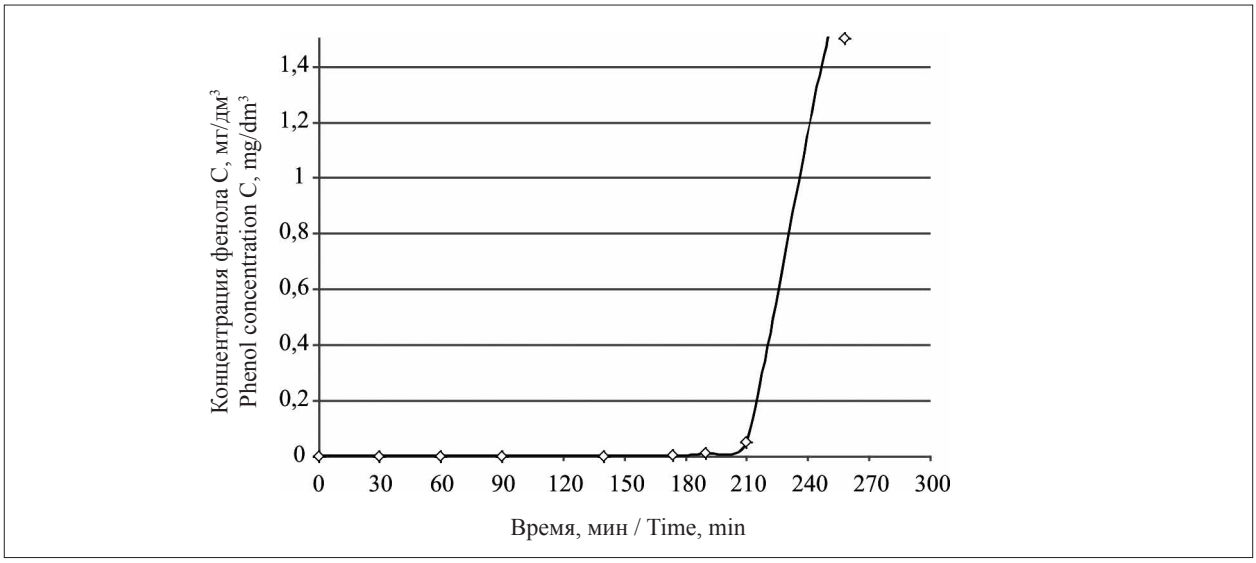


Рис. 3. Выходная кривая адсорбции фенола «ГрСМ-1» в динамических условиях
Fig. 3. The output curve of the adsorption of phenol "GrSM-1" in dynamic conditions

Таблица 2 / Table 2
Значение динамической сорбционной ёмкости (ДСЕ) и полной сорбционной ёмкости (ПСЕ) «ГрСМ-1»
The value of the dynamic sorption capacity (DSC) and the full sorption capacity (FSC) of "GrSM-1"

Показатель Index	Значение, мг/г Value, mg/g	Объём пропущенной воды, дм^3 Volume of past water, dm^3
ДСЕ / DSC	4,8	174,5
ПСЕ / FSC	6,9	250,4

Таблица 3 / Table 3

Характеристка сточных вод ТОО «Актобе нефтепереработка»
Description of Aktobe Oil Refinery LLP wastewater

Показатели Indicators	Единица измерения Unit of measurement	Значение Value	ПДК MPC	Нормативные документы Regulations
Водородный показатель Hydrogen exponent	ед. pH units pH	7,3±0,2	6,5–8,5	ГОСТ 26449.1-85 GOST 26449.1-85
Сухой остаток Dry residue	мг/дм^3 mg/dm^3	2300±230	–	
Общая жёсткость Totally hardness	мг-экв/дм^3 mEq/dm^3	4,6±0,7	–	
Нефтепродукты Oil products	мг/дм^3 mg/dm^3	97±24	0,1–5	СТ РК 2014-2010 ST RK 2014-2010
Анионные поверхностно-активные вещества Anionic surfactants		0,49±0,07	0,5	СТ РК 1983-2010 ST RK 1983-2010
Фенолы Phenols		0,10±0,05	0,001	ПНД Ф 14.1:2:4.182-02 PND F 14.1:2:4.182-02
N-NH_4^+		5,5±0,6	–	СТ РК ИСО 7150-1-2013 ST RK ISO 7150-1-2013
Железо общее Iron is common		2,9±0,4	2–20	ИСО 11885-2007 ISO 11885-2007
Cd		0,00010±0,00003	0,01–0,6	
Mn		0,25±0,05	–	

Примечание: СТ РК – стандарт Республики Казахстан.
Note: ST RK – Republic of Kazakhstan standard.

Таблица 4 / Table 4

Исходные данные для расчёта адсорбционного фильтра с загрузкой «ГрСМ-1»
Initial data for calculating the adsorption filter with the load of "GrSM-1"

Параметр, единицы измерения Parameter, units	Значение Value
Удельный свободный объём (порозность), ε Specific free volume (porosity), ε	0,407
Плотность сточной воды $\rho_{с.в}$, кг/м^3/ Density of wastewater $\rho_{w.w}$, kg/m^3	1000
Коэффициент, учитывающий форму частиц, Ф Coefficient taking into account the shape of particles, Sh	0,9
Высота загрузки Н, м / Loading height H, m	2,5
Кинематический коэффициент вязкости воды (при 20 °С), μ Kinematic coefficient of water viscosity (at 20 °C), μ	$1{,}004 \cdot 10^{-3}$
Число фильтров, n / The number of filters, n	1
Производительность фильтра $Q_{пр}$, м^3/ч (м^3/с) Filter performance Q_{pr}, m^3/h (m^3/s)	60 (0,016)
Площадь сечения фильтра $S_{адс}$, м^2 / Filter cross-section S_{ads}, m^2	9,1
Насыпная плотность «ГрСМ-1» $\rho_н$, кг/м^3/ Bulk density "GrSM-1" $\rho_н$, kg/m^3	670
Скорость фильтрования, м/ч / Filtration rate, m/h	3,5

нефти. Вода, отделённая с электрообессоливающих установок (ЭЛОУ), направляется в специализированную канализационную сеть. В таблице 3 приведён химический состав СВ ТОО «Актобе нефтепереработка».

Для очистки СВ ТОО «Актобе нефтепереработка» от нефтепродуктов и фенолов производительностью 60 м^3/с, предлагается принципиальная технологическая схема [11, 12]. В данной технологической схеме предла-

Таблица 5 / Table 5

Полученные результаты расчёта адсорбционного фильтра с загрузкой«ГрСМ-1»
The obtained results of the calculation of the adsorption filter with loading "GrSM-1"

Параметр, единицы измерения Parameter, units	Значение Value
Фиктивная скорость потока $\omega_{фик}$, м/с / Fictitious flow velocity ω_{fic}, m/s	0,0018
Истинная скорость потока $\omega_{ист}$, м/с / True flow velocity ω_{tr}, m/s	0,0044
Кажущаяся плотность адсорбента $\rho_{каж}$, кг/м^3 Apparent density of the adsorbent ρ_{app}, kg/m^3	1129,8
Удельная поверхность a_v, м^2/м^3 / Specific surface a_v, m^2/m^3	1779
Число Рейнольдса / Reynolds number	8,76
Коэффициент трения / Friction coefficient	25,1
Перепад давления насыпного слоя, Па / Fill layer pressure drop, Pa	304,3
Масса «ГрСМ-1» для загрузки одного адсорбционного фильтра, кг Weight "GrSM-1" for loading one adsorption filter, kg	15 242
Коэффициент диффузии, м^2/с / Diffusion coefficient, m^2/s	$5{,}201 \cdot 10^{-10}$
Кинематический коэффициент вязкости ν, м^2/с Diffusion coefficient ν, m^2/s	$1{,}004 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент массоотдачи / Mass transfer coefficient	1930
Приведённый диаметр d_{Red}, м / Reduced diameter d_{Red}, m	0,0023
Коэффициент массоотдачи β, м/с / Mass transfer coefficient β, m/s	$7{,}3 \cdot 10^{-6}$
Объёмный коэффициент массоотдачи β_y, с$^{-1}$ Volumetric coefficient of mass transfer β_y, s^{-1}	0,012

гается в адсорбционную колонну загружать разработанный гидрофобный гранулированный материал «ГрСМ». Произведён расчёт адсорбционного фильтра с загрузкой разработанного сорбционного материала «ГрСМ-1». В таблице 4 представлены исходные данные для расчёта.

Результаты расчёта адсорбционного фильтра показаны в таблице ниже в таблице 5.

Полученные результаты расчёта адсорбционного фильтра демонстрируют высокий коэффициент очищения от фенольных соединений из промышленных СВ. Данная технология сопоставима с традиционными адсорбентами для очистки фенолсодержащих СВ и имеет высокую технологическую эффективность.

Согласно ГОСТ 24.271.26-74 «Фильтры сорбционные угольные. Конструкция и основные размеры. Технические требования», подобран адсорбционный фильтр ФСУ 3,0–0,6. Рабочая среда фильтра – вода. Загружаемый адсорбент – «ГрСМ-1». Основной конструкционный материал – сталь Ст3пс ГОСТ 380-94, распределительные устройства – сталь 12Х18Н10Т ГОСТ 5632-72, колпачки выполнены из полимеров. Габаритные размеры адсорбционного фильтра: диаметр – 3020 мм, диаметр с учётом смотровых окон – 3580 мм, диаметр с учётом внешних трубопроводов – 3520 мм, высота – 5405 мм.

Заключение

Изотерма адсорбции гранул материала «ГрСМ-1» по отношению к фенолам относится к V типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера. **S-тип изо**термы указывает на присутствие микро- и мезопор, адсорбция описывается уравнением Фрейндлиха: $A = 0{,}28C^{0{,}75}$. Адсорбционное равновесие достигается при 3,5 ч контакта гранул «ГрСМ-1» с модельным раствором. При динамических условиях определения сорбционной ёмкости «ГрСМ-1» значение времени составляет $\tau = 95{,}2$ ч и коэффициент защитного действия слоя К равен 612,6 ч/м. Эффективность очистки составила более 90%. Произведённый расчёт адсорбционного фильтра с загрузкой «ГрСМ-1» в схеме очистки СВ от фенолов с производительностью 0,016 м^3/с имеет следующие габаритные размеры 3020 х 3580 х 5405 мм.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (№ 13.6384.2017/БЧ).

References

1. Sun X., Wang C., Li Y., Wang W., We J. Treatment of phenolic wastewater by combined Uf and Nf/Ro processes // Desalination. 2015. No. 355. P. 68–74.

2. Michałowicz J., Duda W. Phenols – sources and toxicity // Polish J. of Environ. Stud. 2007. V. 16. No. 3. P. 347–362.

3. Mohammadi S., Kargari A., Sanaeepur H., Abbassian K., Najafi A., Mofarrah E. Phenol removal from industrial wastewaters: a short review // Desalin Water Treat. 2015. No. 53. P. 2215–2234. doi: 10.1080/19443994.2014.883327

4. Lupeiko T.G., Bayan E.M., Gorbunova M.O. Research of technogenic carbonate-containing waste for purification of aqueous solutions from nickel(II) ions // Zhurnal prikladnoy khimii. 2004. No. 2. P. 87–91 (in Russian).

5. Nikolaeva L.A., Golubchikov M.A. Purification of industrial waste water from oil products by modified sorption materials based on carbonate sludge // Water supply and sanitary engineering. 2016. No. 11. P. 50–57 (in Russian).

6. GOST R 51641–2000. Granular filtering materials. General technical conditions. Moskva: Standartinform, 2000. 14 p. (in Russian).

7. GOST 17219–71. Active coals. Method for determining the total pore volume by water. Moskva: Order "Badge of Honor" Publishing house of standards, 1988. 4 p. (in Russian).

8. TU 214-10942238-03-95. Assessment of the effectiveness of the adsorbent. Moskva: Standartinform, 1995. 24 p. (in Russian).

9. PND F 14.1:2:4.182-02 Procedure for measuring the mass concentration of phenols in samples of drinking, natural and waste water by the fluorimetric method on the fluid analyzer "Fluorat-02". Moskva: OOO "Lumex", 2002. 25 p. (in Russian).

10. Aikenova N.E., Nikolaeva L.A. Cleaning of industrialwaste water from phenols // Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo. 2019. No. 3 (73). P. 9–19 (in Russian). doi: 10.17277/voprosy.2019.03.pp.009-018

11. Sewerage of settlements and industrial enterprises / Ed. V.N. Samokhin. 2nd ed. Moskva: Stroyizdat, 1981. 639 p. (in Russian).

12. Shumyatsky Yu.I. Adsorption processes: a tutorial. Moskva: RKhTU im. D.I. Mendeleeva, 2005. 164 p. (in Russian).

13. Laptev A.G. Boundary layer models and calculation of heat and mass transfer processes. Kazan: Kazanskiy universitet, 2007. 500 p. (in Russian).

14. Larin B.M., Bushuev E.N. Fundamentals of mathematical modeling of chemical and technological processes of coolant treatment at TPPs and NPPs. Moskva: MPEI, 2000. 310 p. (in Russian).

УДК 628.477.6 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-143-148

Рациональная утилизация отработанной серной кислоты, образующейся при производстве хлора

© 2020. Н. В. Сырчина[1], к. х. н., доцент, с. н. с., Л. В. Пилип[2], к. в. н., доцент,
Т. Я. Ашихмина[1, 3], д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,
Н. Н. Богатырёва[1], аспирант,
[1]Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
[2]Вятская государственная сельскохозяйственная академия,
610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,
[3]Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: nvms1956@mail.ru, pilip_larisa@mail.ru, ecolab2@gmail.com

В настоящее время ежегодный объём производства серной кислоты (H_2SO_4) в России превышает 13 млн т, при этом более 1,3 млн т H_2SO_4, утратившей в процессе технологического использования свои первоначальные свойства, переводится в категорию отходов, выводится из оборота и направляется на нейтрализацию. Поиск возможных вариантов вторичного использования соответствующих отходов имеет большое экологическое и экономическое значение. Растворы отработанной H_2SO_4, не содержащие токсичных примесей, могут быть использованы для обработки навозных стоков (НС) свиноферм с целью улучшения их экологических характеристик. В результате выполненных экспериментальных исследований установлено, что подкисление НС отработанной серной кислотой, образующейся при производстве хлора, до pH 5,3±0,2 ед. приводит к существенному уменьшению эмиссии токсичных газов аммиака (NH_3) и сероводорода (H_2S), улучшению микробиологических характеристик отхода, что снижает риск химического и биологического загрязнения окружающей среды. Внедрение практики подкисления НС позволяет сократить выбросы NH_3 и H_2S в атмосферу, улучшить условия содержания животных и уменьшить расходы на отопление и вентиляцию помещений. Расход безводной H_2SO_4 на обработку НС влажностью 97,9% составляет 72 кг/т, что позволяет утилизировать значительные количества отработанной кислоты даже в условиях одного свиноводческого предприятия. Подкисленные НС могут быть использованы в качестве органоминеральных удобрений. Агрохимические характеристики соответствующих удобрений улучшаются за счёт внесения в них глауконитсодержащего эфеля (отход обогащения фосфоритов) или известковых материалов (мел, доломит и т. п.). Согласно результатам эксперимента, для повышения pH с 5,3±0,2 до 6,4±0,1 на 1 тонну НС требуется внести 100±20 кг эфеля. Процесс нейтрализации протекает в течение 3–4-х суток. За это время уровень pH стабилизируется и смесь приобретает более густую и удобную для гранулирования консистенцию. Предлагаемая технология позволяет использовать отработанную H_2SO_4, НС и хвосты обогащения фосфоритов в качестве вторичных сырьевых ресурсов для получения ценных форм органоминеральных удобрений.

Ключевые слова: отработанная серная кислота, отходы животноводства, управление отходами, вторичные сырьевые ресурсы, органоминеральные удобрения.

Rational utilization of sulfuric acid waste generated during chlorine production

© 2020. N. V. Syrchina[1] ORCID: 0000-0001-8049-6760, L. V. Pilip[2] ORCID: 0000-0001-9695-7146,
T. Ya. Ashikhmina[1, 3] ORCID: 0000-0003-4919-0047, N. N. Bogatyryova[1] ORCID: 0000-0002-6028-6632,
[1]Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
[2]Vyatka State Agricultural Academy,
133, Oktyabrsky Prospekt, Kirov, Russia, 610017,
[3]Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch of RAS,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: nvms1956@mail.ru, pilip_larisa@mail.ru, ecolab2@gmail.com

Currently, the annual production of sulfuric acid (H_2SO_4) in the Russian Federation exceeds 13 million tons, while more than 1.3 million tons of H_2SO_4, which has lost its original properties during technological use, are relegated to waste products, withdrawn from turnover and sent to be neutralized. The search for possible options to reuse this waste product is of great environmental and economic importance. Solutions of H_2SO_4 free from toxic impurities can be used for the treatment of manure effluent (ME) on pig farms in order to improve their environmental characteristics. As a result of experimental studies, it was found that acidification of ME with sulfuric acid to a pH of 5.3±0.2 results in a significant reduction in the emission of toxic gases ammonia (NH_3) and hydrogen sulfide (H_2S), improvement in the microbiological characteristics of the waste, which reduces the risk of chemical and biological pollution of the environment. The practice of ME acidification can decrease emissions of NH_3 and H_2S, significantly improve the livestock management and reduce the cost of heating and ventilation in the premises. The consumption of anhydrous H_2SO_4 for processing ME with a humidity of 97.9% is about 7.2 kg/ton, which makes it possible to dispose of significant amounts of waste acid even under conditions of a single pig breeding enterprise. Acidified ME can be used as organomineral fertilizers. The agrochemical characteristics of these fertilizers are improved by adding glauconite-containing tailings (phosphorite enrichment waste) or lime materials (chalk, dolomite, etc.). According to the results of the experiment, to increase the pH from 5.3±0.2 to 6.4±0.1 it is necessary to add 100±20 kg of tailings per 1 ton of ME. The neutralization process takes 3–4 days. During this time, the pH level is stabilized and the mixture becomes thicker and more convenient for granulating. The proposed technology for recycling waste H_2SO_4 makes it possible to establish territorial-industrial complexes with a more complete closed structure of material flows and industrial wastes within them (waste H_2SO_4, manure effluent, tailings of phosphorite enrichment) which become recyclable raw materials for obtaining valuable forms of organic fertilizers.

Keywords: waste sulfuric acid, animal waste, waste management, secondary raw materials, organomineral fertilizers.

Серная кислота (H_2SO_4) является одним из наиболее востребованных продуктов современной химической промышленности. Согласно статистическим данным, в 2019 г. в Российской Федерации (РФ) было произведено 13353 тыс. т H_2SO_4 (олеума), что на 2,5% больше объёмов производства предыдущего года. Серная кислота широко используется в качестве реагента в химическом синтезе, при производстве удобрений, расходуется на приготовление электролитов, осушку газов, очистку нефтепродуктов и другие технологические операции, в которых исходная H_2SO_4 утрачивает необходимые товарные качества. Отработанная в технологическом процессе кислота может быть направлена на регенерацию или нейтрализацию. По имеющимся оценкам, на нейтрализацию направляется примерно 10% от общих объёмов произведённой H_2SO_4 [1, 2], что составляет более 1,3 млн т в год. Продукты нейтрализации чаще всего выводятся из дальнейшего оборота и складируются на полигонах. Отказ от рециклинга обусловлен не только высокими затратами на процесс восстановления потребительских свойств H_2SO_4, но и низкими ценами, а также профицитом этого товара на рынке. Такой подход к обороту H_2SO_4 нельзя признать приемлемым ни в плане экономики, ни тем более в плане экологии. В связи с этим поиск новых направлений рациональной утилизации отработанной (отходной) H_2SO_4 представляет большой научно-практический интерес.

Отработанные сернокислотные растворы весьма разнообразны по концентрации и составу. Именно эти характеристики, прежде всего, определяют возможные варианты применения соответствующих отходов в качестве вторичного сырья. Одним из перспективных и экологически значимых направлений утилизации некоторых видов отходной H_2SO_4 может стать их применение для обработки навозных стоков (НС) свиноферм. Подкисление свиного навоза до pH 5,0–5,5 ед. позволяет существенно уменьшить эмиссию парниковых газов и снизить опасность биологического загрязнения окружающей среды [3–7]. Положительный опыт практического внедрения соответствующей технологии уже получен в Дании и некоторых других странах [8]. Для обработки стоков может быть использована только H_2SO_4, которая при внесении в навоз не приведёт к его загрязнению опасными химическими соединениями, например, H_2SO_4, отработанная в процессах осушки хлора. В настоящее время объёмы производства хлора в РФ превышают 400 тыс. т. Мощности по производству этого продукта имеются в Центральном, Приволжском, Южном, Сибирском округах, т. е. в регионах с развитым свиноводством. Внедрение технологии подкисления стоков могло бы не только решить проблему утилизации H_2SO_4, но и улучшить экологическую обстановку на территориях размещения животноводческих комплексов.

Цель настоящего исследования состояла в изучении возможности и перспектив применения отхода «Кислота серная, отработанная при осушке хлора в производстве хлора» для улучшения экологических характеристик стоков свиноводческих предприятий.

В соответствии с поставленной целью было изучено влияние H_2SO_4 на такие свойства НС, как эмиссия аммиака (NH_3) и сероводорода

(H_2S); состав микробиоты; возможность переработки подкисленных НС в удобрения.

Объекты и методы исследования

Все исследования проводили в лабораторных условиях. Для выполнения экспериментов использовали отработанную серную кислоту (СТО 13693708-023-2014 с изменением 1), образующуюся в качестве отхода производства хлора электролитическим методом (ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»). Массовая доля H_2SO_4 – 92%; содержание остаточного хлора – не более 0,01%; содержание Hg – не более $2 \cdot 10^{-4}$%, что не превышает ПДК Hg в почвах (ГН 2.1.7.2041-06). Наличие остаточного хлора позволяло обеспечить дополнительный дезинфицирующий эффект при обработке реагентом НС. Для обработки стоков из концентрированной кислоты методом разбавления готовили рабочий раствор с массовой долей H_2SO_4 10%.

Для улучшения агрохимических свойств подкисленных НС применяли хвосты обогащения фосфоритов (эфель) Верхнекамского фосфоритного рудника [9]. Содержание глауконита – 70±2%; P_2O_5 – 9±1%; K_2O – 3,1±0,6%; карбонатов – 3,9±0,1%. Эфель является отходом производства и в настоящее время не находит практического применения. Вовлечение этого отхода в оборот может иметь большое экономическое значение.

Образцы НС отбирали на одном из свинокомплексов Кировской области в откормочном цехе. На исследуемом производственном участке применяется бесподстилочное содержание свиней с использованием самотечной системы периодического действия (навозоприёмные ванны). Кормление сбалансировано (комбикорм), тип кормления влажный, поение вдоволь из автопоилок. Навозные стоки формируются из кала, мочи и технологической воды. Стоки отбирали свежими и доставляли в лабораторию. Влажность НС составляла 97,9%, pH = 6,8±0,1 ед.

Определение влажности выполняли гравиметрическим методом (высушивание пробы до постоянной массы при температуре 105±2 °С) по ГОСТ 26713-85; определение pH – потенциометрическим методом в солевой суспензии по ГОСТ 27979-88. Подкисление НС проводили рабочим раствором H_2SO_4 до pH 5,3±0,2 ед. (более низкие значения pH приводят к увеличению расхода кислоты и повышению коррозионной агрессивности отхода).

Отобранные образцы НС выдерживали в термостате в закрытых ёмкостях с газоотводными трубками при температуре 30 °С. Выделяющийся H_2S поглощали раствором иода, NH_3 – раствором H_2SO_4 (0,005 моль/дм^3). Содержание соответствующих газов рассчитывали по изменению концентрации поглощающих растворов [10].

Для изучения микробиоценоза НС проводили микробиологические исследования с посевом на плотные питательные среды и идентификацией микроорганизмов с помощью АНАЭРОТЕСТа, СТАФИтеста, СтрептоТеста, CANDIDATESTа, ЭнтероТеста. Все исследования проводили в трёхкратной повторности. Статистическую обработку результатов выполняли стандартными методами с использованием встроенного пакета программ Microsoft Excel.

Для изучения возможности переработки подкисленных НС в органоминеральные удобрения (ОМУ) образцы стоков подвергали разделению на жидкую и твёрдую фракции методом центрифугирования. В твёрдую фракцию для нейтрализации избыточной кислотности добавляли глауконитсодержащий эфель. Полученную смесь гранулировали и высушивали при 102±2 °С до постоянной массы. Высокотемпературная сушка позволяла обеспечить биологическую безопасность получаемых образцов удобрения.

Результаты и обсуждение

В результате выполненных исследований установлено, что НС проявляют высокую буферную ёмкость. Расход 10% раствора H_2SO_4 на изменение pH НС влажностью 97,9% с 6,8±0,1 до 5,3±0,2 ед. в условиях настоящего эксперимента составил 72 кг/т. Буферные свойства НС обусловлены наличием в этом отходе фосфатов, карбонатов, аммиака, аминокислот и других соединений [11], способных связывать протоны. Часть H_2SO_4 расходуется на биохимические процессы. В таблице приведены данные о влиянии подкисления на динамику выделения газообразных веществ из НС.

Обработка НС отходной H_2SO_4 привела к достоверному уменьшению объёма выделяющихся газов, в том числе к снижению выделения NH_3 и H_2S. Наиболее интенсивная эмиссия NH_3 из НС наблюдалась в течение первых суток хранения, затем этот показатель резко снижался. Подкисление привело к уменьшению эмиссии NH_3 в 4,8 раза через

Таблица / Table

Динамика выделения газов из навозных стоков
Dynamics of gas emission from manure runoff

Сроки наблюдений Observation timing	pH = 6,8±0,1			pH = 5,3±0,2		
	объём газообразных веществ, мл/0,2 кг volume of gaseous substances, mL/0.2 kg	из них of them		объём газообразных веществ, мл/0,2 кг volume of gaseous substances, mL/0.2 kg	из них of them	
		NH_3	H_2S		NH_3	H_2S
На 1-е сутки On the 1st day	240,67±1,16	7,2±0,2	1,63±0,06	141,67±1,53***	1,5±0,1***	0,96±0,03***
На 2-е сутки On the 2nd day	97,67±2,08	2,4±0,1	2,26±0,13	83,33±0,58***	1,37±0,06**	1,17±0,16***
На 3-е сутки On the 3rd day	98,33±1,53	2,5±0,1	2,15±0,16	43,67±1,53***	1,17±0,03**	1,63±0,20*
На 4-е сутки On the 4th day	42,67±2,52	2,3±0,1	2,58±0,03	20,33±1,53***	1,19±0,01**	1,16±0,04***
На 5-е сутки On the 5th day	36,67±1,53	2,4±0,1	2,67±0,06	20,33±2,51***	1,22±0,07**	1,03±0,15**
На 6-е сутки On the 6th day	35,33±1,53	2,4±0,1	2,53±0,04	20,67±1,16***	1,19±0,01**	1,10±0,03***
На 7-е сутки On the 7th day	34,00±0,58	2,2±0,1	2,49±0,17	20,67±1,16***	1,20±0,07*	1,02±0,17**

*Примечание: *p < 0,05; **p < 0,01; ***p < 0,001 – в сравнении с показателями необработанных серной кислотой навозных стоков.*

*Note: *p < 0.05; **p < 0.01; ***p < 0.001 – in comparison with indicators of manure runoff not treated with sulfuric acid.*

24 ч после начала эксперимента и в 1,8–2,2 раза в последующий период в сравнении с необработанными отходной H_2SO_4 пробами. Эмиссия H_2S из подкисленных образцов была ниже в 1,3–2,6 раза, чем из неподкисленных проб.

Процессы газообразования напрямую связаны с жизнедеятельностью микроорганизмов (МО), обитающих в НС. Согласно результатам исследований, в свежих НС доминируют такие МО, как *Peptostreptococcus anaerobius* (58,2%) и *Peptoniphilus asaccharolyticus* (41,6%); 0,2% от общей численности микробиоты НС представлены *Bacteroides fragilis, Enterococcus* sp., *Escherichia coli, Klebsiella* sp., *Fusobacterium nucleatum, Clostridium* spp., *Staphylococcus epidermidis, Proteus* spp., *Prevotella bivia, Alistipesput redinis, Staphylococcus aureus, Candida* sp. В процессе хранения образцов НС состав микробиоты изменяется, доминирующее положение начинает занимать *Clostridium* spp. (94,97%).

Бактерии родов *Peptostreptococcus, Streptococcus, Bacteroides, Escherichia, Clostridium, Proteus, Megasphaera, Propionibacterium, Eubacteria, Lactobacilli* дезаминируют аминокислоты с выделением NH_3 и летучих жирных кислот. *Peptostreptococcus* и *Bacteroides* принимают активное участие в образовании CO_2 и аминов, наиболее важными их которых являются путресцин, кадаверин, метиламин и этиламин. В результате жизнедеятельности *Escherichia* и *Clostridium* образуются производные индола и фенола, включая скатол, обладающий наиболее неприятным запахом. Сероводород и меркаптаны активно выделяются в процессе микробиологического разложения органических веществ МО рода *Megasphaera* [12].

Основным источником NH_3 в НС являются процессы гидролиза мочевины под действием фермента уреазы, продуцируемого уреолитическими бактериями, обитающими в кишечнике свиней и выделяемыми с экскрементами. На эмиссию этого газа влияет численность МО-продуцентов, активность уреазы и наличие в субстрате кислот, способных химически связывать NH_3. Максимальная активность уреазы в свином навозе наблюдается при pH 7,0 [13]. Смещение pH в кислую область (5,3±0,2 ед.) приводит к подавлению ферментативной активности и, соответственно, уменьшению выделения NH_3. Снижению эмиссии NH_3 также способствует связывание газа в нелетучий сульфат аммония и уменьшение численности МО-продуцентов этого газа. Согласно нашим исследованиям, в подкисленных НС количество анаэробных продуцентов NH_3 *Peptostreptococcus, Bacteroides, Escherichia, Clostridium, Proteus, Fusobacterium* снижается в 85 раз.

Снижение эмиссии H_2S в подкисленных НС обусловлено уменьшением численности анаэробных бактерий *Proteus, Clostridium, Staphylococcus, Bacteroides, Fusobacterium*. Проведённые нами исследования свидетельствуют о том, что снижение pH НС до 5,3±0,2 ед. приводит к уменьшению общей численности соответствующих МО в 54 раза, при этом количество *Clostridium* spp. снижается в 117 раз, а *Proteus* spp. и *Staphylococcus aureus* в подкисленных образцах исчезают полностью.

Выделяющиеся из НС и поступающие в воздух свинарников NH_3 и H_2S оказывают неблагоприятное воздействие на здоровье и продуктивность животных [14], а также здоровье обслуживающего персонала. Внедрение практики подкисления НС позволяет существенно улучшить условия содержания свиней, снизить расходы на отопление и вентиляцию помещений, уменьшить эмиссию токсичных газов в окружающую среду.

Основным способом утилизации НС является внесение их в почву в качестве органических удобрений [15]. Обработка НС раствором H_2SO_4 оказывает положительное влияние на содержание в соответствующем удобрении азота (за счёт сокращения эмиссии аммиака) и серы, однако приводит к снижению pH до 5,5 ед. Такой уровень кислотности не является критичным для внесения НС в почву, поскольку pH агрозёмов может иметь и более низкие значения. Вместе с тем, свойства удобрений на основе подкисленных НС могут быть улучшены. Для оптимизации уровня кислотности и повышения агрохимических характеристик удобрений использовали глауконитсодержащий эфель. Нейтрализация кислоты эфелем происходит за счёт содержащихся в нём карбонатов и фосфатов. В результате реакции кислоты с карбонатами не только снижается кислотность, но и образуется гипс, выполняющий роль связующего агента при гранулировании смеси:

$$H_2SO_4 + CaCO_3 + H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$$

Связывание H_2SO_4 фосфатами можно выразить следующим уравнением:

$$H_2SO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 4H_2O = 2CaHPO_4 \cdot 2H_2O + \\ + CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

Данный процесс способствует переходу фосфора в более растворимую и доступную для растений форму, что повышает ценность получаемого удобрения. Оба процесса сопровождаются образованием кристаллогидратов, обеспечивающих связывание воды.

Расход эфеля на повышение pH твёрдой фракции НС с 5,3±0,2 до 6,4±0,1 ед. составляет 100±20 кг/т. Процесс нейтрализации протекает достаточно медленно и занимает около 3–4-х сут. Добавление эфеля приводит не только к повышению pH, но и к увеличению вязкости смеси, что облегчает процесс гранулирования. За счёт внесения H_2SO_4 и эфеля агрохимическая ценность получаемой формы удобрения, по сравнению с обычным свиным навозом, возрастает. Состав получаемого ОМУ соответствует формуле: NPKS + органическое вещество+ глауконит = 0,4 : 4,1 : 3,0 : 3,5 + 11,3 + 47. Гранулы ОМУ выдерживают нагрузку более 1 кг на гранулу, что обеспечивает возможность транспортировки удобрения в мягких контейнерах на любые расстояния.

Заключение

Результаты исследований свидетельствуют о том, что отработанная H_2SO_4, в которой содержание экологически опасных примесей не превышает установленных норм, может быть использована для обработки НС свиноферм с целью снижения их негативного воздействия на окружающую среду и улучшения условий содержания животных. Подкисление НС до pH 5,3±0,2 ед. приводит к уменьшению эмиссии NH_3 более, чем на 40%, H_2S – почти на 50%.

В подкисленном навозе наблюдается снижение численности *Clostridium* spp., а опасные в эпидемиологическом отношении *Proteus* spp. и *Staphylococcus aureus* полностью исчезают, благодаря чему риск биологического загрязнения окружающей среды снижается. Расход 10% H_2SO_4 на обработку НС влажностью 97,9% составляет 72 кг/т, что позволяет утилизировать значительные количества отходной H_2SO_4 даже в условиях одного свиноводческого предприятия. Агрохимические характеристики подкисленных НС могут быть улучшены за счёт внесения в них глауконитсодержащего эфеля (отход обогащения фосфоритов) или известковых материалов (мел, доломит и т. п.).

Возможные риски применения H_2SO_4 в животноводческих помещениях могут быть минимизированы за счёт расположения системы подачи и распределения кислоты в подпольном пространстве (с помощью системы труб и форсунок), а ёмкостей для хранения H_2SO_4 – за пределами свинарников.

Предлагаемая технология утилизации отработанной H_2SO_4 позволяет создавать территориально-промышленные комплексы с замкнутой структурой материальных потоков и отходов производства. При этом отходы производства (отработанная H_2SO_4, навозные стоки, хвосты обогащения фосфоритов) становятся вторичными сырьевыми ресурсами для получения ценных форм ОМУ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии 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. Godunov E.B., Kuznetsova I.A., Klevleev V.M. Modern problems and solutions for the integrated disposal of spent sulfuric acid and chemical current sources of the manganese-zinc system // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2017. V. 20. No. 16. P. 31–33 (in Russian).

2. Kim P.P., Peretrutov A.A., Kim V.P. Regeneration of spent sulfuric acid from the production of high-energy substances. Nizhniy Novgorod: Nizhegorodskiy gosudarstvennyy tekhnicheskiy universitet im. R.E. Alekseeva, 2014. 213 p. (in Russian).

3. Pilip L.V., Kozvonin V.A., Syrchina N.V., Kolevatykh E.P., Ashikhmina T.Ya. Effect of acidification of manure runoff on their microbiological characteristics // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 3. P. 161–167 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-161-167

4. Terentev Yu.N., Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Pilip L.V. Reducing the emission of odor-forming substances in the conditions of industrial pig breeding enterprises // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 2. P. 113–120 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-2-113-120

5. Sommer S.G., Hjorth M., Leahy J.J., Zhu K., Christel W., Sørensen C.G. Pig slurry characteristics, nutrient balance and biogas production as affected by separation and acidification // Journal of Agricultural Science. 2015. No. 153. P. 177–191. doi: 10.1017/S0021859614000367

6. Park S.-H., Lee B.-R., Kim T.-H. Effects of cattle manure and swine slurry acidification on ammonia emission as estimated by an acid trap system // Journal of the Korean Society of Grassland and Forage Science. 2015. V. 35. No. 3. P. 212–216. doi: 10.5333/KGFS.2015.35.3.212

7. Misselbrook T., Hunt J., Perazzolo F., Provoo G. Greenhouse gas and ammonia emissions from slurry storage: Impacts of temperature and potential mitigation through covering (pig slurry) or acidification (cattle slurry) // J Environ Qual. 2016. V. 45. No. 5. P. 1520–1530. doi: 10.2134/jeq2015.12.0618

8. Oenema O., Velthof G., Klimont Z., Winiwarter W. Emissions from agriculture and their control potentials. TSAP Report No. 3. Version 2.1 November 2012. 45 p. [Internet resource] https://ec.europa.eu/environment/air/pdf/TSAP-AGRI-20121129_v21.pdf (Accessed: 14.10.2020).

9. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatyreva N.N., Kantor G.Ya. Prospects for using phosphorite enrichment 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

10. Zoo hygiene workshop / Ed. A.F. Kuznetsov. Moskva: Kolos, 1999. 208 p. (in Russian).

11. Kowalski Z., Makara A., Fijorek K. Changes in the properties of pig manure slurry // Acta Biochimica Polonica. 2013. V. 60. No. 4. P. 845–850.

12. Zhu J. A review of microbiology in swine manure odor control // Agriculture, Ecosystems and Environment. 2000. V. 78. P. 93–106. doi: 10.1016/S0167-8809(99)00116-4

13. Dai X., Karring H.A. Determination and comparison of urease activity in feces and fresh manure from pig and cattle in relation to ammonia production and pH changes // PLoS ONE. 2014. No. 9 (11). Article No. e110402. doi: 10.1371/journal.pone.0110402

14. Jones J.B., Burgess L.R., Webster A.J.F., Wathes C.M. Behavioural responses of pigs to atmospheric ammonia in a chronic choice test // Animal Science. 1996. V. 63. No. 3. P. 437–445. doi: 10.1017/S1357729800015332

15. Loss A., Couto R., Brunetto G., Veiga M., Toselli M., Baldi E. Animal manure as fertilizer: changes in soil attributes, productivity and food composition // International Journal of Research. 2019. V. 7. No. 9. P. 307–331. doi: 10.5281/zenodo.3475563

УДК 662.612.3+502.36 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-149-154

Экспериментальное исследование влияния электростатического поля на выбросы оксида углерода(II) и оксида азота(II) при сжигании полимеров

© 2020. И. А. Зырянов, к. т. н., доцент, А. П. Позолотин, к. т. н., доцент, А. Г. Будин, к. т. н., доцент, Е. В. Кантор, к. ф.-м. н., доцент, А. С. Владыкин, аспирант,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: b185@mail.ru

Проблема выбросов низших оксидов азота и углерода, связанная со сжиганием органического топлива и твёрдых бытовых отходов, является актуальной в экологии. Для решения этой проблемы в настоящее время используется ряд способов оптимизации горения топлива, а также фильтрация продуктов сгорания. В статье рассмотрен метод управления горением топлива с помощью электростатического поля, который позволяет снижать концентрацию вредных выбросов в атмосферу. Исследовалась зависимость выбросов CO и NO при различных параметрах внешнего электростатического поля, созданного в камере сжигания полимеров: полистирола, полипропилена, полиэтилена, синтетического каучука СКД-2. Выявлена возможность регулировать выбросы посредством изменения параметров электростатического поля. При этом удалось достичь снижения выбросов CO на 10–50%, а выбросов NO – на 70%.

Ключевые слова: горение, сжигание твёрдых бытовых отходов, полимерные отходы, выбросы, электростатическое поле.

The experimental investigation of the electrostatic field influence on carbon monoxide and nitric oxide exhausting during the polymer combustion

© 2020. I. A. Zyryanov ORCID: 0000-0003-4843-4302, A. P. Pozolotin ORCID: 0000-0003-3130-2573, A. G. Budin ORCID: 0000-0003-2771-1876, E. V. Kantor ORCID: 0000-0001-9126-0438, A. S. Vladykin ORCID: 0000-0001-7980-2433,
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: b185@mail.ru

Emissions issue is one of the most important ecology problems. The both MSW (municipal solid waste) combustion and the organic fuel combustion cause the nitrogen monoxide and the carbon monoxide releasing. In order to solve this problem nowadays the mankind uses several ways as using filters to purify the exhausting gases or the combustion optimization. The present article considers the method of the combustion control by means of the electric field. It provides to reduce the exhausting substances concentrations. The investigation objective is the dependency relation between the CO and NO exhausting and the parameters of the electric field installed in the combustion chamber. The considering substances to be burnt are the polystyrene (PS), the polypropylene (PP), the polyethylene (PE), the butadiene rubber SKD-II (the name of merchandise produced by GOST 38.403750-2001). The investigation justified the opportunities to control the quantity of the exhausting products by changing the electric field parameters. In particular, the experimental results show that the CO and NO exhausting decrease by 10–50% and 70% respectively.

Keywords: combustion, municipal solid waste, plastic waste, electrostatic field.

Использование органического топлива для получения тепловой энергии, утилизация твёрдых бытовых отходов (ТБО) методом сжигания неизбежно сопровождаются вредными выбросами в атмосферу, что является одной из наиболее значимых проблем, стоящих перед человечеством. Большую опасность для человека представляют низшие оксиды углерода и азота. Анализ возможности сжигания ТБО на территории Российской Федерации приводится в работе [1]. Авторы делают выводы о несовершенстве существующих зарубежных мусоросжигательных заводов и указывают на потребность в разработке новых отечественных технологий, которые по себестоимости будут выгоднее зарубежных аналогов.

Возможность регулировать выбросы низших оксидов является одной из первоочередных задач в современной науке. Одним из инструментов для такого регулирования является применение электрического поля в камере сгорания. Исследования в данном направлении активно проводятся [2–6, 7–14]. В работе [2] рассматривалась зависимость концентрации угарного газа и низших оксидов азота в выбросах при сжигании природного газа в присутствии электрического поля. Результаты показывают, что существует зависимость изменения концентраций выбросов для NO и CO от напряжённости электрического поля: стабильный уровень CO фиксировался при напряжении до 3 кВ, резонансный пик наблюдался при 3,5 кВ, после чего следовало снижение уровня выбросов CO вплоть до 50% от первоначального значения. Интенсифицированный электрическим полем тепломассообмен можно использовать для улавливания углерода и его секвестрирования из пламени, получая более чистое сгорание углеводородов.

Возможность управления полнотой сгорания на примере пропана приводится в работах [3, 11, 13]. В [3, 13] показано, что электрическое поле снижает выбросы монооксида углерода и образование сажи. Также для пламени пропана авторы работы [11] получили снижение выбросов NO на 30%. Исследователи в Чехии и Германии отмечают возможность снижения выбросов CO на 70% при горении природного газа посредством верно подобранных параметров электрического поля [4]. В турбулентном пламени предварительно перемешанной смеси горючего и окислителя воздействие электрического поля приводит к снижению концентрации CO на 95% при соответствующих технических условиях, например, при высоком давлении (до 1 МПа) и тепловых нагрузках выше 40 кВт; однако при таких условиях концентрация NO возрастает на 25% [5]. Результаты исследований [2–5] указывают на значительные эффекты снижения выбросов при горении газовых смесей.

Менее изученным остаётся вопрос о выбросах, связанных с горением твёрдых отходов, а именно полимеров. В работах [6, 12] предлагается конструкция установки для эффективного сжигания соломы с древесными и торфяными гранулами в электрическом поле. Исследования указывают на повышение качества горения топлива при закрутке факела пламени. Дополнительно в работе [12] приводятся результаты исследований влияния электрического поля на полноту сгорания. Отмечено снижение доли монооксида углерода в продуктах сгорания на 60%, по отношению к горению без поля, также зафиксировано снижение массовой доли NO на 10%.

Особенностью горения полимерных материалов является зависимость концентрации продуктов деструкции от условий горения (темпов нагрева, температуры, количества окислителя) [7]. В работах [8–9] приведено исследование влияния электростатического поля на горение полимеров. Показана возможность управления скоростью горения максимальной температурой пламени в широких пределах в зависимости от расположения электродов в зоне горения. В [10] на основании численного расчёта показана возможность снижения выбросов CO на 10% в энергетической установке, в которой в качестве топлива используется полимер. Следует отметить, что эффект влияния электрического поля на полноту сгорания определяется геометрией и напряжённостью поля [14]. Для разных участков пламени эффект влияния поля на образование продуктов неполного сгорания различный, наибольший эффект наблюдается для верхней части факела. Таким образом, тематика работы в настоящее время крайне актуальна, а полученные результаты важно применить к реальным энергоустановкам.

Целью данной работы является экспериментальное изучение влияния электростатического поля на концентрацию выбросов CO и NO при сжигании полимерных материалов: полистирола, полипропилена, полиэтилена, синтетического каучука СКД-2, для возможного применения данного метода в энергетических установках.

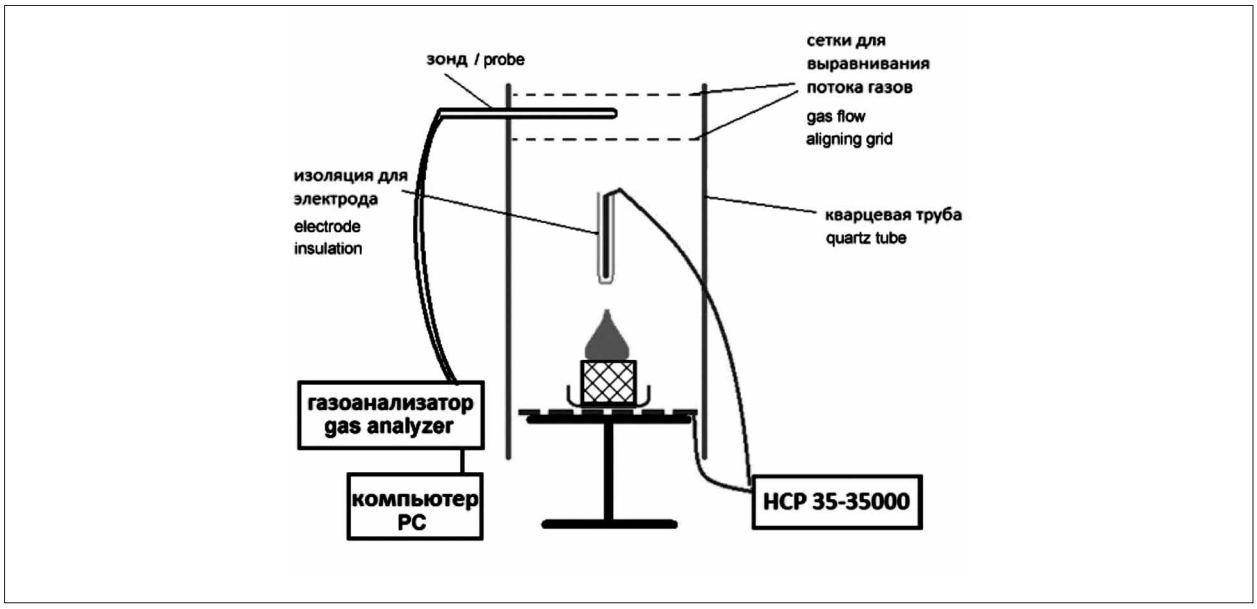


Рис. 1. Экспериментальная установка и схема расположения электродов
Fig. 1. Experimental equipment and scheme of electrodes installation

Материалы и методы исследования

Экспериментальная установка (рис. 1) для исследования состава продуктов сгорания полимеров представляет собой вертикально расположенную кварцевую трубу диаметром 90 мм, по центру которой установлен сетчатый столик. На столик помещается исследуемый образец и поджигается. В качестве топлива использовали образцы из полистирола, полипропилена, полиэтилена и синтетического каучука СКД-2. В верхней части трубы установлены сетки для выравнивания потока продуктов сгорания. Выравнивающие сетки обеспечивают однородный по составу ламинарный поток дымовых газов, между ними располагается пробоотборный зонд, который соединён с газоанализатором MRU Optima 7. Газоанализатор измеряет содержание CO и NO в продуктах сгорания. Далее показания газоанализатора передаются на компьютер и записываются. Считывание показаний газоанализатора производится каждые 4 секунды.

Электрическое поле в зоне горения создавалось с помощью источника высокого напряжения НСР 35-35000 и системы электродов. Использована конфигурация штырь-сетка: верхний электрод – металлический стержень, помещённый в кварцевую трубку, нижний – сетка, расположенная под сжигаемым образцом. Электроды располагались таким образом, чтобы исключить существование электрического тока в их цепи.

В ходе экспериментов исследуемый образец помещали в камеру сгорания и поджигали. Далее в зоне горения создавалось электростатическое поле и запускалась запись показаний газоанализатора. Горение продолжалось заданное время (64 с), после чего образец принудительно тушился. В результате был получен набор графиков зависимости CO и NO от времени, пример такого графика приведён на рисунке 2. Как было показано ранее [10], при воздействии электрического поля скорость горения изменяется, поэтому для адекватного сравнения результаты нормировались на единицу массы сгоревшего топлива. Для этого полученные данные интегрировались, а результат относился к массе сгоревшего материала:

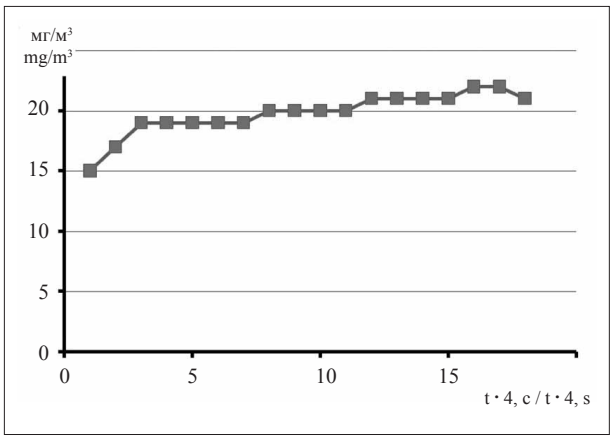


Рис. 2. Пример записи концентрации CO в продуктах сгорания
Fig. 2. Registration of CO concentration in combustion products

$$K = \frac{\int C d\tau}{m_г},$$

где C – концентрация исследуемого продукта сгорания, τ – время горения, $m_г$ – масса сгоревшего топлива.

Параметр К имеет размерность $[\frac{мг/м^3}{г}]$ (единица концентрации продукта горения, на единицу массы сгоревшего топлива). Далее строили графики значения К(U), где U – разность потенциалов между электродами. На графиках за положительное значение напряжения выбрана разность потенциалов между электродами, при которой создаваемое электрическое поле направлено к поверхности сжигаемого образца.

Результаты и обсуждение

Результаты исследований представлены на рисунках 3 и 4 (при этом для NO приведены результаты только по СКД-2, поскольку для остальных полимеров выбросов NO не наблюдалось).

Для всех исследованных веществ в положительной области графика (рис. 3) наблюдается увеличение концентрации CO

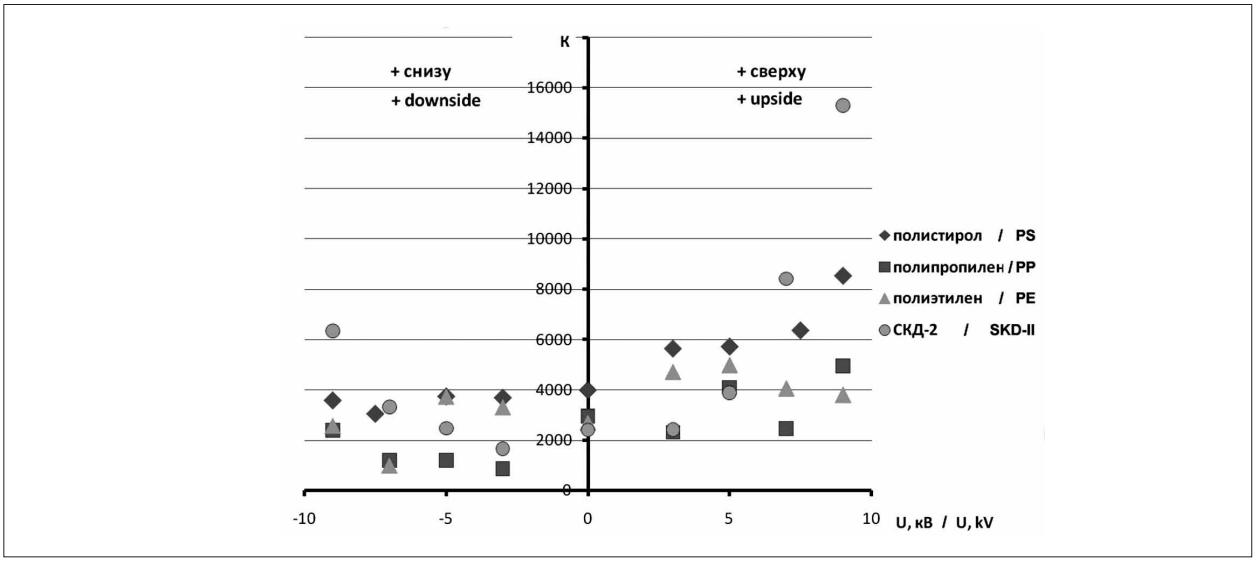


Рис. 3. Зависимость суммарных выбросов CO, отнесённых к выгоревшей массе образцов, от напряжения между электродами
Fig. 3. Dependence of total CO emissions referred to the burnt mass of samples on the voltage between the electrodes

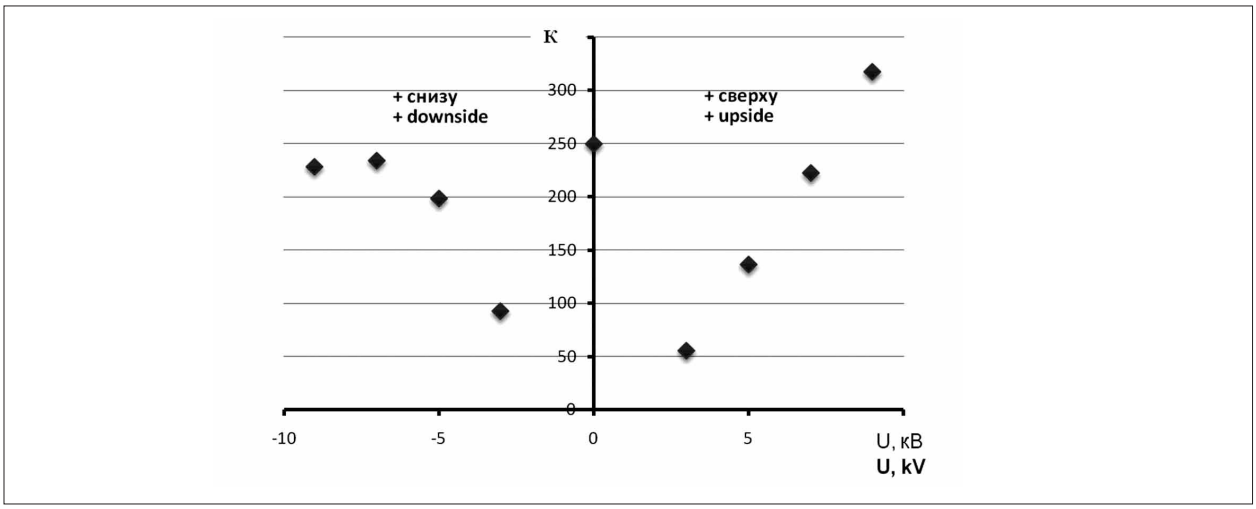


Рис. 4. Зависимость суммарных выбросов NO, отнесённых к выгоревшей массе образцов СКД-2, от напряжения между электродами
Fig. 4. Dependence of total NO exhausting related to SKD-II burnt mass on the voltage parameter

в продуктах сгорания. Наибольшее увеличение концентрации монооксида углерода наблюдается для СКД-2, что может быть связано с изменением режима горения [8].

В отрицательной области графика наблюдается положительная тенденция: для полистирола выбросы CO снижаются в среднем на 10%, для полипропилена – на 55%, для полиэтилена и СКД-2 в диапазоне напряжений до 5 кВ влияние незначительно. При этом снижение образования CO отмечается в диапазоне 0–7 кВ, дальнейшее увеличение разности потенциалов приводит к снижению полноты сгорания.

Результаты измерений концентрации NO представлены на рисунке 4. Зависимость имеет экстремальный характер, а именно при разности потенциалов 0–2,5 кВ наблюдается резкое снижение концентрации монооксида азота примерно на 70% от исходного значения. Дальнейшее увеличение разности потенциалов приводит к росту концентрации NO, при разности потенциалов 7,5 кВ концентрация возвращается к исходному значению.

При горении полимеров в результате хемоионизации в пламени образуется избыточная концентрация заряженных частиц разных знаков [9, 15]. В работах [8, 9] показано влияние электростатического поля, локализованного в разных участках зоны горения, на скорость горения и температуру пламени. Установлена зависимость влияния поля от напряжённости и места расположения электродов. Показано, что результаты влияния зависят от конкуренции следующих процессов: воздействия кулоновских сил со стороны поля на заряженные частицы (ионный ветер), воздействия на кинетику химических реакций в пламени (изменение цвета и температуры), воздействия поля на процессы разложения в к-фазе (диспергирование).

Согласно данным [16], за образование CO могут быть ответственны реакции хемоионизации:

$$CH + O \rightarrow CHO^+ + e^-$$
$$CHO^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + CO;$$
$$C_2 + O_2 \rightarrow CO + CO^+ + e^-.$$

Электрическое поле способно управлять хемоионизационными процессами посредством вторичной ионизации при ускорении заряженных частиц. Полученные экстремумы на рисунках 3, 4 согласуются с литературными данными для газообразных топлив [2–4] и указывают на положительное влияние слабых электрических полей на выбросы CO и NO. При высоких напряжённостях поля происходит резкое увеличение скорости горения полимера [4], при этом концентрация окислителя снижается, поэтому наблюдается рост выбросов CO и NO (рис. 3, 4). Полученные экспериментальные данные указывают на необходимость подбора оптимальных параметров поля для энергетических установок по утилизации ТБО методом сжигания.

Заключение

В работе представлены результаты экспериментального изучения содержания CO и NO в продуктах сгорания полимерных материалов при наложении электростатического поля. Обнаружено, что в зависимости от конфигурации и напряжённости электрического поля концентрации продуктов неполного сгорания могут как возрастать, так и снижаться. Снижение концентрации CO наблюдается в диапазоне разностей потенциалов 0–7,5 кВ для электрического поля, направленного от поверхности топлива в конфигурации электродов «штырь-сетка». При этом снижение выхода монооксида углерода может достигать от 10% (для полистирола) до 50% (для полипропилена). При аналогичной конфигурации наблюдается также снижение образования монооксида азота: зафиксировано снижение выбросов NO на 70% для СКД-2.

References

1. Mazurin I.M., Ponurovskaya V.V., Kolotukhin S.P. Ecological dead end from waste incineration and possible ways to overcome it // Electronic scientific publication. Almanac "Space and Time". 2018. V. 16. No. 3–4 [Internet resource] https://cyberleninka.ru/article/n/ekologicheskiy-tupik-ot-szhiganiya-musora-i-vozmozhnye-puti-ego-preodoleniya (Accessed: 03.07.2020) (in Russian).

2. Kocheva M.A., Suvorov D.V. Experimental study of the reduction of harmful emissions of CO and NO_x when an electric field of negative intensity is applied to the flame torch // Fundamentalnye issledovaniya. 2017. No. 10–2. P. 233–238 (in Russian).

3. Most D., Hammer T., Lins G., Branston D.W., Altendorfner F., Beyrau F., Leipertz A. Electric field effects for combustion control – Optimized geometry // Proceedings of the 28th ICPIG. Prague, Czech Republic, 2007. P. 1863–1866.

4. Zake M., Barmina I., Turlajs D. Electric field control of polluting emissions from a propane flame // GlobalNest: the Int. J. 2001. V. 3. No. 2. P. 95–108. doi: 10.30955/gnj.000191

5. Sakhrieh A., Lins G., Dinkelacker F., Hammer T., Leipertz A., Branston D.W. The influence of pressure on the control of premixed turbulent flames using an electric field // Combust. Flame. 2005. V. 143. P. 313–322. doi: 10.1016/j.combustflame.2005.06.009

6. Barmina I., Kolmickovs A., Valdmanis R., Zake M., Vostrikovs S., Kalis H., Strautins U. Electric field effect on the thermal decomposition and combustion of straw with solid fuel pellets // Energies. 2019. V. 12. Article No. 1522. doi: 10.3390/en12081522

7. Reshetnikov S.M., Reshetnikov I.S. Burning anatomy. Moskva: NGSS, 2014. 256 p. (in Russian).

8. Reshetnikov S.M., Zyryanov I.A., Pozolotin A.P. Features of combustion of polymers in an electrostatic field // Bulletin of the Southern Federal University. Technical science. 2013. No. 8 (145). P. 30–36 (in Russian).

9. Reshetnikov S.M., Pozolotin A.P., Zyryanov I.A. Combustion of polymers in an electrostatic field // Bulletin of the Samara State Aerospace University named Academician S.P. Korolev (National Research University). 2013. No. 3–1 (41). P. 222–229 (in Russian).

10. Zyryanov I.A., Pozolotin A.P., Budin A.G., Kantor E.V. Possibility of reducing the toxicity of gaseous emissions from power plants by the effect of an electrostatic field on the fossil fuel combustion zone // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 1. P. 88–93 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-1-088-093

11. Vatazhin A.B., Likhter V.A., Shulgin V.I. Effect of an electric field on the nitrogen oxide emission and structure of a laminar propane diffusion flame // Fluid Dynamics. 1995. V. 30. No. 2. P. 166–174. doi: 10.1007/BF02029825

12. Barmina I., Kolmickovs A., Valdmanis R., Vostrikovs S., Zake M. The effect of electric field configuration on the thermochemical conversion of straw pellets // Latvian Journal of Physics and Technical Sciences. 2020. V. 57. No. 4. P. 65–76. doi: 10.2478/lpts-2020-0022

13. Krickis O., Zeltins N. Gas combustion efficiency enhancement: application study of intense electrostatic field // Latvian Journal of Physics and Technical Sciences. 2019. V. 56. No. 4. P. 3–16. doi: 10.2478/lpts-2019-0021

14. Chien Y.C., Escofet-Martin D., Dunn-Rankin D. Ion current and carbon monoxide release from an impinging methane/air coflow flame in an electric field // Combustion and Flame. 2019. V. 204. P. 250–259. doi: 10.1016/j.combustflame.2019.03.022

15. Reshetnikov S.M., Zyryanov I.A., Pozolotin A.P., Budin A.G. The distribution of excess charges in the diffusion flame of hydrocarbons // Journal of Physics: Conference Series. 2016. V. 669. Article No. 012040. doi: 10.1088/1742-6596/669/1/012040

16. Turlays D.P., Grivtsov V.P., Rusov D.E., Purmalis M.Ya. Study of the effect of the electric field on the combustion of fuel oil in industrial plants // Proc. of the 4th Russian National Conference on Heat Transfer. Moskva: Moskovskiy Energeticheskiy Institut (tekhnicheskiy universitet), 2006. P. 327–328 (in Russian).

УДК 504 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-155-161

Газовоздушные выбросы стеклотарного производства как фактор риска здоровью населения

© 2020. Т. А. Трифонова[1], д. б. н., профессор,
А. А. Марцев[2], к. б. н., доцент,
О. Г. Селиванов[2], инженер-исследователь,
[1]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
119991, Россия, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1,
[2]Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых,
600000, Россия, г. Владимир, ул. Горького, д. 87,
e-mail: MartsevAA@yandex.ru

Целью исследования явилась эколого-гигиеническая оценка окружающей среды (ОС) и состояния здоровья населения в городе с современным стеклотарным производством. В работе использованы статистические данные официальных служб региона по Гороховецкому району Владимирской области, а также данные собственных исследований. Определение тяжёлых металлов (ТМ) в почве проводили рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре «Спектроскан МАКС-G». Определение содержания анионов проводили в водных вытяжках из почв методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-104». Были получены статистически достоверные положительные коэффициенты корреляции между заболеваемостью населения и динамикой выбросов в ОС от стационарных источников. Получены данные о содержании ТМ и анионов в в почвах на различных участках г. Гороховец. Проведённая эколого-гигиеническая оценка состояния ОС позволила выявить, что наибольший вклад в загрязнение атмосферы Гороховецкого района в последние годы вносит автотранспорт. Основным стационарным источником загрязнения воздушного бассейна является стеклотарный завод, побочными продуктами производства которого являются, в первую очередь, оксиды азота. Выявленные статистически достоверные коэффициенты корреляции между динамикой выбросов в атмосферу загрязняющих веществ от стационарных источников и показателями ряда классов болезней, а также превышение в почве города, по сравнению с контролем, содержания нитратов позволяет предполагать вероятную зависимость развития патологических процессов у населения от поступающих в атмосферу оксидов азота.

Ключевые слова: стеклотарное производство, тяжёлые металлы, диоксид азота, здоровье населения.

Gas-air emissions from glass container production as a risk factor for public health

© 2020. T. A. Trifonova[1] ORCID: 0000-0002-1628-9430,
A. A. Martsev[2] ORCID: 0000-0002-3572-9163, O. G. Selivanov[2] ORCID: 0000-0003-3674-0660,
[1]Lomonosov Moscow State University,
1, Leninskiye Gory, GSP-1, Moscow, Russia, 119991,
[2]Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletov,
87, Gorkogo St., Vladimir, Russia, 600000,
e-mail: MartsevAA@yandex.ru

The purpose of this work was to assess the impact of environmental pollution on the public health of the city, in which a modern enterprise for the manufacturing glass products operates. The paper uses the statistical data of the official regional services in the Gorokhovetsky district of the Vladimir region, as well as the data of our own research. Determination of heavy metals in the soil was performed by X-ray fluorescence method on the spectrometer "Spectroscan MAX-G". Determination of anion content in soils was carried out using water extracts of soil samples by capillary electrophoresis on the device "Kapel-104". Statistically significant positive correlation coefficients between population morbidity and emission dynamics from stationary sources were obtained. Data on the content of heavy metals (HM) and anions in different parts of Gorokhovets were obtained. It is established that the main stationary source of environmental pollution is a glass plant, by-products of which are primarily nitrogen oxides. Statistically significant correlation between the dynamics of emissions of pollutants from stationary sources and a number of classes of diseases, as well as the excess of nitrates in the soil of the city, in comparison with the control, suggests a possible dependence of the development of pathological processes in the population on the intake of nitrogen oxides from

the atmosphere. The solution to the problem of reducing harmful emissions of glass container production can be innovative changes in the technology of glass melting and furnace design, the use of new devices for burning organic fuel, the transition to cooking using electricity, which practically eliminates the entry of harmful volatile pollutants into the atmosphere.

Keywords: glass production, heavy metals, nitric oxide, morbidity.

Население промышленно развитых центров постоянно подвергается воздействию комплекса техногенных факторов загрязнения окружающей среды (ОС), что является одной из главных причин ухудшения состояния здоровья [1]. Известно, что ведущим техногенным фактором, оказывающим негативное влияние на здоровье населения, является загрязнение атмосферного воздуха, обусловленное выбросами загрязняющих веществ (ЗВ) в результате работы автотранспорта, а также промышленных предприятий [2–4]. Одним из таких источников является стекольное производство [5, 6].

Производство изделий из стекла связано с образованием большого количества отходов и вредных газообразных выбросов, объёмы которых зависят от производительности стекловаренных печей. Варка стекла из шихты протекает при высоких температурах, а многие её компоненты обладают летучестью в диапазоне температур образования стекла. Для достижения необходимой температуры требуется сжигание большого количества органического топлива, что неизбежно приводит к загрязнению атмосферы токсичными веществами. Учитывая, что все современные стеклотарные производства оснащены печами большой производительности, существует реальная угроза локального загрязнения промышленными выбросами воздушного бассейна. Стоит отметить, что наибольшее загрязнение атмосферы от деятельности стекловаренных печей (до 80% и выше) дают оксиды азота (NO_x), загрязнение воздуха которыми оказывает негативное воздействие на здоровье населения. По данным многочисленных исследований учёных-гигиенистов в формировании показателей здоровья у человека значительное место занимают ЗВ атмосферного воздуха, на действие которых чутко реагирует слизистая верхнего отдела дыхательных путей. У детей на фоне неблагоприятного целостного действия загрязнения отмечается повышенная чувствительность к содержанию оксида углерода в воздухе. Взрослое население города более адаптировано к внешнему неблагоприятному воздействию загрязнённого атмосферного воздуха, однако и оно активно реагирует на повышенное содержание диоксида азота и взвешенных веществ [7].

Для уменьшения степени воздействия аэрополлютантов на ОС на современных стеклотарных производствах предусмотрены системы очистки и обезвреживания вредных технологических выбросов. Данные системы являются дорогостоящими и не всегда эффективны в виду сложного химического состава улавливаемых газов и вредных компонентов, что связано со спецификой технологического процесса стеклотарного производства. Поэтому даже на современном уровне развития данные производства могут представлять потенциальную угрозу ОС и здоровью населения.

Целью исследования явилась эколого-гигиеническая оценка состояния окружающей среды и здоровья населения в городе с современным стеклотарным производством.

Материалы и методы исследования

Гороховецкий район – административно-территориальная единица и муниципальный район Владимирской области с общей численностью населения по данным 2017 г. (http://gorohovec.ru/) 21416 человек, расположенный на востоке области и граничащий с Нижегородской областью. Через район проходит федеральная трасса М-7, что обусловливает непрерывный высокий поток автотранспортных средств.

В работе использованы статистические данные официальных служб региона, а также данные собственных исследований. Данные по выбросам от стационарных источников и автотранспорта в атмосферный воздух (2001–2015 гг.) Гороховецкого района получены из отчётов администрации области «О состоянии окружающей среды и здоровья населения Владимирской области» за 2001–2015 гг.; о качественном составе выбросов завода «Русджам» данные Н.А. Ишунькиной [8]; о заболеваемости населения (2001–2016 гг.) различными классами болезней из отчётов медицинского информационно-аналитического центра (МИАЦ) Владимирской области «Ресурсы и деятельность медицинских организаций, здоровье населения Владимирской области». В работе были проанализированы данные по заболеваемости новообразованиями, органов

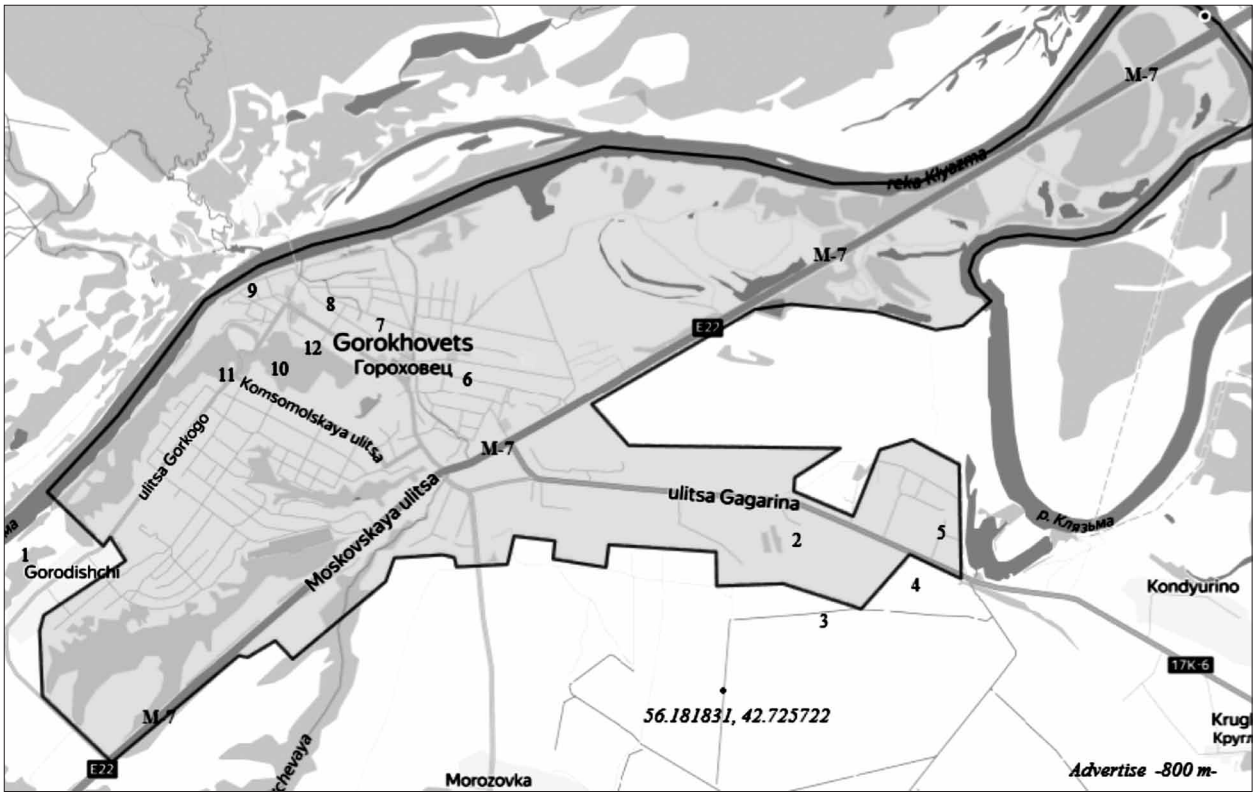


Рис. Участки отбора образцов почв
Fig. Soil sampling points

дыхания, пищеварительной системы, травмами и отравлениями населения трёх возрастных групп (дети до 14 лет, подростки 15–17 лет и взрослые старше 18 лет), а также врождённых пороков развития детей и подростков. Выбор обусловлен тем, что данные нозологии являются маркерами экологического состояния в регионе [9].

Отбор образцов почв в г. Гороховец на различных реперных участках, а также их анализ на содержание анионов и тяжёлых металлов (ТМ), был произведён в летний период 2018 г. Участки отбора проб выбирали с учётом близости возможных источников загрязнения и их максимального воздействия на население (периметр завода «Русджам» и центр города). Контрольный образец почвы был отобран за городом, в пойме р. Клязьма (участок отбора проб № 1) (рис.).

Подготовку проб к анализу производили в соответствии с ГОСТ 14.4.02-84. Определение ТМ в почве проводили рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре «Спектроскан МАКС-G» в соответствии с ПНД Ф 16.1.42-04. Определение содержания анионов в водных вытяжках из почв методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-104». Для оценки влияния газопылевых выбросов на здоровье населения был использован коэффициент эмиссионной нагрузки [10]. Для выявления возможной связи между заболеваемостью и выбросами в атмосферный воздух были рассчитаны коэффициенты корреляции Пирсона (r). Обработку данных и корреляционно-регрессионный анализ проводили в программе «Statistica». Статистически значимыми признавались результаты с уровнем значимости $p < 0,05$.

Результаты и обсуждение

Анализ заболеваемости населения показал, что за анализируемый период с 2001 по 2016 гг. в Гороховецком районе произошло увеличение числа случаев заболеваемости детей новообразованиями на 67,7%, органов дыхания на 47,7%, травмами и отравлениями на 97,9%, врождёнными пороками развития на 128%; подростков – органов дыхания на 30,3% и врождёнными пороками развития на 186,6%; взрослых – новообразованиями на 19,4%, органов дыхания на 37,8% и травмами и отравлениями на 52%. При этом Гороховецкий район является «лидером» в регионе по относительным показателям заболеваемости детей новообразованиями, а ведущим фактором, негативно влияющим на здоровье

Таблица 1 / Table 1

Количество выбросов загрязняющих веществ в атмосферу Гороховецкого района, тыс. т
The amount of pollutant emissions into the atmosphere of the Gorokhovets district, thousand tons

Источник выбросов Emission source	Год / Year									
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Автотранспорт Motor transport	0,86	0,85	0,88	0,89	1,42	2,10	2,00	1,80	1,80	1,83
Стационарные источники Stationary source	3,24	2,02	1,59	2,24	2,28	2,02	1,78	1,26	1,08	0,95
ООО «Русджам» Ruscam LLC	2,59	1,32	0,93	1,76	1,76	1,65	1,47	1,00	–	–
Всего: / Total:	4,10	2,87	1,81	2,65	3,70	4,12	3,78	3,06	2,88	2,78

Примечание»: «–» – данные отсутствуют.
Note: "–" – no data available.

Таблица 2 / Table 2

Результаты корреляционно-регрессионного анализа между динамикой количества выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и заболеваемости населения в Гороховецком районе за 2001–2015 гг. / The results of the correlation and regression analysis between the dynamics of the amount of pollutant emissions into the atmosphere and the incidence of the population in Gorokhovets district for 2001–2015

Заболеваемость Incidence	Коэффициенты корреляции Correlation coefficients	Уравнение регрессии Regression equation
Показатели год в год / Year to year		
Новообразования у детей до 14 лет Neoplasms of children under 14 years old	$r = 0,58$; $p = 0,022$	$y = 12,1372+2,4153x$
Травмы и отравления детей до 14 лет Injuries and poisoning of children under 14 years old	$r = 0,53$; $p = 0,041$	$y = 58,4389+8,7669x$
Смещение значений выбросов загрязняющих веществ по отношению к значениям заболеваемости на 1 год вперёд / Pollutant emissions are shifted for one year ahead		
Новообразования у детей до 14 лет Neoplasms of children under 14 years old	$r = 0,59$; $p = 0,021$	$y = 13,7124+2,0995x$

населения в регионе, является загрязнение атмосферного воздуха [9]. Согласно официальным статистическим данным Администрации Владимирской области, основным источником загрязнения воздушного пространства в Гороховецком районе, как и в целом в регионе, в последнее время является автотранспорт. На его долю в 2015 г. пришлось 1,83 тыс. т, то есть 65,8% от общих выбросов (табл. 1). Это связано, в первую очередь, со снижением в районе мощностей производства. Основным стационарным источником загрязнения воздушного бассейна района в последние два десятилетия являлось предприятие ООО «Русджам», один из наиболее крупных в Европе заводов по выпуску стеклотары.

В результате проведённого корреляционного анализа были получены статистически достоверные коэффициенты корреляции между значениями выбросов ЗВ и детской заболеваемостью новообразованиями, травмами и отравлениями. Причём, с новообразованиями, коэффициенты корреляции остаются практически теми же при смещении значений выбросов ЗВ на год вперёд (табл. 2).

Были получены статистически достоверные коэффициенты корреляции между динамикой выбросов от стационарных источников и заболеваемостью новообразованиями детей, а также заболеваемостью болезнями пищеварительной системы всех возрастных групп. Статистически достоверные значения коэффициентов были получены только при смещении значений выбросов ЗВ по отношению к значениям заболеваемости на 1 год вперёд, что вероятно, может свидетельствовать о кумулятивном эффекте (табл. 3).

Статистически достоверных коэффициентов корреляции между показателями заболеваемости и динамикой выбросов от автотранспорта не выявлено.

Административным и промышленным центром района является г. Гороховец, в котором проживает около 60% населения района (по данным за 2017 г. 12948 чел.) [11]. При этом именно здесь функционирует основной

стационарный источник загрязнения воздушного бассейна района – завод «Русджам», который начал свою деятельность в 2002 г. Количество выбросов в атмосферу от стационарных источников в данном районе увеличилось с 0,7 тыс. т в 2001 г. до 0,95 тыс. т в 2015 г., достигнув максимума в 2005 г. (3,83 тыс. т). В это же время, количество детей с новообразованиями увеличилось в Гороховецком районе с 12,7 на 1000 в 2001 г. до 21,3 на 1000 в 2016 г. с пиком в 2005 (24,1 на 1000) и ещё через три года (24,1 на 1000 в 2008 г. и 24,4 на 1000 в 2009 г.). При расчёте коэффициента эмиссионной нагрузки Саета, оказалось, что на одного жителя города приходится около 80 т выбросов от предприятия в год (по расчётам за 2006–2013 гг.).

Результаты исследования почв на содержание ТМ и анионов – загрязнителей воздушного бассейна представлены в таблицах 4, 5.

Как известно, при варке стекла (бесцветного, зелёного, коричневого) в стекловаренных печах стеклотарных производств в атмосферу воздуха выделяются оксид алюминия(III), оксид железа(III), оксиды кобальта и церия (входят в состав красящих пигментов) [12, 13]. С выхлопными газами от работы автотранспорта в атмосферу воздуха могут попадать ТМ: Pb, Zn, Cu, Cr, Co [4]. Анализ проб почв города показал превышение по содержанию свинца (участки №№ 6, 8, 9 – рис.) и цинка (участки №№ 7, 11, 12 – рис.), что, вероятно, связано с интенсивной загруженностью автомагистралей и работой дизельного и бензинового автотранспорта в центре города. В участках отбора проб по периметру стекольного завода «Русджам» превышения концентраций ТМ в почве, по сравнению с контролем, не обнаружено.

Известно, что стекольное производство требует больших затрат тепла и, как следствие,

Таблица 3 / Table 3

Результаты корреляционно-регрессионного анализа между динамикой выбросов от стационарных источников и заболеваемостью со смещением в 1 год в Гороховецком районе
The results of the correlation and regression analysis between the dynamics of emissions from stationary sources and incidence with a shift of 1 year in the Gorokhovets district

Заболеваемость Incidence	Коэффициенты корреляции Correlation coefficients	Уравнение регрессии Regression equation
Новообразования у детей до 14 лет Neoplasms of children under 14 years old	$r = 0{,}6$; $p = 0{,}018$	$y = 16{,}3902+2{,}0392x$
Болезни системы пищеварения у детей до 14 лет Digestive system diseases of children under 14 years old	$r = 0{,}59$; $p = 0{,}021$	$y = 68{,}9067+75{,}7308x$
Болезни системы пищеварения у подростков 15–17 лет Digestive system diseases of adolescents 15–17 years old	$r = 0{,}68$; $p = 0{,}005$	$y = 110{,}3046+78{,}1347x$
Болезни системы пищеварения у взрослых старше 18 лет Digestive system diseases of adults over 18 years old	$r = 0{,}55$; $p = 0{,}034$	$y = 101{,}6229+40{,}3025x$

Таблица 4 / Table 4

Содержание тяжёлых металлов и мышьяка в почве города Гороховец, мг/кг
Heavy metal and arsenic content in Gorokhovets soil, mg/kg

№ участка отбора проб Sampling area No.	Pb	As	Zn	Cu	Co	Cr
1	64,5±2,8	6,9±0,2	81±23	162±16	41±11	165±64
2	61±3	7,4±2,2	57±6	58±5	5,8±2,7	65±10
3	63±9	4,2±1,8	57±5	82,7±2,6	9,2±0,6	72±6
4	65,7±10	7±3	52±4	74±7	7,3±1,1	63±6
5	58±4	5,5±1,3	43±4	53±6	3,65±0,4	61,8±1,9
6	92±8	9,7±1,8	84,3±2,5	98±4	15±3	77±11
7	69±8	2,8±1,8	106,7±2,6	103±4	17±3	83±11
8	103±7	10,1±1,6	73,3±2,2	65,9±2,9	4,5±2,6	48±9
9	117±8	9,1±1,8	157,4±2,9	96±3	13±3	121±11
10	61±7	5,9±1,6	80,1±2,3	92±3	14±3	109±11
11	79±11	8,7±1,3	154±28	75±10	8±4	69±7
12	67,7±0,3	10,9±2,4	175±26	81±12	18±10	113±5

Таблица 5 / Table 5

Содержание анионов в водных вытяжках почвы города Гороховец, мг/л
The content of anions in water extracts of the soil of Gorokhovets, mg/L

№ участка отбора проб Sampling area No.	Cl^-	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	NO_3^-	PO_4^{3-}	CH_3COO^-
1	10,6±1,3	3,10±0,22	2,80±0,10	1,00±0,08	0,40±0,02	8,6±0,7
2	7,4±0,3	2,50±0,21	2,30±0,07	3,2±0,8	0,20±0,07	4,2±1,3
3	7,2±0,6	7,0±3,9	1,50±0,07	3,7±0,5	0,35±0,4	2,7±1,8
4	12,5±7,5	5,6±0,5	4,1±1,2	9,8±2,8	0,20±0,07	3,5±0,4
5	7,7±4,5	3,7±2,7	1,60±0,11	2,8±1,1	0,6±0,5	4,30±0,24
6	7±0,8	3,40±0,15	2,2±0,3	8,9±0,7	0,20±0,01	5,4±0,4
7	5,9±0,5	3,7±0,7	1,7±0,2	4,2±0,9	0,10±0,01	2,9±0,8
8	6,5±0,3	2,70±0,21	1,80±0,14	6,1±0,5	0,50±0,02	8,0±0,6
9	4,4±0,3	7,1±0,4	2,10±0,16	4,8±0,4	0,10±0,01	3,90±0,27
10	4,2±0,2	4,1±0,3	2,50±0,19	5,6±0,5	0,7±0,5	3,10±0,27
11	4,5±0,3	4,6±0,3	1,70±0,10	4,8±0,4	0,9±0,7	3,30±0,23
12	6,2±0,5	3,5±0,3	3,30±0,28	7,0±0,6	0,6±0,5	3,9±0,4

сжигается большое количество топлива, что неизбежно приводит к загрязнению атмосферы токсичными веществами [14]. Ежегодно в атмосферу города в результате работы предприятия попадает от 500 до 1250 т оксида азота (около 50% от всех выбросов предприятия), который в виде кислотных осадков попадает в почву и загрязняет её соединениями азота [8]. Известно, что при сгорании топлива, необходимого для варки стекла, бóльшая часть оксида азота образуется в форме монооксида азота (NO), в дальнейшем, в результате химических реакций, происходящих в атмосферном воздухе, NO превращается в диоксид азота (NO_2) – бурый газ с неприятным запахом, опасный и токсичный, который представляет значительную угрозу человеку и ОС. По мере рассеивания от источника выбросов в атмосферу оксидов азота, всё больше преобладает в воздухе опасный NO_2. Исследования Всемирной организации здравоохранения показывают, что повышенное содержание NO_2 в атмосферном воздухе может приводить к развитию различных нозологий (от заболеваний органов дыхания и сердечно-сосудистой системы до онкологии) [15]. Повышенное содержание нитратов в городских почвах, по сравнению с контролем, может дать основание говорить о загрязнении атмосферы воздуха и риске здоровью населению города.

Концентрация нитратов в образцах варьировала в широких пределах: от 2,8 до 9,8 мг/л. Достоверно установлено, что на всех участках, где были взяты образцы проб, содержание нитратов выше, чем в контрольном образце, не зависимо от состава и свойств почв, что говорит о наличии и серьёзности проблемы загрязнения города соединениями азота. Анализ анионного состава водных вытяжек почв г. Гороховца также свидетельствует о повышенном содержании сульфат-ионов (участки №№ 3, 4, 9) в сравнении с контролем (участок № 1), что может быть связано с выбросами сернистого ангидрида в атмосферу воздуха стеклотарным заводом «Русджам». Таким образом, наличие в почве повышенного, по сравнению с контролем, содержания сульфат- и нитрат-ионов на указанных территориях говорит о присутствии техногенного загрязнения атмосферного воздуха соединениями серы и азота, что может представлять опасность для здоровья жителей города.

Заключение

Основным стационарным источником загрязнения воздушного бассейна г. Гороховец является стеклотарное производство, газообразные выбросы в атмосферу которого содержат вредные для здоровья оксиды азота. Выявленные статистически достоверные коэффициенты корреляции между динамикой выбросов в атмосферу ЗВ от стационарных источников и показателями ряда классов болезней, а также превышение в городской почве, по сравнению с контролем, содержания нитратов, позволяет предположить вероятную зависимость развития патологических процессов у населения от поступающих в атмосферу оксидов азота.

Решением проблемы сокращения вредных выбросов стеклотарного производства могут

стать инновационные изменения в технологии варки стекла и конструкции печей, использование новых устройств для сжигания органического топлива, осуществление перехода на варку с использованием электроэнергии, что практически ликвидирует поступление в атмосферу вредных летучих загрязнителей.

References

1. Ceretti E. Results from the European Union MAPEC_LIFE cohort study on air pollution and chromosomal damage in children: are public health policies sufficiently protective? // Environmental Sciences Europe. 2020. V. 32 (1). Article No. 74. doi: 10.1186/s12302-020-00352-3

2. Trifonova T.A., Podolets A.A., Selivanov O.G., Martsev A.A. Assessment of soil contamination in the recreational areas of the city by the industrial compounds of heavy metals and arsenic // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 2. P. 94–101 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-2-094-101/1

3. Tang D., Wang C., Nie J., Chen R., Niu Q., Kan H., Chen B., Perera F., CDC T. Health benefits of improving air quality in Taiyuan, China // Environ Int. 2014. V. 25 (73). P. 235–242. doi: 10.1016/j.envint.2014.07.016

4. Azhari A., Latif M.T., Mohamed A.F. Road traffic as an air pollutant contributor within an industrial park environment // Atmospheric Pollution Research. 2018. V. 9 (4). P. 680–687. doi: 10.1016/j.apr.2018.01.007

5. Martsev A., Selivanov O. Ecological and hygienic assessment of environment in the town with glass packaging production // E3S Web of Conferences. 2019. V. 135. Article No. 01044. doi: 10.1051/e3sconf/201913501044

6. Wei Y., Gu J., Wang H., Yao T., Wu Z. Uncovering the culprits of air pollution: Evidence from China's economic sectors and regional heterogeneities // Journal of Cleaner Production. 2018. V. 171. P. 1481–1493. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.09.246

7. Veremchuk L.V. Influence of air pollution on the formation of levels of the general incidence of bronchopulmonary pathology in Vladivostok // Zdorov'e. Medicinskaya ehkologiya. Nauka. 2014. V. 55 (1). P. 4–8 (in Russian).

8. Trifonova T.A., Ishun'kina N.A. Eco-compatiblity assessment of container glass production // Glass and Ceramics. 2007. V. 64. No. 5-6. P. 214–217. doi: 10.1007/s10717-007-0054-z

9. Trifonova T.A., Martsev A.A. Assessment of the impact of air pollution on the incidence of the population of the Vladimir region // Gigiena i sanitariya. 2015. V. 94 (4). P. 14–18 (in Russian).

10. Saet Yu.E., Revich B.A., Yanin E.P. Environmental Geochemistry. Moskva: Nedra, 1990. 335 p. (in Russian).

11. Vinci G., D'Ascenzo F., Esposito A., Musarra M. 5 - Glass beverages packaging: innovation by sustainable production // Trends in Beverage Packaging. 2019. V. 16: the Science of Beverages. P. 105–133. doi: 10.1016/B978-0-12-816683-3.00005-0

12. Ageev A.G., Shojhet Ya.N., Lazarev A.F. The influence of environmental factors on the incidence of lung cancer in the Altai Territory // Sibirskiy onkologicheskiy zhurnal. 2009. V. 2. P. 13–14 (in Russian).

13. P N M.L., Peter C., Mohan K., Greens S., George S. Energy efficient production of clay bricks using industrial waste // Hellyon. 2018. V. 4 (10). Article No. e00891. doi: 10.1016/j.heliyon.2018.e00891

14. Silaeva P.Yu., Silaev A.V. Peculiarities of dispersion of emissions of nitrogen dioxide by enterprises of the energy complex and their impact on the population of cities // Vestnik Rossijskogo universiteta druzhby narodov. Seriya: Ehkologiya i bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti. 2018. V. 26 (1). P. 63–72 (in Russian).

УДК 579.2 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-162-168

Поиск стрептомицетов-целлюлозолитиков для переработки отходов растениеводства

© 2020. И. Г. Широких[1, 2], д. б. н., зав. лабораторией, в. н. с.,
Я. И. Назарова[1], н. с., к. б. н., А. А. Широких[1], д. б. н., в. н. с.,
Е. В. Товстик[3], к. б. н., с. н. с., доцент,
Т. Я. Ашихмина[2, 3], д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,
[1]Федеральный аграрный научный центр Северо-Востока
имени Н. В. Рудницкого,
610007, Россия, г. Киров, ул. Ленина, д. 166а,
[2]Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
[3]Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: irgenal@mail.ru

В составе растительных остатков наиболее распространённым углеводным полимером является целлюлоза, однако её использование затруднено сложностью процессов ферментативного гидролиза. Для разработки технологий и биопрепаратов, позволяющих эффективно утилизировать отходы растениеводства с получением новых хозяйственно ценных продуктов, необходимы эффективные микроорганизмы, способные продуцировать целлюлазы. Цель работы – выявление новых штаммов стрептомицетов с целлюлазной активностью для использования в технологиях переработки растительных отходов. Стрептомицеты выделяли из различных природных источников. У изолятов определяли способность метаболизировать карбоксиметилцеллюлозу (эндоглюконазную активность) и микрокристаллическую целлюлозу (целлобиогидролазную активность). Выделены группы потенциально активных, умеренных и слабых деструкторов целлюлозы. Высокой активностью ферментов целлюлазного комплекса среди 130 исследованных культур характеризовалось только 20 штаммов (15%). Выявлены активные штаммы *Streptomyces* sp. 1.1, *Streptomyces* sp. К 7.5, *Streptomyces* sp. 1.10, *Streptomyces* sp. ЛОС 2-8 с величиной зон деструкции КМЦ более 59 мм в тесте с конго красным. При количественном определении активности целлобиогидролазы (по количеству редуцирующих сахаров) наиболее активными оказались штаммы *S. felleus* 3Т-12 (398,77 ед./(г · 10 мин)) и *S. noboritoensis* 1Т-14 (258,06 ед./(г · 10 мин)), выделенные из почв субтропического климата. Среди ризосферных изолятов из дерново-подзолистой почвы наибольшей активностью отличался штамм *S. anulatus* Т-2-20 (263,55 ед./(г · 10 мин)) ранее проявивший антифунгальную и фиторегуляторную активность. Изученные штаммы могут быть использованы для применения в технологиях утилизации растительных отходов в сельском хозяйстве.

Ключевые слова: *Streptomyces*, целлюлоза, природные изоляты, эндоглюконаза, целлобиогидролаза, редуцирующие сахара.

Screening of streptomycetes-cellulolytics for processing crop production waste

© 2020. I. G. Shirokikh[1, 2] ORCID: 0000-0002-3319-2729, Y. I. Nazarova[1] ORCID: 0000-0002-2945-5282,
A. A. Shirokikh[1] ORCID: 0000-0002-7808-0376, E. V. Tovstik[3] ORCID: 0000-0003-1861-6076,
T. Ya. Ashikhmina[2, 3] ORCID: 0000-0003-4919-0047,
[1]Federal Agricultural Research Center of North-East named N. V. Rudnitsky,
166a, Lenina St., Kirov, Russia, 610007,
[2]Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
[3]Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: irgenal@mail.ru

In the composition of plant residues, the most common carbohydrate polymer is cellulose. Cellulose bioconversion is complicated by the complexity of enzymatic hydrolysis processes. Effective utilization of crop waste to obtain new economically valuable products requires effective microorganisms – producers of cellulases. The aim of this work is

to identify new strains with cellulase activity for use in technologies for processing plant waste. Streptomycetes were isolated from various natural sources. The ability to metabolize carboxymethylcellulose (endogluconase activity) and microcrystalline cellulose (cellobiohydrolase activity) was determined in natural isolates. Groups of active, moderate and weak potential cellulose destructors are identified. High activity of cellulases among 130 streptomycetes cultures was typical for 15% (20 strains). Active strains of *Streptomyces* sp. 1.1, *Streptomyces* sp. K 7.5, *Streptomyces* sp. 1.10, and *Streptomyces* sp. LOS 2-8 were detected at a value of carboxymethylcellulose destruction zones greater than 59 mm in the congo-red test. When determining the activity of cellobiohydrolase (by the number of reduced sugars), the most active strains were *S. felleus* 3T-12 (398.77 c.u./(g · 10 min)) and *S. noboritoensis* 1T-14 (258.06 c.u./(g · 10 min)), isolated from soils of subtropical climate. Among rhizospheric isolates from sod-podzolic soil, the strain was the most active *S. anulatus* T-2-20 (263.55 c.u./(g · 10 min)), which previously showed antifungal and phytoregulatory activity. The studied strains can be used for application in technologies of utilization of plant waste in agriculture.

Keywords: *Streptomyces*, cellulose, natural isolates, endoglucanase, cellobiohydrolase, reducing sugars.

Агропромышленный комплекс сегодня сталкивается с проблемой утилизации огромного количества растительных отходов, образующихся в процессе производства продукции пищевого, кормового и технического назначения. Подсчитано, что из остатков основных сельскохозяйственных культур в мире ежегодно производится около 500 млн т растительных отходов [1], которые нуждаются в переработке, но вместе с тем, представляют собой ценный источник возобновляемой биомассы для решения проблем, связанных с производством биотоплива и сырья для химического синтеза. Наиболее распространённым углеводным полимером (до 35%) в составе растительных остатков является целлюлоза, однако её использование затруднено ввиду сложности процессов ферментативного гидролиза. Разложение целлюлозы до глюкозы осуществляется посредством последовательного и/или скоординированного действия, по меньшей мере, трёх ферментов целлюлазного комплекса: β-1,4-эндоглюканазы (ЕС 3.2.1.4), β-1,4-экзоглюканазы (ЕС 3.2.1.91) и β-D-глюкозидазы (целлобиазы) (ЕС3.2.1.21), которые продуцируются широким кругом различных микроорганизмов. Наиболее изученными продуцентами целлюлаз являются грибы, благодаря более высокой, чем у бактерий, продуктивности и стабильности ферментов, а также способности мицелия к проникновению вглубь целлюлозосодержащей биомассы [2, 3].

В природе важную роль в прокариотных микробных сообществах, осуществляющих деградацию и рециркуляцию природных биополимеров (включая целлюлозу), играют почвенные стрептомицеты, имеющие сходные с грибами мицелиальную организацию и экологические функции. Стрептомицеты способны использовать широкий спектр источников углерода, формировать споры при исчерпании ресурсов и продуцировать антибиотики для снижения конкуренции за субстрат [4, 5]. Большинство видов рода *Streptomyces* может расти за счёт утилизации растительной биомассы, но только 14% из них эффективно разрушают кристаллическую целлюлозу [6, 7]. К настоящему времени известно об успешном выделении стрептомицетов-целлюлолитиков из почв Бразилии [8], Южной Кореи [1], Индии [10], Вьетнама [11], США [7] и многих других регионов. У почвенных изолятов *S. lividens* [12], *S. albaduncus* [13], *S. reticuli* [14], *Streptomyces* spp. M7a и M7b [15], *Streptomyces viridobrunneus* [16] и *Streptomyces* sp. F2621 [17] продукцию внеклеточных эндоглюконаз удалось значительно повысить путём оптимизации состава культуральных сред и условий культивирования. Приведённые работы свидетельствуют о высоком биотехнологическом потенциале стрептомицетов как кандидатов на роль биокатализаторов переработки целлюлозосодержащих отходов с получением новых хозяйственно ценных продуктов.

Целью настоящей работы являлось выявление новых штаммов стрептомицетов с целлюлазной активностью для использования в технологиях переработки отходов растениеводства.

Объекты и методы исследования

В работе использовали природные изоляты стрептомицетов, выделенные из почвенных субстратов разных природно-климатических зон – умеренной: подзолы (Haplic Podzols); ризосфера табака и томата, выращенных на дерново-подзолистой почве (Albic Retisols); выработанный торфяник низинного типа; субтропической: рендзины (Rendzinas), грумусоли (Vertisols) и бурые лесные почвы (Cambisols). Выделение культур осуществляли селективным методом, используя для посева казеин-глицериновый агар (КГА). Чашки с посевами инкубировали при 28 °С с последующим отсевом отдельных колоний на овсяный агар. Предварительную идентификацию изолятов проводили на основе

культурально-морфологических признаков [18]. Окончательную идентификацию (филогенетическое положение) наиболее активного штамма выполняли на основе секвенирования гена 16S рРНК в НПК «Синтол» (г. Москва).

Активность ферментов определяли по отношению к Na-соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) (эндоглюканаза) и микрокристаллической целлюлозе (МКЦ) (целлобиогидролаза). На первом этапе работы определяли эндоглюконазную активность стрептомицетов в тесте с конго красным [19]. Учитывая, что продукты разрушения КМЦ не окрашиваются красителем, о ферментативной активности судили по величине светлой зоны около тестируемого штамма.

На втором этапе для выделившихся по результатам предыдущего опыта штаммов определяли целлюлазную активность по отношению к МКЦ. Культуры выращивали стационарно в жидкой среде следующего состава (г/л): 2 – K_2HPO_4, 2 – NaCl, 1 – $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,05 – $MnSO_4$, 0,05 – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 2 – NH_4Cl, 2 – $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 10 – МКЦ. Опыт закладывали в трёх повторениях. Контролем служила среда с МКЦ без инокуляции. Инкубацию проводили при температуре 28 °С. Мицелий отделяли центрифугированием в течение 10 мин при 7000 об./мин, высушивали при 105 °С и определяли сухую массу. Для анализа использовали надосадочную жидкость.

Активность фермента измеряли при 50 °С и pH 5 по начальной скорости образования восстанавливающих сахаров (ВС). Концентрацию ВС определяли с использованием 3,5-динитросалициловой кислоты согласно методике [20]. Концентрация полисахаридного субстрата в реакционной смеси составляла 10 г/л. Оптические плотности опытных и контрольной проб измеряли спектрофотометрически при 540 нм. За единицу активности принимали такое количество фермента, при действии которого на субстрат в условиях ферментативной реакции за 1 ч образуется 1 μмоль редуцирующих сахаров в пересчёте на глюкозный эквивалент.

Целлобиогидролазную активность (МКЦлА) вычисляли по формуле (1):

$$\text{МКЦлА} = \frac{C_0 - C_к}{t \cdot c}, \quad (1)$$

где C_0 – молярная концентрация глюкозы в опытной пробе, мкмоль/мл; $C_к$ – молярная концентрация глюкозы в контрольной пробе, мкмоль/мл; t – продолжительность гидролиза, мин (10 мин); c – массовая концентрация супернатанта в реакционной смеси, г/мл по формуле (2):

$$c = \frac{m}{V \cdot P}, \quad (2)$$

где m – сухая биомасса, г; V – объём среды для выращивания культур, 50 мл; P – разведение суспензии в реакционной смеси – 5.

Полученные данные обрабатывали стандартными методами статистического анализа с использованием пакета программы Microsoft Office Excel 2007.

Результаты и обсуждение

Анализ распространения и выявление стрептомицетов – активных деструкторов целлюлозы в различных почвенных субстратах. В общей сложности было проанализировано 130 культур стрептомицетов, в том числе 26 изолятов из подзолов, 37 – из выработанного торфяника, 40 – из дерново-подзолистой почвы, отобранной в ризосфере пасленовых культур (томата и табака), 27 – из различных по генезису почв субтропического климата. Абсолютное большинство (87%) протестированных культур обладали в той или иной степени способностью расти на среде с КМЦ в качестве единственного источника углерода. Это свидетельствует о том, что способность к продукции целлюлаз широко распространена среди стрептомицетов и является одной из наиболее важных присущих им экологических функций.

По результатам тестирования изолятов разработана шкала эндоглюконазной активности стрептомицетов за 10 сут. В соответствии с величиной зон деструкции в тесте с конго красным, изоляты были разделены на три группы: со слабой (тест-зона разложения КМЦ не более 30 мм), умеренной (тест-зона изменяется от 31 до 40 мм) и сильной (тест-зона более 40 мм) целлюлазной активностью.

Соотношение долей изолятов каждой из выделенных групп варьировало в зависимости от источника выделения (почвенного субстрата). Процесс разложения КМЦ наиболее интенсивно протекал у штаммов стрептомицетов, выделенных из ризосферы растений, выращенных на дерново-подзолистой почве (рис.).

Доля культур с высокой и умеренной эндоглюконазной активностью составила среди них 67,5 и 25% соответственно. Высокая доля культур с высокой и умеренной активностью

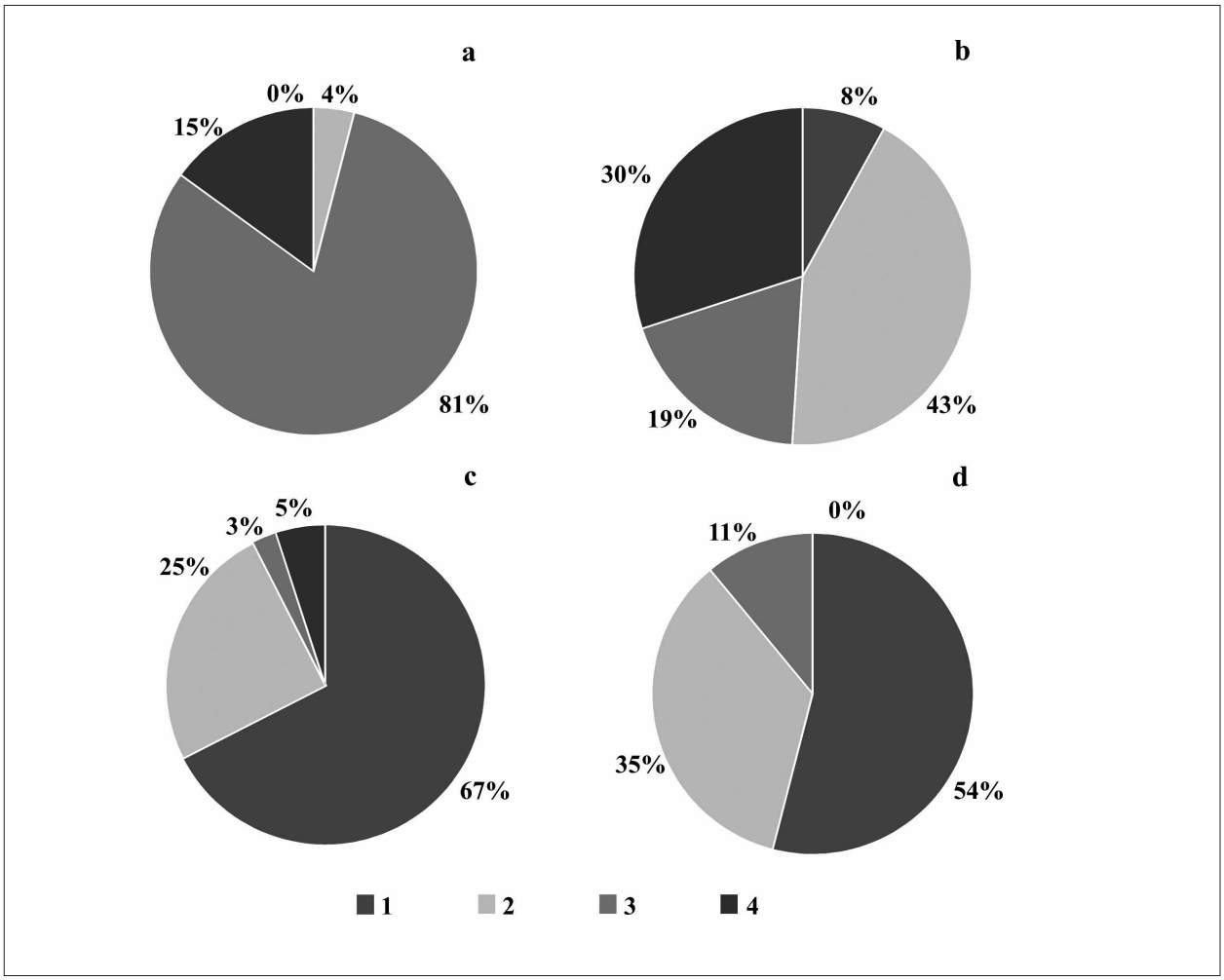


Рис. Распространение стрептомицетов с различной целлюлолитической способностью в почвенных субстратах: подзолах (a), выработанном торфянике (b), дерново-подзолистой ризосферной почве (c), почвах тропического климата (d). Доля штаммов с высокой, умеренной, низкой активностью и её отсутствием – соответственно 1, 2, 3 и 4

Fig. Distribution of streptomycetes with different cellulolytic ability in soil substrates: podzols (a), spent peat bogs (b), sod-podzolic rhizospheric soils (c), tropical climate soils (d). The proportion of strains with high, moderate, low activity and its absence is 1, 2, 3, and 4, respectively

была также обнаружена среди стрептомицетов, выделенных из почв субтропиков (54 и 35% соответственно). Большинство изолированных из подзолов культур (81%) характеризовались низкой эндоглюконазной активностью, а 15% не обладали таковой вовсе, что согласуется с представлениями о низких темпах микробиологической переработки растительного опада в подзолистых почвах [21]. Стрептомицеты из выработанного торфяника были представлены культурами преимущественно с умеренной (43%) и низкой (19%) способностью к разложению КМЦ. Вместе с тем, 30% изолятов из слоя, оставшегося после промышленной добычи торфа, не проявили при тестировании такой способности. Очевидно, это можно объяснить господством в болотах анаэробного типа разложения клетчатки [22], вследствие чего доля аэробных целлюлозолитиков, к числу которых относятся стрептомицеты, в этом почвенном субстрате ниже, чем в почвах иного генезиса (минеральных).

Стрептомицеты, которые продемонстрировали слабую способность к росту на КМЦ, не представляли интереса для дальнейшего изучения. Группа с умеренной активностью включала 36 штаммов, что составило 27,7% от общего количества исследованных культур. К группе активных деструкторов отнесены 44 штамма (или 33,8%) стрептомицетов. Выявлены активные штаммы *Streptomyces* sp. 1.1, *Streptomyces* sp. К 7.5, *Streptomyces* sp. 1.10, *Streptomyces* sp. ЛОС 2-8 с величиной зон деструкции КМЦ более 59 мм в тесте с конго красным. Наибольшее количество видов стрептомицетов, отобранных для дальней-

шей работы, относились к секциям и сериям Cinereus Achromogenes, Cinereus Aureus и Albus Albus.

Изучение целлюлазной активности стрептомицетов в жидких культурах. На следующем этапе скрининга стрептомицеты выращивали в жидкой культуре. Ферментативную активность определяли по накоплению редуцирующих сахаров в единице объёма за определённое время (10 мин), а также – в пересчёте на 1 г в.-с. биомассы (удельную активность). Для дальнейшей работы в рабочую коллекцию было отобрано 20 культур с выраженной целлобиогидралазной активностью, из них 14 ризосферных и 6 почвенных изолятов (табл.). В долевом отношении это составило 15% от общего объёма выборки исследованных в работе стрептомицетов, что является близкой величиной к ранее известной долевой оценке (14%) в отношении видов р. *Streptomyces,* способных эффективно разрушать кристаллическую целлюлозу [6, 7]. Наиболее активными среди исследованных почвенных культур оказались штаммы *S. felleus* 3Т-12 (398,77 ед./(г · 10 мин)) и *S. noboritoensis* 1Т-14 (258,06 ед./(г · 10 мин)), выделенные из почв субтропического климата. Среди ризосферных изолятов из дерново-подзолистой почвы наибольшей активностью отличался стрептомицет Т-2-20 (263,55 ед./(г · 10 мин)).

Таксономическое положение штамма Т-2-20 определяли на основе анализа фрагмента 16S рРНК. Полученную при секвенировании нуклеотидную последовательность сопоставляли с материалом, депонированным в ГенБанке NCBI, а также с информацией о фенотипических свойствах штамма. Из двух последовательностей, предложенных для стрептомицета Т-2-20 поисковым сервисом ГенБанка (сходство 98,77%), была выбрана последовательность, принадлежащая штамму *S. anulatus* NBRC (NR 112527.1), как наиболее соответствующая изоляту фенотипически.

Штамм *S. anulatus* Т-2-20 отличался, помимо целлюлазной, высокой антагонистической и фиторегуляторной активностью [23, 24]. Одновременное сочетание синтеза целлюлаз, метаболитов с антифунгальным действием и продукции ауксинов делает данный штамм весьма привлекательным с точки зрения производства новых биопрепаратов. Учитывая многофункциональное действие данного штамма, полученный сиквенс *S. anulatus* Т-2-20 был депонирован в международной информационной базе NCBI GenBank (https://www/ncbi.nlm.nih.gov), учётный номер MK934418.

Таблица / Table

Выявленные по результатам проведённого скрининга культуры с высокой способностью разлагать МКЦ
Cultures with high ability to decompose MCC according to the results of screening

Штамм Strain	ЦлА, ед./(мл · 10 мин) CLA, units/(mL · 10 min)	ЦлА, ед./(г · 10 мин) CLA, units/(g · 10 min)	Биомасса в.-с., г Air dry biomass, g
S. xanthocidicus К-8	67,50	141,51	0,4770
S. xanthocidicus К-7	102,81	186,93	0,5500
S. anulatus Т-2-20	131,25	263,55	0,4980
S. flavogriseus Т-2-4	111,88	239,62	0,4669
S. wedmorensis 8-12	81,81	146,09	0,5600
S. chlorobiens 8-13	84,69	155,11	0,5460
S. xanthocidicus bn 4-2	79,06	159,40	0,4960
S. xanthocidicus 34.2-4	110,31	241,96	0,4559
S. viridifaciens 27.2-4	74,38	153,11	0,4858
S. aureofaciens 27.2-8	120,00	215,63	0,5565
A. rutilosus 27.2-7	100,00	180,93	0,5527
S. aureofaciens 27.2-10	85,63	175,51	0,4879
S. nitrosporeus 27.2-1	85,63	160,57	0,5333
S. mutomycini 27.2-5	80,00	167,40	0,4779
S. carnatakensis 3Из-9	122,19	222,97	0,5480
S. griseolus 3Из-2	71,89	137,72	0,5220
S. felleus 2Из-4	72,81	152,96	0,4760
S. graminearus 3Из-4	69,38	128,01	0,5420
S. felleus 3т-12	195,00	398,77	0,4890
S. noboritoensis 1Т-14	142,19	258,06	0,5510

Заключение

Процесс естественного разложения целлюлозы в почвах по времени – достаточно длительный, поэтому разработка современных технологий биоконверсии может позволить не только в кратчайшие сроки избавиться от растительных отходов, но и получить при этом новые хозяйственно ценные продукты: компосты, органические удобрения, препараты для повышения гумусности почвы в процессе разложения стерни и пожнивных остатков. Основу таких препаратов могут составить выделенные из различных природных источников штаммы стрептомицетов, способные продуцировать ферменты целлюлазного комплекса. Как следует из полученных данных, способность утилизировать целлюлозу не является особенностью отдельных видов стрептомицетов, а свойственна им, наряду с использованием других источников углерода. Обнаружение у абсолютного большинства протестированных культур способности метаболизировать аморфную (83%) и кристаллическую (34%) целлюлозу показывает, что это одна из наиболее важных экологических функций мицелиальных прокариот.

Культуры стрептомицетов, выделенные из разных экологических ниш, проявляют избирательное отношение к деструкции целлюлозы. В географическом отношении, распространение активных целлюлолитиков в почвах субтропического климата выше, чем в почвах умеренных широт. Специфическим источником для выделения стрептомицетов с высокой целлюлазной активностью является ризосфера пасленовых культур – томата и табака. Выявлены группы потенциально активных, умеренных и слабых деструкторов целлюлозы. Из 130 исследованных культур высокой активностью эндоглюконаз и целлобиогидролаз характеризовались 20 штаммов.

Особый интерес при выявлении стрептомицетов с целлюлазной активностью представляют штаммы, характеризующиеся комплексным биологическим действием, одним из которых является штамм *S. anulatus* Т-2-20, сочетающий синтез целлюлаз с антифунгальной активностью и фиторегуляторным действием. Изученные штаммы могут быть использованы для создания биопрепаратов и их дальнейшего применения в технологиях утилизации растительных отходов в сельском хозяйстве.

Работа выполнена в рамках государственных заданий № 0767-2019-0090 «Изучить потенциал полифункционального действия мицелиальных микроорганизмов в региональных типах почв с целью создания новых препаратов для повышения адаптивности и экологической безопасности растениеводства и защиты окружающей среды от загрязнений» и № 0414-2018-0003 «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги».

References

1. Saratale G.D., Saratale R.G., Oh S.E. Production and characterization of multiple cellulolytic enzymes by isolated *Streptomyces* sp. MDS // Biomass and Bioenergy. 2012. V. 47. P. 302–315. doi: 10.1016/j.biombioe.2012.09.030

2. Bilay V.I., Bilay T.I., Musich E.G. Transformation of cellulose by fungi. Kiev: Naukova dumka, 1982. 296 p. (in Russian)

3. Soliman S.A., El-Zawahry Y.A., El-Mougith A.A. Fungal biodegradation of agro-industrial waste // Licensee InTech. 2013. P. 75–100. doi: 10.5772/56464

4. Goodfellow M., Williams S.T. Ecology of actinomycetes // Annual Review of Microbiology. 1983. V. 37. No. 1. P. 189–216. doi: 10.1146/annurev.mi.37.100183.001201

5. Schlatter D., Fubuh A., Xiao K., Hernandez D., Hobbie S., Kinke L. Resource amendments influence density and competitive phenotypes of Streptomyces in soil // Microbial Ecology. 2009. V. 57. No. 3. P. 413–420. doi: 10.1007/s00248-008-9433-4

6. Wachinger G., Bronnenmeier K., Staudenbauer W.L., Schrempf H. Identification of mycelium-associated cellulase from *Streptomyces reticuli* // Appl. Environ. Microbiol. 1989. V. 55. No. 10. P. 2653–657.

7. Takasuka T.E., Book A.J., Lewin G.R., Currie C.R., Fox B.G. Aerobic deconstruction of cellulosic biomass by an insect-associated Streptomyces // Scientific Reports. 2013. V. 3. P. 1030. doi: 10.1038/srep01030

8. Semêdo L.T.A.S., Gomes R.C., Linhares A.A., Duarte G.F., Nascimento R.P., Rosado A.S., Manfio G.P. *Streptomyces drozdowiczii* sp. nov., a novel cellulolytic streptomycete from soil in Brazil // International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. 2004. V. 54. No. 4. P. 1323–1328. doi: 10.1099/ijs.0.02844-0

9. Chellapandi P., Jani H.M. Production of endoglucanase by the native strains of *Streptomyces* isolates in submerged fermentation // Brazilian Journal of Microbiology. 2008. V. 39. No. 1. P. 122–127. doi: 10.1590/S1517-83822008000100026

10. Saini A., Aggarwal N.K. Enhanced endoglucanase production by soil inhabiting *Streptomyces* sp. strain NAA9 using lignocellulosic biomass // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2019. V. 41. No. 13. P. 1630–1639. doi: 10.1080/15567036.2018.1549138

11. Nguyen B.L., Hoang A.T.P. Screening of cellulolytic actinomycetes for decomposition of agricultural

waste // Chemical Engineering Transactions. 2020. V. 78. P. 283–288. doi: 10.3303/CET2078048

12. Kluepfel D., Shareck F., Mondau F., Morosoli R. Characterization of cellulase and xylanase activities of *Streptomyces lividans* // Applied Microbiology and Biotechnology. 1986. V. 24. No. 3. P. 230–234. doi: 10.1007/BF00261542

13. Harchand R.K., Singh S. Characterization of cellulase complex of *Streptomyces albaduncus* // Journal of Basic Microbiology. 1997. V. 37. No. 2. P. 93–103. doi: 10.1002/jobm.3620370204

14. Schrempf H., Walter S. The cellulolytic system of *Streptomyces reticuli* // International Journal of Biological Macromolecules. 1995. V. 17. No. 6. P. 353–355. doi: 10.1016/0141-8130(96)81845-9

15. Semedo L.T., Gomes R.C., Bon E.P., Soares R.M., Linhares L.F., Coelho R.R. Endocellulase and exocellulase activities of two Streptomyces strains isolated from a forest soil // Twenty-First Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. Totowa, NJ: Humana Press, 2000. P. 267–276. doi: 10.1007/978-1-4612-1392-5_20

16. Da Vinha F.N.M., Gravina-Oliveira M.P., Franco M.N., Macrae A., da Silva Bon E.P., Nascimento R.P., Coelho R.R.R. Cellulase production by *Streptomyces viridobrunneus* SCPE-09 using lignocellulosic biomass as inducer substrate // Applied Biochemistry and Biotechnology. 2011. V. 164. No. 3. P. 256–267. doi: 10.1007/s12010-010-9132-8

17. Tuncer M., Kuru A., Isikli M., Sahin N., Celenk F.G. Optimization of extra-cellular endoxylanase, endoglucanase and peroxidase production by *Streptomyctes* sp. F2621 isolated in Turkey // Journal of Applied Microbiology. 2004. V. 97. No. 4. P. 783–791. doi: 10.1111/j.1365-2672.2004.02361.x

18. Gauze G.F., Preobrazhenskaya T.P., Sveshnikova M.A., Terekhova L.P., Maksimova T.S. Determinant of actinomycetes. Genera *Streptomyces, Streptoverticillium, Chainia*. Moskva: Nauka, 1983. 248 p. (in Russian)

19. Teather R.M., Wood P.J. Use of Congo red-polysaccharide interactions in enumeration and characterization of cellulolytic bacteria from the bovine rumen // Appl Environ Microbiol. 1982. V. 43. No. 4. P. 777–780. doi: 10.1128/AEM.43.4.777-780.1982

20. Practicum on the physiology and biochemistry of fungi: textbook / Ed. A.V. Kurakov. Moskva: MGU named M.V. Lomonosov, 2017. 215 p. (in Russian)

21. Hristovska T.V. Microbiology of the processes of soil formation. Moskva: Nauka, 1980. 187 p. (in Russian)

22. Dobrovolskaya T.G., Golovchenko A.V., Lysak L.V. Bacterial communities of upper peatlands // Bolota i biosfera. 2018. P. 31–37 (in Russian).

23. Nazarova Ya.I., Shirokikh I.G., Bakulina A.V., Baranova E.N., Ashikhmina T.Ya. Identification of two rhizosphere isolates of streptomycetes and in vitro study of their colonizing activity // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 3. P. 72–79 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-3-072-079

24. Shirokikh I.G., Fokina A.I. *Streptomyces castelarensis* A4 as an agent of biological control of phytopathogens // Advanced biotechnologies – achievements and prospects. Abstract Book. International Scientific Symposium (Vth Edition). Chisinau, Republic of Moldova: Institute of Genetics, Physiology and Plant Protection, 2019. P. 123 (in Russian).

УДК 631.453 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-169-175

Модификация биотеста с энхитреидами для оценки характера загрязнения субстрата осадками сточных вод

© 2020. А. П. Баранов[1], с. н. с.,
М. И. Лунёв[1], д. б. н., зав. лабораторией,
Л. П. Воронина[2], д. б. н., в. н. с.,
[1]ВНИИ агрохимии им. Д. Н. Прянишникова,
127434, Россия, г. Москва, ул. Прянишникова, д. 31а,
[2]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119991, Россия, г. Москва, Воробьевы горы, д. 1, стр. 12,
e-mail: Luydmila.voronina@gmail.com

Интерпретация результатов биотестирования проводится на основании их сопоставления с данными химического анализа исследуемого объекта. Достаточно часто данные химического анализа плохо коррелируют с показателями биотестирования, зависящими как от биодоступности поллютантов, так и от совокупного действия комплекса веществ в образце. Кроме того, в случае загрязнения поллютантом неизвестного характера или сложного многокомпонентного загрязнения трудно выбрать необходимые химические анализы и получить полную картину химического загрязнения. Рассмотрен методический приём биотестирования с использованием антидотов для определения характера химического загрязнения субстрата. Биотестирование (с тест-культурой *Enchytraeus albidus*) выполнено в лабораторных экспериментах с растворами и водными экстрактами из компоста осадков сточных вод. Исследована возможность использования антидота-1 реактиватора ацетилхолинэстеразы (1-метилникотинамида иодида) для определения присутствия метафоса и антидота-2 (димеркаптопропансульфоната натрия) для определения присутствия Cd. Для адаптации тест-культур (*Enchytraeus albidus*), используемых в экологических исследованиях по определению токсичности в образцах методом биотестирования, проведена их предварительная обработка специфическими антидотами. Установлено, что использование адаптированных тест-организмов (*E. albidus*) для оценки токсичности объекта, имеющего в своём составе вещество, отзывчивое на данный антидот, сопровождается снижением показателя токсичности. Результаты подтверждают целесообразность использования в биотестировании представленного в работе методического подхода. Таким образом, использование антидотов в методах биотестирования может приблизить нас к пониманию этиологии токсичности исследуемого объекта. Развитие данного направления нуждается в тщательной проработке не только в связи с модификацией метода биотестирования, но и для выполнения процедуры рекультивации загрязнённых объектов.

Ключевые слова: биотестирование, энхитреиды (Enchytraeidae), антидот, поллютант.

Modification of a bioassay with enchitreides for ecotoxicological assessment of contaminated soil

© 2020. A. P. Baranov[1] ORCID: 0000-0001-8857-6693,
M. I. Lunev[1] ORCID: 0000-0001-5751-5281,
L. P. Voronina[2] ORCID: 0000-0003-1917-7490,
[1]ARSRI for Institute of Agrochemistry named after D. N. Pryanishnikova,
31a, Pryanishnikova St., Moscow, Russia, 127434,
[2]Lomonosov Moscow State University,
1–12, Leninskie Gory, Moscow, Russia, 119991,
e-mail: Luydmila.voronina@gmail.com

Interpretation of bioassay results of both mono-contamination and complex multifactorial ones is carried out on the basis of comparison with the data of chemical analysis. Quite often, chemical analysis data correlate poorly with bioassay indicators of toxicity, which depend on both the bioavailability of pollutants, and the entire set of conditions of the contaminated area. In addition, in case of contamination with a pollutant of unknown properties or complex, multicomponent contamination, it is difficult to select the necessary chemical analyses and obtain a complete picture of chemical contamination. However, the nature and source of the toxic effect may remain unexplained. Bioassay (test culture of *Enchytraeus albidus*) was carried out in the laboratory experiments with solutions and water extracts from the compost

of sewage sludge. Lab experiments studied the possibility for the use of the antidote-1 (1-methylnicotinamide iodide) to determine the presence of metaphos, and antidote-2 (dimercaprol sodium) to determine the presence of Cd. Test organisms (*E. albidus*) used for ecological studies to determine the toxicity in test samples by bioassay undergo adaptation by preliminary treatment with specific antidotes. It was determined that use of adapted test organisms to evaluate the toxicity of sample that has substance sensitive to the particular antidote leads to the decrease of toxicity. Thus the use of antidotes for bioassay may close the gap to our understanding of etiology and causes of toxicity of the sample under study. Further development of the study requires meticulous approach not only because of the change to bioassay but due to requirements for recultivation procedures for contaminated samples as well.

Keywords: bioassay, Enchytraeidae, antidote, pollutant.

Биотестирование почвы, оценка её экотоксикологического состояния по стандартизированным реакциям живых организмов является наиболее адекватным методом прогноза «здоровья» почвы в условиях многофакторной антропогенной нагрузки [1]. Современные проблемы загрязнения почв, связанные с глобальным распространением загрязнителей, аккумуляцией тяжёлых металлов (ТМ), возрастающим применением осадков сточных вод (ОСВ), утилизацией промышленных отходов [2], требуют оценок и прогнозов изменения состояния почвы.

При биотестировании, например, ОСВ, имеющих сложный, непостоянный и неизвестный состав поллютантов, трудно установить, что является причиной проявления токсичности. Изучение влияния ОСВ и компостов ОСВ на объекты окружающей среды, обусловливает целесообразность использования методов биотестирования для определения интегральной характеристики токсичности. Однако определение причин токсичности остаётся актуальным. Учитывая влияние комплекса факторов среды на присутствующие в тест-объекте поллютанты, даже сопоставление результатов биотестирования с данными химического анализа не всегда позволяет определить вещество или ведущий класс загрязняющих веществ [3–5]. Это свидетельствует о необходимости усовершенствования методов биотестирования, чтобы приблизиться к решению задач по определению присутствия в образце возможных поллютантов.

С одной стороны, точные сведения по наличию в исследуемом образце конкретных токсических веществ позволяют прибегнуть к использованию специфических мелиорантов для восстановления загрязнённого объекта. С другой стороны, имея представление о специфических маркерах, устраняющих токсический эффект, можно их использовать для определения природы эффекта, установленного биотестированием. В случае наличия изменения уровня токсического эффекта под действием такого специфичного мелиоранта (выступающего как антидот), можно говорить о конкретной химической природе данного эффекта, идентифицировать загрязнитель как представителя конкретного химического класса с определённым механизмом действия, т. е. установить природу токсичности.

Другим способом, который, на наш взгляд, может быть рассмотрен для определения загрязняющих веществ, способствующих повышению токсичности, является воздействие антидота на используемый в методе биотестирования живой организм (тест-культуру). Культура энхитреид (Enchytraeidae), мезопедобионтов, является чувствительной тест-культурой для оценки экотоксикологического состояния почвы [5, 6], для индикации химического стресса в агроэкосистемах и используется в биотестировании почв, загрязнённых поллютантами: ТМ [7, 8], полициклическими ароматическими углеводородами [9], нефтью [10], пестицидами [11]. Тест-культура обладает способностью поглощать и накапливать растворённые вещества из почвенного раствора через эпидермис [12]. Это свойство использовалось нами для подготовки тест-культуры с предварительной обработкой её водорастворимыми антидотами.

Целью нашей работы было повысить информативность биотестирования путём модификации метода, используя разные антидоты для определения химического характера загрязнения.

Материалы и методы исследования

В лабораторных условиях выполнена серия биотестов с тест-культурой энхитреид (Oligochaeta, Enchytraeidae; вид – *Enchytraeus albidus*). Тест-объектом служили ОСВ Курьяновской станции очистных сооружений. С учётом высокого уровня содержания фосфора (который может быть представлен как органическими, так и неорганическими соединениями) [13] в ОСВ биотестирование проводилось с использованием антидота реактиватора ацетилхолинэстеразы 1-метилникотинамида иодида (Sigma-Aldrich), применяющегося

в качестве антидота фосфорсодержащих органических веществ (антидот-1) и димеркаптопропансульфоната натрия (Sigma-Aldrich) – антидота ряда ТМ (антидот-2) [14, 15].

Биотестирование модельных загрязнений проводили на искусственной почве (70% – кварцевый песок, 20% – каолиновая глина, 10% – сфагновый торф, pH – 6,5 ед.), изготовленной в соответствии с межгосударственным стандартом ГОСТ 33637–2015. В образцы почвы вносили поллютанты с прогрессивной шкалой концентраций сильно действующего фосфорорганического инсектицида метафоса и нитрата кадмия $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (производитель ЛенРеактив) в присутствие антидотов и без них, с последующим компостированием почвы в течение 3 недель. Нитрат кадмия вносили в виде водного 5% раствора в тонкий (1 см) слой почвы с последующим тщательным перемешиванием. Использовали диметилнитрофенилтиофосфат (паратион метил, метафос), производитель – Индустриальный институт органической химии, г. Варшава, чистота 99,2. Данное вещество вносили в тонкий слой почвы в растворе гексана с экспозицией для выветривания и последующим тщательным перемешиванием. Для биотестирования модельных образцов использовали методику с тест-культурой энхитреид *Enchytraeus albidus*. Для биотестирования отбирали синхронизированные энхитреиды (одинакового размера с образовавшимся кольцом). Введение в опыт антидота проводили путём промывания части энхитреид в растворе соответствующего антидота в концентрации 0,1 мг/л, в течение 1 ч в чашках Петри при 20 °С. Образцы почвы с внесёнными дозами метафоса и нитрата кадмия экспонировали в стеклянных стаканчиках (50 мл) с перфорированными крышками в течение трёх недель.

Для проверки результатов лабораторного эксперимента был выполнен эксперимент с внесением компоста ОСВ в почву и последующим биотестированием образцов. Для опыта в соответствии со стандартом (ГОСТ Р 56226–2014) отбирали образцы компостированного в течение года ОСВ. Сосуды наполняли искусственной почвой массой 1 кг (контрольный вариант), опытными вариантами служили сосуды с добавлением ОСВ в пропорциях: 1, 2, 5, 25, 50 и 100% от общей массы. Поддерживали 60% полевую влагоёмкость.

В опытных образцах с ОСВ определяли pH, зольность образца (ГОСТ 26714-85), содержание подвижных форм фосфора (ГОСТ 26717-85), калия (ГОСТ 26718-85), общего азота (ГОСТ 26715-85), органического углерода (ГОСТ 27980-88), ряда ТМ (медь, цинк, свинец, кадмий) [16], мышьяка [17].

Статистическую обработку результатов биотестирования проводили с помощью программы «MS Excel 2003» и прикладного пакета Statistica 6.0. Были определены общие статистические показатели: средние величины анализированных показателей (M), стандартная ошибка среднего (m) и наименьшая существенная разность (HCP). Принятый в работе уровень значимости $p = 0,05$.

Результаты и обсуждение

Использование антидота 1-метилникотинамид иодида для биотестирования с энхитреидами при оценке токсичности метафоса. На рисунке 1 показано изменение выживаемости энхитреид в зависимости от концентрации токсиканта по результатам двухнедельного теста. Повышение концентрации токсиканта статистически достоверно отражается на показателе выживаемости тест-организмов в интервале от 1 до 2 мг/л. Численность энхитреид в данном интервале снижается от 35,0±6,8 до 25,0±1,6%, соответственно с увеличением концентрации метафоса. В то же время, влияние антидота сказывается на всех уровнях содержания инсектицида. Токсическое действие всех испытуемых концентраций снижается после обработки (промывки) энхитреид антидотом с концентрацией равной 0,1 мг/л. Численность тест-культуры увеличивается и даже при использовании концентрации 2,0 мг/кг токсиканта остаётся на уровне 75,0±4,9%. В ряде публикаций обсуждается и доказана способность дождевых червей поглощать загрязняющие вещества через кожу [18–20]. Принадлежность малощетинковых червей (Oligochaeta) к одному подклассу, близость анатомического строения (наличие целома) и кожных покровов позволяет предположить сходные функции у эхитреид с дождевыми червями. Механизм проницаемости покровов энхитреид, по-видимому, обусловливает и накопление хорошо растворимого в воде антидота, который проявляет в условиях биотестирования активность, связывая токсикант, снижая, таким образом, токсичность. С учётом используемого в работе интервала концентраций метафоса с 0,1 (ПДК метафоса в почве) до 2,0 мг/кг, данный приём улавливает низкие концентрации и может быть методически удобным и для определения

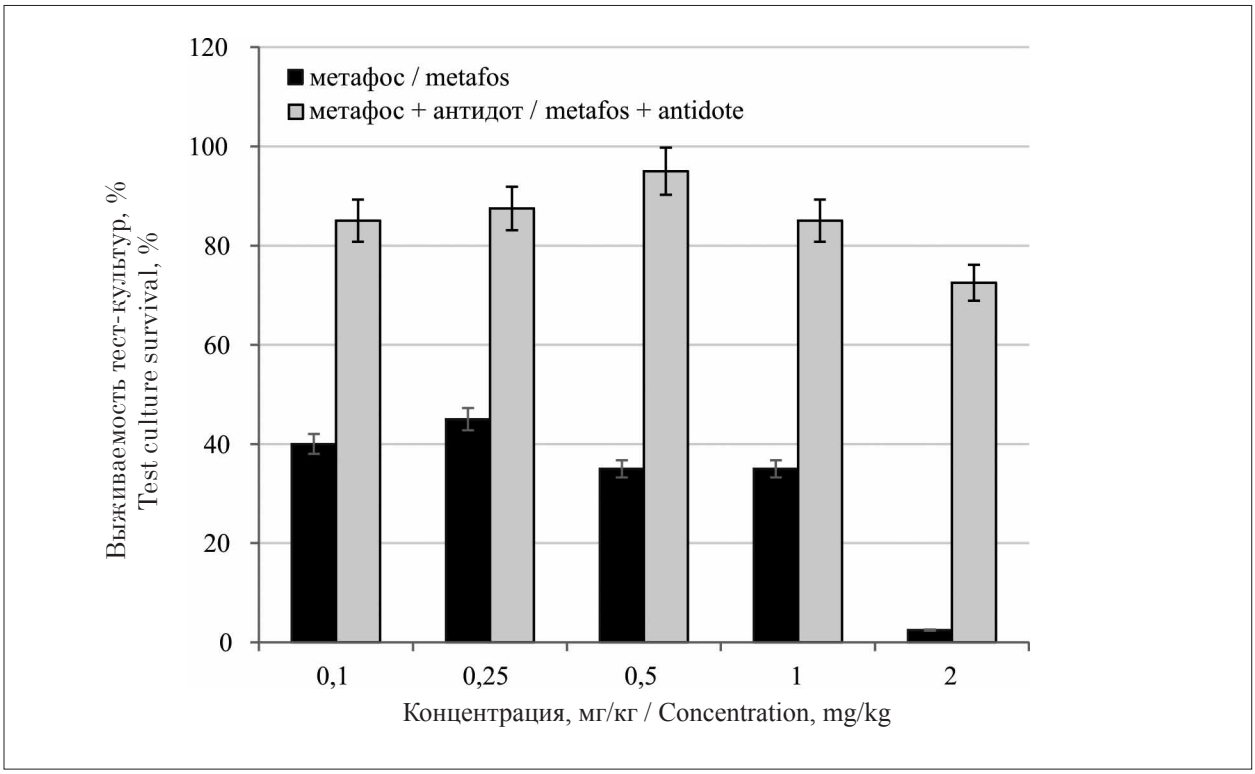


Рис. 1. Действие 1-метилникотинамид иодида (0,1 мг/л) и метафоса на выживаемость *Enchytraeus albidus*
Fig. 1. Effect of 1-methylnicotinamide iodide (0.1 mg/L) and metaphos on survivability of *Enchytraeus albidus*

загрязнения другими фосфорорганическими токсикантами.

Использование антидота димеркаптопропансульфоната натрия для биотестирования с энхитреидами при оценке токсичности кадмия (Cd^{2+}). На рисунке 2 показано действие антидота на снижение токсичности кадмия по тест-показателю выживаемости тест-культуры энхитреид. Основным результатом данного опыта, также как и предыдущего, с никотинамидом, является пролонгированность защитного действия антидота, которое начинается с дозы Cd 20 мг/кг, проявляя достоверную активность. С этой же концентрации начинает проявляться и токсичность от внесения в почву кадмия. В соответствии с тестом выживаемость энхитреид при внесении Cd в концентрации 20 мг/кг до 55±11% и продолжает снижаться с увеличением концентрации. Однако с предварительным применением антидота численность организмов остаётся на уровне 85±9% и не изменяется при увеличении концентрации токсиканта в 2–3 раза. Антидот содержит сульфгидрильные группы, являющиеся биологической мишенью ТМ, что обеспечивает их детоксикацию. Таким образом, токсичность в биотестируемом образце, обусловленная присутствием Cd, может быть идентифицирована с помощью тест-культуры энхитреид и антидота (димеркаптопропансульфоната натрия) в силу высокой его специфичности. Учитывая химическую основу токсичности ТМ, которая заключается в их способности связывать функциональные группы биологически важных веществ организма (прежде всего, сульфгидрильные группы ферментов) [21], этот метод можно рассматривать и для других ТМ.

Использование антидотов для биотестов с энхитреидами при оценке токсичности компостированных ОСВ. В экспериментах с компостами ОСВ апробированы методические подходы определения токсичности, которые представлены выше, изученные с конкретными токсикантами (метафос, Cd). Характеристика состава компоста представлена в таблице. Многие из представленных компонентов при биотестировании могут оказывать токсическое действие на выживаемость культуры энхитреид. Установлено, что внесение азотных и фосфорных удобрений ведёт к превышению оптимального (природного) уровня обитания энхитреид и снижает их обилие в почве [22, 23].

На рисунке 3 показан общий тренд снижения выживаемости Annelida (кольчатых червей) при увеличении доли осадка в составе искусственной почвы. Сравнительный анализ компостов показывает, что, наиболее вероятно, токсичность компоста ОСВ 1 в сравнении с компостом ОСВ 2 обусловлена высоким содержанием общего азота, и его легкогидролизуемыми формами (3,7 и 1,89% соответственно), которые значительно превышают эти показатели естественной среды обитания энхитреид (1,8 и 0,56) [24]. Очевидно, что этот показатель даёт больший вклад в интегральную токсичность, чем содержание контаминантов, так как содержание ТМ в компосте ОСВ 2 выше. Эффективность действия антидота-2 на фоне высоких концентраций ОСВ представлена на рисунке 3.

Действие антидотов на фоне компоста ОСВ 1 не проявилось, так как их влияние не распространяется на фракцию легкогидролизуемого азота. В то же время, действие антидота-2 на фоне компоста 2 понижает уровень токсичности, что, в силу специфичности антидота, указывает на токсичность ТМ, проявляющуюся в условиях искусственной почвы. Защитное действие антидота ТМ явно начинает проявляться на высоком уровне концентраций компоста ОСВ в почве > 500 мг/кг.

Различие между уровнями выживаемости тест-культуры в опытных вариантах с концентрацией ОСВ 50% без (4,0±0,6 шт.) и с антидотом-2 (6,5±1,2 шт.) статистически значимо ($HCP_{0,05}$ = 2,03). В вариантах, где субстрат был представлен только ОСВ (100%), выживаемость *E. albidus* без антидота 2 и с ним соответствовала значениям 3,6±0,7 и 6,1±1,8 шт. соответственно. Основным результатом, отражённым на рисунке 3, является разница в выживаемости и, соответственно, в токсичности

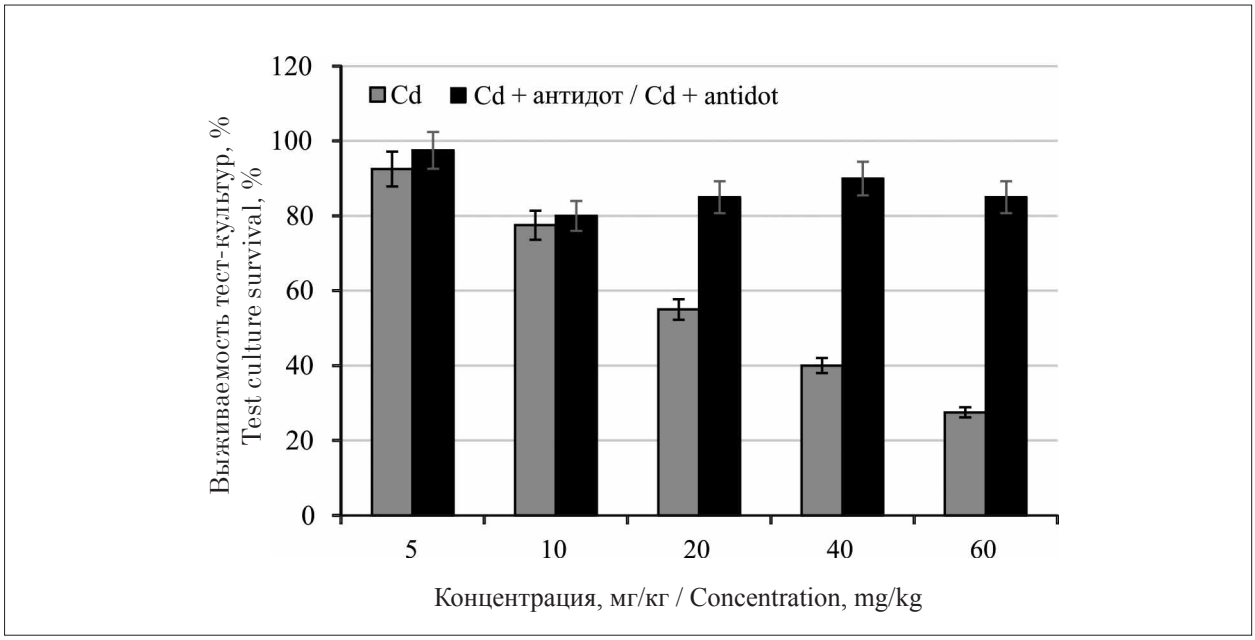


Рис. 2. Действие димеркаптопропансульфоната натрия и кадмия на выживаемость *E. albidus*
Fig. 2. Effect of dimercaptopropanesulfonate sodium and cadmium on survivability of *E. albidus*

Таблица / Table

Химический состав компостированного осадка сточных вод
Chemical composition of composted sewage

Композиты ОСВ Compost sludge sewage	Характеристика состава / The characteristics of the composition										
	Cu	Zn	Pb	Cd	As	$C_{орг.}$ C_{org}	$N_{общ.}$ N_{total}	$N_{гидрол.}$ $N_{hydrolytic}$	P_2O_5	зола ash	pH, ед. units
	мг/кг сухого вещества mg/kg (dry of substance)					%					
ОСВ 1 Sewage 1	425	1743	71	8	11	52,0	3,7	1,89	5,27	48,3	7,4
ОСВ 2 Sewage 2	503	2144	92	10	14	48,1	1,8	0,56	6,71	52,4	7,4

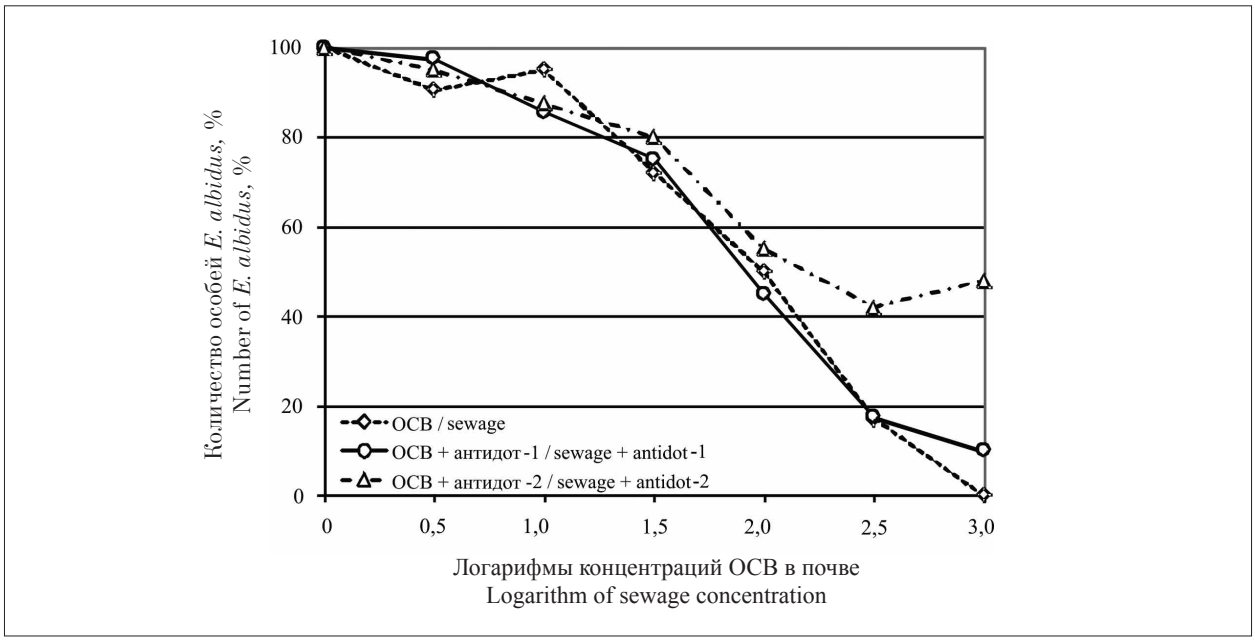


Рис. 3. Влияние антидотов на выживаемость *E. albidus* в компостах ОСВ
Fig. 3. The effect of antidotes on the survivability of *E. albidus* in compost of sewage

между вариантами ОСВ 2 и ОСВ 2 + антидот-2 при концентрациях ОСВ в субстрате 50 и 100%. Снижение токсичности по тест-показателю выживаемости *E. albidus* в вариантах с высоким содержанием ОСВ 2 (50% и более) и применением антидота-2 косвенно указывают на присутствие ТМ в исследуемом субстрате.

Влияния антидота 1 не проявилось, что также позволяет предполагать как низкий уровень биодоступности фосфорорганики, так и отсутствие токсичности фосфорсодержащих веществ в данном субстрате.

Заключение

Результаты проведённых экспериментов свидетельствуют о целесообразности внедрения метода с использованием энхитреид для оценки токсичности гетерогенного отхода ОСВ. Серьёзные ограничения, предъявляемые к биологическим методам, связанные с «неопределённостью» причины токсичности, требуют методического развития. Модификация биотестирования с применением предварительной обработки энхитреид специфичными к поллютантам реагентами может повысить информативность оценки химического характера загрязнения.

References

1. Terekhova V.A. Soil bioassay: problems and approaches // Eurasian Soil Science. 2011. V. 44. No. 2. P. 173–179. doi: 10.1134/S1064229311020141

2. Mayachkina N.V., Chugunova M.V. Peculiarities of soil biotests to evaluate soil ecotoxicity // Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo. Biologiya. 2009. No. 1. P. 84–93 (in Russian).

3. Domene X. Methodologies using soil organisms for the ecotoxicological assessment of organic wastes. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona, 2007. 217 p.

4. Amorim M.J., Rombke J., Scheffczyk A., Soares A.M. Effect of different soil types on the enchytraeids *Enchytraeus albidus* and *Enchytraeus luxuriosus* using the herbicide Phenmedipham // Chemosphere. 2005. V. 61 (8). P. 1102–1114. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.03.048

5. He Z.L., Yang X.E., Stoffella P.J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment // Journal of Trace elements in Medicine and Biology. 2005. V. 19. No. 2–3. P. 125–140. doi: 10.1016/j.jtemb.2005.02.010

6. Roembke J., Schmelz R.M., Pelosi C. Effects of organic pesticides on enchytraeids (Oligochaeta) in agroecosystems: laboratory and higher-tier tests // Frontiers in Environmental Science. 2017. V. 5. Article No. 20. doi: 10.3389/fenvs.2017.00020

7. Goncalves M.F., Bicho R.C., Rema A., Soares A.M., Faustino A.M., Amorim M.J. Development of an embryotoxicity test for *Enchytraeus crypticus* – the effect of Cd // Chemosphere. 2015. V. 139. P. 386–392. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.07.021

8. Zhang L., van Gestel C.A., Cornelis A.M. The toxicity of different lead salts to *Enchytraeus crypticus* in relation to bioavailability in soil // Environ Toxicol Chem. 2017. V. 36 (8). P. 2083–2091. doi: 10.1002/etc.3738

9. Leon Paumen M. Invertebrate life cycle responses to PAC exposure. Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 2009. 148 p.

10. Filimonova Z.V., Pokarzhevskii A.D. Enchytraeid *Enchytraeus crypticus* as a test organism for crude oil con-

tamination of soil // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2000. V. 65 (3). P. 407–414. doi: 10.1007/s0012800142

11. Loureiro S., Amorim M.J., Campos B., Rodrigues S.M., Soares A.M. Assessing joint toxicity of chemicals in *Enchytraeus albidus* (Enchytraeidae) and *Porcellionides pruinosus* (Isopoda) using avoidance behaviour as an endpoint // Environ Pollut. 2009. V. 157 (2). P. 625–636. doi: 10.1016/j.envpol.2008.08.010

12. Sinha R., Bharambe G., Ryan D. Converting wasteland into wonderland by earthworms – a low-cost nature's technology for soil remediation: a case study of vermiremediation of PAHs contaminated soil // Environmentalist. 2008. V. 28. No. 4. P. 466–475. doi: 10.1007/s10669-008-9171-7

13. Kominko H., Gorazda K., Wzorek Z., Wojtas K. Sustainable management of sewage sludge for the production of organo-mineral fertilizers // Waste and Biomass Valorization. 2018. V. 9. No. 10. P. 1817–1826. doi: 10.1007/s12649-017-9942-9

14. Tikhonenko V.M. Influence of armine and dipyroxime on the level of nikotinamide coenzymes and adenyl nucleotides in the myocardium and liver of rats // Farmakologiya i toksikologiya. 1982. No. 1. P. 26–29 (in Russian).

15. Medical toxicology / Ed. E.A. Luzhnikov. Moskva: GEOTAR-Media, 2012. 928 p. (in Russian).

16. Measurement of the mass fraction of elements (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, V, Zn) in soil, ground, sediment and wastewater samples. Metodika M 03-07-2014. PND F 16.1:2:2.2:2.3.63-09 (izdanie 2014 goda). Moskva: OOO "Lyumeks", 2014. (in Russian).

17. Guidelines for the determination of arsenic in soils by photometric method. Center of agrochemical service. Moskva: TsINAO, 1993. 20 p. (in Russian).

18. Saxe J.K., Impellitteri C.A., Peijnenburg W.J., Allen H.E. Novel model describing trace metal concentrations in the earthworm, *Eisenia andrei* // Environ Sci Technol. 2001. V. 35. P. 4522–4529. doi: 10.1021/es0109038

19. Jager T., Fleuren R.H., Hogendoorn E.A., de Korte G. Elucidating the routes of exposure for organic chemicals in the earthworm, *Eisenia andrei* (Oligochaeta) // Environ Sci Technol. 2003. V. 37. P. 3399–3404. doi: 10.1021/es0340578

20. Vijver M.G., Wolterbeek H.T., Vink J.P., van Gestel C.A. Surface adsorption of metals onto the earthworm *Lumbricus rubellus* and the isopod *Porcellio scaber* is negligible compared to absorption in the body // Science of the Total Environment. 2005. V. 340 (1–3). P. 271–280. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.12.018

21. Skugoreva S.G., Ashihmina T.Ya., Fokina A.I., Lyalina E.I. Chemical grouns 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

22. Abrahamsen G., Thompson W.N. Long term study of the Enchytraeid (Oligochaeta) fauna of a mixed coniferous forest and effect of urea fertililization // Oikos. 1979. V. 32. No. 3. P. 318–327. doi: 10.2307/3544742

23. Thompson A.M. Enchytraeids and nitrogen: the effects of nitrogen on enchytraeid populations and the influence of enchytraeids on nitrogen translocation in soil: A thesis submitted for the degree of Ph.D. Durham University, 2005. 45 p.

24. Dezi S., Lal D., Lal V.B. Enchytraeids sustainability and tolerance against agro-chemicals in *Zea mays* cropland // The Bioskan. 2013. V. 8. No. 1. P. 213–217.

УДК 628.355+58.01/.07 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-176-184

Использование отработанного активного ила для очистки сточных вод, загрязнённых тяжёлыми металлами

© 2020. Л. И. Домрачева[1, 2], д. б. н., профессор, в. н. с., С. Г. Скугорева[2], к. б. н., н. с., Т. Я. Ашихмина[2, 3], д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией, С. Ю. Огородникова[2, 3], к. б. н., с. н. с., Л. В. Кондакова[2, 3], д. б. н., профессор, с. н. с., Е. О. Великоредчанина[1], магистр, А. В. Короткова[1], магистр, А. Л. Ковина[1], к. б. н., доцент,
[1]Вятская государственная сельскохозяйственная академия,
610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,
[2]Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
[3]Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: dli-alga@mail.ru

В статье рассмотрены возможности использования активного ила (АИ) в качестве сорбента тяжёлых металлов (ТМ) и стимулятора роста непищевых растений на примере люпина узколистного *Lupinus angustifolius* L.

Согласно данным хроматографического анализа, в надосадочной жидкости АИ содержатся в больших концентрациях ионы натрия, хлорид-, сульфат- и нитрат-ионы. Максимальная численность микроорганизмов (МО) надосадочной жидкости АИ характерна для эукариотов (микромицетов), доля которых составляет 50,4%. Численность прокариотных МО в структуре микробных популяций колеблется от 13,8 до 19,1%. Среди фототрофов доминируют цианобактерии, зелёные водоросли и диатомеи.

Сухая масса АИ является хорошим сорбентом по отношению к ионам Cu^{2+} и Pb^{2+}, превосходя по показателям сорбции традиционный сорбент – активированный уголь. При этом по отношению к ионам Pb^{2+} сорбционная ёмкость АИ была несколько выше по сравнению с ионами Cu^{2+}. Скорость сорбции АИ в разведении 1:100 до 4 раз выше, чем без разведения.

Использование АИ приводило к заметному увеличению индекса роста люпина узколистного, при этом максимальный эффект (в 2 раза) отмечали при разведении 1:100. Также происходило снижение интенсивности окислительных процессов как в корнях, так и в надземных органах люпина, что свидетельствует о системном действии АИ. В большей степени антиоксидантные свойства проявлял АИ в разведениях, с увеличением разведения интенсивность процессов перекисного окисления липидов в клетках люпина снижалась.

Таким образом, АИ, особенно в разведении 1:100, является хорошим сорбентом ТМ, стимулятором роста люпина узколистного, приводя к усилению его антиоксидантной активности. В связи с этим использование отработанного АИ может быть весьма перспективным при выращивании декоративных культур на почвах, загрязнённых ТМ.

Ключевые слова: активный ил, сорбция, тяжёлые металлы, люпин узколистный, индекс роста, перекисное окисление липидов.

The use of waste activated sludge for the treatment of waste water contaminated with heavy metals

© 2020. L. I. Domracheva[1, 2] ORCID: 0000-0002-7104-3337, S. G. Skugoreva[2] ORCID: 0000-0002-5902-5187, T. Ya. Ashikhmina[2, 3] ORCID: 0000-0003-4919-0047, S. Yu. Ogorodnikova[2, 3] ORCID: 0000-0001-8865-4743, L. V. Kondakova[2, 3] ORCID: 0000-0002-2190-686X, E. O. Velikoredchanina[1] ORCID: 0000-0001-7263-6612, A. V. Korotkova[1] ORCID: 0000-0001-7292-7655, A. L. Kovina[1] ORCID: 0000-0003-0503-3402,
[1]Vyatka State Agricultural Academy,
133, Oktyabrskiy Prospekt, Kirov, Russia, 610017,
[2]Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
[3]Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: dli-alga@mail.ru

The article considers the possibilities of using activated sludge (AS) as a sorbent of heavy metals (HM) and a growth stimulator for non-food plants using the example of narrow-leaved lupine *Lupinus angustifolius* L.

According to chromatographic analysis, the AS supernatant contains sodium, chloride, sulfate and nitrate ions in high concentrations. The maximum abundance of microorganisms (MO) in the AS supernatant is characteristic for eukaryotes (micromycetes), whose share is 50.4%. The number of prokaryotic MO ranges from 13.8 to 19.1% in the structure of microbial populations. Among the phototrophs, cyanobacteria, green algae and diatoms dominate.

The dry mass of AS is a good sorbent with respect to copper(II) and lead(II) ions, surpassing the traditional sorbent – activated carbon – in terms of sorption. At the same time, in relation to lead ions, the sorption capacity of AS was slightly higher compared to copper ions. The rate of sorption by AS in a dilution of 1:100 is up to 4 times higher than without dilution.

The use of AS led to a significant increase in the narrow-leaved lupine growth index, while the maximum effect (2 times) was observed at a dilution of 1:100. There was also a decrease in the intensity of oxidative processes both in the roots and in the aboveground organs of lupine, which indicates a systemic effect of AS. AS in dilutions exhibited antioxidant properties to a greater extent; with an increase in dilution, the intensity of lipid peroxidation processes in lupine cells decreased.

Thus, AS, especially at a 1:100 dilution, is a good sorbent of HM, a stimulator of the growth of narrow-leaved lupine, leading to an increase in its antioxidant activity. In this regard, the use of of waste AS can be very promising when growing ornamental crops on soils contaminated with HM.

Keywords: activated sludge, sorption, heavy metals, narrow-leaf lupine, growth index, lipid peroxidation.

Активный ил (АИ) биологических очистных сооружений, осуществляющий в аэротенках процесс очистки сточных вод в аэробных условиях, представляет собой сообщество микроорганизмов (МО) различных систематических групп (фото- и гетеротрофных бактерий, водорослей, микромицетов), а также некоторых мелких беспозвоночных. Это искусственно созданная экосистема, смесь биомассы МО и загрязняющих веществ, поступающих в аэротенк вместе со сточными водами. Активный ил представляет собой тёмно-коричневые хлопья размером до нескольких сотен микрометров. На 70% он состоит из живых организмов и на 30% – из твёрдых частиц неорганической природы [1–3].

Существуют различные варианты дальнейшего использования отработанного АИ. В частности, предлагают использовать осадок сточных вод целлюлозно-бумажного производства, содержащий в своём составе целлюлозное волокно и АИ, в качестве добавки при производстве композитных материалов теплоизоляционных плит и выгорающей добавки при производстве керамического кирпича [4]. Предлагается и такой путь использования АИ, как приём биологической рекультивации почв, загрязнённых ароматическими аминами [5].

Одним из перспективных вариантов дальнейшего использования АИ является его применение в качестве биосорбента по отношению к различным поллютантам, в том числе к тяжёлым металлам (ТМ). В работе [6] показано, что высокая сорбционная способность АИ может значительно усиливаться при интродукции в него микроорганизмов-деструкторов. Как отмечалось нами ранее [7], в процессе извлечения ТМ из загрязнённых сточных вод изучение кинетики сорбции имеет большое значение для выбора оптимальных условий осуществления водоочистки, так как оно позволяет получить важную информацию о пути и механизме сорбции.

Цель данной работы – изучить возможность использования активного ила как сорбента тяжёлых металлов при очистке загрязнённых сточных вод, а также в качестве стимулятора роста непищевых растений.

Объекты и методы исследования

В работе использован АИ из очистных сооружений ООО «Коммунальщик», расположенных в г. Кирове. В качестве тест-организма выбрано однолетнее бобовое растение люпин узколистный (*Lupinus angustifolius* L.).

При анализе АИ определяли такие его составляющие, как ионный состав надосадочной жидкости; численность различных групп МО; видовой состав водорослей и цианобактерий (ЦБ).

Содержание неорганических ионов в надосадочной жидкости определяли методом ионной хроматографии на хроматографе «Стайер», водородный показатель измеряли на pH-метре-иономере «Эксперт-001», электропроводность – на кондуктометре «Cond 340i» [8].

Численность различных физиологических групп МО выявляли высевом предельных разведений на селективные питательные среды: агаризованный гидролизат рыбной муки (ГРМ) – для аммонификаторов; крахмало-аммиачный агар (КАА) – для актинобактерий; Эшби – для азотфиксаторов; Чапека – для микромицетов.

Видовой состав водорослей и ЦБ определяли прямым микроскопированием биоплёнок, развившихся на поверхности АИ и в надосадочной жидкости. Идентификацию видового состава альго-цианофлоры проводили с использованием ряда выпусков отечественных и зарубежных определителей. Названия водорослей и ЦБ приведены по базе данных Algaebase (http://www.algaebase.org).

Перед проведением эксперимента по сорбции ионов ТМ АИ высушивали до постоянной массы, измельчали. Измерение содержания ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} в растворе проводили потенциометрическим методом на иономере «Эксперт-001» с ионоселективными электродами. В стакан наливали 50 мл раствора нитрата меди(II) или свинца(II) с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М, погружали в раствор магнит, ионоселективный и pH-электроды, двухключевой электрод сравнения, включали мешалку. Пробы сухого АИ взвешивали, вносили в стакан с раствором соли и записывали кривые изменения потенциала электрода с течением времени [7, 9].

При описании кинетики сорбции использовали модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков, модифицированную модель второго порядка и модель Еловича [10–11]. Значения параметров кинетических моделей сорбции, усреднённые за полное время каждого измерения, были найдены методом наименьших квадратов при помощи надстройки «Поиск решения» программного пакета Microsoft Office Excel.

В опытах с люпином узколистным использовали рулонный метод. В ходе эксперимента были использованы следующие варианты: 1 – контроль (артезианская вода); 2 – АИ без разведения; 3 – АИ в разведении 1:10 (25 мл АИ + 225 мл воды); 4 – АИ в разведении 1:100 (2,5 мл АИ + 247,5 мл воды).

Опыт проводили в четырёхкратной повторности в контейнерах, на дно которых наливали испытуемую жидкость слоем 2,5 см (250 мл). В каждой повторности на полоски фильтровальной бумаги раскладывали по 15 семян люпина. Опыт снимали через 7 сут, определяя такие параметры состояния растений, как всхожесть, длину корней, высоту проростков, их соотношение, индекс роста по формуле:

$$I = (R + P) \cdot D, \quad (1)$$

где I – индекс роста, R – суммарное значение длин корней (мм), P – суммарное значение длин проростков (мм), D – доля проросших семян (%) [12].

В листьях и корнях 7-дневных растений люпина изучали интенсивность процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ). Интенсивность ПОЛ определяли по накоплению в тканях малонового диальдегида (МДА), который образует окрашенный комплекс с тиобарбитуровой кислотой (ТБК) [13]. Навеску сырой ткани массой 0,6 г гомогенизировали в 10 мл среды выделения (0,1М трис-HCl буфер pH = 7,6, содержащий 0,35М NaCl). К 3 мл гомогената добавляли 2 мл 0,5% ТБК в 20% трихлоруксусной кислоте, инкубировали в кипящей водяной бане в течение 30 мин. Оптическую плотность фильтратов определяли при длине волны 532 нм на спектрофотометре SPEKOL 1300 (Analytik Jena, Германия).

Концентрацию МДА рассчитывали по формуле:

$$C = D/(\varepsilon \cdot l), \quad (2)$$

где C – концентрация МДА, нмоль/г сырой массы; ε – коэффициент молярной экстинкции $1{,}56 \cdot 10^5$ см; l – толщина слоя раствора в кювете.

Результаты и обсуждение

Ионный состав надосадочной жидкости. Надосадочная жидкость АИ имела слабощелочную реакцию среды (7,7 ед.) (табл. 1). Её электропроводность была достаточно велика (8600 мкСм/см), что может быть обусловлено большими значениями концентраций неорганических ионов. Хроматографический анализ жидкости показал, что в ней содержатся ионы натрия, хлорид-, сульфат- и нитрат-ионы в концентрациях, превышающих ПДК для воды культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения в 1,4–9,3 раза (ГН 2.1.5.1315-03).

Численность микроорганизмов. Микробиологический анализ показал, что в надосадочной жидкости АИ максимальная численность характерна для эукариотов (микромицетов), доля которых составляет 50,4%. Численность исследуемых прокариотных МО приблизительно одинакова и составляет в структуре микробных популяций от 13,8 до 19,1% (табл. 2).

Флористический анализ АИ выявил, что среди фототрофов доминируют безгетероцистные ЦБ: *Leptolyngbya* ***foveolarum, L. angustissima,*** *L. fragilis, Phormidium boryanum*; из

Таблица 1 / Table 1

Ионный состав надосадочной жидкости / Ionic composition of the supernatant

Показатели Indexes		Значения Values	Норматив для воды (ГН 2.1.5.1315-03) Water standard (GN 2.1.5.1315-03)
pH, ед. / units		7,7±0,1	6,0–9,0
Электропроводность, мкСм/см Conductivity, μS/cm		8600±400	–
Концентрация ионов, мг/л The concentration of ions, mg/L	K^+	28±4	–
	Mg^{2+}	49±5	50
	Ca^{2+}	158±16	–
	Na^+	1860±280*	200
	Cl^-	1820±180*	350
	NO_3^-	62±9*	45
	SO_4^{2-}	1450±220*	500

*Примечание: прочерк обозначает отсутствие норматива по данному показателю; * – значения, превышающие ПДК.*
*Note: a dash indicates the absence of a standard for this indicator; * – values exceeding the maximum permissible concentration.*

Таблица 2 / Table 2

Численность и содержание микроорганизмов надосадочной жидкости активного ила
The number and content of microorganisms in the supernatant of activated sludge

Группа микроорганизмов Microorganism group	Численность, тыс. КОЕ/мл Number, thousand CFU/mL	Содержание (%) Content (%)
Аммонификаторы / Ammonifiers	102,0±4,5	19,1
Азотфиксаторы / Nitrogen fixers	74,0±2,6	13,8
Актинобактерии / Actinobacteria	89,5±6,4	16,7
Микромицеты / Micromycetes	268,6±0,0	50,4

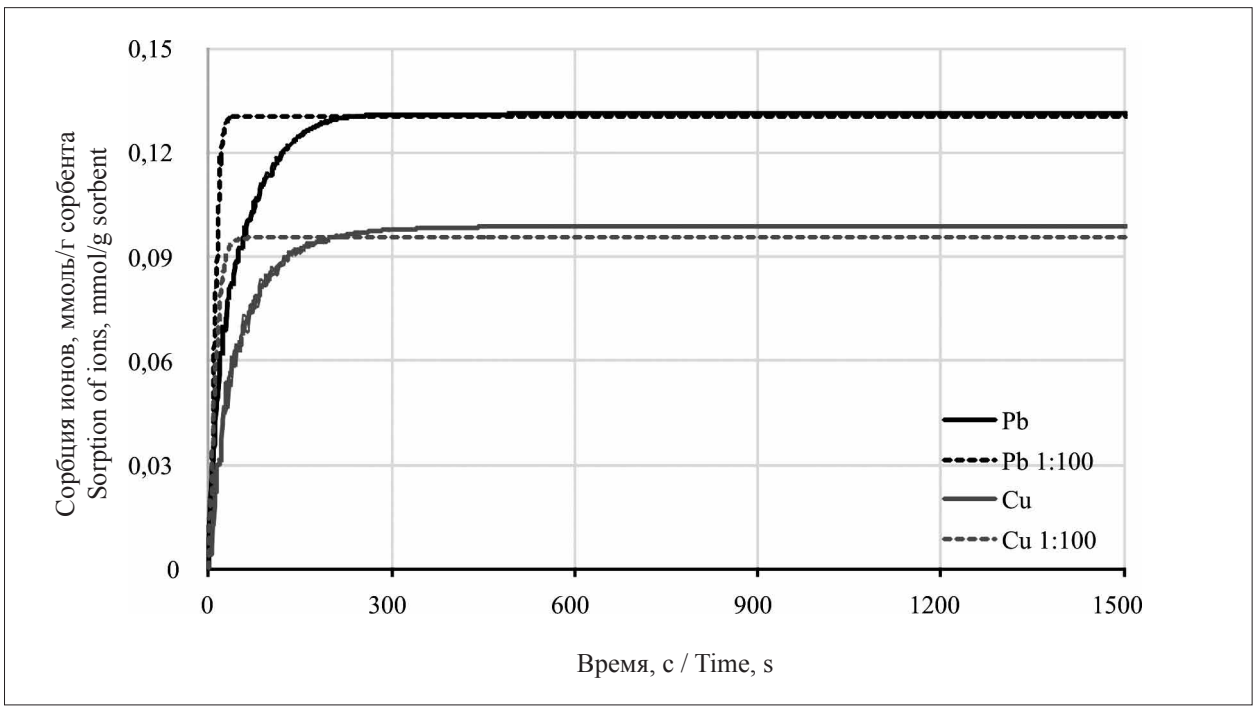


Рис. 1. Экспериментальные кривые сорбции Cu^{2+} и Pb^{2+} активным илом из растворов
Fig. 1. Experimental sorption curves of Cu^{2+} and Pb^{2+} by activated sludge from solutions

гетероцистных ЦБ отмечены *Nostoc paludosum, Cylindrospermum* sp. На завершающей стадии сукцессии данные виды образуют достаточно плотную биоплёнку, в которой также обнаружены зелёные водоросли (*Chlorella vulgaris, Chlamy-domonas reinhardtii, Keratococcus bicaudatus, Scenedesmus caudricauda, S. acuminatus*) и диатомеи (*Navicula* sp., *Nitzshia palea*).

Таким образом, исследуемый АИ и надосадочная жидкость содержат различные группы прокариотных и эукариотных МО, включая фотосинтетиков (водоросли и ЦБ) и сапрофитных и фотосинтезирующих азотфиксаторов (бактерии на среде Эшби и гетероцистные ЦБ).

Известно, что отдельные представители данных микробных группировок обладают сорбционной активностью, способны выделять широкий круг биологически активных веществ, но, в тоже время, среди микромицетов встречаются фитопатогенные и токсиногенные формы.

Поэтому в дальнейшей работе оценивали сорбционные способности АИ по отношению к ТМ и его действие на рост и развитие высшего растения на примере люпина узколистного.

Сорбционные возможности активного ила по отношению к ионам тяжёлых металлов. В ходе работы были построены кривые сорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} АИ из растворов солей ТМ (рис. 1). Из рисунка 1 видно, что сорбция ионов ТМ сухим АИ происходила достаточно быстро: менее чем через 300 с (5 мин) значения сорбции выходили на «плато». При этом, способность к сорбции Pb^{2+} у АИ была более выражена по сравнению с Cu^{2+}.

Для количественной оценки сорбционной способности АИ использовали кинетические модели сорбции. Подбор модели кинетики сорбции осуществляли по наибольшему значению коэффициента детерминации r^2 (табл. 2). Максимальные значения r^2 (0,96–0,991) установлены для модели псевдо-первого порядка, согласно которой сорбции предшествует диффузия, лимитирующей является стадия химической реакции.

Сравним параметры сорбции ионов ТМ различными вариантами АИ по модели псевдо-первого порядка (рис. 2). Равновесная удельная масса сорбата (a_e) является показателем сорбционной ёмкости. По отношению к ионам свинца сорбционная ёмкость АИ выше в 1,4–1,6 раза по сравнению с Cu^{2+}, что согласуется с данными литературы [14]. Различия между АИ без разведения и с разведением 1:100 незначительны (3–15%). Сорбционная ёмкость АИ по отношению к ионам свинца выше в 1,3–1,6 раза, чем для сухого мицелия микромицетов р. *Fusarium*, к Cu^{2+} – различия сорбентов не существенны [9]. Если сравнивать ёмкость сорбции ионов Cu^{2+} другими сорбентами, то для АИ она в 1,1–1,5 раза ниже, чем для торфа, сухой биомассы ЦБ *N. paludosum*, листьев и корней ячменя, но выше, чем для традиционного сорбента – активированного угля [7].

Кинетический коэффициент служит показателем скорости сорбции. Согласно полученным данным, скорости сорбции Cu^{2+} и Pb^{2+} мало отличаются друг от друга (1–17%). Установлено, что скорость сорбции АИ в разведении 1:100 в 3,5–4,0 раза выше, чем без разведения. Скорость сорбции АИ превышает таковую для большинства изученных сорбентов, за исключением ячменя и фузариума [7, 9].

В ходе сорбции ионов ТМ сухим АИ достаточно сильно возрастал водородный показатель раствора: от 5,5 до 7,5–8,1 ед. (рис. 3). Скорость изменения pH была выше для АИ

Таблица 3 / Table 3

Соответствие различных моделей химической кинетики экспериментальным данным по сорбции Cu^{2+} и Pb^{2+} (по величине r^2) / Correspondence of various models of chemical kinetics to experimental data on sorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} (in terms of r^2)

Варианты сорбентов Variants of sorbents	Модель псевдо-первого порядка Pseudo-first order model	Модель псевдо-второго порядка Pseudo-second order model	Модифицированная модель второго порядка Modified model of second order	Модель Еловича Elovich's model
Cu	0,992*	0,96	0,96	0,66
Cu 1:100	0,991*	0,88	0,88	0,38
Pb	0,97*	0,96	0,96	0,65
Pb 1:100	0,96*	0,83	0,83	0,33

Примечание: * *– максимальные значения.*
Note: * *– maximal values.*

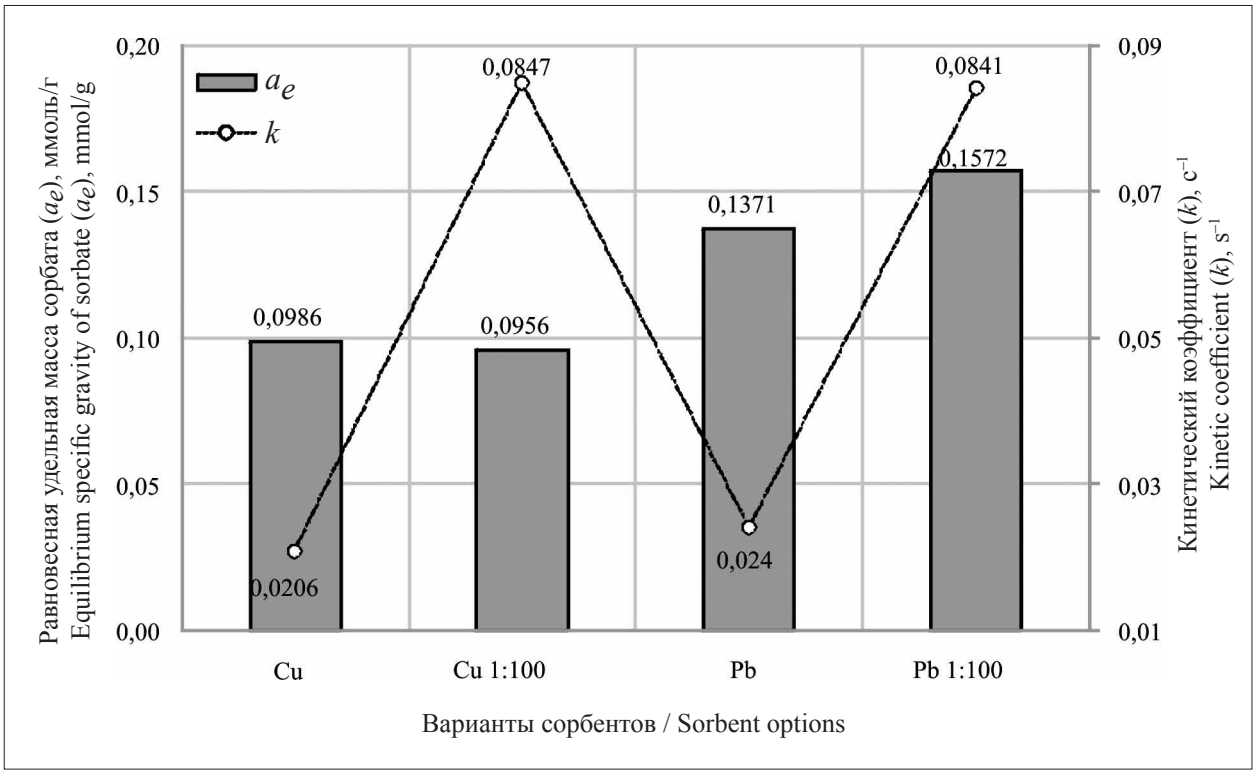


Рис. 2. Параметры модели псевдо-первого порядка сорбции активным илом ионов Cu^{2+} и Pb^{2+}
Fig. 2. Parameters of the model of pseudo-first order sorption of Cu^{2+} and Pb^{2+}ions by activated sludge

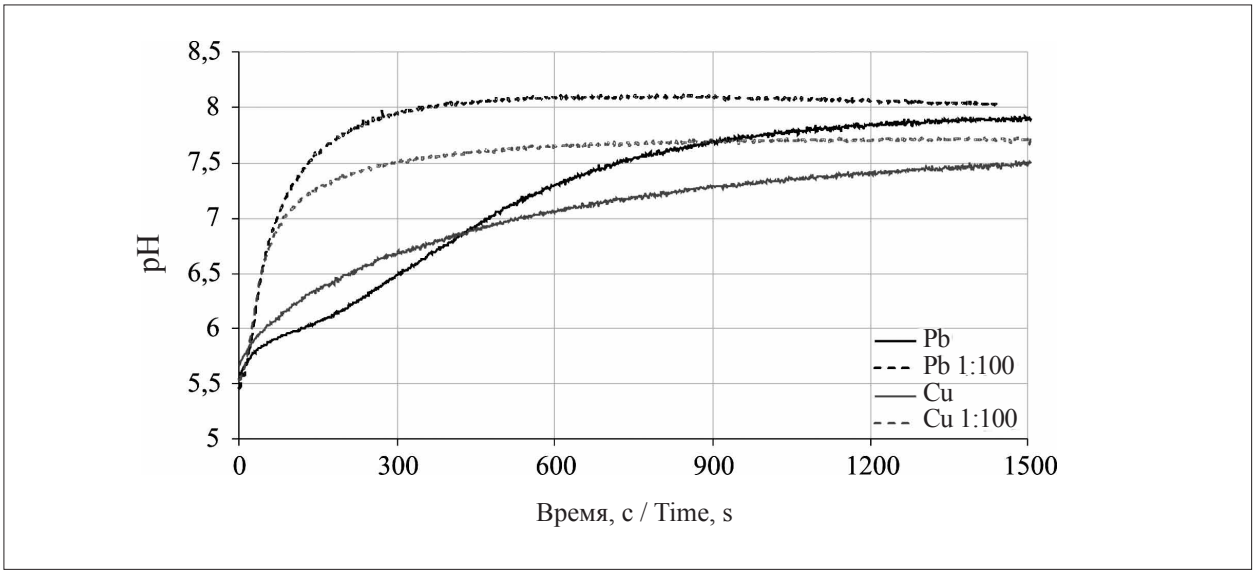


Рис. 3. Кинетика изменения pH в ходе сорбции ионов ТМ активным илом
Fig. 3. Kinetics of pH changes during sorption of ions HM by activated sludge

в разведении 1:100. При этом между изменением концентрации протонов и ионов ТМ в растворе существует очень высокая корреляционная связь ($r = 0{,}97–0{,}996$). Вероятно, что механизм сорбции – ионообменный, вследствие этого процесса прямо пропорционально увеличивается pH раствора, т. е. снижается концентрация протонов. Данный факт был установлен нами ранее, при изучении сорбции ионов ТМ микромицетами рода *Fusarium* [9].

Влияние активного ила на рост и развитие люпина узколистного. Определение биометрических показателей люпина узколистного показало, что использование АИ без разведения и с разведением 1:10 и 1:100 привело к значительному увеличению индекса

Таблица 4 / Table 4

Влияние активного ила на рост и развитие люпина узколистного
The effect of activated sludge on the growth and development of narrow-leaved lupine

Вариант Variant			Всхожесть, % Germination,%	Длина корня, см Root length, cm	Высота, см Height, cm	Индекс роста Growth index
Контроль / Control			81,7±11,3	0,2±0,5	5,7±1,6	629
АИ AS	без разведения without dilution		80,0±5,5	2,6±0,3	5,6±1,1	656
	разведение dilution	1:10	78,3±8,3	4,4±0,7*	9,3±1,5*	1075*
		1:100	95,0±6,3*	5,1±0,6*	8,3±0,2*	1273*

*Примечание: АИ – активный ил; * – максимальные показатели.*
*Note: AS – activated sludge; * – maximum values.*

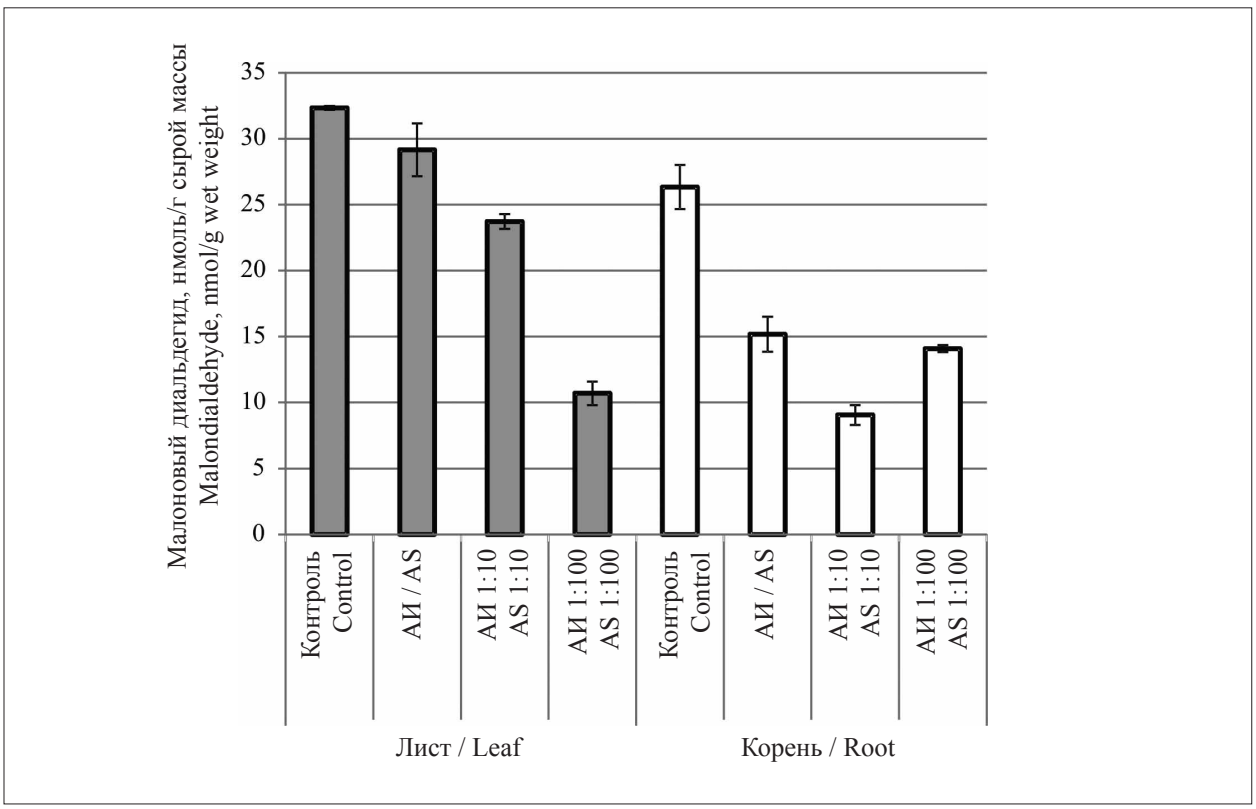


Рис. 4. Содержание МДА в листьях и корнях люпина, нмоль/г сырой массы
Fig. 4. MDA content in the leaves and roots of lupine, nmol/g wet weight

роста, максимальному (в два раза) в варианте с разведением 1:100 (табл. 4).

Ростстимулирующее действие АИ было выявлено и другими авторами в опытах на растениях ячменя и бобовых [15, 16]. Результаты по росту и развитию люпина узколистного хорошо коррелируют с данными, полученными при определении содержания МДА (рис. 4).

Выращивание люпина в присутствии АИ приводило к снижению интенсивности окислительных процессов в растительных клетках. В большей степени антиоксидантные свойства проявлял АИ в разведениях, с увеличением разведения АИ интенсивность процессов ПОЛ в клетках люпина снижалась. Происходило уменьшение накопления МДА как в корнях, которые непосредственно контактировали с АИ, так и в надземных органах, что свидетельствует о системном действии АИ на растения люпина.

Определённый уровень МДА в клетках является результатом активности как ферментативных, так и неферментативных защитных систем в клетке [17]. Показана активация антиоксидантных ферментов и снижение накопления МДА в растениях люцерны, которые выращивали в присутствии АИ [18, 19].

Снижение интенсивности процессов ПОЛ в клетках люпина может быть связано с поступлением веществ с антиоксидантной

активностью, входящих в состав АИ. Антиоксидантное действие на растения люпина могут оказывать экзометаболиты МО. Известно, что в составе экзометаболитов ЦБ присутствуют вещества с выраженными антиоксидантными свойствами – ликопин, лютеин, витамин А и др. [20, 21].

Активный ил оказывает положительное действие на биохимические показатели и рост растений люпина. Выявлена сильная отрицательная корреляция между показателями роста и содержанием МДА в корнях (r = -0,89). Для надземных органов связь между интенсивностью ПОЛ и линейным ростом также была значительной (r = -0,67).

Результаты определения МДА также, как и результаты определения индекса роста люпина, указывают на то, что АИ, использованный без разведения и в разведениях, является не только стимулятором роста люпина узколистного, но и увеличивает его антиоксидантную активность.

Заключение

Анализ ионного состава надосадочной жидкости АИ показал, что в ней содержатся в больших количествах ионы натрия, хлорид-, сульфат- и нитрат-ионы. Активный ил и надосадочная жидкость содержат различные группы прокариотных и эукариотных МО, среди которых максимальная численность приходится на долю микромицетов. Фототрофный комплекс представлен азотфиксирующими ЦБ, зелёными и диатомовыми водорослями.

При изучении сорбционных способностей АИ установлено, что его сухая масса является хорошим сорбентом по отношению к ионам Cu^{2+} и Pb^{2+}. По отношению к Pb^{2+} сорбционная ёмкость АИ была несколько выше по сравнению с Cu^{2+}. Скорость сорбции АИ в разведении 1:100 до 4 раз выше, чем без разведения.

Применение АИ в разведениях 1:10 и 1:100 приводит к стимуляции роста люпина узколистного и в значительной степени увеличивает антиоксидантную активность высшего растения, повышая его иммунные свойства.

Таким образом, прослеживаются перспективы использования АИ при выращивании декоративных культур на почвах, загрязнённых соединениями ТМ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии 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. Demakov V.A., Vasiliev D.M., Maksimova Yu.G., Pavlova Yu.A., Ovechkina G.V., Maksimov A.Yu. Bacteria of activated sludge of biological treatment facilities, transforming cyanopyridines and amides of pyridinecarboxylic acids // Mikrobiologiya. 2015. V. 84. No. 3. P. 369–378 (in Russian).

2. Sidorova L.P., Snigireva A.N. Wastewater and industrial water treatment. Part II: Biochemical purification. Active sludge. Equipment. Yekaterinburg, 2017. 127 p. (in Russian).

3. Hentze M., Armoes P., La-Kur-Jansen I., Arvan E. Wastewater treatment. Biological and chemical processes. Moskva: Mir, 2005. 480 p. (in Russian).

4. Shirinkina E.S. Obtaining environmentally friendly building material using wastewater sludge from pulp and paper production // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 4. P. 85–92 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-4-085-092

5. Shvetsova I.N., Batrakova G.M., Zaitseva T.A. Justification for the use of activated sludge for biological reclamation of soils contaminated with aromatic amines (aniline) // Theoretical and Applied Ecology. 2013. No. 1. P. 17–21 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2013-1-017-021

6. Domracheva L.I. The use of organisms and biosystems in the remediation of territories // Theoretical and Applied Ecology. 2009. No. 4. P. 4–16 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2009-4-004-016

7. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domracheva L.I., Kutyavina T.I. Comparative analysis of the effectiveness of the use of sorbents of different nature with respect to copper(II) ions // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 3. P. 12–18 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-012-018

8. Domracheva L.I., Skugoreva S.G., Kutyavina T.I., Simakova V.S., Lyukina A.L. Microorganisms in the bioindication of urban soils // Biodiagnostics of the state of natural and natural-technological systems: Materials of the 16th All-Russian scientific and practical conference with international participation. Kirov: Vyatka State University, 2018. P. 211–215 (in Russian).

9. Skugoreva S.G., Kantor G.Ya., Domracheva L.I., Sheshegova T.K. Assessment of sorption abilities of various species of *Fusarium* micromycetes in relation to heavy metal ions // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 4. P. 102–109 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-4-103-109

10. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // Separ. Purif.

Methods. 2000. V. 29. No. 2. P. 189–232. doi: 10.1018/SPM-100100009

11. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper(II) ions on chitosan // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2003. V. 78. No. 5. P. 562–571. doi: 10.1002/jctb.836

12. Abdul-Baki A.A., Anderson J.D. Vigor determination in soybean seed by multiple criteria // Crop Science. 1973. V. 13. P. 630–633. doi: 10.2135/cropsci1973.00111 83X001300060013x

13. Lukatkin A.S. Cold damage to heat-loving plants and oxidative stress. Saransk: Izdatelstvo Mordovckogo universiteta, 2002. 208 p. (in Russian)

14. Shang-Lien Lo, Chi-Ying Lin Adsorption of heavy metals from wastewater with waste activated slud-ge // Journal of the Chinese Institute of Engineers. 1989. V. 12. No. 4. P. 451–461. doi: 10.1080/02533839. 1989.9677182

15. Abd-Alla H.M., Yan F., Schubert S. Effects of sewage sludge application on nodulation, nitrogen fixation and plant growth of faba bean, soybean and lupin // J. Appl. Bot. 1999. V. 73. P. 69–75.

16. Apel K., Hirt H. Reactive oxygen species: metabolism, oxidative stress, and signal transduction // Ann. Rev. Plant Biol. 2004. V. 55. P. 373–399. doi: 10.1146/annurev.arplant.55.031903.141701

17. Antolín M.C., Pascual I., García C., Polo A., Sánchez-Díaz M. Growth, yield and solute content of barley in soils treated with sewage sludge under semiarid Mediterranean conditions // Field Crop Res. 2005. V. 94. P. 224–237. doi: 10.1016/j.fcr.2005.01.009

18. Antolín M.C., Muro I., Sánchez-Díaz M. Application of sewage sludge improves growth, photosynthesis and antioxidant activities of nodulated alfalfa plants under drought conditions // Environmental and Experimental Botany. 2010. V. 68. P. 75–82. doi: 10.1016/j.envexpbot.2009.11.001

19. Antolín M.C., Muro I., Sánchez-Díaz M. Sewage sludge application can induce changes in antioxidant status of nodulated alfalfa plants // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2010. V. 73. P. 436–442. doi: 10.1016/j.ecoenv.2009.08.022

20. Fokina A.I., Domracheva L.I., Ogorodnikova S.Yu. The effect of cyanobacteria *Nostoc paludosum* and its exometabolites on barley growth // Printsipy ekologii. 2019. No. 3. P. 106–116 (in Russian).

21. Fokina A.I., Skugoreva S.G., Domracheva L.I., Kovina A.L. Antagonistic and sorption activity of mono-, binary, and three-species biofilms of soil cyanobacteria // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 3. P. 119–125. doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-119-125

УДК 631.4:551.4+63 1.42 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-185-191

Новый подход к утилизации нефтезагрязнённой почвы

© 2020. Е. Г. Гилажов, д. т. н., профессор, г. н. с.,
А. Т. Сагинаев, д. х. н., профессор, зав. лабораторией,
М. Д. Уразгалиева, м. н. с., А. А. Аронова, м. н. с.,
С. А. Изгалиев, магистр, м. н. с.,
НАО «Атырауский университет нефти и газа»,
060002, Казахстан, г. Атырау, пр. Азаттык, д. 1,
e-mail: asaginaev@mail.ru

Исследовали образцы почвы, загрязнённой нефтью, отобранные с территории нефтегазодобывающего управления (НГДУ) «Прорванефть» и НГДУ «Жылойнефть» Атырауской области Республики Казахстан. Изучена возможность утилизации загрязнённой нефтью почвы путём использования её в качестве органических вяжущих материалов для укрепления грунтов. Разработан новый способ утилизации отходов нефтегазодобычи – замазученных почв – путём использования их в качестве органического вяжущего материала для укрепления грунтов в строительстве грунтовых дорог. Состав, приготовленный из замазученного грунта, отобранного из шламонакопителя «Каратон» НГДУ «Жылойнефть», по физико-механическим свойствам соответствует требованиям СНиП Республики Казахстан к грунтам, укреплённым органическими вяжущими материалами, для устройства верхних слоёв оснований и покрытий дорог III–V технической категории. Он придаёт грунтам более высокую прочность, морозостойкость и улучшает их водоустойчивость по сравнению с известными вяжущими материалами. Применение этого способа утилизации загрязнённых нефтью грунтов может решить одну из важнейших задач экологии в области охраны почвы и атмосферы. Значительным преимуществом данного способа является доступность материалов и исключение необходимости их специального приготовления, что значительно упрощает процесс укрепления грунта.

Ключевые слова: нефтегазодобыча, замазученная почва, утилизация, укрепление грунта, органические вяжущие материалы, строительство дорог.

New approach to utilization of oil-polluted soil

© 2020. E. Gilazhov ORCID: 0000-0003-3046-4845, A. Saginayev ORCID: 0000-0001-9742-9679,
M. Urazgaliyeva ORCID: 0000-0003-0026-3137, A. Aronova ORCID: 0000-0001-8584-3469,
S. Izgaliyev ORCID: 0000-0002-1267-9079,
Non-Commercial Joint-Stock Company "Atyrau Oil and Gas University",
1, Azattyk Prospekt, Atyrau, Kasakhstan, 060002,
e-mail: asaginaev@mail.ru

The article discusses the results of studying the possibility of utilization of oil-contaminated soils by using them as organic binders to strengthen the ground for construction of unpaved roads. The samples of soils polluted with oil were selected in the territory of the Oil and Gas Production Departments (OGPD) "Prorvaneft" and "Zhyloyneft" at the Atyrau region of the Republic of Kazakhstan. The result of the research is the development of the new method for the disposal oil and gas production waste. The use of compositions prepared from contaminated soil selected from the "Karaton" sludge collector of the oil and gas industry complex "Zhyloyneft" for physical and mechanical properties complies with the requirements of the building regulations of the Republic of Kazakhstan and even exceeds the requirements for soils reinforced with organic binders for the construction of upper layers of foundations and road pavements of III–V technical category. The soil strengthened by the proposed astringent compound, even with a lower content of oil hydrocarbons in the composition, has high strength, and in addition, water resistance is 2 times improved. By the proposed method, it is possible to obtain astringent compositions for strengthening the soils of the lower layer of the base of dirt roads. They give high strength, frost resistance to the soil and improve the water resistance of the soil compared to the well-known binders. The application of this method can solve one of the most important environmental problems in the field of soil and atmosphere protection. A significant advantage of the proposed method is its availability and the elimination of the need for its special preparation, which greatly simplifies the process of strengthening the soil.

The developed method for the disposal of contaminated soils has the following advantages: a) makes it possible to skillfully use contaminated soil in the construction of commercial dirt roads; b) allows you to expand the raw material base for building materials in the construction of roads; c) solves one of the most important environmental problems in the field of soil and atmosphere protection.

Keywords: oil and gas production, contaminated soil, utilization, strengthening of ground, organic binders, road construction.

Из трёх природных сред – почвы, воды и воздуха – сложнее всего восстанавливаются загрязнённые почвы, поскольку они способны аккумулировать и закреплять токсические вещества. Естественное восстановление почв, загрязнённых нефтью, – чрезвычайно медленный процесс. При высоком уровне загрязнения (например, при разливах нефти) происходит практически полная депрессия функциональной активности флоры и фауны, ингибируется жизнедеятельность большинства микроорганизмов и происходит угнетение самоочищающей способности почвы.

В почвах, как в хроматографической колонке, нефть разделяется на более тяжёлые высокомолекулярные асфальтово-смолистые компоненты, которые из-за своей относительно малой подвижности аккумулируются в позициях, приближенных к источнику загрязнения, а также на более лёгкие низкомолекулярные компоненты, мигрирующие на более значительное расстояние [1–3].

Широкомасштабное загрязнение нефтью окружающей среды (ОС), а также возрастающий объём добычи нефти в Республике Казахстан выдвигают на первое место проблему локализации и устранения загрязнений [4].

На месторождении, разрабатываемом АО «Эмбамунайгаз», действуют 1688 эксплуатационных и 355 нагнетательных скважин. Нефтехимическое загрязнение почв отмечается на площади всех действующих нефтегазовых месторождений и связано с нерациональным их освоением. Общая площадь, занятая нефтяным загрязнением, составляет около 200 тыс. га [5–7]. В настоящее время на нефтепромыслах Республики Казахстан используется в основном технический метод рекультивации нефтезагрязнённых почв, заключающийся в снятии и захоронении на специальных полигонах верхнего «замазученного» слоя почв. Шламонакопители быстро заполняются, следовательно, требуется строительство новых объектов захоронения [8]. Проблема современных технологий по переработке нефтезагрязнённого грунта состоит в том, что сам процесс переработки наносит вред ОС. В связи с этим возникла необходимость разработать более удобные и дешёвые способы утилизации нефтезагрязнённых почв.

Повторное использование замазученной почвы в качестве материалов для гражданского строительства рассматривается как один из эффективных альтернативных методов утилизации загрязнённой почвы. В работах [9, 10] показано, что геохимические и геотехнические свойства нефти способствуют накоплению в верхней части почвы тяжёлых высокомолекулярных асфальтово-смолистых компонентов, которые повышают её вяжущие свойства. В связи с этим загрязнённые почвы проверяли на предмет возможного повторного использования в качестве инженерного материала.

В работе [11] изучалось влияние искусственного нефтяного загрязнения грунта на его механические свойства (в частности, на «модуль реакции грунта», определяемый как отношение приложенного давления к величине просадки грунта). В качестве модельных загрязнителей использовали смесь 49% лёгкого мазута, 21% керосина и 30% воды (смесь № 1) и 70% лёгкого мазута с 30% керосина (смесь № 2). Испытания проводили в режиме статической и циклической нагрузки. В статическом режиме наблюдалось снижение модуля реакции по сравнению с незагрязнённым грунтом на 28 и 42% при загрязнении смесью № 1 и № 2 соответственно; в режиме циклической нагрузки уменьшение модуля реакции составило 32 и 47%.

Увеличение степени загрязнения глинистого грунта сырой нефтью приводит к некоторому уменьшению его плотности (согласно [12], на 4% при содержании нефти 10%) и увеличению пределов Аттерберга.

Исследования влияния нефти на физико-механические свойства мелкого песка [13] показали, что увеличение содержания лёгкой сырой нефти приводит к увеличению сцепления между частицами почвы, снижению водопроницаемости и небольшому уменьшению угла внутреннего трения.

Возможность использования вяжущих свойств замазученных почв для повышения несущей способности слабых (пылеватых и тяжёлых пылеватых) грунтов с целью укрепления дорог Атырауской области Республики Казахстан показана в работах [14–16].

Цель настоящей работы – исследовать свойства замазученных почв с территории нефтегазодобывающего управления (НГДУ) «Прорванефть» и НГДУ «Жылойнефть» и изучить возможность их утилизации путём использования в качестве органических вяжущих материалов для укрепления грунтов.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были замазученные почвы из шламонакопителей с территории НГДУ «Прорванефть» и НГДУ «Жылой-

Таблица 1 / Table 1

Устойчивость к размоканию смесей, содержащих замазученные грунты из шламонакопителя промзоны НГДУ «Прорванефть» / Resistance to soaking of mixtures containing oily grounds with from the sludge collector OGPD "Prorvaneft"

Номер смеси Mixture number	Состав смеси грунтов Grounds mixture composition	Соотношение компонентов грунтов, % Ground composition ratio, %	Время размокания, час Soaking time, hour	Состояние образца грунта State of the ground sample
1	Слабоустойчивый пушонистый грунт Weakly resistant heaving ground	100	5	Полное размокание Complete soaking
2	Слабоустойчивый пушонистый грунт Weakly resistant heaving ground	50	24	Размокания не наблюдается No observed soaking
	Проба № 1 замазученный грунт, содержание нефти 12,3% / Sample No. 1 oiled ground, oil content 12.3%	25		
	Проба № 2 замазученный грунт, содержание нефти 15,1% / Sample No. 2 oiled ground, oil content 15.1%	25		
3	Слабоустойчивый пушонистый грунт Weakly resistant heaving ground	50	24	Слабое размокание, капиллярное поднятие небольшое Weak soaking, slight capillary rise
	Проба № 3 замазученный грунт, содержание нефти 15,7% / Sample No. 3 oiled ground, oil content 15.7%	25		
	Проба № 5 замазученный грунт, содержание нефти 9,6% / Sample No. 5 oiled ground, oil content 9.6%	25		
4	Слабоустойчивый пушонистый грунт Weakly resistant heaving ground	50	24	Размокания не наблюдается No observed soaking
	Проба № 6 замазученный грунт, содержание нефти 24,3% / Sample No. 6 oiled ground, oil content 24.3%	25		
	Проба № 7 замазученный грунт, содержание нефти 16,7% / Sample No. 7 oiled ground, oil content 16.7%	25		
5	Слабоустойчивый пушонистый грунт Weakly resistant heaving ground	50	24	Размокания не наблюдается No observed soaking
	Проба № 4 замазученный грунт, содержание нефти 6,4% / Sample No. 4 oiled ground, oil content 6.4%	50		

нефть». Образцы почвы были отобраны из верхнего (20 см), среднего (75 см) и нижнего (150 см) слоёв по всему периметру территории шламонакопителя двух НГДУ в четырёх повторностях. При определении уровня загрязнения замазученной почвы использовали методику ПНД Ф 16.1:2.21-98 [17]. В исследованных образцах содержание нефтепродуктов колебалось от 6,4 до 24,3 вес.%.

Физико-механические свойства укреплённых грунтов (предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов, набухание, водонасыщение, коэффициент морозостойкости и т. д.) определяли по методике [18]. Статистическую обработку полученных фактических результатов при четырёх повторностях отбора проводили по формуле:

$$U_A(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n_i \cdot (n_i - 1)}} \cdot \sum_{q=1}^{n_i} (x_{iq} - x_i)^2,$$

где $x_i = \frac{1}{n_i} \cdot \sum_{q=1}^{n_i} x_{iq}$ – среднее арифметическое результатов измерений i-ой входной величины.

Результаты и обсуждение

На начальном этапе были проведены предварительные исследования свойств замазученных почв из скважин промзоны НГДУ

«Прорванефть» с целью определения пригодности их в качестве вяжущих материалов для укрепления нижнего слоя грунтовых дорог.

Все пробы были заформованы для определения степени пригодности их для стабилизации (закрепления) слабоустойчивых (пушонистых) грунтов Атырауской области. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Как видно из данных таблицы 1, содержание вяжущих нефтепродуктов в смесях замазученных грунтов колеблется от 6,4 до 24,3 вес.%. Результаты исследований на устойчивость к размоканию образцов грунта показали перспективность смесей №№ 2, 4 и 5 в качестве вяжущих материалов для стабилизации (закрепления) слабоустойчивых грунтов по степени размокаемости проб в воде.

На основании проведённых работ нами была создана рецептура состава смеси грунтов для укрепления нижнего слоя грунтовых дорог с применением замазученной почвы из промзоны НГДУ «Прорванефть» (рис. 1).

Сравнительная характеристика физико-механических свойств грунтов, укреплённых предлагаемыми нами составами, в сравнении со строительными нормами для нижних слоёв грунтовой дороги по СН 25-74 [19], приведена в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, грунт, укреплённый предлагаемым вяжущим составом, даже при меньшем содержании углеводородов нефти по сравнению со строительными нормами для нижних слоёв грунтовой дороги имеет высокую прочность, лучшие показатели набухания и водонасыщения. Следовательно, разработанные нами вяжущие составы пригодны для укрепления грунтов нижнего слоя основания грунтовых дорог.

Следующим объектом для разработки состава вяжущих материалов была выбрана данная почва НГДУ «Жылойнефть». Определено, что данная почва содержит от 18,8 до 23,5% нефтяных углеводородов.

Для подбора состава рецептуры использованы: супесчано-суглинистый грунт Атырау с числом пластичности от 5 до 9; портландцемент ПЦ-400 (Усть-Каменогорск); щебень фракции 5–20 мм с маркой по дробимости М-1200 из карьера Коктас Мугоджарского района Актюбинской области.

Составы укреплённых грунтов с содержанием замазученной почвы из шламонакопителя «Каратон» НГДУ «Жылойнефть» приведены на рисунке 2.

В таблице 3 приведены результаты испытаний составов, укреплённых замазученной почвой, цементом и щебнем.

Как видно из данных таблицы 3, применение составов, приготовленных из замазученного грунта, отобранного из шламонакопителя

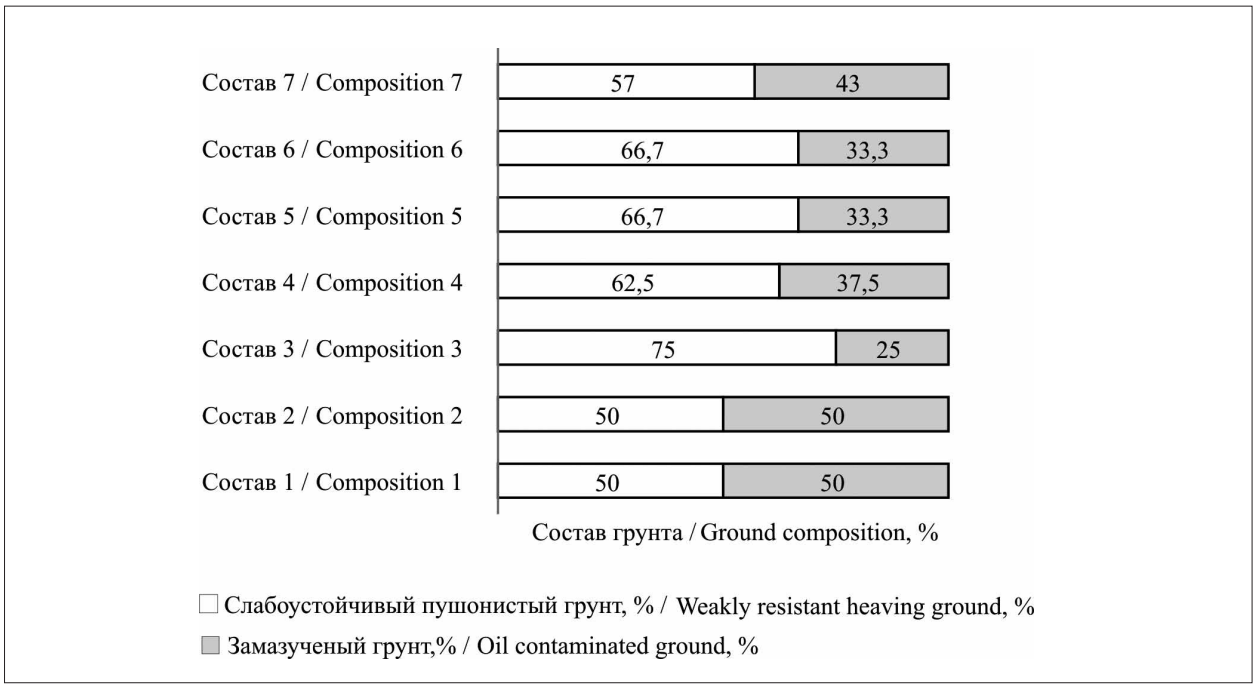


Рис. 1. Диаграмма составов укреплённых грунтов, содержащих замазученную почву из шламонакопителя НГДУ «Прорванефть»
Fig. 1. Composition diagram of fortified grounds with contaminated soils from the sludge collector OGPD "Prorvaneft"

Таблица 2 / Table 2

Характеристика физико-механических свойств грунтов, укреплённых замазученными почвами из шламонакопителя НГДУ «Прорванефть» / Characteristics of the physico-mechanical properties of grounds reinforced by oil-contaminated grounds from the sludge collector of OGPD "Prorvaneft"

Физико-механические свойства Physical and mechanical properties	Строительные нормы для нижних слоёв грунтовой дороги по СН 25-74 Building codes for the lower layers of the ground-level road SN 25-74	Пробы приготовленных смесей Samples of prepared mixtures						
		1	2	3	4	5	6	7
Содержание углеводородов в грунте, % Hydrocarbon content in ground, %	10	6,40± 0,18	7,60± 0,23	6,10± 0,33	6,30± 0,26	6,80± 0,21	10,30± 0,36	7,20± 0,17
Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов, МПа при 20 °С Tensile strength at compressing water saturated samples, MPa at 20 °C	0,37	0,41± 0,07	0,40± 0,09	0,39± 0,09	0,40± 0,07	0,50± 0,09	0,50± 0,03	0,45± 0,01
Набухание, об.% Swelling, vol.%	2,8	1,05± 0,02	1,00± 0,04	1,05± 0,02	1,05± 0,03	0,93± 0,02	0,80± 0,01	1,000± 0,016
Водонасыщение, об.% Water saturated, vol.%	7,7	2,75± 0,03	2,85± 0,04	2,75± 0,03	2,65± 0,03	2,600± 0,009	2,500± 0,009	2,600± 0,014

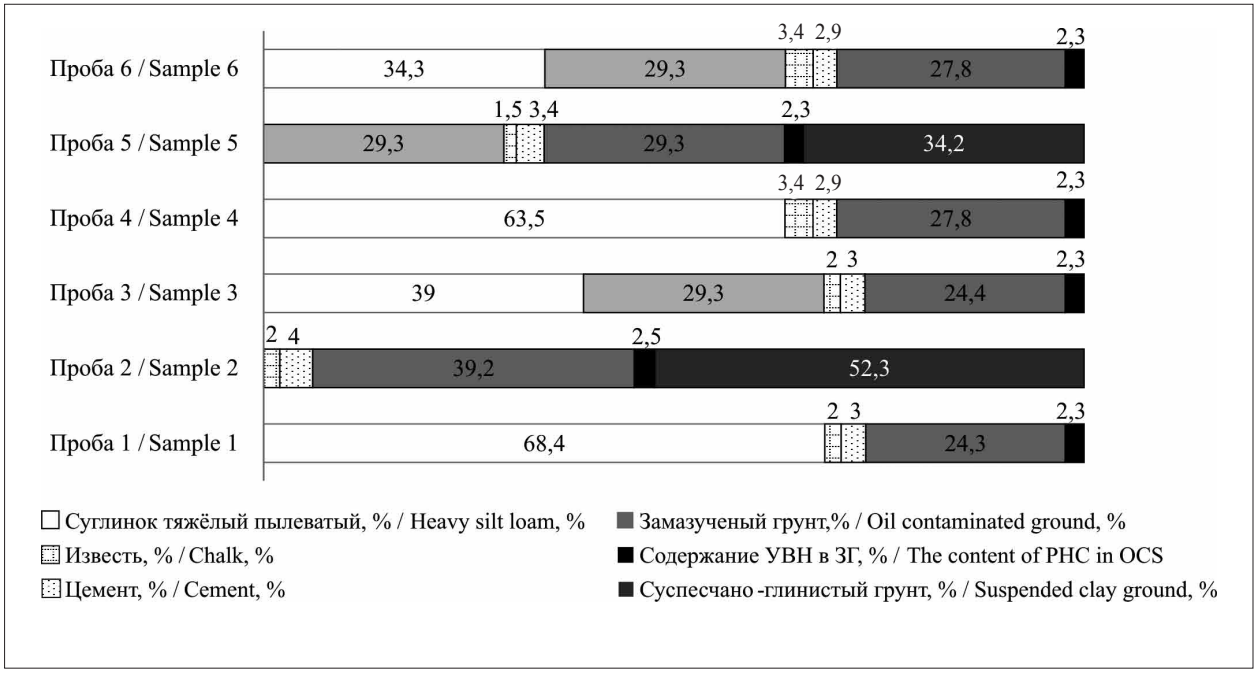


Рис. 2. Диаграмма составов укреплённых грунтов, содержащих замазученную почву из шламонакопителя НГДУ «Каратон»
Fig. 2. Composition diagram of fortified soils with contaminated soils from the sludge collector of OGPD "Karaton"

Таблица 3 / Table 3

Физико-механические свойства грунтов, содержащих замазученные почвы из шламонакопителя НГДУ «Каратон»
Physico-mechanical properties of the composition of grounds with oiled soil from the sludge collector of OGPD "Karaton"

Физико-механические свойства Physical and mechanical properties	Строительные нормы для верхнего слоя дорог / Building codes for the top layer of roads	Номера приготовленных смесей Samples of prepared mixtures					
		1	2	3	4	5	6
Содержание углеводородов нефти, % The content of petroleum hydrocarbons, %	6–8	6,7± 0,3	4,9± 0,2	4,8± 0,2	5,6± 0,1	7,0± 0,1	6,7± 0,3
Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов при 20 °С, кгс/см² Compressive strength of water-saturated samples at 20 °C, kgf/cm²	40–25	60,0± 0,6	58,0± 0,2	63,0± 5,3	54,0± 0,2	58,0± 0,2	63,0± 3,2
Предел прочности на растяжение при изгибе водонасыщенных образцов при 20 °С, кгс/см², не менее The tensile strength in bending of water-saturated samples at 20 °C, kgf/cm², not less	10	11,00± 0,22	10,10± 0,22	12,00± 0,23	10,00± 0,21	11,00± 0,24	14,00± 0,22
Коэффициент морозостойкости, не менее Frost resistance coefficient, not less	0,85	0,92± 0,09	1,05± 0,13	1,16± 0,14	1,01± 0,09	1,00± 0,12	1,20± 0,13
Водонасыщение, об.%, не более Water saturation, vol.%, no more	3	2,40± 0,08	1,00± 0,09	0,60± 0,05	1,80± 0,14	2,90± 0,15	2,40± 0,12

«Каратон» НГДУ «Жылойнефть», по физико-механическим свойствам соответствует требованиям СНиП РК 3.03-09-2006 [20] и даже превосходит требования к грунтам, укреплённым органическими вяжущими материалами, для устройства верхних слоёв оснований и покрытий дорог III–V технической категории. Они придают высокую прочность, морозостойкость грунтам и улучшают водоустойчивость грунтов в большей степени, чем известные вяжущие материалы.

Заключение

Исследованы свойства замазученных почв из шламонакопителей НГДУ «Прорванефть» и НГДУ «Жылойнефть» с целью разработки способа утилизации отходов нефтегаздобычи – замазученной почвы. Показана возможность их использования в качестве органических вяжущих материалов для укрепления грунтов.

Разработанный способ утилизации замазученных почв имеет следующие преимущества: даёт возможность использовать замазученную почву в строительстве внутрипромысловых грунтовых дорог; позволяет расширить сырьевую базу для получения строительных материалов при строительстве дорог; решает одну из важнейших экологических задач в области охраны почвы и атмосферы.

Работа выполнена по гранту программно-целевого финансирования «Фонд Науки» МОН РК № BR05236302.

The work was carried out under the grant of program-targeted financing "Science Foundation" of the MES of the Republic of Kazakhstan No. BR05236302.

References

1. Gennadiev A.N. Oil and the environment // Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5. Geografiya. 2009. No. 6. P. 30–39 (in Russian).

2. Pikovsky Yu.I., Gennadiev A.N., Oborin A.A., Puzanova T.A., Krasnopeeva A.A., Zhidkin A.P. Hydrocarbon state of soils on the territory of oil production // Pochvovedenie. 2008. No. 11. P. 1314–1323 (in Russian).

3. Seredina V.P., Andreeva T.A., Alekseeva T.P., Burmistrova T.I., Tereshchenko N.H. Oil-contaminated soils: properties and recultivation. Tomsk: Tomskiy politekhnicheskiy universitet, 2006. 270 p. (in Russian).

4. Ibragimova S.T., Aitkeldieva S.A., Faizulina E.R. Environmental assessment of oil-contaminated soils in Kazakhstan based on responses of standard biotest-systems // Doklady po ekologicheskomu pochvovedeniyu. 2009. V. 1. No. 11. P. 79–94 (in Russian).

5. Diarov M.D., Bolshov A.A., Serikov T.P., Ergaliev T.Zh., Diarova D.M. Ecology and oil and gas complex. V. 8. Almaty: Evero, 2006. 672 p. (in Russian).

6. Diarov M.D. Ecology and oil and gas complex. V. 9. Almaty: Evero, 2011. 541 p. (in Russian).

7. Diarov M.D. Pre-salt oils and human health. Atyrau: Evera, 2016. 178 p. (in Russian).

8. Gilazhov Ye.G., Saginayev A.T., Serikov T.P., Bukeikhanov N.R. Effect of industrial waste on the soil of the Kazakhstan part of the Caspian Sea // Pragmatism in Corporate Social Responsibility. Poznan: Redakcja naukowa, 2016. P. 288–290 (in Russian).

9. Oluremi J.R., Osuolale O.M. Oil contaminated soil as potential applicable material in civil engineering construction // Journal of Environment and Earth Science. 2014. V. 4. No. 10. P. 87–100.

10. Oluremi J.R., Adewuyi A.P., Sanni A.A. Compaction characteristics of oil contaminated residual soil // Journal of Engineering and Technology 2015. V. 6. No. 2. P. 75–87.

11. Karkush M.O., Abdul Kareem M.S. Impacts of petroleum fuel oil contamination on the geotechnical properties of fine-grained soils // Indian Journal of Engineering. 2018. V. 15. P. 228–237. [Internet resource] http://www.discoveryjournals.org/engineering/current_issue/2018/A23.pdf (Accessed: 05.09.20).

12. Akinwumi I., Diwa D., Obianigwe N. Effects of crude oil contamination on the index properties, strength and permeability of lateritic clay // Int. Journal of Applied Sciences and Engineering Research. 2014. No. 3 (4). P. 816–824. doi: 10.6088/ijaser.030400007

13. Abousnina R.M., Manolo A., Shaian J., Lokouge W. Effects of light crude oil contamination on the physical and mechanical properties of fine sand // Journal of European Journal of Environmental and Civil Engineering. 2015. No. 4. P. 833–845. doi: 10.1080/15320383.2015.1058338

14. Gilazhov Ye.G. New methods of processing and disposal of waste oil, gas and petrochemical industries. Astana: Publishing house ENU, 2013. 338 p. (in Russian).

15. Gilazhov Ye.G., Serikov T.P., Bukeikhanov N.R. A new way of disposing of oil contaminated soils // Ecological and Technical Safety. Poznan: Redakcja naukowa, 2014. P. 85–88 (in Russian).

16. Gilazhov Ye.G., Saginayev A.T., Sorokina T.V., Idrisova E.K. Composition for the strengthening of dirt roads // Patent RK 2334 utility models. Application: 2017/0091.2, 08.06.2015. Data of publication: 31.08.2017. Bull. 16 (in Russian).

17. PND F 16.1: 2.21-98. Methods for measuring the mass fraction of petroleum products in soil and soil samples by the fluorimetric method using the Fluorat-02 fluid analyzer. Moskva: OOO "Lyumeks", 2012. 22 p. (in Russian).

18. GOST 10180-90. Methods for determining the strength of control samples. Moskva: Standartinform, 2006. 31 p. (in Russian).

19. SN 25-74. Instructions for the use of soils, reinforced with binders, for the construction of bases and roads and airfields. Moskva: Stroiizdat, 1975. 128 p. (in Russian).

20. Building regulations of Republic of Kazakhstan SNiP RK 3.03-09-2006. Highways. Almaty: KAZGOR, 2014. 52 p. (in Russian).

УДК 504.064.2 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-192-197

Оценка биологической активности техногрунтов на основе буровых шламов для рекультивации нарушенных земель

© 2020. Э. Х. Сакаева, к. т. н., доцент,
Л. В. Рудакова, д. т. н., профессор,
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29,
e-mail: elya2182@mail.ru

В статье рассмотрена биологическая активность буровых шламов и техногрунта на их основе, а также торфа и дерново-подзолистой почвы, как контрольных образцов. В качестве индикаторных показателей биоактивности грунтов определены качественный и количественный состав микробоценоза, а также активность фермента уреазы. На основании проведённого анализа было установлено, что высокие концентрации нефтепродуктов, а также хлорид-ионов оказывают ингибирующее действие на микробоценоз буровых шламов и уреазную активность. Снижение концентраций загрязняющих веществ путём приготовления техногрунта на основе буровых шламов, торфа и органоминеральных добавок позволяет повысить уреазную активность и достичь разнообразия микробоценоза. Высокая биологическая активность техногрунтов даёт основание для возможного использования их при рекультивации нарушенных земель.

Ключевые слова: буровые шламы, техногрунт, торф, микроорганизмы, ферментативная активность, уреазная активность.

Assessment of the biological activity of industrial soils based on drill slurries for reclamation of disturbed lands

© 2020. E. Kh. Sakaeva ORCID: 0000-0001-8303-668X,
L. V. Rudakova ORCID: 0000-0003-3292-8359,
Perm National Research Polytechnic University,
29, Komsomolskiy Prospekt, Perm, Russia, 614990,
e-mail: elya2182@mail.ru

The article considers the biological activity of drilling slurries selected on the territory of oil deposits in the Perm region and technical grounds based on it. As control samples, peat was considered as one of the components of technical ground and sod-podzolic soil as the main type of soil in the Perm region. The qualitative and quantitative composition of the microbiocenosis, and the activity of the urease enzyme, were selected as indicators of the biological activity of soils.

The main pollutants that affect the toxicity of drilling slurries are petroleum products and chloride ions. Based on the results of experimental studies, it was found that the qualitative and quantitative characteristics of the microbiocenoses of drilling slurries and technical grounds depend on such abiotic factors as the content of pollutants and pH. High concentrations of chloride ions and petroleum products in drilling slurries have an inhibitory effect on the main groups of microorganisms. Reducing the concentrations of pollutants in the technical grounds based on drilling slurries has a positive effect on the qualitative and quantitative characteristics of the microbial community.

Based on the analysis, it was found that high concentrations of petroleum products, as well as chloride ions, have an inhibitory effect on urease activity. Reducing the concentrations of pollutants by preparing technical grounds based on drilling slurries, peat and organo-mineral additives can increase urease activity and achieve a diversity of microbial communities. The high biological activity of techno-soils gives grounds for their possible use in the reclamation of disturbed lands.

Keywords: drilling slurries, technical ground, peat, microorganisms, enzymatic activity, urease activity.

Биологическая активность почв в совокупности с их физическими и химическими свойствами является важным показателем, который указывает на плодородие почв. Она оценивается по таким критериям, как биомасса микроорганизмов (МО), их качественный состав и количество, а также ферментативная активность [1, 2]. Ферменты играют важную роль в процессах, протекающих в почвах, выступая катализаторами химических, физических и биологических реакций. Ферменты почв обладают высокой чувствительностью к изменениям, которые вызваны природными или антропогенными воздействиями [3–5]. Исследования в данной области показали, что ферментативная активность почв может быть использована в качестве индикаторного показателя загрязнения почв и её плодородия [6]. Оценка биологической активности также может быть использована и для характеристики техногенных грунтов, например, техногрунтов, полученных на основе отходов производства.

Ежегодно при бурении скважин при добыче нефти и газа образуются большие объёмы буровых отходов, включающие буровые шламы, нефтезагрязнённые почвы и грунты, а также буровые сточные воды. Буровые шламы состоят из природных и антропогенных компонентов – это частицы выбуренной породы, элементы подземных вод (пресные воды, воды с высокой минерализацией и др.), нефть и нефтепродукты, а также буровые растворы [7].

Объёмы буровых шламов постоянно увеличиваются, в связи с чем возникает проблема их утилизации. На сегодняшний день существуют различные направления использования буровых шламов, одним из которых является техническая и биологическая рекультивация. Полученный техногрунт из буровых шламов для рекультивации должен отвечать определённым требованиям как по химическим, так и по биологическим показателям.

Цель настоящей работы заключалась в оценке возможности использования техногрунтов на основе буровых шламов для технического и биологического этапов рекультивации с использованием в качестве индикаторных показателей количественного и качественного состава МО, а также ферментативной активности грунтов.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись буровые шламы, отобранные на территории нефтяных месторождений Пермского края, а также техногрунт, приготовленный на основе данных буровых шламов с добавлением торфа и органоминеральных компонентов.

Согласно литературным данным [7], основными загрязняющими веществами (ЗВ), которые влияют на токсичность буровых шламов, являются нефтепродукты и хлорид-ионы. Поэтому в исходном буровом шламе и техногрунте на его основе определение концентраций данных веществ было приоритетным.

Анализ химического состава исходных буровых шламов, а также полученного техногрунта на основе буровых шламов, проводили в аккредитованной аналитической лаборатории по стандартным методикам.

В таблице 1 представлена характеристика химического состава буровых шламов и техногрунта на основе бурового шлама. В качестве контрольных образцов были выбраны торф, как компонент техногрунта, и дерново-подзолистая почва (основной тип почв, распространённый на территории Пермского края).

Программа экспериментальных исследований включала в себя следующие этапы: первый этап – определение микробного состава опытных и контрольных образцов буровых шламов, почв и грунтов; второй этап – определение ферментативной активности образцов.

Таблица 1 / Table 1

Химический состав исходных буровых шламов, почв и техногрунтов
Chemical composition of initial drilling slurries, soils and technical grounds

Показатель Indicator	Буровой шлам The drilling slurries	Техногрунт The technical ground	Торф The peat	Дерново-подзолистая почва Sod-podzolic soil
Реакция среды pH The reaction of medium (pH)	7,8±0,1	8,0±0,1	5,2±0,1	7,2±0,1
Хлорид-ионы, мг/кг Chloride ions, mg/kg	68000±10000	3500±520	190±29	29±4
Нефтепродукты, мг/кг Oil products, mg/kg	3600±900	2700±660	1900±490	120±14

Таблица 2 / Table 2

Микробиологическая характеристика буровых шламов, техногрунта и контрольных образцов почв
Microbiological characteristics of drilling slurries, technical ground and control soil samples

Показатель Indicator	Буровой шлам The drilling slurries	Техногрунт The technical ground	Торф The peat	Дерново-подзолистая почва Sod-podzolic soil
Общий счёт бактерий, кл./г Total bacterial count, cells/g	$(6,7\pm1,3)\cdot10^7$	$(11,2\pm2,2)\cdot10^8$	$(12,5\pm2,5)\cdot10^7$	$(14,0\pm2,8)\cdot10^8$
Сапрофитные бактерии, КОЕ/г Saprophytic bacteria, CFU/g	$(1,3\pm0,3)\cdot10^3$	$(3,1\pm0,6)\cdot10^5$	$(6,3\pm1,3)\cdot10^3$	$(2,8\pm0,6)\cdot10^6$
Углеводородокисляющие микроорганизмы, КОЕ/г Hydrocarbon-oxidizing microorganism, CFU/g	$(2,1\pm0,4)\cdot10^2$	$(6,5\pm1,3)\cdot10^3$	не обнаружены not detected	
Актиномицеты, КОЕ/г Actinomycetes, CFU/g	не обнаружены not detected	$(6,3\pm1,2)\cdot10^2$	$(1,1\pm1,0)\cdot10^2$	$(17,7\pm3,5)\cdot10^2$
Микроскопические грибы, КОЕ/г Microscopic fungi, CFU/g		$(6,7\pm1,3)\cdot10^3$	$(5,1\pm0,2)\cdot10^2$	$(12,4\pm2,5)\cdot10^3$

Оценку микробного состава опытных образцов бурового шлама и техногрунта, а также контрольных образцов торфа и дерново-подзолистой почвы, проводили по следующим показателям: общая численность МО; численность сапрофитных и углеводородокисляющих микроорганизмов (УВОМ), актиномицетов и микроскопических грибов. Для выявления бактерий р. *Azotobacter* использовали метод почвенных комочков. Данный метод даёт возможность обнаружить азотобактер даже при низкой встречаемости.

Для выявления и учёта численности МО использовали методы прямого микроскопирования и методы посева на различные элективные среды. Для оценки общего количества МО использовали метод прямого счёта, при этом подсчитывали только бактерии, микроскопические грибы не учитывали. Посев на элективные среды осуществляли с учётом группы МО: для сапрофитных бактерий использовали мясопептонный агар, для УВОМ – минеральную среду «К», для бактерий р. *Azotobacter* – среду Эшби, для актиномицетов – крахмало-аммиачный агар и для микроскопических грибов – среду Чапека.

В качестве индикаторного показателя ферментативной активности почв и грунтов была выбрана уреазная активность. Данный фермент относится к классу гидролаз и обладает чувствительностью при загрязнении различными ксенобиотиками. Определение уреазной активности проводили колориметрическим методом Гоффмана и Тейхлера [8, 9], который основан на определении количества аммиака, образующегося при гидролизе мочевины, с образованием окрашенного индофенола и остатка негидролизованной части субстрата. Выбор метода обусловлен тем, что он входит в нормативный документ «Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв. Часть 2». М.: Гидрометеоиздат, 1984.

Результаты и обсуждение

На первом этапе исследований был определён микробиологический состав буровых шламов, техногрунта на основе бурового шлама и контрольных образцов торфа и дерново-подзолистой почвы. В таблице 2 представлена микробиологическая характеристика опытных и контрольных образцов.

Как показали исследования, в образце бурового шлама микробное сообщество не отличалось разнообразием. Основные группы МО были представлены сапрофитами и УВОМ, тогда как актиномицеты и микроскопические грибы отсутствовали.

Микробное сообщество техногрунта на основе бурового шлама и торфа характеризовалось бóльшим разнообразием, чем буровой шлам и торф по отдельности. В техногрунте были обнаружены сапрофитные бактерии, УВОМ, актиномицеты и микроскопические грибы. Увеличение разнообразия микробоценоза техногрунта свидетельствует о снижении концентраций ЗВ по сравнению с буровым шламом, а также о наличии дополнительных источников питания в виде органоминеральных добавок.

Кроме основных групп МО, в опытных и контрольных образцах определяли наличие бактерий р. *Azotobacter*. Данный род бактерий развивается в почвах при наличии простых

органических соединений при почти нейтральной среде. В таблице 3 представлены параметры роста и развития бактерий р. *Azotobacter*.

В результате исследований было выявлено, что лучшее развитие бактерий р. *Azotobacter* наблюдается в дерново-подзолистой почве (табл. 3), тогда как в торфе бактерии данного рода практически отсутствовали, что связано с кислой реакцией убстрата. При этом средний диаметр колоний, выделенных из дерново-подзолистой почвы, в 2 раза больше, чем в торфе. В буровом шламе также наблюдали невысокий процент обрастания (20%) комочков бактериями р. *Azotobacter* и малый диаметр колоний (0,2–0,3 см). В техногрунте наблюдали увеличение процента обрастания до 70% и диаметра колоний азотобактера до 0,5–0,7 см, что говорит о снижении токсичности грунта в результате разбавления бурового шлама торфом, близкой к нейтральной реакцией среды и присутствия органоминеральных добавок.

Результаты микробиологического анализа бурового шлама, техногрунта, торфа и дерново-подзолистой почвы показали, что качественные и количественные характеристики микробного биоценоза зависят от концентрации ЗВ и реакции среды pH. Буровой шлам в своём составе содержит высокие концентрации хлорид-ионов, что оказывает ингибирующее действие на рост МО. Наличие невысоких концентраций нефтепродуктов в буровых шламах является питательной средой для УВОМ.

Кислая реакция среды торфа также является ингибитором для роста и развития отдельных групп МО. Микробиологический состав техногрунта (смесь бурового шлама, торфа и органоминеральных добавок) характеризовался бóльшим разнообразием, чем буровой шлам, что связано с пониженным содержанием ЗВ (хлорид-ионов и нефтепродуктов) и наличием дополнительных источников питания (органоминеральные добавки).

На втором этапе исследований была изучена ферментативная активность буровых шламов, техногрунта и контрольных образцов торфа и дерново-подзолистой почвы. Известно, что уреазная активность может быть использована в качестве показателя загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами, а также является показателем плодородия почв [10–13]. Результаты исследований уреазной активности представлены в таблице 4.

Уреазная активность характеризует интенсивность и направленность микробиологических процессов как в естественных, так и в антропогенно нарушенных средах. Результаты определения уреазы в опытных и контрольных образцах показали, что наибольшие значения наблюдали в техногрунте и дерново-подзолистой почве.

Уреазная активность буровых шламов оказалась ниже, чем в техногрунте, что объясняется наличием повышенных концентраций нефтепродуктов и высоких концентраций хлорид-ионов. Из литературных источников [14, 15] известно, что данные ЗВ оказывают

Таблица 3 / Table 3

Параметры роста и развития бактерий рода *Azotobacter*
Parameters of growth and development of *Azotobacter* bacteria

Параметр Parameter	Буровой шлам The drilling slurries	Техногрунт The technical ground	Торф The peat	Дерново-подзолистая почва Sod-podzolic soil
Обрастание комочков, % Fouling lumps, %	20,0	70,0	10,0	100,0
Средний диаметр колоний, см Average diameter of the colonies, cm	0,2–0,3	0,5–0,7	0,4–0,5	0,8–1,0

Таблица 4 / Table 4

Уреазная активность в опытных и контрольных образцах
Urease activity in experimental and control samples

Ферментативная активность Enzymatic activity	Буровой шлам The drilling slurries	Техногрунт The technical ground	Торф The peat	Дерново-подзолистая почва Sod-podzolic soil
Уреазная активность, NH_3 мг/г Urease activity, NH_3 mg/g soil	0,142±0,028	0,35±0,07	0,0025±0,0005	0,40±0,08

ингибирующее действие на уреазную активность, при этом, чем выше их концентрации, тем сильнее происходит угнетение данного фермента. Но, несмотря на высокие значения хлоридов в буровых шламах, действие уреазы полностью не было подавлено.

Уреазная активность в торфе выражена слабо, что может быть связано с низким содержанием гумусовых веществ.

Техногрунт на основе бурового шлама характеризовался высоким содержанием уреазы, которое приближалось к аналогичным значениям в дерново-подзолистой почве. Это объясняется тем, что в техногрунте наблюдаются низкие значения концентраций ЗВ по сравнению с буровым шламом, а также высокой микробиологической активностью.

Полученные результаты уреазной активности позволяют оценить влияние абиотических и биотических факторов на ферментативную активность буровых шламов и техногрунтов на их основе.

Выводы

На основе проведённых экспериментальных исследований по оценке биологической активности буровых шламов и техногрунтов на основе буровых шламов можно сделать следующие выводы:

1. Качественные и количественные характеристики микробиоценоза буровых шламов и техногрунтов зависят от таких абиотических факторов, как содержание ЗВ и pH. Высокие концентрации хлорид-ионов и нефтепродуктов, содержащихся в буровых шламах, оказывают ингибирующее действие на основные группы МО. При снижении концентраций ЗВ в техногрунте наблюдается развитие всех определяемых групп МО.

2. Ферментативная активность исследуемых субстратов зависит как от абиотических, так и от биотических факторов. Наличие высоких концентраций хлорид-ионов и нефтепродуктов в буровых шламах оказывает ингибирующее действие на фермент уреазу, что также связано с низкой микробной активностью буровых шламов.

3. Результаты экспериментальных исследований по изучению биологической активности техногрунтов на основе буровых шламов показали, что они обладают высокой микробиологической и уреазной активностью. Техногрунты на основе буровых шламов с добавлением торфа и органоминеральных добавок могут использоваться в качестве исходного материала для технической и биологической рекультивации нарушенных земель.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № FSNM-2020-0024 «Разработка научных основ экологически чистых и природоподобных технологий и рационального природопользования в области добычи и переработки углеводородного сырья».

References

1. Abdusalamova Kh.S., Dokhtukaeva A.M., Usaeva Ya.S. Influence of oil pollution on indicators of biological activity of soils // Universum: Khimiya i biologiya: elektronny nauchny zhurnal. 2017. No. 12 (42) [Internet resource] http://7universum.com/ru/nature/archive/item/52962 (Accessed: 12.10.2020) (in Russian).

2. Shekhovtsova O.G. Biological activity of the urbanized soils of Mariupol // Gruntoznavstvo. 2011. V. 12. No. 1–2. P. 88–91 (in Russian).

3. Utobo E.B., Tewari L. Soil enzymes as bioindicators of soil ecosystem status // Applied Ecology and Environmental Research. 2015. V. 13 (1). P. 147–169. doi: 10.15666/aeer/1301_147169

4. Baldrian P. Microbial enzyme-catalyzed processes in soils and their analysis // Plant Soil Environmental. 2009. No. 55 (9). P. 370–378. doi: 10.17221/134/2009-PSE

5. Dariush M.-T., Mina K.M. Crude oil-polluted soil induces ultrastructural and enzyme activity changes in the Shoot of Lentil // Journal of Stress Physiology & Biochemestry. 2017. V. 10. No. 1. P. 112–121.

6. Khaziev F.Kh. Functional role of enzymes in soil processes // Vestnik Akademii nauk RB. 2015. V. 20. No. 2. P. 14–24 (in Russian).

7. Zilberman M.V., Pichugin E.A., Khodyashev N.B., Cherepanov M.V., Shenfeld B.E. Evaluation of the influence of drill cuttings composition on hazard class for the environment // Nauchno-tekhnicheskiy vestnik Povolzhya. 2012. No. 2. P. 194–202 (in Russian).

8. Interim guidelines for soil pollution control. Part 2. Moskva: Moskovskoe otdelenie Gidrometeoizdata, 1984. 45 p. (in Russian).

9. Khaziev F.Kh. Methods of soil enzymology. Moskva: Nauka, 2005. 252 p. (in Russian).

10. Novoselova E.I., Kireeva N.A. Soil enzymatic activity in conditions of oil contamination and its biodiagnostic importance // Theoretical and Applied Ecology. 2009. No. 2. P. 4–12 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2009-2-004-012

11. Shi Z.J., Lu Y., Xu Z.G., Fu S.L. Enzyme activities of urban soils under different land use in the Shenzhen city, China // Plant Soil Environmental. 2008. No. 54 (8). P. 341–346. doi: 10.17221/415-PSE

12. Andersson M., Kjoller A., Struve S. Microbial enzyme activities in leaf litter, humus and mineral soil layers of European forests // Soil Biology and Biochemistry. 2004. No. 36. P. 1527–1537. doi: 10.1016/j.soilbio.2004.07.018

13. Baldrian P. Microbial enzyme – catalyzed processes in soils and their analysis // Plant Soil Environmental. 2009. No. 55 (9). P. 370–378. doi: 10.17221/134/2009-PSE

14. Gafurova L.A., Saidova M.E. The influence of soil-ecological factors on the change in the enzymatic activity of saline soils of the Southern Aral region // Nauchnoe obozrenie. Biologicheskie nauki. 2019. No. 3. P. 5–10 [Internet resource] https://science-biology.ru/ru/article/view?id=1153 (Accessed: 16.10.2020) (in Russian) doi: 10.17513/srbs.1153

15. Filipek-Mazur B., Tabak M., Gorczyca O. Enzymatic activity of soils exposed to transportation pollutants, located along road No. 957 // Journal of Ecological Engineering. 2014. V. 15. No. 4. P. 145–149. doi: 10.12911/22998993.1125469

16. Li T., Meng L., Herman U., Lu Z., Crittenden J. A survey of soil enzyme activities along major roads in Beijing: The implications for traffic corridor green space management // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2015. No. 12 (10). P. 12475–12488. doi: 10.3390/ijerph121012475

17. Rakhimova E.R., Garusov A.V., Zaripova S.K. Biological activity of oil-contaminated soil upon its salinization // Pochvovedenie. 2005. No. 4. P. 481–485 (in Russian).

18. Shchemelina T.N., Novoselova E.N., Kireeva N.A., Markarova M.Yu. Diagnostics of the degree of soil contamination with oil by indicators of enzymatic activity // Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta. 2007. No. 75. P. 432–434 (in Russian).

19. Achuba F.I., Peretiemo-Clarke B.O. Effect of petroleum products on soil catalase and dehydrogenase activities // Open Journal of Soil Science. 2014. V. 4. No. 12. P. 399–406. doi: 10.4236/ojss.2014.412040

УДК 504:543.2;543.4 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-198-202

Новый подход в разработке плана ремедиации почвы, загрязнённой промышленными отходами

© 2020. М. А. Шумилова, к. х. н., с. н. с., В. Г. Петров, д. х. н., в. н. с.,
Удмуртский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения РАН,
426067, Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, д. 34,
e-mail: mashumilova@mail.ru

В августе 2018 г. на территории сельскохозяйственных земель Алнашского района Удмуртской Республики произведён слив едких промышленных отходов. На основе химического анализа почвенных проб обнаружено, что промышленные отходы состояли из концентрированной соляной кислоты. Установлено, что стандартные методики определения хлоридов и нитратов в почвах невозможно использовать из-за перехода ионов железа(II) в железо(III) без проведения дополнительных операций по осаждению этих ионов. Определение нитратов по стандартному ионометрическому способу также невозможно в присутствии превосходящего количества хлоридов. Применение устройства для исследования особенностей поведения загрязняющих веществ в почвах позволило разработать и реализовать на практике план мероприятий по ремедиации сельскохозяйственных земель. Проведённый в течение года экологический мониторинг содержания поллютантов в загрязнённой почве зафиксировал положительный эффект проведённых операций.

Ключевые слова: загрязнённая почва, промышленные отходы, хлориды, нитраты, кислотность, ремедиация.

A new approach to developing a remediation plan for soil contaminated with industrial waste

© 2020. M. A. Shumilova ORCID: 0000-0001-5582-0258,
V. G. Petrov ORCID: 0000-0002-8847-1899,
Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
34, T. Baramzinoy St., Izhevsk, Russia, 426067,
e-mail: mashumilova@mail.ru

After the spill of caustic industrial waste on the agricultural lands of the Alnash district of Udmurtia happened in August 2018, we were tasked with the prompt remediation of the affected farmland. A group of environmental and resource-saving technologists carried out regular sampling of four soil samples, including the control one from a conditionally clean soil, before the start of work and after taking technological measures for a long period.

Analysis of the water extract of contaminated soil samples a month after the spill showed a high acidity of the waste: pH = 1.5–2.2. The content of nitrates in the soil was determined by a photometric method; however, the acid trapped in the soil oxidized the iron(II) ions to iron(III); therefore, the formation of its complex of bright purple color makes further determination of nitrates problematic. The addition of a 5% sodium carbonate solution to the original soil filtrate at a ratio of 2:1 caused the formation of a precipitate of iron(III) hydroxide, which was filtered off and then the analysis was performed according to the procedure. According to the experimental data, nitrates in the contaminated soil did not exceed the values of the background sample.

The quantitative determination of chloride ions in the soil was carried out by argentometric method after preliminarily precipitating iron(III) with a sodium carbonate solution. The excess of the chloride content in the contaminated soil compared to the background was 113 to 213 times. A method for remediation of contaminated soil was developed at the experimental stand. The proposed measures made it possible to reduce the amount of pollutants in the affected soil to background values.

To exclude the ingress of hazardous industrial waste into the environment it is required to create specialized enterprises for their neutralization and disposal.

Keywords: polluted soil, industrial waste, chlorides, nitrates, acidity, remediation.

Современные темпы и масштабы антропогенных изменений в природе в результате производственной и сельскохозяйственной деятельности человека могут привести к необратимым негативным последствиям. В данных условиях актуальной задачей становится минимизация антропогенных воздействий за счёт разработки новых или модификации существующих технологических процессов [1], разработки способов эффективной очистки отходов производств [2, 3], разработки способов прогнозирования и регуляции уровня химического загрязнения в объектах окружающей среды (ОС) [4–7], разработки санации загрязнённой территории [8–13], совершенствования экологического мониторинга [14, 15]. Отсутствие специализированных предприятий по обезвреживанию опасных промышленных отходов приводит к тому, что в нарушение природоохранного законодательства происходит загрязнение такими отходами объектов ОС, при этом подвергаются риску здоровье населения, сельскохозяйственных и диких животных. После произошедшего в августе 2018 г. разлива едких промышленных отходов на сельскохозяйственных землях Алнашского района Удмуртии стала необходимой ремедиация загрязнённой почвы. Цель представленной работы заключалась в разработке плана санации повреждённой почвы с применением специального стенда и проведении практических мероприятий по ликвидации последствий разлива промышленных отходов.

Материалы и методика исследования

В августе 2018 г. на земли сельскохозяйственного назначения Алнашского района Удмуртии были вылиты концентрированные едкие промышленные отходы, ориентировочное количество которых составляло порядка 20 т. Общая площадь загрязнения оценивалась в 250 м^2. В месте слива трава выжжена (рис.), в низменной части зафиксирован едкий запах.

Согласно результатам анализа почвенных проб, проведённым ФГБУ «Татарская межрегиональная ветеринарная лаборатория» по запросу «ЦУКС ГУ МЧС России по Удмуртской Республике», загрязнение было осуществлено кислотой.

Почвенные образцы с различных участков загрязнённой территории, а также контрольный образец с условно чистой неповреждённой почвы отбирали в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 и ГОСТ 28168-89 на площади 250 м^2 до начала работ и после проведения технологических мероприятий в течение года. Значение pH почвенных фильтратов устанавливали потенциометрическим методом на иономере И-160 МИ. Содержание поллютантов в почвенных образцах определяли в двух биологических и трёх аналитических повторно-

a **b** **c**

Рис. Повреждённый участок сельскохозяйственных земель:
a – сентябрь 2018 г., b – сентябрь 2019 г., c – сентябрь 2020 г.
Fig. Damaged plot of agricultural land:
a – 2018 September, b – 2019 September, c – 2020 September

Таблица 1 / Table 1

Динамика pH фильтрата загрязнённой почвы
Dynamics of pH of contaminated soil filtrate

Образец Sample	Дата анализа образца / Sample analysis date				
	18.09.18	08.11.18	13.05.19	12.09.19	08.11.19
1	1,5±0,1	5,4±0,1	6,9±0,1	6,3±0,1	6,9±0,1
2	2,2±0,1	5,2±0,1	7,7±0,1	7,3±0,1	7,6±0,1
3	1,9±0,1	4,4±0,1	6,1±0,1	5,3±0,1	6,9±0,1
Контрольный Control	7,0±0,1	7,0±0,1	7,1±0,1	7,0±0,1	6,8±0,1

стях; все результаты представлены в виде средних величин с погрешностью определения.

При разработке этапов санации повреждённой почвы был использован специальный лабораторный стенд [16], в колонки которого помещались загрязнённые почвенные образцы и вводился нейтрализующий реагент (20% суспензия гидроксида кальция) в разном количестве. Далее в верхнюю часть колонок подавалась дистиллированная вода, моделируя воздействие атмосферных осадков в виде дождя. В нижних частях колонок через фильтрующее устройство отбирали почвенный раствор, в котором производили химический анализ загрязняющих веществ, сравнивая их содержание с нормативными показателями.

Результаты и обсуждение

Анализ водной вытяжки образцов загрязнённой почвы, равномерно расположенных вдоль линии разлива промышленных отходов, через месяц после события (18.09.18) показал высокую кислотность отходов (табл. 1).

Для идентификации вылитой кислоты содержание нитратов в почве определяли в соответствии с ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.67-10 фотометрическим методом (табл. 2); однако сразу же в ходе выполнения анализа стало понятно, что стандартная процедура не работает в условиях чрезвычайной ситуации (ЧС). Попавшая в почву кислота внесла изменения в почвенный поглощающий комплекс (ППК): присутствовавшие в его составе ионы железа(II) окислились до железа(III), поэтому введение салициловой кислоты сразу же приводит к образованию комплекса ярко-фиолетового цвета и делает проблематичным дальнейшее определение нитратов. Выходом из сложившейся ситуации стало добавление в исходный почвенный фильтрат 5%-ного раствора карбоната натрия с соотношением 2:1 (по объёму) соответственно; данное разбавление учитывалось при обработке результатов анализа. Выпавший аморфный осадок гидроксида железа(III) отфильтровывали и далее работали согласно методике. Результаты содержания нитратов в исходной загрязнённой почве по стандартной методике и с предварительным фильтрованием вытяжки представлены в таблице 2.

Устранение мешающего влияния ионов железа(III) из почвенного фильтрата повышает чувствительность и воспроизводимость аналитической реакции (табл. 2). Согласно экспериментальным данным, содержание нитратов в загрязнённой почве не превышает нормативного показателя и значений фонового образца. Качественная реакция почвенного фильтрата на наличие хлорид-ионов зафиксировала их наличие в значительном количестве, поэтому следующим этапом стал количественный анализ хлоридов в почвенных образцах.

Количественное определение хлорид-ионов в почве проводили в соответствии с ГОСТ 26425-85 аргентометрическим методом Мора. Наличие в составе почвы нехарактерных для неё ионов железа(III) при добавлении индикатора хромата калия к аликвоте почвенной вытяжки вызывает окрашивание раствора в насыщенный кирпично-бурый цвет, что делает невозможным фиксирование конечной точки титрования, согласно стандартной методике. По аналогии с нитратами к водной почвенной вытяжке добавляли раствор соды в соотношении 2:1, отфильтровывали осадок и далее работали в соответствии с методикой. Результаты определения хлоридов представлены в таблице 3.

Согласно ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.67-10, наличие в почвенной вытяжке хлорид-ионов мешает определению нитратов. В случае чрезвычайной ситуации, произошедшей в Алнашском районе, фильтрат практически являлся почвенным рассолом, который в ходе выполнения анализа приходилось

Таблица 2 / Table 2

Содержание нитратов в загрязнённой почве
The nitrate content in the contaminated soil

Время и особенность отбора образца Sampling time and feature	Нитраты, мг/кг / Nitrates, mg/kg			
	образец / sample			контрольный образец control sample
	1	2	3	
После чрезвычайной ситуации по ПНД Ф After an emergency according to the standard method of analysis	64,1±2,8	21,7±1,4	68,0±3,1	71,3±2,8
После чрезвычайной ситуации с фильтрованием After an emergency with filtering	25,1±1,1	13,5±0,9	25,7±1,2	94,6±2,8
После санации After rehabilitation	5,80±0,32	27,1±1,1	23,7±0,8	52,8±2,8

Таблица 3 / Table 3

Динамика содержания хлоридов в загрязнённой почве
Dynamics of chloride content in the contaminated soil

Время отбора образца Sampling time	Хлориды, мг/кг / Chlorides, mg/kg			
	образец / sample			контрольный образец control sample
	1	2	3	
Начальное / Initial	52030±280	27620±130	38160±130	244±38
После санации / After rehabilitation				
1 месяц / 1 month	6380±40	7750±130	2569±70	206±36
7 месяцев/ 7 monthes	56,5±2,3	219,2±0,4	176±6	67,45±0,01
10 месяцев / 10 monthes	91,4±3,5	166,9±1,8	292±5	72,1±1,8
12 месяцев / 12 monthes	68,0±1,7	59,70±0,01	58,1±1,7	63,80±0,01

многократно разбавлять. При этом высокая чувствительность фотометрического метода допускает устранение мешающего влияния хлорид-ионов простым разбавлением пробы.

Исходя из полученных экспериментальных данных по качественному и количественному составу вылитых промышленных отходов, на экспериментальном стенде была отработана методика санации загрязнённой территории. План ликвидации последствий разлива едких промышленных отходов включал следующие этапы [17]:

1. Прокладка дренажных канав глубиной 0,5 м в нижней части участка для сбора поверхностного стока с загрязнённой территории и защиты прилегающих земель.

2. Нейтрализация повышенной кислотности почвы с использованием 20% суспензии гидроксида кальция в количестве 4 кг/м^2 водяным насосом трактора.

3. Рыхление загрязнённого участка плугом на глубину 0,45 м.

4. Оценка содержания хлоридов и кислотности на загрязнённом участке трижды в течение полевого сезона.

В процессе мониторинга повреждённых земель после санации территории, при проведении анализа почвенных образцов на содержание хлоридов уже не требовалось предварительного осаждения ионов железа(III). При мелиорировании почвы её кислотность уменьшилась (табл. 1), что привело к возвращению ионов железа ППК в стандартное состояние и позволило определять количество хлорид-ионов в соответствии с ГОСТ 26425-85. Результаты мониторинга повреждённого участка почвы на содержание в нём загрязняющих веществ представлены в таблицах 1 и 3, которые доказывают высокую эффективность проведённых мероприятий по ликвидации последствий разлива химических отходов. Уже через месяц после санации количество нейтрализованной кислоты составило 95,91–99,99% для различных участков почвы, а в мае 2019 г. – 99,67–100,00%. Содержание хлоридов через месяц после проведения работ колебалось от 16,5 до 83 ПДК, в мае их содержание снизилось до 0,5–8,3 ПДК в различных точках пробоотбора. К осени количество загрязняющих веществ приблизилось к фоновым значениям.

Во избежание попадания опасных промышленных отходов в ОС и ввиду необходимости ликвидации подобных ЧС требуется создание специализированных предприятий по обезвреживанию и утилизации таких отходов [18].

Следует отметить, что воздействие концентрированной соляной кислоты разрушило органическую часть почвы, которая восстанавливается очень медленно. На повреждённых участках через год уже появилась растительность, характерная для кислых почв (рис.).

Выводы

При разработке плана мероприятий по ремедиации почвы, загрязнённой концентрированной соляной кислотой, впервые был использован стенд для исследования особенностей поведения загрязняющих веществ в почвах, что оптимизировало поиск условий санации. Установлено, что в условиях ЧС нельзя осуществлять экологический мониторинг содержания поллютантов в природных объектах по стандартным методикам. Проведение последовательно всех этапов санации загрязнённой территории в соответствии с разработанным планом позволило в короткие сроки ликвидировать последствия разлива промышленных отходов.

References

1. Bunge R., Bachman A., Ngo C.D. Soil washing: mineral processing technology inenvironmental engineering // 19th Int. Miner. Process. Congr., San Francisco, Calif. 1995. V. 4. Littleton (Colo). P. 125–129.

2. Kauffman S.J., Royer D.L., Chang S., Berner R.A. Export of chloride after clear-cutting in the hubbard brook sandbox experiment // Biogeochemistry. 2003. No. 1. P. 23–33. doi: 10.1023/A:1023335002926

3. Saxena S.C., Jotshi C.K. Management and combustion of hazardous wastes // Progress in Energy and Combustion Science. 1996. V. 22. No. 5. P. 401–425. doi: 10.1016/S0360-1285(96)00007-X

4. Klimkina I., Kharytonov M., Zhukov O. Trend analysis of water-soluble salts vertical migration in technogenic edaphotops of reclaimed mine dumps in western Donbass (Ukraine) // Environmental Research, Engineering and Management. 2018. V. 74. No. 2. P. 82–93. doi: 10.5755/j01.erem.74.2.19940

5. Zhou B.B., Li Y., Wang Q.L., Li S., Jiang Y.L. Simulation of chloride transport in an aggregated soil using three conceptual models // Arabian Journal of Geosciences. 2014. No. 7. P. 2539–2546. doi: 10.1007/s12517-013-0970-x

6. Barsova N., Yakimenko O., Tolpeshta I., Motuzova G. Current state and dynamics of heavy metal soil pollution in Russian Federation – A review // Environmental Pollution. 2019. V. 249. P. 200–207. doi: 10.1016/j.ecolind.2016.06.012

7. Burger J., Gochfeld M. Initiating events, functional remediation, and assessment of risk to ecological resources // Ecological Indicators. 2016. V. 71. P. 32–40. doi: 10.1016/j.envpol.2019.03.020

8. Sorokin N.D., Koroleva E.B., Loseva E.V., Osintseva N.V. Manual on the study of contaminated lands and their remediation. Sankt-Peterburg: Ay-Pi, 2012. 119 p. (in Russian).

9. Koptsik G.N. Modern approaches to the remediation of soils contaminated with heavy metals (literature review) // Pochvovedenie. 2014. No. 7. P. 851–868 (in Russian). doi: 10.7868/50032180X14070077

10. Yanin E.P. Remediation of territories contaminated with chemical elements: general approaches, legal aspects, main methods (foreign experience) // Problemy okruzhayushchey sredy i prirodnykh resursov. 2014. No. 3. P. 3–105 (in Russian).

11. Tam E.K.L., Byer Ph.H. Remediation of contaminated lands: a decision methodology for site owners // Journal of Environmental Management. 2002. V. 64. No. 4. P. 387–400. doi: 10.1006/jema.2001.0506

12. Murtaza G., Murtaza B., Khan Niazi N., Sabir M. Soil contaminants: sources, effects, and approaches for remediation // Improvement of Crops in the Era of Climatic Changes. New York: Springer Science, 2014. V. 2. P. 171–196. doi: 10.1007/978-1-4614-8824-8_7

13. Seredina V.P., Protopopov N.F. Influence of the sulfuric acid spill on the ecological functions of soils // Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. 2004. V. 307. No. 5. P. 58–62 (in Russian).

14. Motuzova G.V., Bezuglova O.S. Environmental monitoring of soils: textbook. Moskva: Akademicheskiy proyekt; Gaudeamus, 2007. 237 p. (in Russian).

15. Petrov V.G., Shumilova M.A., Nabokova O.S., Lebedeva M.G. Improvement of methods for control of products of technogenesis during monitoring of chemical weapons destruction facilities // Theoretical and Applied Ecology. 2012. No. 4. P. 63–66 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2012-4-071-074

16. Petrov V.G., Shumilova M.A. A method for studying the characteristics of the behavior of pollutants in soils // Patent No. 2590554 RU, 15.06.2016 (in Russian).

17. Neutralization of an industrial waste spill near the village of Kuzili, Alnash district of the UR. The order of work. Izhevsk: UdmFITS UB RAS, 2018. 25 p. (in Russian).

18. Petrov V.G., Alies M.Yu., Shumilova M.A. Industrial and technological complex "Kambarka" for the processing of industrial waste, as an important element of sustainable development of the interregional industrial complex // Utilization of production and consumption waste: innovative approaches and technologies: Materialy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem. Kirov: VyatGU, 2019. P. 53–56 (in Russian).

УДК 66.022:504.53.062.4:553.98 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-203-209

Разработка технологических решений и способов получения гумино-минеральных композиций для задач рекультивации нефтезагрязнённых территорий

© 2020. Е. И. Тихомирова, д. б. н., профессор, зав. кафедрой,
А. В. Алексашин, аспирант, А. В. Кошелев, к. т. н., с. н. с.,
О. В. Атаманова, д. т. н., профессор,
Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.,
410054, Россия, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77,
e-mail: tichomirova_ei@mail.ru

В работе представлены результаты разработок технологических решений и способов рекультивации нефтезагрязнённых территорий с использованием полученных гумино-минеральных композиций. Разработан способ получения высококонцентрированных растворов гуматов с использованием технологии ультразвукового низкотемпературного синтеза. Основным сырьём для получения гуминовых композиций являлись каустобиолиты (низинный торф и окисленный бурый уголь) с высоким содержанием органических веществ.

Проводили кавитационное диспергирование каустобиолитов совместно с бентонитом в щелочной среде с гранулированием полученной композиции. Изучены механизмы ультразвуковой кавитации каустобиолитов, и обоснована технология получения гумино-минерального мелиоранта на основе бурового шлама.

Исследована эффективность биологической рекультивации нефтезагрязнённого грунта и нефтешламов в условиях полигона биокомпостирования с использованием гумино-минерального мелиоранта. Показана перспективность рекультивации техногенного грунта с использованием разработанного гранулированного гумино-минерального мелиоранта и продукта биокомпостирования нефтезагрязнённых грунтов. Обосновано получение комплексного гранулированного гумино-минерального детоксиканта и применение его *in situ*.

Проведены полевые испытания по рекультивации нефтезагрязнённых почв и грунта в условиях полигона с использованием полученных гумино-минеральных композиций и технологических агроприёмов их внесения. Применение комплексного гумино-минерального детоксиканта для рекультивации загрязнённых почв обеспечивает формирование потенциально плодородного слоя грунта толщиной не менее 300 мм.

Предложенные технологические решения позволяют существенно сократить экономические и временны́е затраты на рекультивацию нефтезагрязнённых почв и грунтов.

Ключевые слова: гумино-минеральные композиции, нефтешламы, буровые шламы, нефтезагрязнённые почвы и грунты, рекультивация, полигоны биокомпостирования.

Development of technological solutions and methods for obtaining humic-mineral compositions for the tasks of recultivation of oil-contaminated areas

© 2020. E. I. Tikhomirova ORCID: 0000-0001-6030-7344, A.V. Alekshashin ORCID: 0000-0002-7563-4150,
A. V. Koshelev ORCID: 0000-0002-1623-734X, O. V. Atamanova ORCID: 0000-0002-3220-031X,
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
77, Politekhnicheskaya St., Saratov, Russia, 410054,
e-mail: tichomirova_ei@mail.ru

The paper presents the results of the development of technological solutions and methods for the remediation of oil-contaminated areas using the obtained humic-mineral compositions. A method for obtaining highly concentrated solutions of humates using the technology of ultrasonic low temperature synthesis has been developed. The main raw material for the detoxifying composition was caustobiolites (lowland peat and oxidized brown coal) with a high content of organic matter.

The cavitation dispersion of caustobiolites together with bentonite in an alkaline medium with granulation of the resulting composition was carried out. The mechanisms of ultrasonic cavitation of caustobiolites have been studied, and the technology for obtaining a humic-mineral ameliorant based on drill cuttings, including in granular form, has been substantiated.

The effectiveness of biological reclamation of oil-contaminated soil and oil sludge in the conditions of a biocomposting landfill using a humic-mineral ameliorant has been investigated. The prospects for the recultivation of technogenic soil using the developed granular humic-mineral ameliorant and the product of biocomposting of oil-contaminated soils are shown. The preparation of a complex granular humic-mineral detoxifier and its application in situ have been substantiated. Field tests were carried out for the recultivation of oil-contaminated soils and ground in a landfill using the obtained humic-mineral compositions and technological agricultural methods for their introduction. The use of a complex humic-mineral detoxifier for the remediation of contaminated soils ensures the formation of potentially fertile soil with a thickness of at least 300 mm.

The proposed technological solutions can significantly reduce the economic and time costs for the reclamation of oil-contaminated soils and grounds.

Keywords: humic-mineral compositions, oil sludge, drill cuttings, oil-contaminated soils and grounds, recultivation, biocomposting sites.

Загрязнение природных объектов нефтепродуктами является одним из наиболее распространённых видов загрязнения. Углеводороды нефти попадают в окружающую среду (ОС) при её добыче, транспортировке, переработке, хранении и использовании нефтепродуктов. Даже хорошее состояние оборудования и высокая производственная дисциплина не исключают возможности аварийных ситуаций, сопряжённых с утечками углеводородов (УВ) нефти, поэтому всегда необходимо учитывать вероятность принятия неотложных мер по очистке загрязнённых объектов [1–2].

Все нефтепродукты имеют сложный химический состав из многих сотен индивидуальных химических веществ, которые включают почти 3000 соединений. От 70 до 90% этих веществ составляют УВ трёх классов: парафиновые, нафтеновые и ароматические. Их воздействие на биосферу неодинаково. Лёгкие фракции обладают наибольшей токсичностью по отношению к живым организмам, но влияние их достаточно кратковременно вследствие быстрого испарения, биодеградации и рассеивания. Тяжёлые фракции менее токсичны, но они значительно ухудшают свойства почв, затрудняя водо- и газообмен. Эти компоненты очень устойчивы и могут сохраняться в почве продолжительное время (десятки лет). Кроме того, некоторые полиароматические соединения, входящие в состав тяжёлых фракций, отличаются высокой мутагенностью и канцерогенностью [3–4].

Особой экологической проблемой, требующей неотложного решения, являются старые хранилища нефтяных шламов, нефти и нефтепродуктов, потерявшие свою герметичность за долгие годы эксплуатации, и занимающие третье место по обширности загрязнения [1].

Опасность нефтяных УВ как загрязнителей ОС обусловлена не только их биологической активностью, но и чрезвычайной подвижностью, что приводит к распространению жидких и газообразных УВ на значительные расстояния от источника загрязнения. Вследствие своей высокой миграционной активности они быстро перемещаются за пределы контура первичного загрязнения, что значительно увеличивает площади как поверхностного, так и внутрипочвенного поражения. Распространению УВ сопутствуют такие явления, как смачивание и растекание, сорбция, фильтрация через пористые среды, диффузия и т. п. Жидкие УВ легко проникают в верхние слои почвы. Благодаря высокой адсорбирующей способности почвы, нефтепродукты сохраняются в ней длительное время, вызывая порой необратимые изменения: образование битуминозных солончаков, гудронизацию, цементацию и т. д. Нефтяное загрязнение подавляет микробиологические и биохимические процессы в почве, вызывает изменение структуры биоценозов, активности и направленности почвообразовательных процессов [5–6].

В различных почвенно-климатических условиях концентрация нефти, при которой почвы можно считать загрязнёнными, различна. Она зависит от природных условий, способности данного вида почв к самоочищению, от вида и скорости распада нефти и её токсичности. Весьма значительно влияет на скорость разложения нефти плотность микробной популяции в почве, развитие и видовой состав растительного покрова, а также особенности химического состава загрязнителя (остаточных нефтепродуктов). Показатели очистки грунта, которые можно считать окончательными, позволяющими прекратить очистку и использовать грунт по назначению, зависят от его дальнейшего использования [3, 7–8].

Каждая утверждённая технология рекультивации нефтезагрязнённых почв требует проведения большого комплекса научных исследований, основным критерием

которых должна быть оценка эффективности восстановления процессов самоочищения, а не только достижение минимальной концентрации загрязнителя [9, 10]. В этой связи актуальным является совершенствование технологии рекультивации нефтезагрязнённых земель с использованием современных энергоэффективных и экологически чистых технологий.

Целью нашей работы являлась разработка технологических решений и способов получения гумино-минеральных композиций для рекультивации нефтезагрязнённых территорий.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования были гуматы: гуминовые кислоты (ГК), гумино-минеральный концентрат (ГМК), гумино-минеральный мелиорант (ГММ); гранулированный гуминовый детоксикант (ГГД); бентонит в качестве основного сорбента; нефтезагрязнённая почва и грунт; обезвреженный техногенный грунт с полигона биокомпостирования.

Основным сырьём для получения детоксицирующей композиции являлись каустобиолиты (низинный торф и окисленный бурый уголь) с высоким содержанием органических веществ.

Экспериментальные работы выполнены на ультразвуковой установке универсального применения (НПП «Инновационные технологии», г. Саратов).

В ходе работы проводили кавитационное диспергирование каустобиолитов (низинный торф и окисленный бурый уголь с высоким содержанием органических веществ) совместно с бентонитом в щелочной среде с гранулированием полученной композиции.

Методом термогравиметрии определяли содержание гуминовых кислот в исходном сырье и экспериментальных композициях.

Токсичность полученных гумино-минеральных композиций определяли с использованием стандартных матодик: «Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний» (ФР 1.39.2007.03222) и «Методика определения токсичности вод и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению уровня флюоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей» (ФР 1.39.2007.03223).

Отбор проб нефтезагрязнённого грунта проводили в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 и ГОСТ 17.4.4.02-84, их анализ – по методике определения массовой доли нефтепродуктов в пробах почв на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (ПНД Ф 16.1.21-98).

Химико-аналитические исследования компонентного состава гумино-минеральных композиций, их токсичности и эффективности на модельных загрязнённых образцах почв и грунта проведены в испытательном аккредитованном лабораторном центре «ЭкоОС» (ИЛЦ «ЭкоОС») СГТУ имени Гагарина Ю.А. по стандартным аттестованным методикам.

Статистическую обработку результатов проводили с помощью пакета программ Statistica 6.0 по известным методикам с учётом критериев Стьюдента.

Результаты и обсуждение

При разработке технологии получения гумино-минеральных композиций прежде всего проанализировали технологический процесс получения гуматов.

Анализ эффективности описанных в литературе методов санации почв и грунтов [11] показал, что наиболее перспективным является метод обработки грунта активированными ГК или ГМК. Гуминовые препараты оказывают благоприятное влияние на биодеградацию нефти как аборигенной микрофлорой, так и бактериями-нефтедеструкторами. При этом резко увеличивается буферность почв и грунтов: возрастает влагоёмкость, формируются оптимальные почвенная структура и состав почвенного поглощающего комплекса, повышается устойчивость к водной и ветровой эрозии (пылению), а также формируется естественный почвенный микробиоценоз [10–11].

Нами была предложена ультразвуковая технология синтеза солей ГК, которая отличается простотой и эффективностью (99,5–99,8%), а её применение не связано с большими материальными и финансовыми затратами. Анализ данных показал, что коллоидные частицы получаемого на ультразвуковой установке (рис. 1) ГМК мельче частиц бентонита, но обладают большим зарядом. К тому же гель ГМК в водной вытяжке обеспечивает минерализацию на порядок больше (470 мг/л у бентонита против 4230 мг/л у ГМК). Эти свойства предопределяют высокую активность взаимодействия ГМК с компонентами нефтяных загрязнений. Разработка технологии получения ГМК была тесно связана с разработкой технологии производства высококонцентрированных растворов гуматов

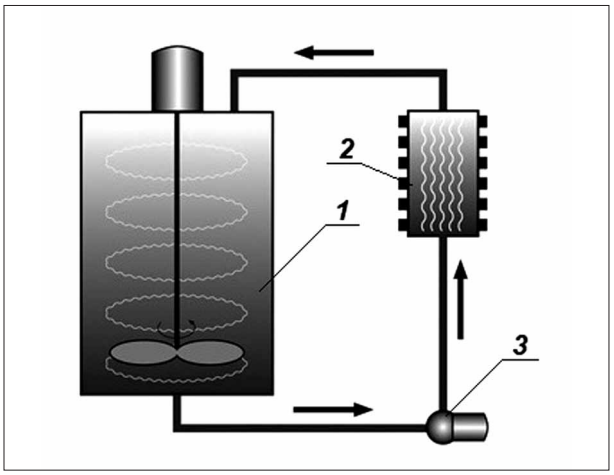


Рис. 1. Схема ультразвуковой установки:
1 – ёмкость с мешалкой;
2 – ультразвуковой реактор; 3 – насос
Fig. 1. Diagram of an ultrasonic installation:
1 – a container with a stirrer; 2– ultrasonic reactor; 3 – pump

с использованием ультразвуковой технологии низкотемпературного синтеза.

Гуминовые вещества относятся к высокомолекулярным соединениям, а стандартные технологии не позволяют в достаточной степени активизировать эти молекулы [11]. Ультразвуковой синтез производится при комнатной температуре, при этом расход электроэнергии на производство 1 литра гуматов составляет примерно 0,15–0,2 кВт/ч, что на порядок дешевле и быстрее общепринятой технологии. Кроме того, происходит частичное разрушение высокомолекулярных соединений гуматов, что приводит к повышенной активности гуматов по сравнению с аналогами. В жидких средах возникает и протекает специфический физический процесс – ультразвуковая кавитация, обеспечивающий максимальные энергетические воздействия как на сами жидкости, так и на твёрдые тела в жидкостях. В ультразвуковой волне во время полупериодов разрежения возникают кавитационные пузырьки, которые резко захлопываются после перехода в область повышенного давления, порождая сильные гидродинамические возмущения в жидкости, интенсивное излучение акустических волн. При этом в жидкости происходит разрушение поверхностей твёрдых тел, граничащих с кавитирующей жидкостью, в ней возникают такие физико-химические явления, как акустическая кавитация, интенсивное перемешивание, переменное движение частиц, интенсификация массообменных процессов (рис. 2). Дополнительный выход гуматов из сырья обеспечивается за счёт «дробления» на молекулярном уровне структуры экстрагируемого вещества; из аминокислот позволяет получать ионофоры; содержание аминокислот и других активных компонентов в торфе и сапропеле может достигать более 19 наименований общим количеством – до 90 г/кг торфа. Применение низкотемпературного синтеза позволяет сохранить эти вещества и производить биостимуляторы высокого уровня [12].

Это и определило направление наших дальнейших исследований. Был проведён цикл экспериментальных работ по разработке технологических решений создания композиционных гумино-минеральных препаратов, перспективных для рекультивации нефтезагрязнённых почв и грунтов.

Основным сырьём для получения детоксицирующей композиции являлись каустобиолиты (низинный торф и окисленный бурый уголь) с высоким содержанием органических

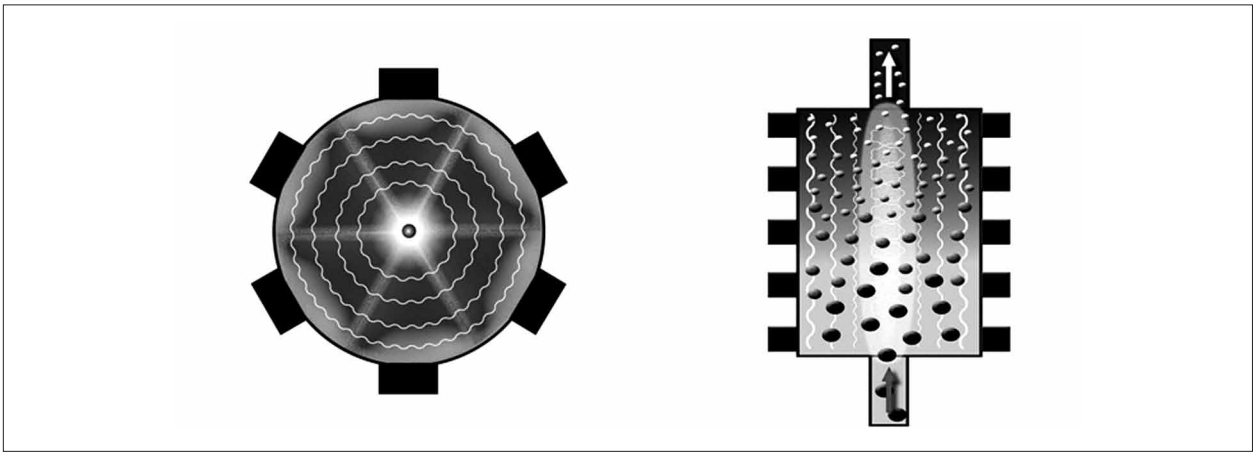


Рис. 2. Схемы кавитационных процессов в реакторе ультразвуковой установки
Fig. 2. Diagrams of cavitation processes in the reactor of an ultrasonic installation

веществ. Проводили кавитационное диспергирование каустобиолитов совместно с бентонитом в щелочной среде с гранулированием полученной композиции. Разработан высокопроизводительный способ получения гранулированного комплексного гуминового органоминерального детоксиканта. Исходное измельчённое до размера частиц менее 100 мкм сырьё – смесь каустобиолитов угольного ряда (низинный торф или окисленный бурый уголь) с бентонитом обрабатывали в щелочном растворе в мощном (более 10 Вт/см^2) ультразвуковом поле. Благодаря высокой мощности ультразвукового излучателя, концентрация сырья в растворе может достигать до 40% с выходом солей гуминовых кислот 90 мас.% и более от органической составляющей каустобиолита (сухой беззольной массы бурого угля). Концентрация исходного водного щелочного раствора составляет от 5 до 10 мас.% для поддержания в процессе гидролиза pH от 10,5 до 12,0 ед. Для приготовления щелочного раствора использовали гидроксиды калия, натрия, аммония отдельно либо в смеси. Концентрацию бентонита в исходной смеси определяли экспериментально по способности полученной композиции к грануляции. Температурный режим всех технологических операций предусматривает максимально допустимый предел не выше 60 °С с целью предотвращения деструкции макромолекул гуматов в растворе.

Сущность разработанного способа получения ГГД заключается в получении гранулированной высокоэффективной многокомпонентной детоксицирующей композиции на основе солей ГК и бентонита. Нами были проведены химико-аналитические исследования состава полученных исходных ГМК, ГММ и ГГД, оценка эффективности их использования в лабораторных условиях на модельных образцах почв, загрязнённых компонентами нефти и буровых шламов. Показано, что при использовании разработанного гранулированного гуминового детоксиканта обезвреживание токсичных соединений различной природы осуществляется как органическими (соли гуминовых и фульвовых кислот), так и неорганическими (бентонит, соединения кальция, железа, фосфорная кислота и др.) составляющими. Это позволяет, в частности, переводить соединения тяжёлых металлов, ртути и мышьяка в нерастворимое состояние. Проведена оценка токсичности ГГД по общепринятым методикам и получены результаты, подтверждающие его безвредность для объектов ОС. С учётом доказанных фактов стимуляции биологической активности почв, и описанных выше данных, получено обоснование перспективности использования ГГД для биологической ремедиации почв.

Далее представляло интерес провести исследования эффективности биологической рекультивации нефтезагрязнённого грунта и нефтешламов в условиях полигона биокомпостирования. Весь объём грунта тщательно перемешивался со структуратором экскаватором и распределялся по площадкам в количестве 250 или 750 м^3 в зависимости от объёма с использованием самосвала. После распределения загрязнённого грунта по площадкам полигона проводили формирование буртов, внесение разработанных композиций, удобрений, полив, перемешивание, мониторинг и проведение контрольных анализов. Заканчивали этот этап принятием решения о дальнейшем использовании очищенного грунта в зависимости от достигнутого уровня очистки. Такими направлениями могут быть: 1) использование на промплощадке (строительное направление использования): для отсыпки территории, обвалования ёмкостей; 2) доочистка грунта методом фиторемедиации.

Проведён сравнительный анализ содержания нефтепродуктов в буртах по точкам забора проб до проведения работ по биоремедиации и в сезонной динамике процесса ремедиации (рис. 3).

Рекультивация накопленного грунта и нефтешламов, проводившаяся в условиях указанного полигона, со средним уровнем загрязнения нефтепродуктами 72 г/кг показала 88% очистку за период с апреля по октябрь.

Детальный анализ качества образуемого техногенного грунта послужил основанием для разработки способа рекультивации нефтезагрязнённых почв и грунта с использованием продукта биокомпостирования и ГГД, т. е. созданием ещё одного комплексного препарата. Полученный комплексный органоминеральный мелиорант состоит из двух частей ГГД и одной части продукта биокомпостирования нефтяного шлама и нефтезагрязнённых грунтов[13]. Разработанный способ рекультивации нефтезагрязнённых территорий *in situ* заключается в том, что формирование потенциально плодородного слоя грунта толщиной 300 мм осуществляется путём внесения на рекультивируемую территорию комплексного органоминерального мелиоранта в пропорции от 10:1 (примерно 45 кг мелиоранта на 1 м^2)

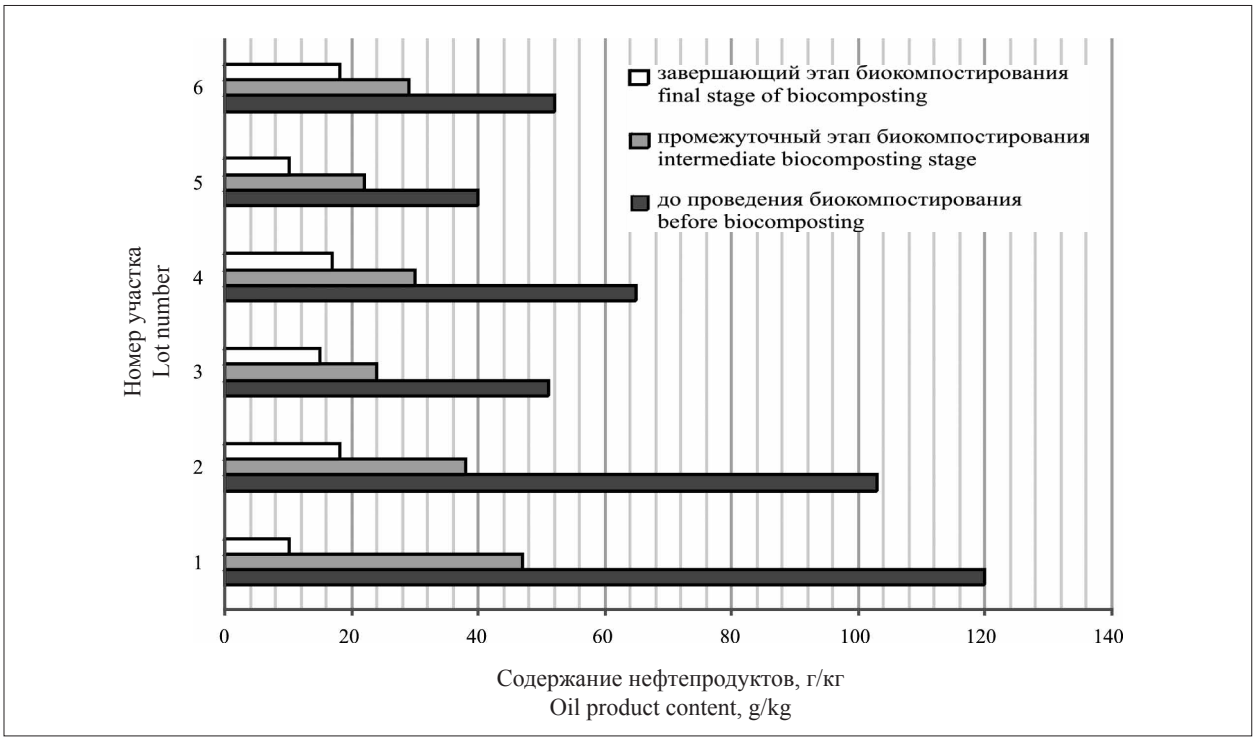


Рис. 6. Сравнительный анализ содержания нефтепродуктов в буртах полигона биокомпостирования по участкам забора проб до проведения работ по биоремедиации и в сезонной динамике с мая по октябрь (№№ 1–6)
Fig. 6. Comparative analysis of the content of petroleum products in the heaps of the biocomposting landfill in the areas of sampling prior to bioremediation and in seasonal dynamics from May to October (No. 1–6)

до 15:1 (примерно 30 кг/м^2) с тщательным перемешиванием. Предложенный нами способ применения комплексного органоминерального мелиоранта отличается от всех известных прототипов тем, что его можно использовать на загрязнённых территориях, обеспечивая периодическое перемешивание, увлажнение и контроль остаточного содержания нефтепродуктов. Кроме того, можно проводить посадки многолетних травянистых растений в первый сезон, регулярно осуществляя полив растворами солей ГК с разведением ГМК в пропорции 1:200. Таким образом, с помощью предложенного способа решается важная экологическая задача – утилизация продукта биокомпостирования нефтяного шлама и нефтезагрязнённых грунтов с одновременной рекультивацией загрязнённых территорий, включая фиторемедиацию. Наши технические решения относятся к области экологической безопасности и могут быть использованы для рекультивации грунта при восстановлении северных техногенных территорий в Арктической зоне Российской Федерации, рекультивации территорий предприятий оборонного и химического профиля, производивших ранее высокотоксичные вещества, обустройстве неорганизованных полигонов захоронения промышленных отходов и других объектов накопленного в прошлом экологического ущерба. Применение предложенного способа рекультивации нарушенных земель обеспечивает формирование потенциально плодородного слоя грунта толщиной не менее 300 мм.

Заключение

При проведении комплекса исследований были изучены механизмы ультразвуковой кавитации каустобиолитов, и обоснована технология получения гумино-минерального мелиоранта. Исследована эффективность биологической рекультивации нефтезагрязнённого грунта и нефтешламов в условиях полигона биокомпостирования; получены новые данные об эффективности использования разработанных композиционных препаратов в процессе рекультивационных работ нефтезагрязнённых территорий. Разработан способ рекультивации с использованием гумино-минерального детоксиканта и продукта биокомпостирования нефтезагрязнённых грунтов.

Предложенные технологические решения позволяют существенно сократить экономиче-

ские и временные затраты на рекультивацию нефтезагрязнённых почв и грунтов. Эффективность их применения подтверждена комплексом полевых исследований.

References

1. Melekhina E.N., Kanev V.A., Markarova M.Yu., Nadezhkin S.M., Nowakowski A.B., Taskaeva A.A., Tarabukin D.V., Velegzhaninov I.O., Rasova E.E. Assessment of the state of oil-polluted ecosystems in the European Subarctic: a multidisciplinary approach // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 2. P. 123–129 (in Russian). doi:10.25750/1995-4301-2020-2-123-129

2. Lupachev A.V., Deeva N.F., Aladin D.Yu., Sevostyanov S.M., Deux D.V. Analysis of pollution by oil products and organochlorine compounds of soils and grounds in the vicinity of Russian Antarctic stations // Theoretical and Applied Ecology. 2017. No. 2. P. 49–53 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-2-049-053

3. Glazovskaya M.A. Restoration of oil-contaminated soil ecosystems / Ed. M.A. Glazovskaya. Moskva: Nauka, 1988. 239 p. (in Russian).

4. Konning M.,Hupe K., Luth J.C. Comparative investigations into the biological degradation of contaminants in fixed-bed and slurry reactors // Contaminated Soil 98. Thomas Telford, London, 1998. P. 531–538.

5. Ahrens V.Zh.,Saushin A.Z., Gridin O.M. Cleaning the environment from hydrocarbon pollution. Moskva: Interbook, 1999. 371 p. (in Russian).

6. Puustinen J., Jorgensen K.S., Strandberg T. Bioremediation of oil-contaminated soil from service stations: evaluation of biological treatment // Contaminated Soil 95/ Ed. W.J. van den Brink. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1995. P. 1325–1326.

7. Guha S., Jaffe P.R. Bioavailability of hydrophobic compounds partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants // Environ. Sci. Technol. 1996. No. 30. P. 1382–1391. doi: 10.1021/es950694p

8. Porta A.,Trovato A., McCarthy K. Degradation of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbons and formation of their metabolites in bioremediation crude oil-containing soils // Situ and Onsite Bioremediation: V. 1 / Eds. B.C. Alleman, A. Leeson. Battelle press, Columbus, OH, 1997. P. 505–510.

9. Korshunova T.Yu., Chetverikov S.P., Loginov O.N. Prospects for the use of a consortium of hydrocarbon-oxidizing microorganisms for the purification of oil-contaminated soil in the Far North // Theoretical and Applied Ecology. 2016. No. 1. P. 88–94 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-1-095-097

10. Degtyareva I.A., Motina T.Yu., Babynin E.V., Ezhkova A.M., Davletshina A. Ya. Ecological and toxicological assessment of the bioremediation process of oil-contaminated soil // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 3. P. 196–202 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-196-202

11. Lee S.P., Khudaibergenova B.M., Pulatova Z.M., Prokhorenko V.A. Detoxifying properties of humic preparations in relation to Cd(II), Pb(II), Cu(II) // Theoretical and Applied Ecology. 2016. No. 1. P. 82–87 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-1-088-094

12. Aleksashin A.V., Koshelev A.V., Tikhomirova E.I. Humic organo-mineral detoxifier for biological soil remediation // Environmental problems of nature and subsoil use: Proceedings of the International scientific. conf. / Ed. V.V. Kurylenko. Sankt-Peterburg: SPbSU, 2019. V. XIX. P. 161–165 (in Russian).

13. Koshelev A.V., Aleksashin A.V., Tikhomirova E.I., Matveev M.A. On the issue of using drill cuttings and the product of biocomposting oil sludge and oil-contaminated soils for the reclamation of technogenic soil // Environmental problems of industrial cities: a collection of scientific papers based on the materials of the 9th International Scientific and Practical Conference / Ed. E.I. Tikhomirova. Saratov: Publishing house of SSTU, 2019. P. 253–257 (in Russian).

УДК 504.054;691.175;691.175.746 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-210-215

Оценка экологических последствий использования полимерных изделий

© 2020. Б. И. Кочуров[1], д. г. н., профессор, в. н. с.,
Э. А. Блинова[2], к. б. н., ведущий специалист-эксперт,
[1]Институт географии РАН,
117312, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 37,
[2]Приокское межрегиональное Управление Росприроднадзора,
390015, Россия, г. Рязань, а/я 19,
e-mail: camertonmagazin@mail.ru, eleonora.gladkova@mail.ru

Исследования, посвящённые изучению загрязнения наземных экосистем пластиком, активизировались в последние 10–15 лет: спрогнозирован экспоненциальный рост накопления полимерных отходов в окружающей среде (ОС), установлена опасность микропластика для биосферы и здоровья человека, предложен переход на экономику замкнутого цикла. Анализ современных литературных данных свидетельствует об отсутствии информации о максимально допустимой нагрузке полимерного загрязнения на биосферу, экосистемы, ландшафты. По данным официальной мировой статистики вовлечение в ресурсооборот использованных изделий из полимерных соединений крайне незначительно. В настоящее время осуществляется поиск оптимальных решений для сохранения природных ресурсов и уменьшения экологических последствий применения полимерных изделий. Перспективным направлением является реализация принципа «Reduce, Reuse, Recycle» – это предотвращение прямого попадания пластмасс в ОС, повторное использование и переработка полимерных отходов, выбор в пользу приобретения товаров в многоразовой таре. Необходимо незамедлительно снижать нагрузку полимерных микрочастиц на биоту и стимулировать изменения в технических, психологических и экономических механизмах обращения с полимерными отходами.

Ключевые слова: полимерные изделия, полимерная упаковка, пластик, микропластик, нерациональное природопользование, твёрдые коммунальные отходы.

Assessment of ecological impacts of using polymer products

© 2020. B. I. Kochurov[1] ORCID: 0000-0002-8351-3658, E. A. Blinova[2] ORCID: 0000-0002-3044-4273,
[1]Institute of Geography, Russian Academy of Sciences,
37, Vavilova St., Moscow, Russia, 117312,
[2]Priokskoe Interregional Department of the Federal Service
on Supervision in the Field of Nature Management,
PO Box 19, Ryazan, Russia, 390015,
e-mail: camertonmagazin@mail.ru, eleonora.gladkova@mail.ru

The period of introduction of plastic into mass production was too short for a comprehensive assessment of the environmental consequences of its use. More recently, the research of plastic pollution of terrestrial ecosystems has expanded. Scientists have predicted an exponential increase in the accumulation of polymer waste in the environment, established the danger of microplastics for the biosphere and human health, and proposed a transition to a circular economy. The spread of microplastics around the world has become an avalanche. The need for measures to protect the population from unsafe use of polymer products was found. The analysis of modern literary sources indicates a lack of information: 1) What is the maximum permissible load of polymer pollution on the biosphere, ecosystems, and landscapes? 2) How much macro- and microplastics is concentrated in each region? 3) How quickly does microplastics grow and from what sources?According to official world statistics, the involvement of used products from polymer compounds in the resource turnover is extremely insignificant. Currently, the search for optimal solutions to preserve natural resources and reduce the environmental consequences of the use of polymer packaging is being carried out. A promising direction is the implementation of principle "Reduce, Reuse, Recycle". This is the prevention of direct entry of plastics into the environment, the reuse and recycling of polymer waste, the choice in favor of purchasing goods in reusable containers. It is necessary to immediately reduce load of polymer microparticles on biota and keen to stimulate changes in the technical, psychological and economic mechanisms of handling polymer waste.

Keywords: polymer products, plastic, microplastics, unsustainable use of natural resources, municipal solid waste.

Прошло более 150 лет с того времени, когда изобретатель А. Паркс на Лондонской международной выставке 1862 г. представил первый пластификатор. Следует отметить, что период внедрения пластика в массовое производство оказался слишком коротким для всесторонней оценки экологических последствий от его использования. В результате искусственные пластические массы очень быстро оказались материалом тысячи применений [1]. Со времён пластиковой революции во всём мире было произведено 6,3 млрд т пластиковых отходов [2, 3]. В 2018 г. мировое производство пластиковой продукции составило более 360 млн т. При нынешней тенденции производства и обращения с полимерными отходами к 2050 г. в окружающей среде (ОС) по всему миру будет размещено около 12 млрд т пластика [3]. Сегодня синтетические полимеры – незаменимый ресурс для многих секторов экономики. Пластик изменил мировую экономику и быт. Но его главным недостатком оказалось нерациональное использование и безответственное обращение с отходами. Последнее десятилетие – начало мирового кризиса пластикового загрязнения, в течение которого мировая общественность предпринимает попытки противодействия этой масштабной экологической проблеме. Под угрозой не только биота, но и здоровье всего человечества.

Целью статьи является исследование накопления полимерных материалов в природной среде, достигшего глобального уровня, а также оценка опасности микропластика для биосферы и здоровья человека и неизбежный переход современной экономики на замкнутый цикл.

Глобальное загрязнение микропластиком

Первые научные сведения о глобальном пластиковом загрязнении представлены в 1972 г. [4]. Была обнаружена способность микропластика поглощать и переносить по пищевой цепи загрязняющие вещества из водной среды [5]. В ноябре 1994 г. вступила в силу Конвенция ООН по морскому праву (ЮНКЛОС), а на шестой встрече Открытого процесса неофициальных консультаций ООН по вопросам Мирового океана и морского права, состоявшейся в 2005 г., был рассмотрен вопрос «морского мусора» [6]. Измерение количества дрейфующего пластика в поверхностных водах позволило открыть «Большое тихоокеанское мусорное пятно», или «Восточный мусорный континент» – область между Евразией и Северной Америкой [7].

Мельчайшие кусочки пластика, синтетических волокон, пластиковых шариков в настоящее время обнаружены повсюду – от песчаных пляжей Флориды до арктического морского льда, от полей фермы до городского воздуха [8]. Теперь наука должна ответить на вопрос: способна ли биосфера принять на себя огромное количество нового, чужеродного материала?

Полимерная упаковка в конце стадии эксплуатации подвергается физическому воздействию, что приводит к механической деструкции на более мелкие фрагменты. Затем происходит химическое расщепление фрагментированного пластика: под воздействием температуры, влаги, УФ-излучения и минерализации пластик подвергается гидролизу, фотолизу и микробиологическим окислительно-восстановительным процессам. Так полимерные изделия становятся **микропластиком** – микрочастицами пластика размером менее 5 мм. Физические и динамические свойства микрочастиц способствуют переносу микропластика на дальние расстояния [12].

Микропластик подразделяют на:

– первичный – пластиковые гранулы, или пеллеты, применяющиеся в качестве сырья для изготовления пластиковых листов и готовых изделий, а также микрогранулы (микросферы, наносферы, микрокапсулы, нанокапсулы, микрошарики), применяющиеся в косметической промышленности [11];

– вторичный – образовавшийся в результате разложения предметов и крупных пластиковых обломков.

Со временем микропластик распадается до нанопластика – частиц размером менее 1 мкм [5]. Среди изученных форм полимерных загрязнителей обнаружены наноразмерные частицы величиной с человеческий эритроцит (11 мкм в диаметре) [13]. Чем меньше полимерные частицы, тем большее влияние они оказывают на биоту. Негативное воздействие микро- и нанопластика на живые организмы разделяется на: 1) физическое – за счёт проникновения в организм в процессе дыхания и проглатывания; 2) химическое – путём воздействия загрязняющих веществ, абсорбируемых поверхностью микропластика [7, 13].

В 2012 г. исследователи из Нью-Йоркского университета и The 5 Gyres Institute – лидера глобального движения против пластикового загрязнения – обнаружили высокие концентрации микропластика в озёрах Северной

Америки [14]. В 2019 г. была опубликована первая работа по изучению влияния микропластика на брюхоногих моллюсков, обитающих в пресноводных экосистемах Западной Африки [15]. Исследования, проведённые в Европе и Северной Америке, показывают, что огромное количество микроволокна попадает на сельскохозяйственные угодья в результате применения осадка сточных вод [16]. В результате применения пластиковой плёнки в сельском хозяйстве в Китае на 1 га пахотных земель приходится 260 кг пластиковых отходов [17].

Исследования по атмосферному переносу и осаждению микропластика отсутствуют за исключением двух мегаполисов: г. Парижа (Франция) и г. Дунгуань (Китай) [18–20]. В 2014 г. группа учёных из Парижского университета провела исследование атмосферных осадков. Было установлено, что за сутки выпадает более 118 частиц микроволокна длиной от 100 мкм до 5 мм. Исследуя результаты, учёные пришли к выводу, что в вопросе загрязнения микропластиком особое внимание должно уделяться синтетическим изделиям [10, 19].

Программа Комиссии ООН по воздуху Европы (International Cooperative Programme on Effects of Air Pollutionon on Natural Vegetation and Crops, http://icpvegetation.ceh.ac.uk/), в рамках Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (LRTAP) проводит пилотное исследование использования мхов в качестве потенциальных биомониторов выпадения и атмосферного переноса микроволокон. Большой вклад в разработку этого метода вложили участники программы ICP Vegetation, детально изучившие траектории воздушных масс и доказавшие, что микропластик может перемещаться в отдалённые, малонаселённые районы посредством атмосферного переноса [18, 19].

Анализ современных литературных источников свидетельствует об отсутствии следующей информации:

– Какое количество макро- и микропластика сосредоточено в каждом регионе?

– С какой скоростью увеличивается концентрация микропластика и за счёт каких источников?

– Какова максимально допустимая нагрузка полимерного загрязнения на биосферу, экосистемы, ландшафты?

Нерациональное обращение с твёрдыми коммунальными отходами

Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов, в том числе твёрдых коммунальных отходов (ТКО), на период до 2030 г. в России разработана с применением мирового принципа «трёх R» – Reduce, Reuse, Recycle (сокращение, повторное использование, переработка). Вводятся новые механизмы обращения с ТКО. Захоронение на полигонах признано экономически неэффективным и нерациональным методом обращения с ТКО. Исследования, проведённые Министерством природных ресурсов и экологии РФ в 2018 г., свидетельствуют о том, что за период 2010–2018 гг. количество ежегодно образующихся отходов увеличилось с 3735,0 млн т до 7266,1 млн т, т. е. на 94,5%. Количество отходов, направленных на захоронение, увеличилось с 593,0 млн т до 1 029,2 млн т, или на 73,5%[21]. Крайне нерационально использовать земельные ресурсы в качестве территорий для захоронения отходов: деградированные земли требуют длительного и высокозатратного восстановления до уровня нормальных экосистем, а негативное воздействие распространяется на различные компоненты ОС далеко за пределы полигонов ТБО. Лёгкость производства полимеров приводит к появлению дешёвых товаров, 90% которых используется однократно [9, 22]. Не смотря на то, что размещение отходов и эксплуатация полигонов ТБО являются проблемой во всём мире, территориальные схемы обращения с отходами субъектов РФ содержат прогнозные показатели по росту образования отходов [23]. Возможно, это связано с высоким уровнем неопределённости исходной информации при составлении территориальных схем [24].

В местах санкционированного размещения отходов пластик стремительно накапливается, прессуется. Пластмассы на основе нефти, такие как полиэтилентерефталат и другие, не подвергаются биоразложению, а некоторым для распада требуется более 400 лет [3]. Под воздействием осадков захоронённый пластик выделяет токсичный фильтрат (leachate). Загрязнение почвы и водных источников происходит в результате миграции с территории действующих и рекультивированных полигонов (свалок) химических веществ, содержащихся в фильтрате ТКО, в поверхностные и грунтовые воды. В литературе приводятся различные данные относительно токсичности фильтрата, образующегося под влиянием атмосферных воздействий на пластик [25].

В состав некоторых видов пластмасс (поливинилхлорид, полиуретан, поликарбонат и полистирол) для улучшения потребительских качеств товаров в процессе производства

добавляют бисфенол А и фталаты. Эти химические вещества перемещаются по пищевым цепям и могут разрушать эндокринную систему человека. Так, например, отходы полистирола (далее – ПС) оказывают негативное воздействие на ОС двумя способами:

1) химически, когда мономеры, пластификаторы и другие опасные добавки вымываются из полистирольных изделий;

2) физически, когда товар, потерявший свои потребительские свойства, распадается в ОС на микропластик.

В 2012 г. в мире было произведено около 32,7 млн т ПС [26]. Когда изделия из ПС подвергаются воздействию широкого спектра факторов, возникает риск загрязнения ОС токсическими веществами. Канцерогенный потенциал стирола изучается Международным агентством по исследованию рака (IARC) с 1978 г. [27].

Бытовые изделия из ПС часто используются в контакте с пищевыми продуктами, в том числе и с жирами. Пищу нередко разогревают в микроволновых печах в контейнерах из ПС; ёмкости из ПС часто используют для употребления горячих продуктов и напитков. Разогрев еды в контейнерах из ПС и сжигание изделий из ПС крайне опасны. Все реакции, которым подвергаются стирол и его гомологи, несут потенциальную угрозу здоровью и жизни людей. Вдыхание его паров грозит многочисленными острыми и хроническими заболеваниями [28].

Полимеры будущего

Новый период в исследованиях полимерных материалов посвящён разработке безопасного для здоровья человека биоразлагаемого пластика [29]. Интерес представляет биоразлагаемый полимер полилактид (ПЛА). Молочную кислоту, используемую для получения ПЛА, получают ферментацией углеводов растительного происхождения, а именно, гидролизатов сахарозы и крахмала [30]. Одни авторы считают, что при производстве ПЛА выбрасывается вдвое меньше углекислого газа, чем при производстве полимеров на основе нефти [31], по мнению других – при производстве биопластика образуется большее количество загрязняющих веществ из-за удобрений и пестицидов, применяемых для выращивания исходного сырья. Так, по мнению аналитика Российской сферы обращения с отходами: «Выращивать огромные объёмы сельскохозяйственных культур, чтобы превратить их в одноразовые предметы, – значит совершенно нерационально использовать ресурсы планеты» [32].

Развитие производства биоразлагаемых полимеров и изучение новых способов обращения с полимерными отходами способствует решению проблемы нерационального использования топливно-энергетических ресурсов для производства одноразового пластика. Отходы бытовой продукции и упаковки из полимерных соединений являются вторичным материальным ресурсом, ликвидным товаром. Но пока во всём мире вовлечение в ресурсооборот использованных изделий из полимерных соединений крайне незначительно. Ежегодно безвозвратно выходит из хозяйственного оборота не менее 2 млн т полимерных материалов [33–35]. Процесс производства и потребления пластиковой упаковки в основном линейный и представляет собой цепочку: «ресурсы–товары–отходы» [2, 36], главным недостатком которой является то, что время в стадии отхода является самой длинной частью жизненного цикла изделия.

Заключение

В исследовании пластикового загрязнения в последние 10–15 лет спрогнозирован экспоненциальный рост накопления полимерных отходов в ОС; установлена опасность микропластика для биосферы и здоровья человека. В качестве решения проблемы пластикового загрязнения предложен переход на экономику замкнутого цикла; отмечена необходимость мер по защите населения от небезопасного использования полимерных изделий.

Реализация принципа «Reduce, Reuse, Recycle» способствует сохранению природных ресурсов и уменьшению экологических последствий применения твёрдых полимерных изделий.

Остановить распространение микропластика по миру уже нельзя. Этот процесс приобрёл лавинообразный характер. Но можно снизить нагрузку полимерных микрочастиц на биоту, если немедленно начать изменения в технических, психологических и экономических механизмах обращения с полимерными отходами.

Авторы выражают глубокую благодарность за профессиональное консультирование при написании работы М.В. Фронтасьевой, советнику директора по прикладным исследованиям и инновациям Лаборатории нейтронной физики имени И.М. Франка Объединённого института

ядерных исследований в Дубне (www.jinr.ru), доценту кафедры химии, новых технологий и материалов Международного университета природы, общества и человека «Дубна», Координатору Программы ООН по воздуху Европы (UNECE ICP Vegetation, moss surveys).

Статья подготовлена по теме Государственного задания № 0148-2019-0007 «Оценка физико-географических, гидрологических и биотических изменений окружающей среды и их последствий для создания основ устойчивого природопользования».

References

1. The case of plastics. History and future of plastics [Internet resource] https://www.sciencehistory.org/the-history-and-future-of-plastics (Accessed: 26.04.2020).

2. The new plastics economy, Ellen Macarthur foundation. 2016 [Internet resource] https://www.ellenmacarthurfoundation.org/news/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics-infographics (Accessed: 26.04.2020).

3. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made // Science Advances. 2017. V. 3. No. 7. Article No. e1700782. doi: 10.1126/sciadv.1700782

4. Carpenter E.J., Smith K.L. Plastics on the Sargasso Sea surface // Science. 1972.V. 175. No. 4027. P. 1240–1241. doi: 10.1126/science.175.4027.1240

5. Chatterjee S., Sharma S. Microplastics in our oceans and marine health // Field Actions Science Reports. Special Issue. 2019. P. 54–61 [Internet resource] https://journals.openedition.org/factsreports/5257 (Accessed: 26.04.2020).

6. Kershaw P.J. Marine plastic debris and microplastics – Global lessons and research to inspire action and guide policy change [Report]. 2016 [Internet resource] http://epubs.surrey.ac.uk/id/eprint/829158 (Accessed: 26.04.2020)

7. Arnaud F. Plastics: from apogee to controversy // Field Actions Science Reports. Special Issue. 2019. P. 4–5 [Internet resource] http://journals.openedition.org/factsreports/5055 (Accessed: 26.04.2020)

8. Thompson A. From fish to humans, a microplastic invasion may be taking a toll tiny bits of plastic have seeped into soil, fish and air, posing a threat to animal and human health // Scientific American. 2018 [Internet resource] https://www.scientificamerican.com/article/from-fish-to-humans-a-microplastic-invasion-may-be-taking-a-toll/ (Accessed: 26.04.2020)

9. Woldemard'Ambrières Plastics recycling worldwide: current overview and desirable changes [Internet resource] https://www.institut.veolia.org/ (Accessed: 26.04.2020)

10. Stanton T., Johnson M., Nathanail P., MacNaughtan W., Gomes R.L. Freshwater and airborne textile fibre populations are dominated by "natural", not microplastic, fibres // Science of the Total Environment. 2019. V. 666. P. 377–389. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.278

11. Zobkov M.B., Esyukova E.E. Microplastics in the marine environment: a review of methods for sampling, preparation and analysis of water, bottom sediments and coastal sediments // Oceanology. 2017. V. 58. No. 1. P. 149–157 (in Russian). doi: 10.7868/S0030157418010148

12. Khatmullina L.I., Esyukova E.E. Accumulation of plastic fragments and microplastics on the beaches in the South-East Baltic Sea. Abstract book. EMECS'11 – Sea Coasts XXVI Joint Conference. Sankt-Petersburg, Russia. 2016. V. 1. 221 p. (in Russian).

13. Hi-tech. Too dangerous nanoplastic: how disposable bags turn into killer particles [Internet resource] https://hightech.fm/2018/09/20/nanoplastic (Accessed: 26.04.2020) (in Russian).

14. Maxwell Morgan Voyage on Great Lakes to count plastic // Blog of The State University of New York. 2012 [Internet resource] http://blog.suny.edu/2012/07/voyage-on-great-lakes-to-count-plastic (Accessed: 26.04.2020).

15. Akindele E.O., Ehlers S.M., Koop J.H.E. First empirical study of freshwater microplastics in West Africa using gastropods from Nigeria as bioindicators // Limnologica. 2019. V. 78. Article No. 125708. doi: 10.1016/j.limno.2019.125708

16. Rodríguez-Seijo A., Pereira R. Microplastics in agricultural soils: Are they a real environmental hazard? // Bioremediation of agricultural soils / Ed. J.C. Sanchez-Hernandez. CRC Press, Boca Raton, FL., 2019. P. 45–61.

17. Liu E.K., He W.Q., Yan C.R. "White revolution" to "white pollution" – agricultural plastic film mulch in China // Environmental Research Letters. 2014. V. 9. No. 9. Article No. 091001. doi: 10.1088/1748-9326/9/9/091001

18. Dris R., Gasperi J., Rocher V., Saad M., Renault N., Tassin B. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris // Environmental Chemistry. 2015. V. 12. No. 5. P. 592–599. doi: 10.1071/EN14167

19. Cai L., Wang J., Peng J., Tan Z., Zhan Z., Tan X., Chen Q. Characteristic of microplastics in the atmospheric fallout from Dongguan city, China: preliminary research and first evidence // Environmental Science and Pollution Research. 2017. V. 24. No. 32. P. 24928–24935. doi: 10.1007/s11356-017-0116-x

20. Allen S.,Allen D., Phoenix V.R., Le Roux G., Jiménez P.D., Simonneau A., Galop D. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment // Nature Geoscience. 2019. V. 12 (5). P. 339–344. doi: 10.1038/s41561-019-0335-5

21. State report "On the state and protection of the environment of the Russian Federation in 2018" Ministry of Natural Resources and Ecology of the Russian Federation / Ed. E.A. Kiseleva. Moskva, 2019 [Internet resource] http://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/ (Accessed: 26.08.2020) (in Russian).

22. Yang Y., Wang J., Xia M. Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating superworms *Zophobas atratus* // Science of the Total Environment.

2020. V. 708. Article No. 135233. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135233

23. Analysis of the effectiveness of measures to ensure the processing of solid municipal waste and proposals for ensuring that the opinions of citizens of the Russian Federation are taken into account in the construction of facilities used for processing this waste: Report. Public Chamber of the Russian Federation. 2018 [Internet resource] https://www.oprf.ru/ru (Accessed: 26.08.2020) (in Russian).

24. Albegova A.V., Gonopolskiy A.M., Maryev V.A., Petukhova I.Yu. Analysis of the problems of managing the Russian system of industrial and consumer waste management // Theoretical and Applied Ecology. 2015. No. 2. P. 47–54 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2015-2-042-047-054

25. Nobre C.R., Santana M.F.M., Maluf A., Cortez F.S., Cesar A., Pereira C.D.S., Turra A. Assessment of microplastic toxicity to embryonic development of the sea urchin *Lytechinus variegatus* (Echinodermata: Echinoidea) // Marine Pollution Bulletin. 2015. V. 92. No. 1–2. P. 99–104. doi: 10.1016/j.marpolbul.2014.12.050

26. Farrelly T.A., Shaw I.C. Polystyrene as hazardous household waste // Household Hazardous Waste Management. IntechOpen, 2017. 1st February. doi: 10.5772/65865

27. Monographs volume 121: Styrene, styrene-7, 8-oxide, and quinolone // Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon. 2019. 355 p. [Internet resource] https://www.iarc.fr/ (Accessed: 26.04.2020).

28. Prokofieva E.S., Makhonko M.N., Shkrobova N.V. Plastic and its impact on the health of modern consumers // Byulleten meditsinskikh internet-konferentsiy. Nauka i innovatsii. 2013. V. 3. No. 11. P. 1176–1178 (in Russian).

29. The future of plastic // Nature Communications. 2018.V. 9. Article No. 2157 [Internet resource] https://www.nature.com/ (Accessed: 26.04.2020). doi: 10.1038/s41467-018-04565-2

30. Pletnev M.Yu. Polylactates are biodegradable polyesters. Analytical portal of the chemical industry [Internet resource] http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=7 (Accessed: 4.05.2020) (in Russian).

31. Negodyaev N.D., Morzherin O.S., Yeltsov Yu.Yu. Equipment and design principles for plastics processing enterprises. Yekaterinburg: UrFU, 2013. 144 p. [Internet resource] https://e.lanbook.com/book/98950 (Accessed: 26.08.2020) (in Russian).

32. Ivannikov A. Biodegradable bags will not save you from plastic pollution // Branch of the international non-profit organization Greenpeace in Russia [Internet resource] https://greenpeace.ru/author/alexandr-ivannikov/ (Accessed: 26.04.2020) (in Russian).

33. Gaev F. Properties of waste polymers and directions of use GU "NITsPURO" [Internet resource] https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=133 (Accessed: 26.04.2020) (in Russian).

34. Kozlovsky N.V., Blinovskaya Ya.Yu. Microplastic – a macro problem of the world ocean // International Journal of Applied and Fundamental Research. 2015. No. 10 (1). P. 159–162 (in Russian).

35. The strategy for the development of the industry for the processing, disposal and disposal of production and consumption waste for the period up to 2030: Order of the Government of the Russian Federation of 25.01.2018. No. 84-r. 2018. 59 p. [Internet resource] minpromtorg.gov.ru (Accessed: 26.08.2020) (in Russian).

36. Plastics – the facts 2019. An analysis of European plastics production, demand and waste data. Plastics Europe. 2019 [Internet resource] https://www.plasticseurope.org/application/files/1115/7236/4388/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf (Accessed: 26.04.2020).

УДК 504.064.36+691.175+025.4.03 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-216-222

Микроскопические частицы синтетических полимеров в пресноводных экосистемах: изученность и современное состояние

© 2020. О. В. Никитин[1], к. г. н., зав. кафедрой, В. З. Латыпова[1, 2], д. х. н., профессор, г. н. с., Т. Я. Ашихмина[3, 4], д. т. н., г. н. с., зав. лабораторией, Р. С. Кузьмин[5], директор, Э. И. Насырова[1], аспирант, И. И. Харипов[1], магистрант,
[1]Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18,
[2] Институт проблем экологии и недропользования АН РТ,
420087, Россия, г. Казань, ул. Даурская, д. 28,
[3]Вятский государственный университет,
610002, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
[4]Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167000, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
[5]ООО «Экоаудит»,
420061, Россия, г. Казань, ул. Сеченова, д. 17,
e-mail: olnova@mail.ru

В статье на основе анализа научных публикаций по продуктам распада пластиковых отходов (микропластикам) в водной среде в библиографических базах данных Web of Science (Clarivate Analytics) и eLIBRARY.RU (Научная электронная библиотека), проведена оценка представленности проблемы в научной литературе (по октябрь 2020 г.). Показано, что в мире исследование проблем, связанных с микропластиками, становится актуальной областью исследований: база Web of Science на запрос, содержащий термин «microplastic», выдаёт 5273 публикаций (первые – в 1975 г.), из них 503 (9,5%) относятся к пресноводным экосистемам; в последние годы наблюдается существенный рост доли публикаций в этой области – от 4,5% в 2013 г. до 11% в 2020 г. (3 и 175 публикаций соответственно). В отечественной литературе (по базе eLIBRARY.RU) тема микропластика в окружающей среде представлена слабо: 149 публикаций (первые – в 2015 г.), значительная часть публикаций (55%) – это обзорные статьи и исследования, посвящённые морским экосистемам; далее в порядке убывания – методические работы и работы по математическому моделированию поведения частиц микропластика в природных средах (18%), по воздействию микропластика на живые системы (5,8%). Непосредственно с исследованием пресноводных систем связаны всего 10 публикаций за 2015–2020 гг. (6,5%).

Охарактеризовано мировое производство пластмасс, основные источники поступления микропластика в водную среду, их потенциальная опасность для водных экосистем и сведения об уровне содержания частиц микропластика в различных пресноводных матрицах.

Ключевые слова: пластиковые отходы, микропластик, пресноводные экосистемы, изученность в литературе, мониторинг.

Microscopic particles of synthetic polymers in freshwater ecosystems: review and the current state of the problem

© 2020. O. V. Nikitin[1] ORCID: 0000-0002-6753-0597, V. Z. Latypova[1, 2] ORCID: 0000-0002-8490-6939, T. Ya. Ashikhmina[3, 4] ORCID: 0000-0003-4919-0047, R. S. Kuzmin[5] ORCID: 0000-0001-8066-1148, E. I. Nasyrova[1] ORCID: 0000-0001-6648-9185, I. I. Haripov[1] ORCID: 0000-0003-2782-730X,
[1]Kazan (Volga Region) Federal University,
18, Kremlovskaya St., Kazan, Russia, 420008,
[2]Institute of Problems of Ecology and Subsoil Use of the Academy of Sciences of Republic of Tatarstan,
28, Daurskaya St., Kazan, Russia, 420087,
[3]Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610002,
[4]Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the Ural Branch of RAS,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167000,
[5]Ekoaudit LLC,
17, Sechenova St., Kazan, Russia, 420061,
e-mail: olnova@mail.ru

Based on the analysis of scientific publications on the decomposition products of plastic waste (microplastics in the aquatic environment) in the Web of Science (Clarivate Analytics) and eLIBRARY.RU (Scientific Electronic Library) databases, an assessment of the problem's representation in the scientific literature (up to October 2020) was carried out. It is shown that in the world, the study of microplastics problems is becoming an urgent area of research. The Web of Science database for a request containing the term "microplastic" produces 5273 publications (the first in 1975), 503 (9.5%) of which refer to freshwater ecosystems; in recent years, there has been a significant increase in the share of publications in this area – from 4.5% in 2013 to 11% in 2020 (3 and 175 publications, respectively).

In Russian literature (according to the eLIBRARY.RU database), the study of microplastics in the environment is poorly represented: only 149 publications (the first one in 2015). A significant part of publications (55%) are review articles and studies devoted to marine ecosystems; further in descending order – methodical work and work on mathematical modeling of the behavior of microplastics in environments (18%), on the effect of microplastics on living systems (5.8%). Only ten publications for 2015–2020 are directly related to the study of freshwater ecosystems (6.5%).

The world production of plastics, the main sources of microplastics entering the aquatic environment, their potential hazard to aquatic ecosystems, and information on the level of microplastics in various freshwater matrices are characterized.

Keywords: plastic waste, microplastics, freshwater ecosystems, literature review, monitoring.

В научных публикациях последних лет поднимается одна из актуальных проблем, связанная с обнаружением в компонентах водной среды микропластика – продукта распада пластиков (крупнотоннажных искусственных материалов) в природной среде [1]. При этом основное внимание долгое время уделялось лишь морским экосистемам [2, 3]. В связи с этим анализ научных публикаций по продуктам распада пластиковых отходов в поверхностных пресных водах с целью оценки представленности данной проблемы в научной литературе является чрезвычайно актуальным.

В ходе работы на основе анализа научных публикаций по микропластикам в водных экосистемах в библиографических базах данных научного цитирования Web of Science (Clarivate Analytics) и eLIBRARY.ru (Научная электронная библиотека) дана оценка представленности проблемы в современной мировой и отечественной научной литературе (по октябрь 2020 г.); были охарактеризованы основные источники поступления микропластиков в водную среду, потенциальная опасность микропластиков для биотических компонентов водных экосистем и уровень содержания частиц микропластиков в различных пресноводных матрицах.

Оценка представленности проблемы микропластиков в пресноводных экосистемах в научной литературе

В работе осуществляли поиск по ключевым словам в библиографических базах данных научного цитирования Web of Science Core Collection (Clarivate Analytics) и eLIBRARY.RU (Научная электронная библиотека). Поисковый запрос для базы Web of Science – «microplastic*», «microplastic* *AND* freshwater» (поиск по названию, аннотации, ключевым словам); для базы eLIBRARY.RU – «микропластик» (по названию, аннотации, ключевым словам). Годы поиска – с момента первого упоминания по октябрь 2020 г.

До недавнего времени основное внимание было приковано к проблеме загрязнения микропластиком преимущественно морских экосистем. Это можно проиллюстрировать данными из базы данных научных публикаций Web of Science. На запрос, содержащий термин «microplastic*», система выдаёт 5273 публикаций (первые в 1975 г.), из них только 503 (9,5%) относятся к пресноводным системам (дополнительно содержат термин «freshwater»). В последние годы наметился значительный рост публикаций, сокращающий этот разрыв – от 4,5% публикаций в 2013 г. до 11% в 2020 г. (рис. 1). Среди стран лидерами являются Китай, США и Германия, на их долю приходится 53% всех публикаций в указанной области.

В отечественной базе eLIBRARY.RU количество публикаций, посвящённых микропластику в окружающей среде (ОС), существенно меньше – всего 149 (рис. 2), первые публикации датированы 2015 г., на последние два года приходится основная доля всех материалов (более 65%). Основная масса всех публикаций (55%) – это обзорные статьи и исследования, посвящённые морским экосистемам. Часть публикаций (18%) посвящена разбору и разработке методов отбора проб природных сред для выявления микропластикового загрязнения, а также математическому моделированию процессов загрязнения и поведения частиц микропластика в средах. Несколько статей (6%) посвящены воздействию на живые системы (содержание частиц микропластика в пищеварительном тракте, токсикологические исследования).

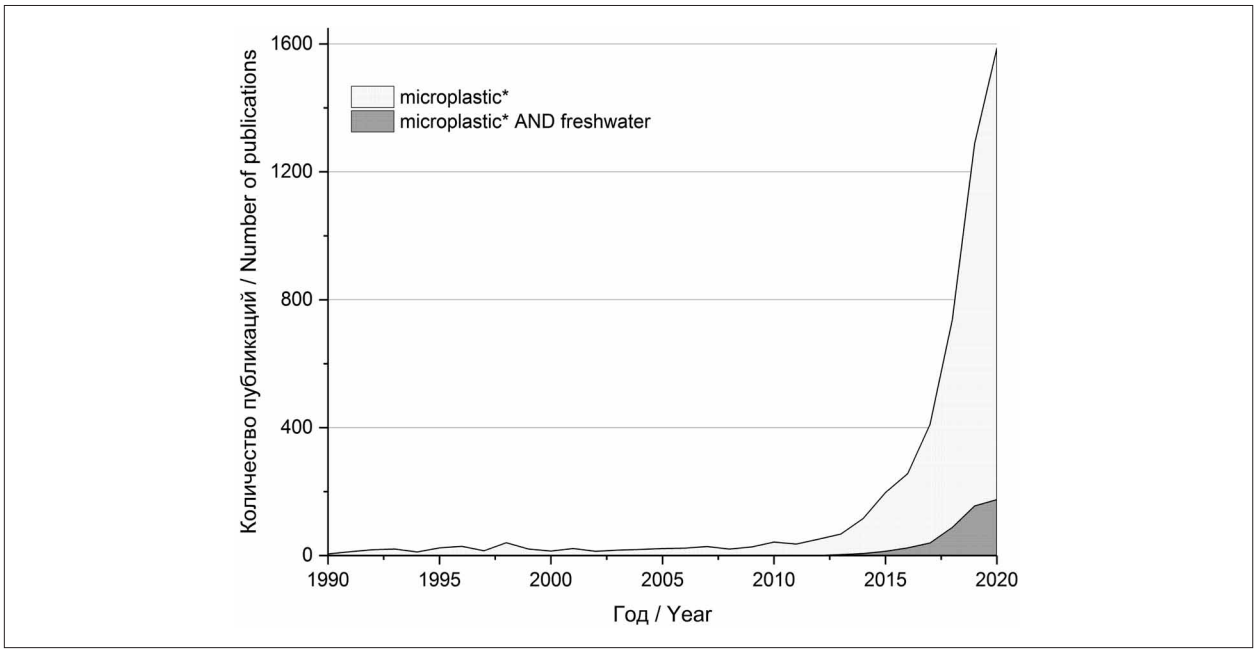


Рис. 1. Количество публикаций в базе Web of Science, посвящённых микропластику в пресноводных экосистемах, от общего количества публикаций
Fig. 1. The number of publications in the Web of Science database devoted to microplastics in freshwater ecosystems of the total number of publications

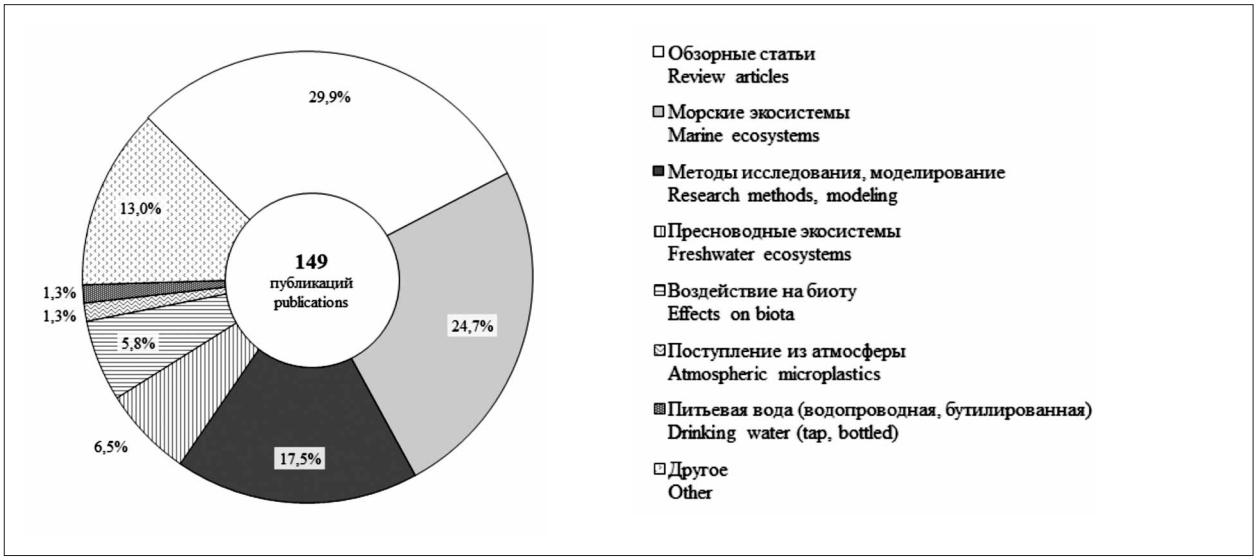


Рис. 2. Количество статей в базе eLIBRARY.ru, посвящённых различным аспектам исследования микропластика в окружающей среде
Fig. 2. The number of publications in the eLIBRARY.ru database devoted to various aspects of microplastics research in the environment

Непосредственно с исследованием пресноводных экосистем связаны всего 10 публикаций российских учёных. Две из них посвящены содержанию частиц микропластика в сточной воде водоканала г. Санкт-Петербурга [4]. Две описывают содержание микропластика в р. Дон в Цимлянском водохранилище (2019 г.) и в устьевой части [5]. Больше всего публикаций представлено по пресноводным системам Северо-Запада России: по акваториям р. Невы [6–8] и Ладожского озера [9, 10]. В частности, в ходе провёденных работ на Ладожском озере частицы микропластика были зарегистрированы во всех исследуемых образцах, независимо от места отбора по акватории и на притоках. Минимальная концентрация частиц микропластика (0,02 частиц/л) зафиксирована в северной части озера, вблизи острова Валаам. В южных частях озера концентрация резко возрастает и колеблется

от 0,8 до 2,4 частиц/л. Одновременно с работами на акватории Ладожского озера были проведены исследования на некоторых его притоках. Максимальные концентрации, составлявшие 2,4 частицы/л, зафиксированы в устье р. Морье, в нескольких километрах от свалки бытового мусора [9]. Также имеется информация по содержанию микропластика в р. Преголя (г. Калининград) и р. Раменка (ЮЗАО г. Москвы) [11].

В единичных исследованиях показано наличие частиц микропластика в атмосферных выпадениях [12], а также в водопроводной воде [13].

Характеристика мирового производства пластмасс, классификация микропластика и основные источники его поступления в водную среду

Мировое производство пластмасс (синтетических органических полимеров) сильно возросло за последние десятилетия: с 1,7 млн т в 1950 г. [14] до 348 млн т в 2017 г. [15]) и продолжает увеличиваться. Наиболее широко производимыми пластмассами являются полипропилен (PP), полиэтилен (PE), полистирол (PS), полиэтилентерефталат (PET) и поливинилхлорид (PVC) [16]. Вследствие больших объёмов производства и долговечности, пластмассы встречаются в ОС, что вызывает серьёзные опасения. По оценкам исследователей [17] на 2015 г., в ОС накопилось 4,9 млрд т. пластиковых отходов, что составляет около 60% от всех когда-либо произведённых пластмасс.

Одной из составляющих проблемы является достоверное обнаружение в континентальных поверхностных водах и мировом океане частиц микропластика. Под микропластиком преимущественно понимают мелкие полимерные частицы с размерами менее 5,0 мм [18, 19], включающие как пластиковые гранулы, изначально имеющие микроскопические размеры, так и фрагменты более крупных объектов. В литературе встречаются и иные варианты классификации частиц микропластика: < 1 мм [20], < 2 мм [21], 2–6 мм [22] и < 10 мм [23].

Выделяют два основных источника, приводящих к образованию микропластика: непосредственный привнос в водную среду со сточными водами (некоторые фрагменты (микро- и наночастицы), используемые в потребительских товарах, гранулы, входящие в состав косметических скрабов, или промышленные синтетические абразивы) и выветривание (выщелачивание) пластмассовых отходов и изделий в водной среде. Измельчение крупных кусков происходит за счёт воздействия микроорганизмов, процессов термоокисления, гидролиза, деформации и механического разрушения под воздействием солнечных лучей, ветра и волн [1].

В зависимости от источника поступления в ОС микропластики классифицируются как первичные и вторичные [14, 24]. Источники поступления микропластика в водные объекты, обсуждаемые в литературе [1], следует дополнить также одним из важнейших процессов дифференциации вещества в ОС – поверхностным стоком с индустриально освоенного водосбора (промышленные площадки предприятий, жилые массивы поселений, автотрассы, полигоны отходов, свалки, зоны рекреации и т. д.).

В таблице представлена классификация микропластика по источнику поступления и процессам, приводящим к его образованию с учётом отмеченных выше дополнений.

Воздействие микропластика на биотическую составляющую водных экосистем

Из-за своего небольшого размера микропластики могут заглатываться многочисленными организмами, включая представителей зоопланктона и других животных (моллюсков, ракообразных, рыб, птиц). Механизмы токсичности микропластика всё ещё плохо изучены, но его потенциальные токсические эффекты могут возникнуть в результате [26]:

1. Стресса, вызванного поеданием частиц, включая расход энергии на экскрецию, закупорку пищеварительной системы и появление так называемой ложной сытости.

2. Выделения добавок из пластмасс, включая пластификаторы.

3. Воздействия загрязнений, сорбированных микропластиками, таких как стойкие органические загрязнители и др.

Токсичные компоненты пластмасс и сорбированные в микропластике материалы могут представлять новые пути воздействия химических веществ при попадании в организм. Потенциальные эффекты от физического и химического воздействия микропластика включают в себя разнообразные поведенческие, морфологические, репродуктивные и токсикологические эффекты, оказывающие сублетальное и летальное воздействие. Пере-

Таблица / Table

Классификация микропластика по источнику поступления и процессам, приводящим к его образованию ([14] с изменениями) / Classification of microplastics by source of receipt and processes leading to its formation ([14] revised)

Группа микропластика Microplastics group	Источники поступления и процессы, приводящие к образованию микропластика / Input sources and processes leading to the formation of microplastics
Первичные микропластики Primary microplastics	*Поступление в водную среду компонентов в составе сточных вод / Entering the aquatic environment of components in wastewater*
	Средства личной гигиены (скрабирующие средства эксфолиантов и др.) / Specific personal care products containing microplastics as exfoliantsor abrasives
	Специальные лекарственные средства, включая средства для полировки зубов / Specific medical applications (e.g. dentist tooth polish)
	Промышленные абразивы / Industrial abrasives
	Буровые растворы / Drilling fluids for oil and gas exploration
	Сырьё для производства пластмасс, поверхностный сток с производственных тер-риторий / Raw materials for the production of plastics, runoff from processing facilities
Вторичные микропластики Secondary microplastics	*Поверхностный сток продуктов выветривания (выщелачивания) и разрушения пластмассовых отходов и изделий в местах размещения/использования пластмассовых изделий и отходов / Surface runoff of products of weathering (leaching) and destruction of plastic waste and products in the places of disposal and use of plastic products and waste*
	Пластиковые отходы / General littering, dumping of plastic waste
	Истирание пластика на свалках и объектах переработки / Abrasion and shredding of plastic in landfills and recycling facilities
	Пластиковые отходы после рекреационной активности / Plastic waste after recreational activities
	Пластмасса в составе органических отходов / Plastic items in organic waste
	Синтетические полимеры в составе красок / Paints based on synthetic polymers
	Полимеры в составе компостирующих добавок / Synthetic polymer particles used to improve soil quality and as composting additive
	Волокна, выделяемые из гигиенических средств / Release of fibres from hygiene products
	Волокна, выделяемые из синтетического текстиля / Release of fibres from synthetic textiles
	Истирание автомобильных шин / Abrasion ofcar tyres
	Выветривание (выщелачивание) в водной среде следующих пластмассовых изделий и отходов / Weathering (leaching) in the aquatic environment of the following plastic products and waste
	Пластиковые рыболовные снасти / Plastic fishing tackle
	Судовой мусор / Material lost or discarded from ships

численные эффекты наблюдались у множества организмов [25].

Опасение также вызывает тот факт, что загрязнение пресных вод частицами микропластика не ограничивается лишь поверхностными водами, частицы микропластика встречаются в подземных водах, в питьевой воде систем водоснабжения и бутилированной воде, обнаруживаются также в организме человека. Хотя характер наносимых ими повреждений не установлен, обычно указывается на возможность накопления микрочастиц в лёгких, закупорку сосудов, тромбообразование, проявления канцерогенного эффекта. Необходимо отметить, что в настоящее время не регламентирован и безопасный уровень концентрации частиц микропластиков (ПДК) в водных объектах [26].

Уровень содержания частиц микропластика в различных пресноводных матрицах

Исследования в мире показывают, что, как и в морской среде, частицы микропластика повсеместно встречаются в различных пресноводных матрицах в широком диапазоне концентраций ($1 \cdot 10^2$–10^8 частиц/м^3) [27]. Например, зарегистрированные концентрации микропластика в пробах поверхностных вод р. Рейн (Германия) в среднем составляют 892777 частиц/км^2 с пиковой концентрацией

3,9 млн частиц/км^2. В речных донных отложениях количество частиц колеблется от 228 до 3763 и от 786 до 1368 частиц/кг (р. Рейн и р. Майн, Германия) соответственно. Высокие концентрации микропластика в поверхностных водах отмечены для р. Янцзы у плотины Три ущелья, Китай (192–13617 частиц/км^2), что связано с отсутствием очистных сооружений в небольших городах, а также с проблемами инфраструктуры по переработке и удалению отходов. Эти исследования могут недооценивать фактические концентрации микропластика, потому что их разделение и идентификация основаны на методах визуального наблюдения и могут исключать обнаружение частиц в диапазонах субмикронных размеров [28].

Частицы микропластика представлены следующим рядом по снижению их концентрации в водах пресноводных экосистем для следующих типов пластиков из числа крупнотоннажных материалов:

полиэтилен (PE) ≈ полипропилен (PP) > стирольные пластики (PS) > поливинилхлорид (PVC) > полиэтилентерефталат (PET).

Представленный ряд, по-видимому, отражает, с одной стороны, глобальный спрос на пластик, а с другой, – более высокую склонность к седиментации PVC и PET в силу их более высокой плотности. Фрагменты, волокна, плёнка, пена и гранулы являются наиболее часто встречающимися формами микропластика при их миграции в водной среде [27].

Заключение

Таким образом, на основе анализа научных публикаций по микроскопическим частицам синтетических полимеров в водных экосистемах показано, что исследование микропластика в водах пресноводных экосистем становится актуальной областью исследований. В отечественной литературе (по базе eLIBRARY.RU) значительная часть публикаций (25%) посвящена микропластикам в морских экосистемах, непосредственно с исследованием пресноводных систем связано всего 6% публикаций (2015–2020 гг.). Можно отметить лишь одиночные исследования уровня содержания микропластика в воде и донных отложениях в акватории Ладожского озера, рек Невы, Дона, Преголи и Раменки.

Охарактеризовано мировое производство пластмасс, дана классификация микропластика по ряду критериев, описаны основные источники его поступления в водную среду, воздействие микропластика на биотические компоненты водных экосистем и уровень содержания частиц микропластика в различных пресноводных матрицах.

Исследование, проведённое в 2019 г. авторами данной статьи, выявило микропластик в поверхностных водах Казанского залива Куйбышевского водохранилища в количествах (60–350 частиц/м^3), соответствующих описанным в литературе различным пресноводным матрицам [27], а также позволило охарактеризовать фракции микропластика и рассчитать количество его ежегодного привноса в р. Волгу как фактора повышения токсикогенности среды обитания.

С учётом неизбежного роста мирового производства синтетических органических полимеров, обнаружения продуктов распада пластиковых отходов в водной среде и слабой изученности механизмов токсичности и опасности микропластика для живых организмов, важнейшими задачами в области обеспечения водной безопасности являются активизация исследований в рассматриваемой области в России, включение микропластика в число химико-биологических показателей действующей программы мониторинга пресноводных экосистем, создание системного подхода к его проведению на единой методологической основе и с использованием единой методической базы.

References

1. Kozlovskii N.V., Blinovskaia J.Y. Microplastic is world ocean marcoproblem // International Journal of Applied and Fundamental Research. 2015. No. 10. P. 159–162 (in Russian).

2. Nikitin O.V., Latypova V.Z., Minnegulova L.M., Nasyrova E.I. Microplastics pollution of freshwater environments: the need for monitoring and control // Chemistry and Environmental Engineering: Proceedings of the International Scientific Conference. Kazan: Publishing House of IP Sagieva A.R., 2019. P. 154–160 (in Russian).

3. Rumjantsev V.A., Pozdnyakov Sh.R., Kryukov L.N. To the issue based on the problem of microplastic in inlandwaters // Russian Journal of Applied Ecology. 2019. No. 2 (18). P. 60–64 (in Russian).

4. Pankova G.A., Rublevskaya O.N., Leonov L.V. Evaluation of the qualitative composition of domestic wastewater on example of St. Petersburg // Water Treatment. Water Preparation. Water Supply. 2015. No. 12 (96). P. 46–53 (in Russian).

5. Kleschenkov A.V., Lastovina T.A., Budnik A.P., Plyaka P.S., Filatova T.B. Some results of the study of microplastics in the mouth area of the Don // Complex Research of the World Ocean: Materialy V Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii molodykh uchenykh. Kaliningrad: Institut

okeanologii im. P.P. Shirshova Rossiyskoy akademii nauk, 2020. P. 417–418 (in Russian).

6. Kaurova Z.G., Karpov D.D. Study of microplastics in the Neva River and the Gulf of Finland // Actual problems of ecology and nature management: Materialy natsionalnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov, aspirantov, molodykh uchenykh i spetsialistov, posvyashchennoy 75-letiyu Pobedy v Velikoy Otechestvennoy voyne. Sankt-Peterburg: Sankt-Peterburgskaya gosudarstvennaya akademiya veterinarnoy meditsiny, 2020. P. 47–49 (in Russian).

7. Karpov D.D., Kaurova Z.G. Study on distribution of microplastics in water of the Neva River and the Finnish Gulf // Voprosy normativno-pravovogo regulirovaniya v veterinarii. 2020. No. 3. P. 159–161 (in Russian). doi: 10.17238/issn2072-6023.2020.3.159

8. Pozdnyakov Sh.R., Ivanova E.V., Guzeva A.V., Shalunova E.P., Martinson K.D., Tikhonova D.A. Studying the concentration of microplastic particles in water, bottom sediments and subsoils in the coastal area of the Neva Bay, the Gulf of Finland // Water Resources. 2020. V. 47. No. 4. P. 599–607. doi: 10.1134/S0097807820040132

9. Pozdnyakov Sh.R., Ivanova E.V. Estimation of the microplastics concentrations in the water column and bottom sediments of Ladoga Lake // Regionalnaya ekologiya. 2018. No. 4 (54). P. 48–52 (in Russian). doi: 10.30694/1026-5600-2018-4-48-52

10. Guzeva A.V., Zelenkovsky P.S., Ivanova E.V., Tikhonova D.A. Investigation of microplastic particles in the Gulf of Finland and Lake Ladoga // Complex Studies of the World Ocean: Materialy V Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii molodykh uchenykh. Kaliningrad: Institut okeanologii im. P.P. Shirshova Rossiyskoy akademii nauk, 2020. P. 414–415 (inRussian).

11. Morozova A.S., Mazlova E.A., Blinovskaya Ya.Yu., Kulikova O.A., Fomin E.I., Smirnov V.K. Microplastics research in the Russian seas and rivers coastal zone // Science, education, production in solving environmental problems (Ecology–2020): Materialy natsionalnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov, aspirantov, molodykh uchenykh i spetsialistov, posvyashchennoy 75-letiyu Pobedy v Velikoy Otechestvennoy voyne. Sankt-Peterburg: Sankt-Peterburgskaya gosudarstvennaya akademiya veterinarnoy meditsiny, 2020. P. 187–198 (in Russian).

12. Opekunov A.Yu., Opekunova M.G., Papyan E.E., Spassky V.V., Kukushkin S.Yu., Yanson S.Yu. Chemical composition of snow in Sibay City (Bashkortostan) as an indicator of environmental quality // Sustainable development of territories: theory and practice: Materialy X Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem, v 2-kh tomakh. V. 2. Sibay: Sibayskiy informatsionnyy tsentr filial GUP RB Izdatelskiy dom "Respublika Bashkortostan", 2019. P. 196–198 (in Russian).

13. Volobuev V.S., Gorzhanov V.V. Research of water quality from a water supply system based on polypropylene pipes // Metrological Support of Innovative Technologies: Tezisy Mezhdunarodnogo foruma. Sankt-Peterburg: GUAP, 2019. P. 29–31(in Russian).

14. Duis K., Coors A. Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects // Environ. Sci. Eur. 2016. V. 28 (1). P. 1–25. doi: 10.1186/s12302-015-0069-y

15. Plastics – the Facts 2018. An analysis of European plastics production, demand and waste data. Brussels: Plastics Europe, 2018. 61 p.

16. Andrady A.L. Microplastics in the marine environment // Marine Pollution Bulletin. 2011. V. 62 (8). P. 1596–1605. doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030

17. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made // Science Advances. 2017. V. 3 (7). Article No. e1700782. doi: 10.1126/sciadv.1700782

18. Barnes D.K.A., Galgani F., Thompson R.C., Barlaz M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments // Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci. 2009. V. 364 (1526). P. 1985–1998. doi: 10.1098/rstb.2008.0205

19. Rocha-Santos T., Duarte A.C. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment // TrAC Trends Anal. Chem. 2015. V. 65. P. 47–53. doi: 10.1016/j.trac.2014.10.011

20. Claessens M., Meester S.D., Landuyt L.V., Clerck K.D., Janssen C.R. Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast // Marine Pollution Bulletin. 2011. V. 62 (10). P. 2199–2204. doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.06.030

21. Ryan P.G., Moore C.J., van Franeker J.A., Moloney C.L. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment // Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci. 2009. V. 364 (1526). P. 1999–2012. doi: 10.1098/rstb.2008.0207

22. Derraik J.G.B. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review // Marine Pollution Bulletin. 2002. V. 44 (9). P. 842–852. doi: 10.1016/S0025-326X(02)00220-5

23. Graham E.R., Thompson J.T. Deposit- and suspension-feeding sea cucumbers (Echinodermata) ingest plastic fragments // J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 2009. V. 368 (1). P. 22–29. doi: 10.1016/j.jembe.2008.09.007

24. Cole M., Lindeque P., Halsband C., Galloway T.S. Microplastics as contaminants in the marine environment: a review // Marine Pollution Bulletin. 2011. V. 62 (12). P. 2588–2597. doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.09.025

25. da Costa J.P., Duarte A.C., Rocha-Santos T.A.P. Microplastics – occurrence, fate and behaviour in the environment // Comprehensive Analytical Chemistry. 2017. V. 75. P. 1–24. doi: 10.1016/bs.coac.2016.10.004

26. Savanina Ya.V., Barskiy E.L., Fomina I.A., Lobakova E.S. Pollution of aquatic medium by microparticle of polymers // ITNOU: informatsionnye tekhnologii v nauke, obrazovanii i upravlenii. 2019. No. 2 (12). P. 54–58 (in Russian).

27. Koelmans A.A., Mohamed Nor N.H., Hermsen E., Kooi M., Mintenig S.M., De France J. Microplastics in freshwaters and drinking water: critical review and assessment of data quality // Water Research. 2019. V. 155. P. 410–422. doi: 10.1016/j.watres.2019.02.054

28. Lambert S., Wagner M. Microplastics are contaminants of emerging concern in freshwater environments: an overview // Freshwater Microplastics. The Handbook of Environmental Chemistry / Eds. M. Wagner, S. Lambert. Springer, 2018. V. 58. P. 1–24. doi: 10.1007/978-3-319-61615-5_1

УДК 579.26;504.054

doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-223-230

Роль очистных сооружений сточных вод в распространении генов резистентности к антибиотикам

© 2020. И. С. Сазыкин, к. б. н., в. н. с., Т. Н. Ажогина, м. н. с.,
Л. Е. Хмелевцова, к. б. н., с. н. с., М. И. Хаммами, м. н. с.,
М. А. Сазыкина, д. б. н., в. н. с.,
Южный федеральный университет,
344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д. 194/2,
e-mail: issa@sfedu.ru, tazhogina@sfedu.ru, lehmelevcova@sfedu.ru,
mars@sfedu.ru, samara@sfedu.ru

Устойчивость микроорганизмов к антибиотикам в настоящее время является одной из актуальнейших проблем здравоохранения. Неоправданно широкое и слабо контролируемое применение антибиотиков приводит к взрывообразному росту количества резистентных штаммов бактерий и распространению генов резистентности к антибиотикам (АРГ). Установлено, что очистные сооружения являются «горячими точками» распространения нового вида загрязнений окружающей среды – АРГ. В данном обзоре обобщена информация о роли очистных сооружений в распространении генетических детерминант устойчивости к антибиотикам и проанализированы условия, благоприятствующие диссеминации резистентности. Подробно рассмотрены такие стрессорные факторы, как воздействие тяжёлых металлов и сублетальных доз антибиотиков. Показана роль мобильных элементов бактериального генома, таких как транспозоны и плазмиды, и бактериофагов в поддержании и распространении генетических детерминант устойчивости к антибиотикам в бактериальных популяциях очистных сооружений. Рассмотрено взаимодействие различных стрессорных воздействий, а также мобильных элементов генома и бактериофагов в процессе горизонтального переноса генетического материала. Оценена роль очистных сооружений, связанных со здравоохранением, и возможности дезинфекции в снижении уровня поступления в окружающую среду генов резистентности и бактерий, обладающих лекарственной устойчивостью.

Ключевые слова: устойчивость к антибиотикам, антибиотикорезистентные бактерии, очистные сооружения, городские сточные воды, горизонтальный перенос генов.

Role of wastewater treatment plants in distribution of antibiotic resistance genes

© 2020. I. S. Sazykin ORCID: 0000-0002-0864-1473, T. N. Azhogina ORCID: 0000-0003-0274-783X,
L. E. Khmelevtsova ORCID: 0000-0003-0781-2207, M. I. Khammami ORCID: 0000-0002-8438-9150,
M. A. Sazykina ORCID: 0000-0001-6974-3361,
Southern Federal University,
194/2, Stachki Prospekt, Rostov-on-Don, Russia, 344090,
e-mail: issa@sfedu.ru, tazhogina@sfedu.ru, lehmelevcova@sfedu.ru,
mars@sfedu.ru, samara@sfedu.ru

The resistance of microorganisms to antibiotics is currently one of the most relevant health problems. The unreasonably wide and poorly controlled use of antibiotics leads to an explosive increase in the number of resistant bacteria strains and the distribution of antibiotic resistance genes (ARGs). It is established that wastewater treatment plants (WWTPs) are hot spots of the distribution of a new type of environmental pollution, i. e. ARG. The information on the role of WWTPs in distribution of genetic determinants of resistance to antibiotics is summarized and the conditions facilitating resistance dissemination are analyzed in the review. Such stressors as influence of heavy metals and sublethal doses of antibiotics are described in detail. The role of mobile elements of bacterial genome, such as transposons and plasmids, and bacteriophages in maintenance and distribution of genetic determinants of antibiotic resistance in WWTPs bacterial populations is shown. Interaction of various stressors and also mobile elements of the genome and bacteriophages in the process of horizontal transfer of genetic material is considered. The role of WWTPs associated with healthcare and possibilities of disinfection for reducing the inflow of resistance genes and drug resistant bacteria into the environment is estimated.

Keywords: antibiotic resistance, antibiotic resistant bacteria, wastewater treatment plants, city sewage, horizontal transfer of genes.

Устойчивость к противомикробным препаратам является серьёзной проблемой общественного здравоохранения во всём мире. Широкое и всё более растущее использование антибиотиков и других противомикробных препаратов в медицине, ветеринарии, животноводстве, растениеводстве и в быту расширило разнообразие и распространение антибиотикорезистентных бактерий (АРБ) и генов резистентности к антибиотикам (АРГ) [1].

Чем больше антибиотиков используется для лечения или профилактики заболеваний, тем выше вероятность возникновения резистентных штаммов, и тем менее эффективными они станут со временем. Кроме того, риски для здравоохранения значительно возрастают, когда бактерии приобретают множественную устойчивость к антибиотикам, что делает лечение таких инфекций особенно затруднительным.

Гены резистентности к антибиотикам были обнаружены в различных нишах окружающей среды (ОС), включая почвы, озёра, реки, стоки очистных сооружений, донные отложения. В результате деятельности человека, включая повседневную жизнь, медицинское обслуживание и сельское хозяйство, образуются отходы, которые содержат различные уровни антибиотиков и их метаболитов, АРБ и АРГ. При попадании ОС, АРБ и АРГ представляют потенциальную опасность для здоровья людей и животных [2]. Они могут сохраняться в ОС, распространяться по суше и воде, и передаваться с помощью диких животных [3, 4].

Гены резистентности к антибиотикам обладают способностью распространяться среди бактерий. Наличие всего одной бактериальной клетки с генетическим изменением, которое придаёт устойчивость к антибиотику, является достаточным, чтобы в результате её последующей пролиферации появились резистентные бактерии, несущие АРГ, которые могут также передаваться между бактериальными клетками посредством горизонтального переноса генов (ГПГ) [2, 5]. Механизмы ГПГ включают в себя трансформацию (поглощение бактериальной клеткой ДНК из ОС); конъюгативную передачу мобильных генетических элементов, таких как плазмиды, транспозоны, интегроны, генные кассеты; и трансдукцию чужеродных генетических элементов бактериофагами [6]. Некоторые из этих механизмов могут передавать несколько АРГ одновременно.

В настоящее время АРГ считаются новым классом загрязнителей ОС [7]. Анализ почвенных образцов за последние 70 лет показал, что базальные уровни АРГ увеличиваются параллельно с современным массовым производством антибиотиков [8, 9]. Роль антропогенной активности в распространённости АРБ и АРГ привела к введению термина «экологическая устойчивость к антибиотикам» [10].

Очистные сооружения сточных вод – «горячие точки» распространения АРГ

Муниципальные очистные сооружения сточных вод (ОССВ) играют ключевую роль в защите ОС, в частности, природных водоёмов. Удаление органических веществ, химических загрязнителей и нежелательных микроорганизмов (МО) из сточных вод с помощью сочетания физико-химических и биологических методов обработки стало крупным технологическим достижением прошлого века. Тем не менее, конечные стоки далеки от стерильности и поставляют в ОССВ большое количество бактерий. Многие из этих бактерий содержат приобретённые АРГ и являются потенциальными носителями, способствующими распространению этих генов в микробиоме ОССВ [11, 12]. Одновременное присутствие на ОССВ АРБ, остаточных количеств антибиотиков и других селективных факторов, богатого запаса питательных веществ и возможность тесного межклеточного взаимодействия способствуют горизонтальному переносу АРГ. Это делает очистные сооружения одной из самых важных экологических ниш, влияющих на судьбу АРБ и АРГ.

Муниципальные очистные сооружения являются одним из наиболее важных источников поступления АРГ в ОС из-за высокой плотности клеток и загрязнения как антибиотиками, так и резистентными бактериями [13, 14]. Так, например, была проведена оценка содержания АРГ и транспозаз на городских очистных сооружениях в течение четырёх разных сезонов [15]. В сточных водах были обнаружены все исследуемые транспозазы и две трети анализируемых АРГ. Полученные результаты подтвердили ожидаемое более высокое относительное содержание большинства генов в поступающих канализационных водах и относительно более низкое содержание в сточных водах. Однако некоторые из генов, участвующих в ГПГ, такие как ген транспозазы типа *tn25* и клинические интегроны класса 1, в сточных водах содержались в большем количестве. Недавняя работа китайских исследователей показала, что различные АРГ

удаляются при обработке стоков с разной эффективностью [16]. Так, гены резистентности к тетрациклину эффективно элиминировались, в то время как *sulI*, который был самым многочисленным АРГ во входящих стоках, практически не был удалён при обработке стоков на очистных сооружениях.

Другое подобное исследование было направлено на определение сезонных моделей численности АРГ [17]. Образцы отбирались в течение двух лет из канализационной системы и очистных сооружений в г. Дрездене (Германия). Более высокое содержание АРГ было обнаружено осенью и зимой, что соответствовало более высоким показателям назначения антибиотиков врачами в эти сезоны.

В другом исследовании пробы воды ОССВ в пяти штатах Индии были оценены на предмет распределения АРГ среди *Escherichia coli*, устойчивых к цефалоспорину, и/или резистентных к расширенному спектру карбапенемов [18]. Было обнаружено, что 169 из 446 (37,9%) случайно выбранных изолятов *E. coli* устойчивы к расширенному спектру цефалоспоринов и/или карбапенемов. Было показано, что более половины из 169 изолятов устойчивы и к другим противомикробным препаратам.

Помимо легко метаболизируемого органического вещества, сточные воды содержат вещества-стрессоры, например, тяжёлые металлы (ТМ) и стойкие природные или синтетические соединения, включая остаточные количества антибиотиков и их метаболиты. Эти стрессоры могут формировать бактериальное сообщество из выживших МО, толерантных к таким неблагоприятным воздействиям [19]. Кроме того, стрессоры в сочетании с высокой питательной нагрузкой, стабильным pH, температурой, непосредственной близостью клеток во флокулах, могут способствовать горизонтальному переносу генетических элементов, кодирующих устойчивость к антибиотикам [20, 21]. В целом, условия, существующие в резервуарах биологической очистки, могут привести к росту бактериальной популяции, способной переносить неблагоприятные условия, включая антибиотики.

Влияние антибиотиков

Уровни антибиотиков, обнаруженные в бытовых сточных водах, варьируют от нанограммов до сотен микрограммов в 1 литре [22, 23]. Однако традиционные установки биологической очистки, в которых используются плотно агломерированные бактерии (хлопья активного ила или биоплёнки), изначально не были предназначены для снижения количества антибиотиков [22]. Наблюдаемое снижение содержания некоторых антибиотиков при очистке сточных вод в большей степени свидетельствует об их исчезновении благодаря биоадсорбции, а не об их биологическом разложении [24]. Это происходит потому, что бактерии конкурируют за быстрое поглощение органических веществ из сточных вод, а затем проводят более медленную метаболическую ассимиляцию [25]. Однако не все антибиотики сорбируются в фазу активного ила. В отличие от сорбирующихся тетрациклинов, сульфаметоксазол подвергается биотрансформации преимущественно в жидкой фазе, а сульфаметазин, офлоксацин и кларитромицин обнаруживали в очищенных стоках в значительной степени в неизмененном виде [16].

Часть этих клеток циклически возвращается в биологический резервуар, что позволяет обогащать осадок клетками, высоко адаптированными к условиям, преобладающим в ОССВ, включая присутствие широкого спектра стрессоров. Следовательно, вторичные стоки могут допускать сброс до 10^{12} АРБ/сут или 10^{18} АРГ/сут [19]. В этом контексте время пребывания АРБ в реакторе может быть критическим фактором, определяющим вероятность их размножения или участия в событиях ГПГ. Можно утверждать, что рециркуляция биомассы между различными резервуарами способствует обогащению осадка АРБ и АРГ.

Анализ распределения антибиотиков [26] показал, что в среднем 70% тетрациклина, поступающего на бытовые очистные сооружения, попадает в фазу активного ила. Для фторхинолонов (норфлоксацина и ципрофлоксацина) эта величина может возрасти до 80% [27].

Согласно [28], добавление плазмид удвоило скорость поглощения АРГ из внеклеточного матрикса в условиях стресса, вызванного присутствием антибиотиков (канамицин; 20 мг/л), по сравнению с опытом без внесения канамицина. Однако, в тех же условиях, в которых антибиотик создавал стресс, но без добавления плазмид, переноса АРГ не наблюдалось. Отмечалось, что скорость переноса плазмиды pB10 в микробиоту активного ила может быть значительно увеличена в присутствии от 10 до 100 частей на миллиард тетрациклина или сульфаметоксазола [21]. Аналогичные результаты были получены для тетрациклина (10 мкг/л), хлоргексидина

(24,4 мкг/л), триклозана (100 мкг/л), гентамицина (100 мкг/л) и сульфаметоксазола (1000 мкг/л) [29].

Показано, что бактерии в иле из бытовых очистных сооружений проявляют пониженную восприимчивость к антибиотикам, и в то же время в системе было обнаружено 140 клинически важных АРГ, расположенных на мобильных генетических элементах (МГЭ) [30]. Плазмиды играют крайне важную роль в распространении АРГ [31], в том числе, облегчая перенос интегративных и конъюгативных МГЭ [32].

Эти наблюдения показывают, что для быстрого распространения АРГ посредством естественной трансформации бактериальных клеток требуется не только внеклеточная ДНК, но и достаточное количество МГЭ, и присутствие антибиотиков, которые создают селективное давление. Биоадсорбция антибиотиков хлопьями ила обеспечивает эти две предпосылки.

Влияние тяжёлых металлов

Тяжёлые металлы оказывают относительно сильное селективное давление на бактерии. Встречаемость *int1*, АРГ и генов устойчивости к ТМ на муниципальных очистных сооружениях показана в работе [33]. Относительное содержание шести АРГ (*tetA*, *sulI*, *blaTEM*, *blaCTXM*, *ermB* и *qnrS)*, двух генов устойчивости к ТМ (*czcA* и *arsB*) и гена *int1* было изучено в пробах воды с трёх разных станций очистки сточных вод. Содержание генов *sulI*, генов устойчивости к ТМ и *int1* сильно коррелировало между собой.

Механизмы резистентности, индуцированные металлами, сгруппированы в три класса [34]. Первый механизм представляет собой устойчивость к перекрёстному отбору, когда один ген кодирует устойчивость как к антибиотикам, так и к металлам. Второй механизм – это устойчивость к совместному отбору, когда АРГ и металлорезистентные гены (МРГ) кодируют устойчивость к антибиотикам и металлам, соответственно; но физически они расположены близко (обычно в МГЭ, например, в плазмидах). Третий механизм – ко-регуляторная устойчивость, когда генетическая транскрипция объединяет устойчивость к металлам и антибиотикам, которая проявляется как неселективный, активный отток ингибирующих токсикантов, независимо от воздействия металлов или антибиотиков. Среди этих механизмов устойчивости, в системах биологической очистки чаще всего наблюдался совместный отбор устойчивости к антибиотикам и металлам, вероятно, из-за высокого содержания МГЭ [33].

Показано, что множественная лекарственная устойчивость чаще всего встречается в сочетании с резистентностью к металлам (25% всех образцов) [35]. Метагеномный анализ показал, что эффлюксные насосы, обеспечивающие мультирезистентность к металлам и антибиотикам, являются преобладающим механизмом (50–80% типов резистентности) в местах хранения и переработки бытовых отходов и в системах биологической очистки [36].

Роль бактериофагов в распространении АРГ

В очистных сооружениях значительная часть бактериальной популяции постоянно уничтожается бактериофагами. Высокие скорости их размножения (около $1 \cdot 10^{25}$ в секунду) значительно облегчают мультипликацию и приобретение генетических элементов другими бактериальными клетками посредством трансдукции [37]. Во время трансдукции фрагменты ДНК от инфицированного донора могут быть случайно загружены в фаг и затем перенесены в клетку реципиента. Агрегированная биомасса в системах обработки отходов густо заселена фагами [38]. Фаги часто заражают доминирующие штаммы бактерий в системах обработки отходов [39], где бактерии могут извлечь выгоду из приобретения АРГ и затем стать основными видами.

Важно отметить, что широко используемые технологии дезинфекции, включая УФ-облучение и хлорирование, не оказывают существенного влияния на инактивацию фаговых фракций АРГ [38, 40]. Показано, что АРГ (*blaTEM*, *blaCTX-M* и *sulI*) могут сохраняться дольше, когда они находятся в фагах, чем в бактериальной фракции [40]. Это говорит о том, что активное размножение бактериофагов в АРГ-несущих бактериях увеличивает время удерживания АРГ в системах обработки отходов. АРГ-содержащие фаги будут выбрасываться в ОС вместе с очищенными сточными водами, где они могут повторно инфицировать бактериальные популяции, не содержащие АРГ [41].

В результате функционирования вышеизложенных механизмов распространения детерминант лекарственной устойчивости, на выходе из очистных сооружений в сбрасываемых сточных водах и активном иле со-

держание АРБ и АРГ может в значительной степени варьировать.

Так, например, оценено высвобождение бактерий и АРГ в сточных водах и активном иле пяти очистных сооружений в штате Мичиган (США) [42]. После обработки диапазон концентраций АРГ в конечных очищенных стоках варьировал от необнаруживаемых до 10^6 геномных копий на 100 мл. Концентрации АРБ также варьировали в пределах от 10^2 до 10^5 КОЕ на 100 мл. В иле уровни АРГ варьировали от 10^6 до 10^9 геномных копий на 1 г. Для соответствующих АРБ количество варьировало от $3{,}2 \cdot 10^4$ до $1{,}9 \cdot 10^9$ КОЕ/г. Устойчивость к антибиотикам в очищенных сточных водах отмечалась также в работах [43, 44].

Очистные сооружения, ассоциированные со здравоохранением

Сточные воды больниц также несут потенциальный риск для здоровья населения и экологической безопасности [45]. Из-за широкого использования антибиотиков в больницах они могут представлять значительный риск в отношении распространения АРГ. Остатки антибиотиков, а также АРБ и АРГ обнаруживаются в сточных водах больниц и способствуют их распространению [46].

Так, устойчивые энтерококки были обнаружены в сточных водах больниц в концентрациях порядка 10^3 КОЕ/мл [47]. Задокументирована стойкая к противомикробным препаратам *E. coli* в сточных водах больниц на уровне 10^5 КОЕ/100 мл [48]. В больничных сточных водах в Турции обнаружены бактериальные изоляты с множественной устойчивостью к антибиотикам, включая ципрофлоксацин, триметоприм и цефтазидим [49]. Анализ устойчивых к ципрофлоксацину бактерий в сточных водах одной из больниц во Франции показал, что преобладающей группой были γ-протеобактерии [50]. В том случае, если больничные стоки попадают в очистные сооружения, они могут увеличить общее количество АРБ и АРГ в сточных водах, и, соответственно, в ОС.

Метагеномный подход был использован для исследования АРГ в иле из установок станций очистки фармацевтических сточных вод [51]. Результаты показали, что содержание АРГ в иле из фармацевтической очистной установки (54,7–585 млн$^{-1}$) было выше, чем в сточных водах (27,2–86,4 млн$^{-1}$).

В ОССВ со стадией дезинфекции клетки сталкиваются со стрессовыми условиями, вызванными процессом дезинфекции перед выбросом в ОС. Дезинфекция способствует удалению АРБ и АРГ [19]. При использовании дезинфекции погибает значительная часть клеток, в том числе АРБ, в то время как некоторая их часть под воздействием стресса переходит в состояние покоя. После снятия воздействия, вызывающего стресс, такие бактериальные клетки способны восстанавливаться, например, из-за разбавления конечного стока в принимающем водоёме или хранилище воды [52]. Некоторые дезинфицирующие средства, такие как перуксусная кислота или хлор, оказывают избирательное воздействие на АРГ [20]. Этот избирательный эффект означает, что даже если наблюдается уменьшение численности АРГ (копий гена/1 мл образца), относительная численность или распространённость гена (копий гена на общее количество бактерий) может увеличиться. Тем не менее, дезинфекцию следует использовать, в частности, для критических стоков, сбрасываемых больницами [12]. Даже при увеличении распространённости АРБ и АРГ после дезинфекции, она может привести к сокращению количества бактерий на 2–4 порядка [12]. В недавно опубликованном исследовании показано, что при очистке стоков в мембранном биореакторе можно достичь степени элиминации АРГ аналогичной дезинфекции, даже в присутствии антибиотиков [53].

Заключение

Бытовые стоки являются горячими точками распространения АРГ. При их обработке традиционно используются микробные сообщества с большой плотностью клеток, которые способствует распространению в них АРГ, и усугубляют проблемы лекарственной устойчивости в ОССВ, в которую поступают стоки.

В данном обзоре подчёркивается, что распространение АРГ не является случайным процессом, а требует селективного давления (металлов и антибиотиков) и наличия мобильных генетических элементов (например, плазмид). Очистные сооружения обеспечивают оба этих фактора.

Проанализирована возможность распространения АРГ бактериофагами. Количественное влияние бактериофагов на распространение АРГ ещё предстоит изучить.

Очевидно, что технологии очистки сточных вод, массово применяемые сегодня, не обеспечивают приемлемого уровня элиминации АРГ и АРБ. Генетические детерминанты

резистентности обнаруживаются после процесса обработки, при сбросе стоков в местах, расположенных ниже по течению от ОССВ. Нет сомнений в том, что увеличение АРБ и АРГ является глобальным кризисом в области здравоохранения, и что необходимо понимание и контроль путей их распространения. Роль природной среды в динамике АРГ и АРБ представляет собой в значительной степени мало исследованную область, вызывающую большой интерес, и имеющую большое практическое значение.

Необходимо расширять исследования в данной сфере. Это особенно актуально для России, ввиду практически полного отсутствия работ подобной направленности. В таких исследованиях необходимо использовать методологию, учитывающую сложность, присущую экологическим системам, подверженным постоянным изменениям.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 6.2379.2017/ПЧ), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-04-00787 А), гранта Президента Российской Федерации (грант № НШ 3464.2018.11).

References

1. Meek R.W., Vyas H., Piddock L.J.V. Nonmedical uses of antibiotics: time to restrict their use? // PLoS Biology. 2015. V. 13. Article No. e1002266. doi: 10.1371/journal.pbio.1002266

2. Ashbol N.J., Amezquita A., Backhaus T., Borriello P., Brandt K.K., Collignon P., Coors A., Finley R., Gaze W.H., Heberer T., Lawrence J.R., Larsson D.G., Mcewen S.A., Ryan J.J., Schonfeld J., Silley P., Snape J.R., Van Den Eede C., Topp E. Human health risk assessment (HHRA) for environmental development and transfer of antibiotic resistance // Environmental Health Perspectives. 2013. V. 121. P. 993–1001. doi: 10.1289/ehp.1206316

3. Berendonk T.U., Manaia C.M., Merlin C., Fatta-Kassinos D., Cytryn E., Walsh F., Burgmann H., Sorum H., Norstrom M., Pons M., Kreuzinger N., Huovinen P., Stefani S., Schwartz T., Kisand V., Baquero F., Martinez J.L. Tackling antibiotic resistance: the environmental framework // Nat. Rev. Microbiol. 2015. V. 13 (5). P. 310–317. doi: 10.1038/nrmicro3439

4. Vittecoq M., Godreuil S., Prugnolle F., Durand P., Brazier L., Renaud N., Arnal A., Aberkane S., Jean Pierre H., Gauthier Clerc M. Review: antimicrobial resistance in wildlife // Journal of Applied Ecology. 2016. V. 53. P. 519–529. doi: 10.1111/1365-2664.12596

5. Berglund B. Environmental dissemination of antibiotic resistance genes and correlation to anthropogenic contamination with antibiotics // Infection Ecology & Epidemiology. 2015. V. 5. Article No. 28564. doi: 10.3402/iee.v5.28564

6. Nwosu V.C. Antibiotic resistance with particular reference to soil microorganisms // Res. Microbiol. 2001. V. 152. P. 421–430. doi: 10.1016/S0923-2508(01)01215-3

7. Hsu C., Hsu B., Ji W., Chen J., Hsu T., Ji D., Tseng S., Chiu Y., Kao P., Huang Y. Antibiotic resistance pattern and gene expression of nontyphoid Salmonella in riversheds // Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. V. 22. P. 7843–7850. doi: 10.1007/s11356-014-4033-y

8. Graham D.W., Knapp C.W., Christensen B.T., McCluskey S., Dolfing J. Appearance of beta-lactam resistance genes in agricultural soils and clinical isolates over the 20(th) century // Sci Rep. 2016. V. 6. No. 1. Article No. 21550. doi: 10.1038/srep21550

9. Knapp C.W., Dolfing J., Ehlert P.A., Graham D.W. Evidence of increasing antibiotic resistance gene abundances in archived soils since 1940 // Environ Sci Technol. 2010. V. 44. No. 2. P. 580–587. doi: 10.1021/es901221x

10. Gaze W.H., Krone S.M., Joakim Larrson D.G., Li X.Z., Robinson J.A., Simonet P., Smalla K., Timinouni M., Topp E., Wellington E.M., Wright G.D., Zhu Y.G. Influence of humans on evaluation and mobilization of environmental antibiotic resistome // Emerging Infect. Dis. 2013. V. 19. No. 7. Article No. e120871. doi: 10.3201/ eid1907.120871

11. Rizzo L., Manaia C., Merlin C., Schwartz T., Dagot C., Ploy M.C., Michael I., Fatta-Kassinos D. Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: a review // Sci Total Env. 2013. V. 447. P. 345–360. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.01.032

12. Manaia C.M. Assessing the risk of antibiotic resistance transmission from the environment to humans: non-direct proportionality between abundance and risk // Trends Microbiol. 2017. V. 25. No. 3. P. 173–181. doi: 10.1016/j.tim.2016.11.014

13. Ferro G., Guarino F., Castiglione S., Rizzo L. Antibiotic resistance spread potential in urban wastewater effluents disinfected by UV/H_2O_2 process // Sci. Total Environ. 2016. V. 560–561. P. 29–35. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.047

14. Nikitina A.A., Kalininskiy V.B., Darmov I.V. The study of antibiotic resistance of bacteria isolated from wastewater in Kirov // Dezinfektsiya. Antiseptika. 2015. V. 6. No. 1 (21). P. 36–43 (in Russian).

15. Karkman A., Johnson T.A., Lyra C., Stedtfeld R.D., Tamminen M., Tiedje J.M., Virta M. Highthroughput quantification of antibiotic resistance genes from an urban wastewater treatment plant // FEMS Microbiol. Ecol. 2016. V. 92. No. 3. Article No. fiw014. doi: 10.1093/femsec/fiw014

16. Liu H., Zhou X., Huang H., Zhang J. Prevalence of antibiotic resistance genes and their association with antibiotics in a wastewater treatment plant: process distribution and analysis // Water. 2019. V. 11 (12). Article No. 2495. doi: 10.3390/w11122495

17. Caucci S., Karkman A., Cacace D., Rybicki M., Timpel P., Voolaid V., Gurke R., Virta M., Berendonk T.U. Seasonality of antibiotic prescriptions for outpatients and resistance genes in sewers and wastewater treatment plant outflow // FEMS Microbiol. Ecol. 2016. V. 92. Article No. fiw014. doi: 10.1093/femsec/fiw014

18. Akiba M., Sekizuka T., Yamashita A., Kuroda M., Fujii Y., Murata M., Lee K., Joshua D.I., Balakrishna K., Bairy I., Subramanian K., Krishnan P., Munuswamy N., Sinha R.K., Iwata T., Kusumoto M., Guruge K.S. Distribution and relationships of antimicrobial resistance determinants among extended-spectrum-cephalosporinresistant or carbapenem-resistant Escherichia coli Isolates from rivers and sewage treatment plants in India // Antimicrob. Agents Chemother. 2016. V. 60. No. 5. P. 2972–2980. doi: 10.1128/AAC.01950-15

19. Manaia C.M., Macedo G., Fatta-Kassinos D., Nunes O.C. Antibiotic resistance in urban aquatic environments: can it be controlled? // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2016. V. 100. P. 1543–1557. doi: 10.1007/s00253-015-7202-0

20. Di Cesare A., Fontaneto D., Doppelbauer J., Corno G. Fitness and recovery of bacterial communities and antibiotic resistance genes in urban wastewaters exposed to classical disinfection treatments // Environ. Sci. Technol. 2016. V. 50. P. 10153–10161. doi: 10.1021/acs.est.6b02268

21. Kim S., Yun Z., Ha U.H., Lee S., Park H., Kwon E.E., Cho Y., Choung S., Oh J., Medriano C.A., Chandran K. Transfer of antibiotic resistance plasmids in pure and activated sludge cultures in the presence of environmentally representative micro-contaminant concentrations // Sci. Total Environ. 2014. V. 468–469. P. 813–820. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.08.100

22. Marx C., Gunther N., Schubert S., Oertel R., Ahnert M., Krebs P., Kuehn V. Mass flow of antibiotics in a wastewater treatment plant focusing on removal variations due to operational parameters // Sci Total Environ. 2015. V. 538. P. 779–788. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.112

23. Kulkarni P., Olson N.D., Raspanti G.A., Goldstein R.E.R., Gibbs S.G., Sapkota A., Sapkota A.R. Antibiotic concentrations decrease during wastewater treatment but persist at low levels in reclaimed water // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2017. V. 14. Article No. E668. doi: 10.3390/ijerph14060668

24. Kümmerer K. Pharmaceuticals in the Environment: sources, fate, effects and risks, 3rd edn. Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 2008. 521 p.

25. Chua H., Hua F.L. Effects of a heavy metal (zinc) on organic adsorption capacity and organic removal in activated sludge // Appl Biochem Biotechnol. 1996. V. 57. No. 8. P. 845–849. doi: 10.1007/BF02941764

26. Zhou L.J., Ying G.G., Liu S., Zhao J.L., Yang B., Chen Z.F., Lai H.J. Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China // Sci Total Environ. 2013. V. 452–453. P. 365–376. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.03.010

27. Lindberg R.H., Olofsson U., Rendahl P., Johansson M.I., Tysklind M., Andersson B.A.V. Behavior of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge // Environ Sci Technol. 2006. V. 40. No. 3. P. 1042–1048. doi: 10.1021/es0516211

28. Mao D., Luo Y., Mathieu J., Wang Q., Feng L., Mu Q., Feng C., Alvarez P.J. Persistence of extracellular DNA in river sediment facilitates antibiotic resistance gene propagation // Environ Sci Technol. 2014. V. 48. No. 1. P. 71–78. doi: 10.1021/es404280v

29. Jutkina J., Marathe N.P., Flach C.F., Larsson D.G.J. Antibiotics and common antibacterial biocides stimulate horizontal transfer of resistance at low concentrations // Sci. Total Environ. 2018. V. 616–617. P. 172–178. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.312

30. Szczepanowski R., Linke B., Krahn I., Gartemann K.H., Gutzkow T., Eichler W., Puhler A., Schluter A. Detection of 140 clinically relevant antibiotic-resistance genes in the plasmid metagenome of wastewater treatment plant bacteria showing reduced susceptibility to selected antibiotics // Microbiology. 2009. V. 155 (Pt. 7). P. 2306–2319. doi: 10.1099/mic.0.028233-0

31. Li Q., Chang W., Zhang H., Hu D., Wang X. The role of plasmids in the multiple antibiotic resistance transfer in ESBLs-producing *Escherichia coli* isolated from wastewater treatment plants // Front. Microbiol. 2019. V. 10. Article No. 633. doi: 10.3389/fmicb.2019.00633

32. Che Y., Xia Y., Liu L., Li A.D., Yang Y., Zhang T. Mobile antibiotic resistome in wastewater treatment plants revealed by Nanopore metagenomic sequencing // Microbiome. 2019. V. 7 (1). Article No. 44. doi: 10.1186/s40168-019-0663-0

33. Di Cesare A., Eckert E.M., D'Urso S., Bertoni R., Gillan D.C., Wattiez R., Corno G. Co-occurrence of integrase 1, antibiotic and heavy metal resistance genes in municipal wastewater treatment plants // Water Res. 2016. V. 94. P. 208–214. doi: 10.1016/j.watres.2016.02.049

34. Baker-Austin C., Wright M.S., Stepanauskas R., McArthur J.V. Coselection of antibiotic and metal resistance // Trends Microbiol. 2006. V. 14. No. 4. P. 176–182. doi: 10.1016/j.tim.2006.02.006

35. Li L.G., Xia Y., Zhang T. Co-occurrence of antibiotic and metal resistance genes revealed in complete genome collection // ISME J. 2017. V. 11. No. 3. P. 651–662. doi: 10.1038/ismej.2016.155

36. Christgen B., Yang Y., Ahammad S.Z., Li B., Rodriquez D.C., Zhang T., Graham D.W. Metagenomics shows that low-energy anaerobic-aerobic treatment reactors reduce antibiotic resistance gene levels from domestic wastewater // Environ Sci Technol. 2015. V. 49. No. 4. P. 2577–2584. doi: 10.1021/es505521w

37. Canchaya C., Fournous G., Chibani-Chennoufi S., Dillmann M.L., Brüssow H. Phage as agents of lateral gene transfer // Curr Opin Microbiol. 2003. V. 6. No. 4. P. 417–424. doi: 10.1016/S1369-5274(03)00086-9

38. Colomer-Lluch M., Calero-Caceres W., Jebri S., Hmaied F., Muniesa M., Jofre J. Antibiotic resistance genes in bacterial and bacteriophage fractions of Tunisian and Spanish wastewaters as markers to compare the antibiotic resistance patterns in each population // Environ Int. 2014. V. 73. P. 167–175. doi: 10.1016/j.envint.2014.07.003

39. Shapiro O.H., Kushmaro A., Brenner A. Bacteriophage predation regulates microbial abundance and diversity in a full-scale bioreactor treating industrial wastewater // ISME J. 2010. V. 4. No. 3. P. 327–336. doi: 10.1038/ismej.2009.118

40. Calero-Caceres W., Muniesa M. Persistence of naturally occurring antibiotic resistance genes in the bacteria and bacteriophage fractions of wastewater // Water Res. 2016. V. 95. P. 11–18. doi: 10.1016/j.watres.2016.03.006

41. Thingstad T.F. Elements of a theory for themechanisms controlling abundance, diversity, and biogeochemical role of lytic bacterial viruses in aquatic systems // Limnol Oceanogr. 2000. V. 45. No. 6. P. 1320–1328. doi: 10.4319/lo.2000.45.6.1320

42. Munir M., Wong K., Xagoraraki I. Release of antibiotic resistant bacteria and genes in the effluent and biosolids of five wastewater utilities in Michigan // Water Res. 2011. V. 45. P. 681–693. doi: 10.1016/j.watres.2010.08.033

43. Gao P., Munir M., Xagoraraki I. Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant // Sci. Total Environ. 2012. V. 421–422. P. 17–183. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.01.061

44. Rosenberg Goldstein R.E., Micallef S.A., Gibbs S.G., George A., Claye E., Sapkota A., Joseph S.W. Detection of vanomycin-resistant enterococci (VRSE) at four U.S. wastewater treatment plants that provide effluent for reuse // Sci. Total Environ. 2014. V. 466–467. P. 404–411. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.07.039

45. Carraro E., Bonetta S., Bertino C., Lorenzi E., Bonetta S., Gilli G. Hospital effluents management: Chemical, physical, microbiological risks and legislation in different countries // J. Environ. Manage. 2016. V. 168. P. 185–199. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.11.021

46. Harris S.J., Cormican M., Cummins C. Antimicrobial residues and antimicrobial-resistant bacteria: impact on the microbial environment and risk to human health – a review // Hum. Ecol. Risk Assess. 2012. V. 18. 767–809. doi: 10.1080/10807039.2012.688702

47. Verlicchi P., Aukidy M., Galletti A., Petrovic M., Barceló D. Hospital effluent: investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment // Sci. Total Environ. 2012. V. 430. P. 109–118. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.055

48. Harris S., Morris C., Morris D., Cormican M., Cummins E. Antimicrobial resistant Escherichia coli in the municipal wastewater system: effect of hospital effluent and environmental fate // Sci. Total Environ. 2014. V. 468–469. P. 1078–1085. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.09.017

49. Yilmaz G., Kaya Y., Vergili I., Beril Gonder Z., Ozhan G., Celik B.O., Altinkum S.M., Bagdatli Y., Boergers A., Tuerk J. Characterization and toxicity of hospital wastewaters in Turkey // Environ. Monit. Assess. 2017. V. 189. Article No. 55. doi: 10.1007/s10661-016-5732-2

50. Ory J., Bricheux G., Togola A., Bonnet J.L., Donnadieu-Bernard F., Nakusi L., Forestier C., Traore O. Ciprofloxacin residue and antibiotic-resistant biofilm bacteria in hospital effluent // Environ. Pollut. 2016. V. 214. P. 635–645. doi: 10.1016/j.envpol.2016.04.033

51. Tao W., Zhang X.X., Zhao F., Huang K., Ma H., Wang Z., Ye L., Ren H. High levels of antibiotic resistance genes and their correlations with bacterial community and mobile genetic elements in pharmaceutical wastewater treatment bioreactors // PLoS One. 2016. V. 11. No. 6. Article No. e0156854. doi: 10.1371/journal.pone.0156854

52. Sousa J.M., Macedo G., Pedrosa M., Becerra-Castro C., Castro-Silva S., Pereira M.F.R., Silva A.M.T., Nunes O.C., Manaia C.M. Ozonation and UV 254 nm radiation for the removal of microorganisms and antibiotic resistance genes from urban wastewater // J. Hazard. Mater. 2017. V. 323. P. 434–441. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.096

53. Zhu Y., Wang Y., Zhou S., Jiang X., Ma X., Liu C. Robust performance of a membrane bioreactor for removing antibiotic resistance genes exposed to antibiotics: Role of membrane foulants // Water Research. 2018. V. 130. P. 139–150. doi: 10.1016/j.watres.2017.11.067

УДК 378.4;628.54 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-231-236

Подготовка кадров для решения проблемы обезвреживания техногенных отходов I и II классов опасности

© 2020. А. Г. Мажуга[1], д. х. н., ректор,
В. А. Колесников[1], д. т. н., зав. кафедрой,
Д. О. Лемешев[1], к. т. н., декан, Т. В. Конькова[1], д. т. н., профессор,
М. В. Корольков[2], к. т. н., первый зам. ген. директора
по реализации экологических проектов,
А. В. Колесников[1], к. т. н., доцент,
[1]Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,
[2]ФГУП «Федеральный экологический оператор»,
119017, Россия, г. Москва, Пыжевский переулок, д. 6,
e-mail: kolesnikov@muctr.ru

Создание новых отраслей развития научно-технического прогресса требует нового подхода и в подготовке профессиональных кадров. Базовым по подготовке специалистов, химиков-технологов промышленного производства среди химико-технологических университетов РФ и СНГ является Российский химико-технологический университет (РХТУ) им. Д.И. Менделеева, которому в декабре 2020 г. исполняется 100 лет. Выпускники университета работают на различных химических предприятиях России и во многих странах мира.

В этом году, на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева, совместно с ФГУП «Федеральный экологический оператор», создан федеральный научно-образовательный Консорциум «Передовые ЭкоТехнологии», членами которого, кроме РХТУ им. Д.И. Менделеева, являются высшие учебные заведения (Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., Вятский государственный университет, Удмуртский государственный университет, Курганский филиал РАНХиГС, Иркутский национальный исследовательский технический университет). На территориях данных регионов планируется создать новые производственно-технические комплексы по утилизации и обезвреживании промышленных отходов I и II классов опасности. Одной из важных задач Консорциума является подготовка кадров через систему высшего образования, дополнительного профессионального образования в области технологий переработки промышленных отходов в рамках сетевых образовательных программ, с привлечением ведущих учёных, академиков, профессоров, доцентов. Работа в данном направлении уже начата. Созданы менделеевские классы на базе школ в Саратовской, Кировской, Курганской областях и в Удмуртской Республике, где планируется создавать производственно-технические комплексы по утилизации и обезвреживанию промышленных отходов I и II классов опасности, с целью привлечения внимания выпускников школ к данной специальности. В вузах разрабатываются новые образовательные программы в области технологий переработки промышленных отходов. В РХТУ по новой программе обращения с отходами начата подготовка магистров.

Как на сегодня, так и в будущем новая отрасль экономики «Обращение с отходами» будет успешно развиваться, а подготовленные в вузах специалисты выпускники внесут достойный вклад в решение проблемы обезвреживания отходов I и II классов опасности на новых экологически безопасных предприятиях (экотехнопарках), создаваемых в различных регионах нашей страны.

Ключевые слова: РХТУ им. Д.И. Менделеева, вузы, Консорциум «Передовые ЭкоТехнологии», экотехнопарки, подготовка и переподготовка кадров.

Training of personnel for solving the problem of neutralization of man-made waste of I and II hazard classes

© 2020. A. G. Mazhuga[1] ORCID: 0000-0002-5184-5551,
V. A. Kolesnikov[1] ORCID: 0000-0002-3965-4728, D. O. Lemeshev[1] ORCID: 0000-0001-5645-1909,
T. V. Konkova[1] ORCID: 0000-0001-7495-7495, M. V. Korolkov[2] ORCID: 0000-0002-6693-1719,
A. V. Kolesnikov[1] ORCID: 0000-0002-4586-6612,
[1]Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR),
9, Miusskaya Ploshchad, Moscow, Russia, 125047,

[2]Federal State Unitary Enterprise
"Federal Environmental Operator",
6, Pyzhevsky Pereulok, Moscow, Russia, 119017,
e-mail: kolesnikov@muctr.ru

Creation of new sectors for the development of scientific and technological progress requires a new approach in the training of professional personnel. The base for the training of specialists, industrial chemists-technologists among the chemical-technological universities of the Russian Federation and the CIS is Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (PCTU), who turns 100 in December 2020. University graduates work at various chemical enterprises in Russia and in many countries of the world.

This year, on the basis of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, together with the Federal State Unitary Enterprise "Federal Ecological Operator", the Federal Scientific and Educational Consortium "Advanced EcoTechnologies" was created. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, there are higher educational institutions (Saratov State Technical University named after GagarinYu.A., Vyatka State University, Udmurt State University, Kurgan branch of the Russian Academy of National Economy and Public Administration, Irkutsk National Research Technical University). On the territories of these regions, it is planned to create new production and technical complexes for recycling and disposal of industrial waste of I and II hazard classes. One of the important tasks of the Consortium is to train personnel through the system of higher education, additional professional education in the field of industrial waste processing technologies within the framework of network educational programs, with the involvement of leading scientists, academicians, professors, associate professors. Work in this direction has already begun. Mendeleev classes have been created on the basis of schools in the Saratov, Kirov, Kurgan regions and in the Udmurt Republic, where it is planned to create production and technical complexes for the recycling and disposal of industrial waste of I and II hazard classes in order to attract the attention of school graduates to this specialty. The universities are developing new educational programs in the field of industrial waste processing technologies. At the RCTU, a new program for waste management has begun training masters.

Both today and in the future, the new branch of the economy "Waste Management" will develop successfully, and graduates trained in universities will make a worthy contribution to solving the problem of neutralizing waste of I and II hazard classes at new environmentally friendly enterprises (technoparks) created in different regions of our country.

Keywords: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, universities, the Consortium "Advanced EcoTechnologies", ecotechnological parks, training and retraining of personnel.

XXI век войдёт в историю нашего государства созданием новых отраслей экономики и особое место в их ряду занимает направление «Обращение с отходами». Создание новых отраслей развития научно-технического прогресса требует нового подхода и в подготовке профессиональных кадров.

Кузницей кадров инженеров, специалистов химиков-технологов в Российской Федерации является Российский химико-технологический университет (РХТУ) им. Д.И. Менделеева, которому в декабре 2020 г. исполняется 100 лет. В мире университет известен своими выпускниками, которые работают на различных химических предприятиях. Университет активно сотрудничает с ведущими университетами разных стран (Евразийского экономического союза (ЕАЭС), Европейского союза (ЕС), Союза стран с развивающейся экономикой (БРИКС – Бразилия, Россия, Индия, КНР, ЮАР), США, Китая, Японии, является базовым по подготовке кадров среди химико-технологических университетов РФ и СНГ.

Целью данной работы было показать опыт ведущего вуза страны РХТУ им. Д.И. Менделеева и участников вузов – членов созданного Консорциума по решению проблемы подготовки кадров для новой отрасли переработки отходов, привлечь внимание к решению данной проблемы других вузов и предприятий.

Подготовка инженеров-технологов на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева

Проблемами обезвреживания техногенных отходов химических производств, решением проблем охраны окружающей среды, подготовкой кадров для данного направления профессорско-преподавательский состав университета начал заниматься вплотную с 70–90 х гг. прошлого века.

По инициативе профессоров МХТИ им. Д.И. Менделеева А.И. Родионова, Н.В. Кельцева, Н.С. Торочешникова в 1973 г. была создана первая в СССР кафедра технологии рекуперации вторичных материалов промышленности, которая в 90-х годах преобразована в кафедру технологии защиты биосферы. Среди первых выпускников по данной специальности является В.Н. Грунский, д. т. н., профессор, в настоящее время заведующий кафедрой общей химической технологии, известный специалист в области катализа.

В 1985 г. в МХТИ создана первая в СССР кафедра Промышленной экологии (заведующий кафедрой д. х. н., профессор В.В. Тарасов). Вскоре в 1989 г. создан первый в стране факультет Промышленной экологии (декан д. т. н., профессор Н.Е. Кручинина). В создании данных структурных подразделений университета активное участие принимали: член-корр. Г.А. Ягодин, ректор университета; академик РАН П.Д. Саркисов, профессора: А.И. Родионов, Н.В. Кельцев, Н.С. Торочешников.

За последние 30 лет активно участвуют в подготовке кадров и решении научно-технологических проблем в области промышленной экологии и обезвреживании техногенных отходов, обеспечением технологической безопасности и ресурсосбережения в химико-технологических процессах ряд ведущих учёных университета: член-корреспондент РАН Н.П. Тарасова, профессор Н.Е. Кручинина, профессор В.Н. Клушин, профессор А.В. Десятов, профессор В.А. Колесников, профессор Г.Г. Каграманов, профессор Н.И. Акинин, академик РАН В.П. Мешалкин.

Учёные РХТУ им. Д.И. Менделеева за последние 5 лет выполнили большое количество научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по тематике обезвреживания техногенных отходов:

1. Разработка технологий, обеспечивающих предотвращение образования и ликвидации химически опасных отходов гальванических производств.

2. Повышение эффективности процессов переработки и утилизации высокотоксичных жидких техногенных отходов гальванических производств.

3. Разработка технических решений для предотвращения сброса жидких техногенных отходов на предприятиях, использующих гальванохимические процессы обработки поверхности.

4. Утилизация техногенных отходов горно-обогатительного и металлургического производств электрохимическими и экстракционными методами с получением цветных металлов.

Знания, умения и компетенции, которыми должен обладать специалист новой отрасли «Обращение с отходами»

Создание в современных условиях новой отрасли экономики переработки отходов требует от специалистов этого профиля новых знаний, умений и компетенций в области данного стратегического направления, по которому отрасль будет развиваться. Надо научить специалистов данного профиля экономно использовать природный ресурс и работать с ним в целях безотходного или малоотходного производства, чётко знать характеристики сырья и границы применимости. Уметь разработать и управлять технологическим процессом по обезвреживанию, утилизации и рециклингу отхода, знать, как их оптимизировать и масштабировать, за счёт чего возможно обеспечить малые энергозатраты, высокую производственную безопасность, чистоту получаемого продукта из вторичного сырья и как обеспечить экологическую безопасность окружающей среды. Без знаний современного правового регулирования в области обращения с отходами, без надёжной химической аналитики и диагностики, без применения методологии химического исследования, сочетания дифференциации и интеграции нескольких приёмов, технологий и подходов, по которым недостаточно подготовлен современный специалист, решить эти важные задачи невозможно. И, наконец, важной компетенцией специалистов данной отрасли является знание основ цифровых технологий, программирования, моделирования, умение работать на новейших современных приборах и оборудовании, быть социокоммуникабельным и востребованным.

Поэтому не случайно одним из направлений деятельности созданного на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева федерального научно-образовательного Консорциума «Передовые ЭкоТехнологии» является подготовка кадров через систему высшего образования, дополнительного профессионального образования в области технологий переработки промышленных отходов в рамках сетевых образовательных программ участников Консорциума. Данное направление включено и в комплексную научно-техническую программу (КНТП), с проектом которой руководство Консорциума планирует обратиться в Правительство Российской Федерации.

Все высшие учебные заведения (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Саратовский государственный технический университет (СГТУ) им. Гагарина Ю.А., Вятский государственный университет, Удмуртский государственный университет, Иркутский национальный исследовательский технический университет) – члены Консорциума нацелены на решение данной задачи.

Методы и подходы участников Консорциума к решению проблемы подготовки специалистов для новой отрасли переработки отходов

Работа в данном направлении уже начата. Созданы менделеевские классы на базе школ в Саратовской, Кировской, Курганской областях и в Удмуртской Республике, где планируется создавать производственно-технические комплексы по утилизации и обезвреживанию промышленных отходов I и II классов опасности, с целью привлечения внимания выпускников школ к данной специальности. В вузах разрабатываются новые образовательные программы в области технологий переработки промышленных отходов.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева уже в 2020 г. по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология создана магистерская программа «Технологии обезвреживания жидких техногенных отходов и водоподготовка» (произведён первый набор магистров на 2020/2021 учебный год). Новая программа включает такие дисциплины как:

– Централизованное обезвреживание техногенных отходов I и II классов опасности.

– Проектирование технологических схем обезвреживания жидких техногенных отходов.

– Экологический катализ: научные и практические аспекты.

Обучающиеся будут ознакомлены с видами отходов I–II классов опасности, которые планируется поставлять на централизованную переработку, с технологиями и оборудованием для 10 технологических линий (утилизации: кислотно-щелочных отходов; хром- и цианосодержащих отходов; отходов, содержащих органические и комплексообразующие компоненты; медно-аммиачных отходов; серебросодержащих отходов и линии приготовления реагентов) (см. цв. вкладки I–V); оборудованием для контроля за технологическими процессами. На занятиях будут рассмотрены варианты возможных аварийных ситуаций, приёмы и способы ликвидации их последствий.

Важной компетенцией при подготовке кадров по данному направлению является умение провести материальный баланс по основным технологиям обезвреживания; расчёт использования необходимых реагентов и вторичных продуктов, а также просчитать на выходе объёмы выбросов загрязняющих веществ, сбросов со сточными водами и количество образующихся отходов. Знать логистику поставки отходов I и II классов опасности на создаваемые производственно-технические комплексы, приёмы транспортировки, хранения, растаривания ёмкостей, усреднения отходов, организации входного контроля сырья и материалов. Уметь подготовить технические условия на их применение, провести технико-экономический анализ производства по обезвреживанию отходов I и II классов опасности. Знать особенности кинетики каталитического окисления и приёмы использования катализаторов в решении экологических проблем по очистке от вредных газов: CO, C_xH_y, NO_x, SO_2 и др. и каталитической очистке сточных вод. Знать и уметь применять технологии проектирования вентиляции для обеспечения безопасной работы персонала, участков приготовления реагентов, участков поступления и утилизации вторичных продуктов. Грамотно провести компоновку технологических линий, подбор оборудования. Уметь оформлять документацию на получение новой техники, на внедрение технологии обезвреживания отхода. Обеспечить согласование проекта с Заказчиком. Уметь проводить оценку воздействия предприятия на окружающую среду, знать требования экспертизы по проекту, основы нормативной документации. Соблюдать охрану труда и технику безопасности при работе с отходами I и II классов опасности.

Подготовлены программы и для других дисциплин: «Технологии водоочистки и водоподготовки для промышленных и бытовых объектов», «Регенерация технологических растворов на промышленных объектах», «Физико-химические основы технологии обезвреживания жидких техногенных отходов и сточных вод», «Аналитический контроль воды, техногенных отходов и целевых продуктов», «Функциональные материалы для очистки сточных вод и газовых выбросов», «Графический анализ солевых технологий переработки техногенных отходов», «Сорбционные и каталитические технологии обезвреживания жидких и газовых сред», «Инновационные технологии получения целевых продуктов из вторичных ресурсов».

В 2021 г. планируется организовать для магистров сетевое обучение РХТУ им. Д.И. Менделеева – Вятский государственный университет. Разработана новая программа «Технологии обезвреживания жидких неорганических техногенных отходов и утилизация вторичных ресурсов». Определено пять базовых дисциплин, включающих новые знания в области

нормирования и классификации опасных отходов; современных технологий водоподготовки, водоочистки, умения применять методы концентрирования, выпаривания, кристаллизации, разделения компонентов, регенерации технологических растворов; аналитического контроля и мониторинга. Кроме того, предложен ряд дисциплин по выбору магистрантов. К реализации данной программы планируется привлекать ведущих учёных профессоров и доцентов из вузов – участников Консорциума.

Следует также отметить, что к настоящему времени базовые кафедры вузов – участников Консорциума проводят профессиональную подготовку бакалавров, магистров и аспирантов по направлениям подготовки химиков-технологов и экологов. В РХТУ им. Д.И. Менделеева, СГТУ им. Гагарина Ю.А. и в Вятском государственном университете реализуются программы по направлениям подготовки: 18.03.01 Химическая технология, 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, 18.04.01 Химическая технология, профиль Технология и переработка полимеров и композитов, 18.04.01 Химическая технология, профиль Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, 05.04.06 Экология и природопользование, профиль «Экологическая безопасность» и другие.

Кроме того, вузами – участниками Консорциума планируется на 2021–2025 гг. разработать и построить под конкретные запросы обучающихся и организаций-заказчиков (партнёров), сталкивающихся в своей деятельности с вопросами переработки, утилизации, хранения отходов, а также контроля уровня экологической безопасности и безопасности персонала новые образовательные программы. К примеру, в СГТУ им. Гагарина Ю.А. планируется разработать и внедрить следующие дополнительные профессиональные программы повышения квалификации и профессиональной переподготовки:

1. Мониторинг загрязнений окружающей среды в условиях опасных производств.
2. Стекольные и керамические технологии переработки промышленных отходов.
3. Технологии переработки полимерных отходов.
4. Технологии переработки отходов гальванических производств.
5. Технологии и оборудование для хранения и захоронения опасных отходов.
6. Современное оборудование для контроля загрязнений окружающей среды.
7. Технологии очистки промышленных сточных вод.
8. Технологии логистической обработки опасных грузов.
9. Управление доставкой опасных отходов.
10. Экологический мониторинг Экотехнопарков ФЭО.
11. Экологическая безопасность производств по утилизации опасных отходов.
12. Расчёты экологических рисков для окружающей среды и здоровья населения.
13. Оценка возможных угроз и рисков в процессе доставки.
14. Организация перевозок опасных грузов.

К реализации новых программ и выполнению совместных научных проектов в рамках комплексного научно-технического проекта полного инновационного цикла «Обработка, утилизация и обезвреживание техногенных отходов I и II классов опасности» планируется привлекать ведущих учёных профессоров и доцентов вузов – участников Консорциума.

Для обеспечения учебного и научного процессов по проблемам утилизации, обезвреживания, рециклинга техногенных отходов, ликвидации накопленного вреда, организации экологического мониторинга, технологий очистки сточных вод, моделированию аварийных ситуаций, расчётам риска и нанесённого ущерба подготовлен и издан ряд учебных пособий [1–4] и монографий [5–9], кроме того, могут быть использованы материалы ежегодного Государственного доклада [10].

У обучаемых есть доступ к материалам XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии Санкт-Петербург, 2018 (Секция 4. Актуальные вопросы химических производств) и конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных отходов ТЕХНОГЕН-2019». Екатеринбург, 2019 [11].

В распоряжении обучающихся ряд справочников по наилучшим доступным технологиям [12–17], материалы которых используются при проектировании на производственно-технологических комплексах.

Заключение

Реализация вузами – участниками федерального научно-образовательного Консорциума «Передовые ЭкоТехнологии» комплексной научно-технической программы, особым

разделом которой является подготовка кадров через систему высшего и дополнительного профессионального образования, позволит обеспечить профессиональными специалистами новую отрасль экономики переработки отходов.

Пройдёт время и те, кто сегодня обучается в университетах по данным специальностям, внесут достойный вклад в решение проблемы обезвреживания отходов I и II классов опасности на новых экологически безопасных предприятиях (технопарках), создаваемых в различных регионах нашей страны.

Нет сомнения в том, что как на сегодня, так и в будущем новая отрасль экономики переработки отходов будет успешно развиваться и иметь большое значение в области ресурсосбережения, ликвидации накопленного вреда и освобождения планеты Земля от техногенного «мусора».

References

1. Kolesnikov A.V., Ilyin V.I., Kolesnikov V.A. Methods of purification of waste water from galvanochemical industries. Ch. 1. Basic technologies for neutralization of liquid waste from galvanochemical surface treatment. Moskva: Izdatel'skiy centr RHTU im. D.I. Mendeleeva, 2018. 164 p. (in Russian).

2. Kolesnikov A.V., Ilyin V.I., Kolesnikov V.A. Methods of purification of waste water from galvanochemical production. Ch. 2. Equipment and technologies for water treatment at industrial facilities for electroplating. Moskva: Izdatel'skiy centr RHTU im. D.I. Mendeleeva, 2018. 204 p. (in Russian).

3. Akinin N.I. Technosphere safety. Basics of predicting the explosiveness of steam-gas mixtures Textbook. Moskva: Intellekt, 2016. 248 p. (in Russian).

4. Shulenina Z.M., Bagrov V.V., Desyatov A.V. Man-made water. Problems, technologies, resource value. Moskva: Publishing house MGTU im. N.E. Baumana, 2015. 401 p. (in Russian).

5. Kolesnikov V.A., Menshutina N.V., Desyatov A.V. Equipment, technologies and design of wastewater treatment systems: monograph. Moskva: DeLiplyus, 2016. 288 p. (in Russian).

6. Biological monitoring of natural and technogenic systems / Eds. T.Ya. Ashikhmina, N.M. Alalykina. Syktyvkar: Komi NC UrO RAN, 2011. 388 p. (in Russian).

7. Bioindicators and biotestsystems in environmental assessment of technogenic territories / Eds. T.Ya. Ashikhmina, N.M. Alalykina. Kirov: O-Kratkoe, 2008. 336 p. (in Russian).

8. Ashikhmina T.Ya. Comprehensive environmental monitoring of chemical weapons storage and destruction facilities. Kirov: Vyatka, 2002. 544 p. (in Russian).

9. Petrov V.G., Samigullina G.Z. Household and industrial waste. Izhevsk: Izd. Mezhdunarodn. Vostochno-Evropejskogo universiteta, IIC "Bon Anca", 2016. 72 p. (in Russian).

10. State report "On the state and protection of the environment of the Russian Federation in 2018". Moskva: Minprirody Rossii; NPP "Kadastr", 2019. 844 p. (in Russian).

11. Kolesnikov A.V., Davydkova T.V., Kolesnikov V.A. Development of highly efficient, resource-saving technical solutions for the treatment of industrial wastewater from galvanochemical enterprises // Fundamental research and applied development of processes for processing and disposal of industrial waste: Trudy kongressa s mezhdunarodnym uchastiem i konferentsii molodykh uchenykh "Tekhnogen-2019". Ekaterinburg: UrO RAN Ekaterinburg, 2019. P. 550–554 (in Russian).

12. ITS 8-2015. Wastewater treatment in the manufacture of products (goods), performance of work and provision of services at large enterprises. Moskva: Byuro NDT, 2015. 116 p. (in Russian).

13. ITS 9-2015. Thermal waste disposal (waste incineration). Moskva: Byuro NDT, 2015. 249 p. (in Russian).

14. ITS 17-2016. Disposal of production and consumption waste. Moskva: Byuro NDT, 2016. 181 p. (in Russian).

15. ITS 22-2016. Purification of emissions of harmful (polluting) substances into the air during the manufacture of products (goods), as well as during work and rendering services at large enterprises. Moskva: Byuro NDT, 2016. 198 p. (in Russian).

16. ITS 22.1-2016. General principles of industrial environmental control and its metrological support. Moskva: Byuro NDT, 2015. 533 p. (in Russian).

17. ITS 36-2017. Treatment of surfaces of metals and plastics using electrolytic or chemical processes. Moskva: Byuro NDT, 2017. 228 p. (in Russian).

УДК 341:349.6 doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-237-241

Регулирование деятельности по обращению с отходами: мировые тренды и опыт Европейского Союза

© 2020. Е. М. Гордеева, д. ю. н., доцент,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
Московский государственный юридический университет
имени О. Е. Кутафина,
125993, Россия, г. Москва, ул. Садовая-Кудринская, д. 9,
Университет Хасселта,
3500, Бельгия, Мартеларенлаан, Хасселт Кампус, д. 42,
Семинар по экологическому праву и праву территориального планирования,
Католический Университет Лювейна,
Площадь Монтескье, 2, B-250, 1348 Лювейн-ля-Нев, Бельгия,
e-mail: em_gordeeva@vyatsu.ru,
yelena.gordeeva@uhasselt.be, yelena.gordeeva@uclouvain.be

Накопление отходов является одной из глобальных экологических проблем. Одним из направлений её решения является создание эффективной правовой базы в области управления отходами как на международном уровне, так и на региональном и локальном уровнях. Для совершенствования системы управления в рамках отдельной правовой системы полезным является анализ мировых трендов в этой области, а также анализ наиболее успешного опыта решения проблемы отходов в тех странах, где уже сегодня полигонное захоронение и сжигание признаются «наименее желательными» опциями обращения с отходами, предпочтение отдаётся промышленной переработке отходов, а отходы превращаются в ресурс. Настоящая статья выявляет актуальные мировые тренды в области обращения с отходами и иллюстрирует такие тренды конкретными примерами из правовой практики Европейского Союза, законодательство которого может быть признано одним из наиболее эффективных в данном отношении.

Ключевые слова: экологическое право, глобальная экологическая проблема, регулирование деятельности по обращению с отходами, цели устойчивого развития, циркулярная экономика, биоэкономика, иерархия отходов.

Waste management law and policy: global trends and European Union experience

© 2020. Y. M. Gordeeva ORCID: 0000-0003-4337-6721,
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
Kutafin Mocow State Law University,
9, Sadovaya-Kudrinskaya St., Moscow, Russia, 125993,
Hasselt University,
42, Campus Hasselt, Martelarenlaan, Belgium, 3500,
Seminar on Environmental and Urban Planning Law (SERES),
Catholic University of Louvain,
Place Montesquieu, 2, B-250, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgium,
e-mail: em_gordeeva@vyatsu.ru, yelena.gordeeva@uclouvain.be,
yelena.gordeeva@uhasselt.be

Waste accumulation around the world is turning into a global environmental problem. One way to deal with the environmental problem is to provide for effective laws and policies in the field of waste management at the international, regional, and local levels. But what makes an "effective" waste management law and policy? This article, firstly, reviews the current global trends, which lead to the increasing waste accumulation around the world (e. g. population growth, urbanization, contemporary production and consumption practices). Secondly, the article discusses global political

objectives and targets on waste management. At the international level, countries target, among others, to substantially reduce waste generation through prevention, reduction, recycling and reuse by 2030. The waste management law and policy, which promote industrial waste processing, turn waste into a resource, and do not support landfilling and/or incineration of waste, may be considered as contributing to the global target and, thus, effective. Thirdly, the article reviews the European Union (EU) law and policy on waste management, highlighting and studying such concepts as "circular economy", "bioeconomy" and "waste hierarchy". Also, the article looks at the EU Green Deal plan as at the political commitment to consider new EU legislation on waste by 2050 (including on separate waste collection, exporting waste outside of the EU, illegal waste exports, etc.). Finally, the article suggests, that further investigation into global trends and recognized effective laws and policies on waste management may be useful for a decision making process when altering a national legal system on waste management.

Keywords: environmental law, global environmental problem, waste management law and policy, sustainable development goals, circular economy, bioeconomy, waste hierarchy.

Научно-практическая конференция «Проблемы экологического контроля и утилизации отходов на предприятии» состоялась 24 ноября 2020 г. в г. Кирове [1]. Сегодня эффективное обращение с отходами производства и потребления – это цель № 1 в рамках национального проекта Российской Федерации (РФ) Экология». Многие федеральные проекты так или иначе направлены на решение вопросов, связанных с утилизацией отходов. А выделение федеральных проектов таких, как, например, «Инфраструктура для обращения с отходами I и II классов опасности», «Комплексная система обращения с твёрдыми коммунальными отходами», «Чистый воздух», говорит о важности решения назревших вопросов, в том числе, в сфере управления промышленными и производственными отходами. Сегодня вопрос управления отходами, в том числе, обращение с промышленными и производственными отходами – одно из основных направлений международного сотрудничества РФ по природоохранной и природоресурсной тематике.

В рамках конференции представители органов власти, научного сообщества и бизнеса обсудили требования российского законодательства в области обращения с отходами и разработали поправки в части вовлечения предпринимателей в сферу обращения с отходами. Отдельно на повестке дня конференции стоял вопрос изучения мировых трендов в области обращения с отходами, а также изучение наиболее успешного опыта решения проблемы отходов на примере Европейского Союза (ЕС). Сегодня накопление отходов превращается в глобальную экологическую проблему. Изучение основных мировых трендов, а также наиболее успешного опыта решения проблемы отходов на примере ЕС может быть полезно для сравнительного анализа и принятия решений в целях совершенствования системы управления отходами в рамках отдельного федеративного государства, в котором также, как и в ЕС, федеральное (наднациональное) законодательство соотносится и (или) конкурирует с законодательством отдельных субъектов федерации (стран-участниц). Систематический анализ мировых трендов и опыта ЕС в области регулирования вопросов обращения с отходами, очевидно, требует специального монографического исследования.

Цель настоящего исследования – выявить актуальные мировые тренды в управлении отходами и проиллюстрировать такие тренды конкретными примерами из практики ЕС, законодательство которого является одним из наиболее эффективных в данном отношении.

Регулирование деятельности по обращению с отходами: мировые тренды

«Мусорный кризис» – с такой характеристикой тема отходов, вырабатываемых человечеством, всё чаще и чаще появляется в международной повестке дня и в отчётах международных организаций, на экологических форумах и конференциях, в научной литературе и в СМИ. Накопление отходов, как «неизбежное» следствие развития человечества, превращается в глобальную экологическую проблему, становится прямой угрозой окружающей среде и общественному здоровью в большинстве стран мира. И в перспективе эта проблема будет обостряться. К 2050 г. население Земли вырастет до 10 млрд человек [2]. При этом ожидается, что более 80% жителей Земли будут городскими жителями [3]. Поскольку образование отходов значительно больше в городах, чем в сельской местности, важно понимать тот разрыв, который образуется сегодня между городским и сельским населением.

Переход от сельских районов к городским наблюдается уже с 1970 г., а прогноз на 2030 г. подтверждает эту тенденцию. Единственные три «мегаполиса» (т. е. три города с населени-

ем более 10 млн человек каждый) в 1970 г. находились в Японии и США; к 2014 г. в мире насчитывалось 28 мегаполисов, 20 из которых находились в южном полушарии Земли; к 2030 г. ожидается, что появятся ещё 12 мегаполисов, все в южном полушарии. Городское население уже составляет или приближается к 80% в большинстве стран Америки, Европы, Японии и Австралии. Тенденции миграции в города ещё предстоит пройти долгий путь в Азии и особенно в Африке. Но именно в этих регионах, по прогнозам учёных, общая численность населения будет продолжать расти наиболее высокими темпами [3].

Ясно, что при существующих моделях производства и потребления человечество будет генерировать всё больше и больше отходов по всему миру. По разным экспертным оценкам, сегодня города мира уже производят более 2 млрд т отходов в год [4]. При этом, в мировом масштабе, одна треть всех производимых твёрдых отходов, по-прежнему, попадает на открытые свалки. Лишь одна пятая используется вторично. А 80% всех сточных вод сбрасывается напрямую в реки и водоёмы [5]. На цветной вкладке VI показано соотношение между отходами и уровнем доходов на душу населения для 82 стран [3]. Из рисунка видно, что средний уровень генерации отходов в странах с высоким уровнем доходов примерно в 6 раз выше, чем в странах с низким уровнем доходов. Также существуют значительные различия внутри стран. Например, национальная база данных Бразилии показывает образование всех отходов на душу населения в диапазоне от 300 кг до высокого уровня – 600 и более кг на душу населения в год [3]. Ожидается, что при быстром росте населения и урбанизации ежегодное образование отходов в городах мира увеличится на 70% по сравнению с настоящим уровнем, т. е. до 3,5 и более млрд т к 2050 г. [4]. Хотя, по некоторым экспертным оценкам, города мира уже производят около 7–10 млрд т отходов в год [5].

В 1997 г. учёные открыли «мусорный континент» [6]. Это большое тихоокеанское мусорное пятно, рассеянное на территории в 20 млн км^2 от западного побережья Северной Америки до Японии (см. цв. вкладку VII). Именно на этой территории океана собралось более 700000 т (микро)пластика. Ежегодно учёные фиксируют рост «мусорного континента».

В списке «50 самых больших свалок мира», составленном Программой Организации Объединённых Наций (ООН) по окружающей среде, подавляющее большинство свалок зарегистрировано в Африке, Азии и Латинской Америке (см. цв. вкладку VII) [3]. В Европе отмечено только две «кризисные» свалки – в том числе, в г. Алуште РФ (900000 т твёрдых бытовых отходов. Повсеместно на территориях вблизи свалок отмечаются проблемы со здоровьем населения – преимущественно онкологические заболевания и врождённые аномалии у детей [7].

Сегодня накопление отходов превращается в глобальную проблему. Политика управления отходами выстраивается от общего направления (глобально – все страны) к региональному (т. е. объединения стран, например, в рамках ЕС, к частному, локальному направлению, например, в рамках одной страны). На международном уровне государства – члены ООН ещё в 2015 г. одобрили «Повестку дня в области устойчивого развития на период до 2030 года» [8]. Повестка – это важный международный договор, который устанавливает 17 конкретных целей для достижения человечеством в области устойчивого развития (ЦУР) в срок до 2030 г. По мнению учёных, «устойчивым» можно назвать развитие тогда, когда соблюдаются три условия: использование возобновляемых природных ресурсов осуществляется в объёмах, не превышающих темпы воспроизводства; отходы и выбросы производятся в объёмах, не превышающих способность экосистемы к их поглощению; невозобновляемые ресурсы используются «устойчивым» образом, т. е. за счёт замещения их возобновляемыми ресурсами и внедрения новых технологий [8].

Для достижения 17 ЦУР перед человечеством сформулированы 169 задач, в том числе и задачи по решению проблем с отходами (например, в рамках ЦУР 6, ЦУР 11, ЦУР 12 и др.).

Так, в рамках ЦУР 12 государств-членов ООН поставили задачу: «К 2030 году существенно уменьшить объём отходов путём принятия мер по предотвращению их образования, их сокращению, переработке и повторному использованию» [10]. Одним из наиболее успешных опытов решения проблемы отходов, ставшей нормой для многих стран, признаётся переход от полигонного захоронения и сжигания к промышленной переработке отходов. Создаётся новая «экономика отходов»: отходы обращаются в ресурс. На смену «линейной экономике» с её принципом «добыли – произвели – потребили – выбросили» приходит

«циркулярная экономика», основанная на принципах многооборотного использования продукции и такого производства, которое у самых истоков «жизненного» цикла продуктов минимизирует те отходы, которые от них образуются и/или останутся в будущем.

Регулирование деятельности по обращению с отходами: опыт ЕС

В 2015 г. амбициозный план действий перехода к циркулярной экономике был утверждён в ЕС [10]. План действий охватил весь цикл: от производства и потребления до управления отходами. Важным аспектом плана стало совершенствование законодательства ЕС в области обращения с отходами. Сегодня в ЕС уже более 20 директив, относящихся к различным аспектам проблемы обращения с отходами [11]. А «Зелёным соглашением» 2019 г. уже намечено дальнейшее развитие права и политики ЕС в области управления отходами до 2050 г. (в том числе, в направлении укрепления норм в области раздельного сбора отходов, запрета экспорта отходов за пределы ЕС, ужесточения ответственности за нелегальное обращение с отходами и др.) [13].

Директива 2008/98/ЕС, так называемая «Рамочная директива об отходах», устанавливает общие требования в области обращения с отходами [14]. Директива особо акцентирует тему «иерархии управления отходами» – концепцию, показывающую последовательность наиболее предпочтительных способов обращения с отходами. В конечном итоге такая «иерархия» обеспечивает сокращение объёмов отходов в той стадии, где они подвергаются захоронению, измельчению, газификации и/или другим «конечным операциям». На первое место в «иерархии» поставлено «предотвращение», т. е. такая организация производства, при которой наперёд учитывается требование минимизации отходов от данного продукта (без утери продуктом потребительских качеств). Затем в убывающем порядке в «иерархии управления отходами» следуют: повторное использование (с подготовкой к нему), рециклинг (переработка), использование. Самый нижний уровень европейской «иерархии управления отходами» – их полигонное захоронение; в документах ЕС оно определяется как «наименее желательная опция», которую необходимо свести к максимально возможному минимуму. Директивой допускается свобода действий государств-членов ЕС в том, что касается способов имплементации национальных программ по обращению с отходами. Европейский Союз осуществляет мониторинг с последующей популяризацией «наилучших практик» [15].

Сегодня ЕС развивает «биоэкономику» [16]. С точки зрения ЕС, мы живём в мире ограниченных ресурсов. Глобальные вызовы, такие как изменение климата, деградация экосистем, растущий спрос на продовольствие и энергию – стимулируют поиск новых «проэкологичных» решений в области производства, потребления и обращения с отходами. «Биоэкономика» означает использование возобновляемых биологических ресурсов суши и моря, таких как сельскохозяйственные культуры, леса, животные и микроорганизмы, для производства продуктов питания, различных материалов и энергии. Развитие «биоэкономики» помогает ускорить переход к «циркулярной экономике». «Биоэкономика» ЕС направлена, в том числе, на то, чтобы разработать и поддержать «устойчивые», «проэкологичные» решения: за период с 2014 по 2020 годы в рамках программы «Горизонт 2020» сумма инвестиций в исследования и инновации составит 3,85 млрд евро. На период 2021–2027 годов планируется потратить ещё 10 млрд евро [17]. Например, крупный проект, профинансированный ЕС: создание котельных при предприятиях лесной промышленности, которые способны из отходов предприятия производить энергию и полностью обеспечивать себя энергией (Финляндия, «Äänekoski Bioproduct Mill») [18].

Заключение

В заключение стоит отметить, что сегодня проблема накопления отходов, как «неизбежное» следствие развития человечества, превращается в глобальную экологическую проблему. Прогнозируемое развитие человечества, в том числе, рост населения, урбанизация, практики (промышленного) производства и потребления, говорят о том, что в перспективе проблема накопления отходов будет обостряться. Одно из решений – создание эффективной правовой базы в области управления отходами, как на международном уровне, в рамках сотрудничества всех государств, так и на региональном уровне в рамках ЕС, и на локальном уровне, например, в рамках отдельной страны. На международном уровне большинство государств мира, в том числе и РФ, уже договорились существенно уменьшить объём отходов

путём принятия мер по предотвращению их образования, сокращению, переработке и повторному использованию к 2030 г. Одним из наиболее успешных решений проблемы отходов признаётся переход от полигонного захоронения и сжигания к промышленной переработке отходов. Сегодня успешным примером внедрения правового обеспечения такой практики является ЕС, в том числе, правовой опыт регулирования перехода стран-членов ЕС к «циркулярной» экономике, к «биоэкономике» и законодательное закрепление концепции «иерархия отходов». Дальнейшее изучение наиболее успешных правовых решений в области управления отходами на международном, региональном и/или национальном уровнях может быть полезно для сравнительного анализа и принятия решений в целях совершенствования системы управления отходами в рамках отдельных правовых систем.

References

1. Small and medium-sized businesses, national projects of Russia, Government of the Kirov region, My business, Conference 2020, "Problems of environmental control and waste disposal at the enterprise" [Internet Resource] https://xn--43-9kcqjfm1af9azj.xn--p1ai/ (Accessed: 27.11.2020) (in Russian).

2. UN, Population [Internet resource] https://www.un.org/ru/sections/issues-depth/population/index.html (Accessed: 25.11.2020) (in Russian).

3. United Nations Environmental Program (UNEP), International Solid Waste Association (ISWA), Global Waste Management Outlook [Internet resource] https://www.unep.org/resources/report/global-waste-management-outlook (Accessed: 24.11.2020).

4. The World Bank, Solid Waste Management [Internet resource] https://www.worldbank.org/en/topic/urbandevelopment/brief/solid-waste-management (Accessed: 24.11.2020).

5. UN, Income instead of waste – the UN reminds of the need to solve the problem of urban waste [Internet resource] https://news.un.org/ru/story/2019/10/1364552 (Accessed: 24.11.2020) (in Russian).

6. National Geographic, Great Pacific Garbage Patch [Internet resource] https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/great-pacific-garbage-patch/ (Accessed: 24.11.2020).

7. Kihal-Talantikite W., Zmirou-Navier D., Padilla C., Deguen S., Systematic literature review of reproductive outcome associated with residential proximity to polluted sites // International Journal of Health Geographics. 2017. No. 16. P. 39. doi: 10.1186/s12942-017-0091-y

8. UN General Assembly, Resolution adopted by the General Assembly on 25 September 2015, A/RES/70/1. Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development [Internet resource] https://www.un.org/en/development/desa/population/migration/generalassembly/docs/globalcompact/A_RES_70_1_E.pdf (Accessed: 24.11.2020).

9. Bekyashev K.A. International public law. Moskva: Prospekt, 2008. 1008 p. (in Russian).

10. UN General Assembly, Resolution adopted by the General Assembly on 25 September 2015, A/RES/70/1. Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development. Goal 12.5 [Internet resource] https://www.un.org/en/development/desa/population/migration/generalassembly/docs/globalcompact/A_RES_70_1_E.pdf (Accessed: 24.11.2020).

11. European Commission, Environment, EU Circular Economy Action Plan [Internet resource] https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/ (Accessed: 24.11.2020).

12. European Commission, Communication from the Commission, the European Green Deal [Internet Resource] https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1596443911913&uri=CELEX:52019DC0640#document2 (Accessed: 26.11.2020).

13. European Commission, Environment, Waste [Internet resource] https://ec.europa.eu/environment/waste/index.htm (Accessed: 24.11.2020).

14. European Parliament and the Council of the European Union, Directive 2008/98/EC on Waste and repealing certain directives [Internet resource] https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0098&from=EN (Accessed: 24.11.2020).

15. European Commission, Environment, Waste Prevention, Best Practices [Internet Resource] https://ec.europa.eu/environment/waste/prevention/practices.htm (Accessed: 24.11.2020).

16. European Commission, A new bioeconomy strategy for a sustainable Europe [Internet Resource] https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/IP_18_6067 (Accessed: 25.11.2020).

17. European Commission, A new bioeconomy strategy for a sustainable Europe [Internet Resource] https://ec.europa.eu/research/bioeconomy/pdf/ec_bioeconomy_actions_2018.pdf (Accessed: 25.11.2020).

18. European Commission, Äänekoski Bioproduct Mill in Finland [Internet Resource] https://ec.europa.eu/commission/sites/beta-political/files/201605_factsheet_aanekoski_bio-product_mill-en_0.pdf (Accessed: 25.11.2020).

Государственная информационная система учёта и контроля за обращением с отходами I и II классов опасности

Согласно официальной статистике Росприроднадзора, в Российской Федерации (РФ) ежегодно образуется около 400 тыс. т промышленных отходов I–II классов опасности, из которых на добросовестную переработку, по экспертным оценкам, отправляется 1,5–2%, в то время как в странах Европейского союза переработка отходов добывающих отраслей достигает 89%. Основная масса промышленных отходов попадает на обычные полигоны твёрдых коммунальных отходов или на нелегальные свалки, тем самым становясь источниками техногенной опасности. В результате происходит постоянное увеличение накопленного экологического ущерба, что является серьёзной угрозой для окружающей среды и здоровья граждан. В настоящее время существует такая практика: в соответствии с законодательством РФ для передачи отходов I–II классов опасности на переработку юридическому лицу или индивидуальному предпринимателю-отходообразователю необходимо найти предприятие, имеющее соответствующую лицензию и заключить с ним договор, не имея возможности отследить, что произошло с отправленными на переработку отходами.

В целях решения данной проблемы в рамках федерального проекта «Инфраструктура для обращения с отходами I–II классов опасности» в составе национального проекта «Экология» предусмотрено создание Государственной информационной системы учёта и контроля за обращением с отходами I и II классов опасности. Федеральным оператором по обращению с отходами I–II классов опасности (далее – федеральный оператор) является ФГУП «Федеральный экологический оператор» (ФГУП «ФЭО»).

С целью создания современной инфраструктуры для обращения с отходами I и II классов опасности разработаны проекты четырёх экотехнопарков на базе бывших объектов по хранению и уничтожению химического оружия (см. цв. вкладку VIII и внутреннюю обложку).

До 2022 г. федеральному оператору поручено создать комплексную систему обращения с отходами I–II классов опасности, позволяющую контролировать весь жизненный цикл отходов от источников образования до мест обработки, утилизации, обезвреживания и размещения с целью обеспечения максимально полного возвращения полезных компонентов в хозяйственный оборот. В рамках этой задачи формируется государственная информационная система учёта и контроля за обращением с отходами I–II классов опасности (сокращённо ГИС ОПВК) и создаётся базовая производственно-логистическая инфраструктура, позволяющая переработать весь объём образующихся отходов.

С начала 2020 г. существующая система отношений между отходообразователями и операторами по обращению с отходами I и II классов опасности претерпит существенные изменения. Предприятия, в ходе хозяйственной деятельности которых образуются отходы I и II классов опасности, будут обязаны сдавать свои отходы федеральному оператору на основе договора на оказание услуг, если у них нет собственных объектов обезвреживания и размещения данных отходов, а информацию об образовании, обработке, утилизации, обезвреживании и размещении отходов вносить в ГИС ОПВК.

Типовая форма договора на оказание услуг по обращению с отходами I–II классов опасности утверждена Постановлением Правительства РФ от 24.10.2019 № 1363.

Действующие в регионах переработчики отходов I и II классов опасности, имеющие соответствующую лицензию, смогут и дальше продолжать свою деятельность, заключая договора с федеральным оператором. Новая система позволит им расширить свой бизнес.

На основе данных, предоставляемых в ГИС ОПВК, федеральный оператор сможет создать прозрачную замкнутую систему обращения с отходами I и II классов опасности, оптимизировав логистику сбора и транспортирования отходов, перераспределив нагрузки на объекты инфраструктуры, спрогнозировав дефицит мощностей и обосновав места создания новых объектов переработки данных отходов.

Правовой статус ГИС ОПВК закреплён в статье 14.3 Федерального закона от 24.06.1998 № 89-ФЗ и в Положении о государственной информационной системе учёта и контроля за обращением с отходами I и II классов опасности, утверждённом Постановлением Правительства РФ от 18.10.2019 № 1346.

На базе данных, содержащихся в ГИС ОПВК, федеральный оператор до конца 2020 г. сформирует Федеральную схему обращения с отходами I и II классов опасности (далее – федеральная схема), которая будет согласована с Министерством природных ресурсов и экологии РФ и утверждена Правительством РФ. Соблюдение федеральной схемы будет обязательным условием осуществления деятельности по обращению с отходами I и II классов опасности для всех участников рынка. Проект федеральной схемы проходит процедуру согласования, после чего в IV квартале 2020 г. он будет вынесен на утверждение Правительством РФ. Соответственно, свою деятельность федеральный оператор начнёт по истечении одного календарного года со дня утверждения федеральной схемы.

В ГИС ОПВК предусмотрены личные кабинеты отходообразователей и операторов по обращению с отходами I–II классов опасности, модуль для договорной работы, осуществляемой по утверждённым тарифам, функционал принятия отчётности, оценки и анализа обращения с отходами на территории Российской Федерации.

Кроме того, будет осуществлена интеграция ГИС ОПВК с другими государственными информационными системами в целях исключения необходимости дублирования данных.

Одной из задач ФГУП «ФЭО» как оператора системы, является контроль за своевременностью и достоверностью представляемой информации посредством её верификации со сведениями, содержащимися в федеральном классификационном каталоге отходов и иных официальных источниках. ГИС ОПВК также предполагает использование функционала контроля в режиме реального времени, что позволит выявлять правонарушения, отслеживать маршруты движения отходов с возможностью автоматического блокирования транспортного средства и нормировать негативное воздействие на окружающую среду.

Для работы в ГИС ОПВК необходимы следующие условия:

– программно-аппаратный комплекс, обладающий возможностью формирования электронных документов, подписания их усиленной квалифицированной электронной подписью и обмена необходимыми электронными документами между пользователями системы;

– усиленная квалифицированная электронная подпись.

Официальный срок ввода ГИС ОПВК в эксплуатацию – IV квартал 2021 г. Использование отдельных модулей системы в тестовом режиме началось с 1 сентября 2020 г. Участие в тестировании ГИС ОПВК позволяет предприятиям более комфортно перейти к новым требованиям законодательства, даёт возможность отходообразователям, операторам по обращению с отходами I и II классов опасности и региональным операторам ТКО уже сейчас пройти регистрацию в системе, изучить функционал личного кабинета, ознакомиться с методическими материалами, нормативной базой, а главное, оставить свой отзыв или дать предложения, используя форму обратной связи.

За первые недели с начала тестирования к системе подключились отходообразователи и операторы по обращению с отходами I и II классов опасности из 24 субъектов РФ: Москвы, Санкт-Петербурга, Московской области, Ленинградской области, Республики Татарстан, Республики Башкортостан, Республики Коми, Республики Алтай, Республики Хакасия, Красноярского края, Белгородской, Волгоградской, Липецкой, Калининградской, Кемеровской, Костромской, Курганской, Мурманской, Новосибирской, Самарской, Сахалинской, Свердловской, Челябинской областей и Ханты-Мансийского АО.

Важно отметить, что большинство регионов – участников тестирования ГИС ОПВК подписало с ФГУП «ФЭО» соглашения о сотрудничестве в части создания условий по безопасному обращению с отходами I и II классов опасности и ликвидации объектов накопленного экологического вреда.

М. В. Корольков,
к. т. н., первый заместитель
генерального директора
по реализации экологических проектов
ФГУП «ФЭО»

Второй Всероссийский научно-общественный форум «Экологический форсайт»

28 октября 2020 г. были подведены итоги работы Второго Всероссийского научно-общественного форума «Экологический форсайт», который проходил в «Точке кипения» СГТУ имени Гагарина Ю.А. 26 и 27 октября в очной форме с дистанционным подключением участников из разных регионов России. Благодаря возможностям информационной платформы «Лидер ID», открытие форума смогли посмотреть более 150 человек в прямом подключении, и в неограниченном количестве – на «YouTube». В разных мероприятиях форума приняло участие 248 человек.

В рамках Программы форума прошла Всероссийская научно-практическая конференция «Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения». Были обсуждены 16 докладов ведущих учёных из МГУ имени М.В. Ломоносова, Самарского научного центра РАН, Института экологии Волжского бассейна РАН, Вятского госуниверситета, Федерального южного университета (г. Ростов-на-Дону), Дальневосточного федерального университета (г. Владивосток), Сибирской пожарно-спасательной академии МЧС России (Красноярский край, г. Железногорск), вузов Саратова. Свои научные проекты представили саратовские экологические организации «Центр социально-правовых и природоохранных инициатив» и НПП «Инноватика и экология». В сборнике трудов этой конференции представлены 75 научных публикаций авторов из 58 научных и образовательных организаций.

В течение двух дней были обсуждены вопросы организации экологического мониторинга опасных промышленных объектов, методологические аспекты прогнозирования состояния антропогенно нарушенных территорий, выявления экотоксикантов в объектах окружающей среды и оценки их воздействия на экосистемы и здоровье человека; экологические, экономические и социальные проблемы загрязнения территорий опасными отходами; обоснование рациональной системы мониторинговых наблюдений за состоянием окружающей среды производственно-технических комплексов по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов опасности и др. Подготовлена резолюция по итогам обсуждения актуальных вопросов.

На Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ молодых учёных «Экологические проблемы антропогенно нарушенных территорий (ЭПАНТ): обработка, утилизация и рециклинг отходов I–II классов опасности, обеспечение экологической безопасности» было представлено 48 проектов студентов, магистрантов и аспирантов из вузов, входящих в состав консорциума «Передовые ЭкоТехнологии», вузов городов Приволжского федерального округа (ПФО) и из г. Москвы. 21 проект был отобран на очный этап. В этом году проекты были дифференцированы по направлениям: аналитические, технологические и исследовательские. Компетентное жюри заслушало выступление участников, оценило актуальность, новизну, практическую значимость проектов, подачу материала и его оформление, способность конкурсантов защищать проект и отстаивать свою идею. В результате были отобраны лучшие проекты по каждому направлению, они отмечены дипломами 1, 2 и 3 степени. К каждому диплому прилагается ценный подарок от Федерального экологического оператора. За проведением конкурса в прямом подключении наблюдали от 65 до 86 человек.

На панельной сессии «Лучшие практики экологического просвещения разных категорий населения регионов» были представлены 18 видеоуроков для школьников разных классов по теме «Опасные отходы и как их утилизируют», 6 эколого-просветительских и научно-образовательных мероприятий по вопросам, решаемым в рамках национального проекта «Экология». В дистанционном формате на сессии приняли участие 56 человек из 6 регионов ПФО и г. Кургана Челябинской области. Отобраны лучшие практики для использования в эколого-просветительской работе в регионах, а их авторы награждены ценными подарками. В рамках этого мероприятия были представлены материалы о работе первых «менделеевских» классов, открытых по инициативе РХТУ им. Д.И. Менделеева при поддержке федерального экологического оператора и активном участии региональных вузов (4-х регионов, где планируется запуск ПТК по переработке и утилизации отходов 1 и 2 классов опасности).

В Саратовской области – это 8 класс в МОУ СОШ пос. Михайловский Краснопартизанского района, где уроки математики и химии проводятся с участием преподавателей из СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Большой интерес и активное обсуждение вызвал конкурс социальной экологической рекламы «ЭкоХОД: отХОД-доХОД», на который были представлены работы в номинациях «Плакат» (в традиционной технике исполнения – графика, коллаж, аппликация и выполненные в графическом редакторе); «Графическая работа» (в традиционной технике исполнения – графика, живопись и в графическом редакторе); «Видеоролик/Видеоклип» и «Мультимедийный проект». Всего на конкурс было подано 120 работ. В разных возрастных группах по каждой номинации на основе онлайн голосования и по итогам работы компетентного жюри отобраны лучшие работы, авторы которых награждены дипломами, а также призами и ценными подарками от Саратовского информационного центра атомной энергетики (Госкоркорации РосАТОМ).

Всероссийский научно-общественный форум был организован Саратовским государственным техническим университетом имени Гагарина Ю.А. совместно с Федеральным экологическим оператором и Федеральным научно-образовательным Консорциумом «Передовые ЭкоТехнологии» при поддержке профильных министерств Правительства Саратовской области.

Е. И. Тихомирова, д. б. н., профессор СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Экологический форум на Вятке

16–18 ноября 2020 г. в Вятском государственном университете прошла II Всероссийская научно-практическая конференция «Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии».

Организаторами конференции выступили Вятский государственный университет, ФГУП «Федеральный экологический оператор», Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. В рамках программы конференции состоялись мероприятия, в которых принимали участие как молодые исследователи, так и ведущие специалисты из вузов, академических институтов, природоохранных органов.

Утром 16 ноября на 54 площадках региона прошёл Всероссийский экологический диктант. Затем началась работа конференции с очного этапа II молодёжного конкурса научно-исследовательских проектов «Разработка методов и технологий обращения с отходами производства и потребления». Всего на конкурс из разных регионов поступило 47 проектов, которые были разделены по номинациям: «Рациональная утилизация промышленных и медицинских отходов»; «Цифровые технологии и роботизированные системы в сфере обращения с отходами»; «Отходы промышленности и сельского хозяйства как вторичные сырьевые ресурсы»; «Сбор и переработка бытовых отходов: инновационные подходы и решения». Конкурсная комиссия выбрала 17 лучших проектов. Молодые исследователи защищали свои проекты как очно, так и в дистанционном формате. Победители были награждены дипломами Министерства охраны окружающей среды, Западно-Уральского межрегионального управления Росприроднадзора, Общественной Палаты Кировской области, поощрительными дипломами и призами Вятского государственного университета и Информационного центра по атомной энергии в г. Кирове.

В формате телемоста 16 ноября состоялась интеллектуальная игра для студентов «Zero Waste». За звание команды-победителя боролись студенты из четырёх высших учебных заведений: Вятского государственного университета, Удмуртского государственного университета, Иркутского национального исследовательского технического университета и Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., входящих в Федеральный научно-образовательный консорциум «Передовые ЭкоТехнологии». Члены независимого жюри отметили высокий уровень подготовки команд по вопросам обращения с отходами I и II классов опасности, высокий творческий потенциал участников, способность оперативно анализировать большой объ-

ём информации и умение работать в команде. Победителями интеллектуальной игры «Zero Waste» стали команды студентов из г. Иркутска и г. Ижевска.

17 ноября начала работу II Всероссийская научно-практическая конференция «Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии». В этом году конференция собрала 388 участников из 24 регионов России, 28 вузов, 12 институтов РАН, 19 природоохранных организаций и предприятий.

С приветствием к участникам конференцию обратился ректор Вятского государственного университета Валентин Николаевич Пугач.

На пленарном заседании выступили: первый заместитель генерального директора по реализации экологических проектов ФГУП «ФЭО» М.В. Корольков, министр охраны окружающей среды Кировской области А.В. Албегова, проректор по экономике и инновациям Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева Д.А. Сахаров, эксперт по экологическим правам Совета при Президенте РФ по развитию гражданского общества и правам человека Е. А. Есина, директор по развитию АО «Русатом Гринвэй» Е.А. Демичева, председатель Общественной Палаты Кировской области Н.И. Шедько. Все доклады и их презентации вызвали большой интерес у участников конференции, докладчики ответили на многочисленные вопросы.

В рамках конференции состоялось заседание круглого стола «Комплексная система экологического мониторинга по обращению с отходами производства и потребления». В работе круглого стола приняли участие М.В. Корольков (ФГУП «ФЭО»), зам. Председателя Законодательного Собрания Кировской области Р.А. Титов. Кроме того, в работе круглого стола участвовали руководители всех природоохранных органов региона: А.В. Албегова, И.М. Гизатуллин, Л.В. Волкова, Л.Г. Мальцева, А.Н. Копосов, члены комиссии по экологии и экспертной группы Общественной Палаты, а также представители регионов, которые входят в состав Федерального научно-образовательного Консорциума «Передовые ЭкоТехнологии» из Кировской, Курганской, Саратовской областей и Удмуртской Республики. По итогам работы круглого стола принята резолюция с обращением к правительствам регионов, депутатам Законодательных Собраний Саратовской, Кировской, Курганской областей и Удмуртской Республики, при поддержке Федерального экологического оператора о необходимости выхода в Государственную Думу РФ с законодательной инициативой: о внесении изменений в природоохранное законодательство об обязательности проведения государственного экологического мониторинга на объектах обработки, утилизации и обезвреживания отходов I категории опасности; о наделении права Правительства РФ устанавливать порядок проведения экологического мониторинга на таких объектах. Рекомендовано головному заказчику работ ФГУП «Федеральный экологический оператор» руководствоваться при организации производственного экологического мониторинга на ПТК утверждённым стандартом (ГОСТ Р 56 059-2014); обратиться в научно-технический Совет Консорциума вузов, созданного на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева с предложением в рамках комплексной научно-технической программы разработать пилотный вариант программы комплексного экологического мониторинга окружающей среды на период деятельности ПТК с возможностью тиражирования и использования её на других эксплуатируемых объектах.

Высокая активность отличала работу участников конференции в рамках пленарного и секционных заседаний, которые были посвящены таким проблемам, как правовые основы обращения с отходами, методы контроля и экологического мониторинга, утилизация и рециклинг неорганических и органических отходов, их методы и технологии. Доклады участниками конференции были сделаны как в очном формате, так и онлайн. Всего 17 ноября было заслушано 26 докладов с выступлением ведущих специалистов в области обращения с отходами, все они были актуальными и содержательными.

XVIII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем» начала свою работу 18 ноября. География участников конференции традиционно очень широка. Учёные из 25 регионов России и иностранных государств представили результаты своих исследований в области диагностики состояния природных и техногенно-нарушенных территорий. На пленарном заседании конференции было сделано 16 докладов, которые вызвали большой интерес, было задано много вопросов, намечены направления совместных исследований по вопросам экологического мониторинга и биодиагностики.

18 ноября подведены итоги всех научных мероприятий форума. Руководители пленарных заседаний и секций дали высокую оценку их работы и высказали предложения по заслушанным докладам, отметили приоритетные направления исследований и наиболее значимые научные достижения. Вручили участникам конференций сертификаты и сборники напечатанных материалов. Двум докладчикам конференции было предложено подготовить по материалам докладов статьи в журнал «Теоретическая и прикладная экология».

По итогам конференции опубликованы в печатном и электронном формате 2 сборника материалов конференции:

– Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии: Материалы II Всероссийской научно-практической конференции. Киров: Вятский государственный университет, 2020. 361 с.

– Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Материалы XVIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Киров: Вятский государственный университет, 2020. 289 с.

Сборники материалов конференции, а также видеозаписи всех мероприятий конференции размещены на сайте конференции: http://forum_othody_kirov.tilda.ws

Ашихмина Т. Я., д. т. н., профессор,
г. н. с., зав. НИЛ биомониторинга
ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и ВятГУ,
зам. председателя форума
Огородникова С. Ю., к. б. н., с. н. с.
НИЛ биомониторинга
ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
секретарь форума

Тамара Яковлевна Ашихмина – лауреат общенациональной премии «Профессор года»

19 ноября 2020 г. в Центральном доме учёных в г. Москве состоялось итоговое пленарное заседание Профессорского форума 2020. На нём выступили представители ряда министерств и ведомств, ректоры российских вузов и руководители научных центров. На форуме прошла церемония награждения лауреатов Общенациональными премиями «Профессор года 2020», «Ректор года», «Декан года».

В номинации «Технические науки» лауреатом Общенациональной премии «Профессор года» стала Тамара Яковлевна Ашихмина, доктор технических наук, профессор Вятского государственного университета. Известный специалист в области экологии и природопользования, автор и соавтор более 700 научных работ, в том числе 26 монографий и учебных пособий, 193 статей, опубликованных в высокорейтинговых журналах, Т.Я. Ашихмина являет пример беззаветного служения науке.

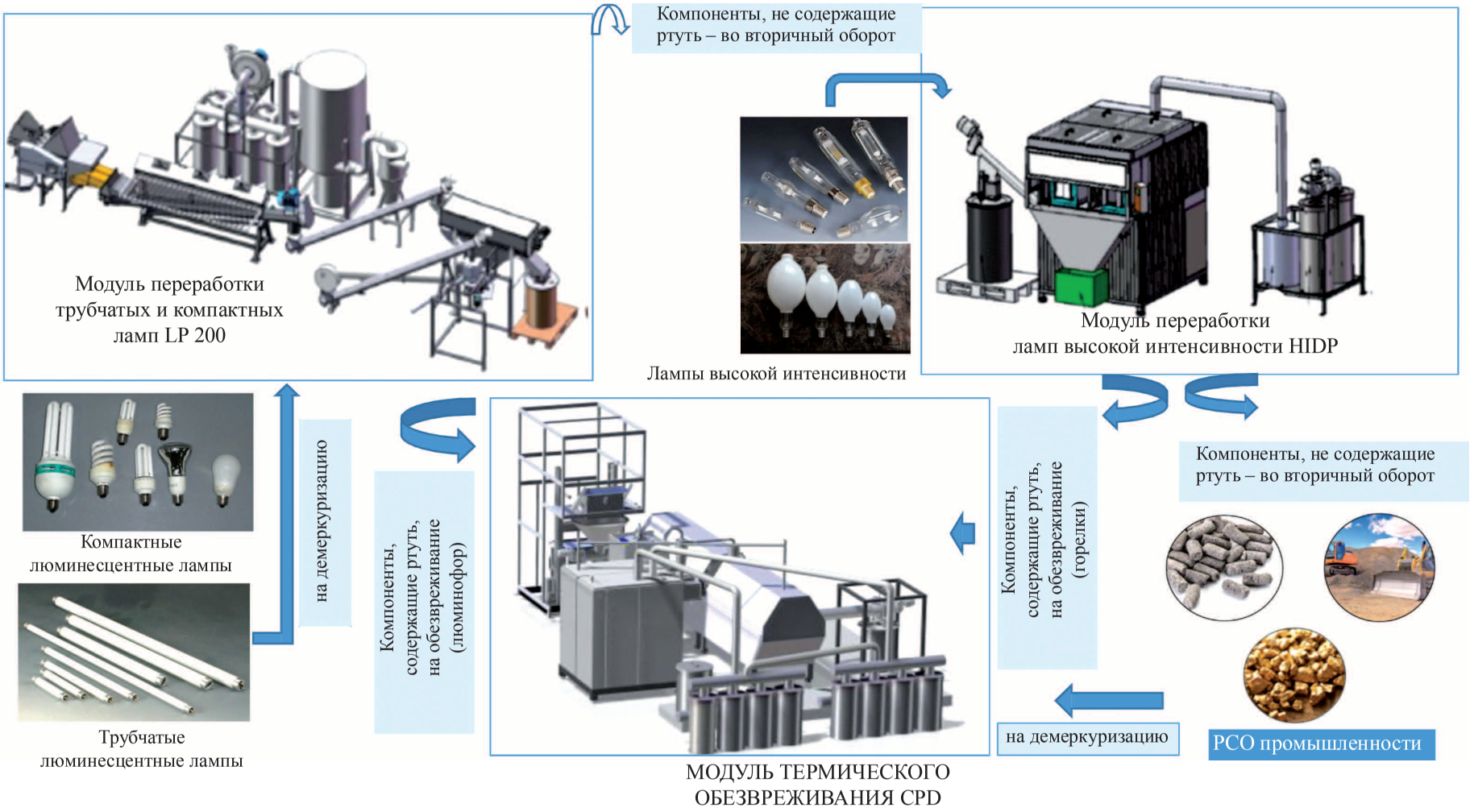
Сегодня Тамара Яковлевна – главный научный сотрудник и заведующая НИЛ биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН и ВятГУ, главный редактор журнала «Теоретическая и прикладная экология», включённого в каталог периодических изданий Ульрих (Ulrinch's Periodicals Directory), в библиографические базы Scopus, Web of Science Core Collection, RSCI на платформе WoS, Google Scholar и Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

27 октября 2020 г. Тамара Яковлевна награждена Почётной грамотой Российской академии наук за многолетний добросовестный труд на благо российской науки и большой вклад в развитие фундаментальных исследований.

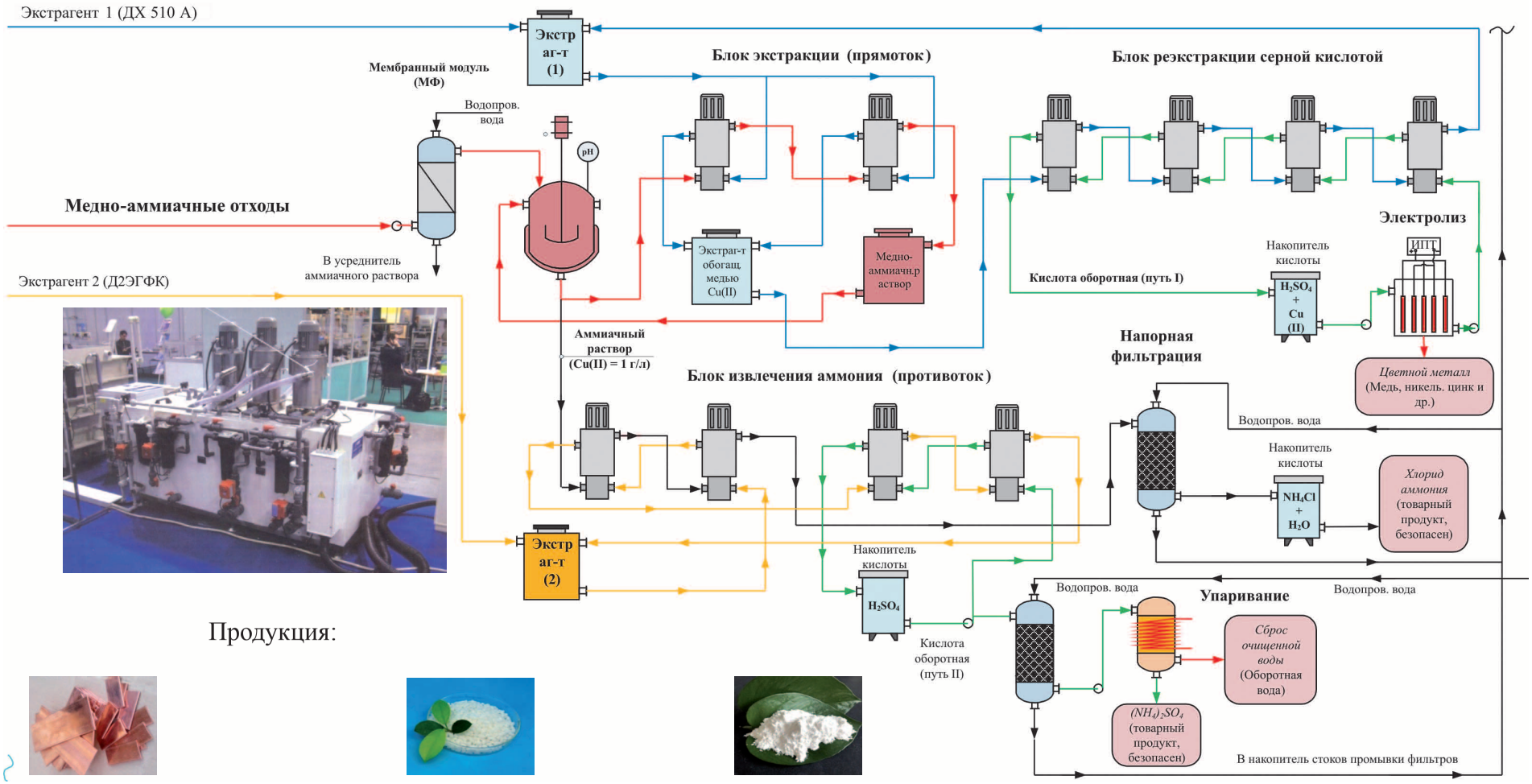
Мы, члены редколлегии журнала и сотрудники лаборатории биомониторинга от всей души поздравляем Вас, Тамара Яковлевна, желаем Вам крепкого здоровья, новых интересных идей, проектов и их реализации, удачи и счастья!

Коллектив редколлегии журнала
«Теоретическая и прикладная экология»
и лаборатории биомониторинга
Института биологии Коми НЦ УрО РАН и ВятГУ

Комплексная установка по утилизация и термическому обезвреживанию ртутьсодержащих отходов (РСО)



Технологическая схема утилизации медно-аммиачных отходов



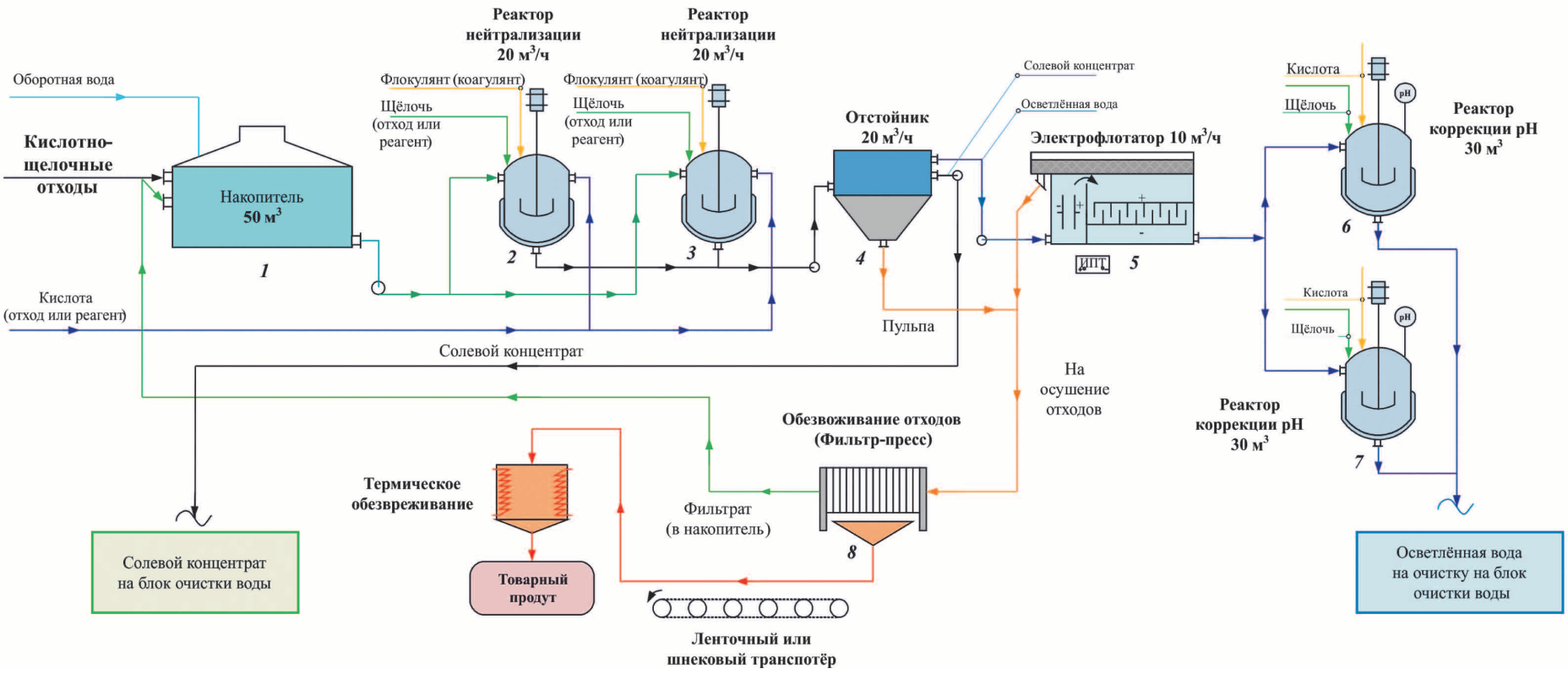
Продукция:

1. Металлическая медь:
– металлургическая промышленность;
– электроника;
– автомобилестроение;
– производство кабелей и проводов

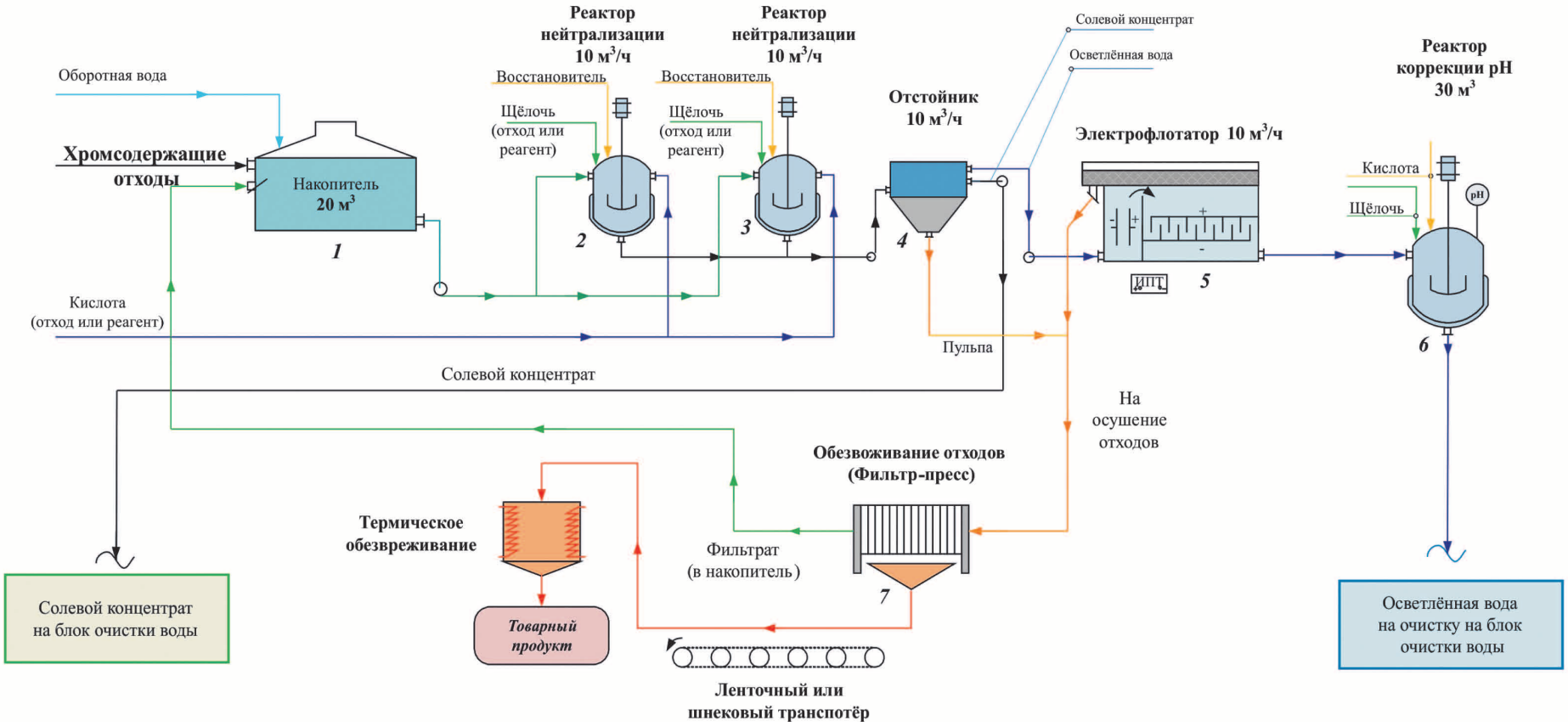
2. Хлорид аммония:
– химическая промышленность;
– агрохимическая промышленность

3. Сульфат аммония:
– химическая промышленность;
– агрохимическая промышленность

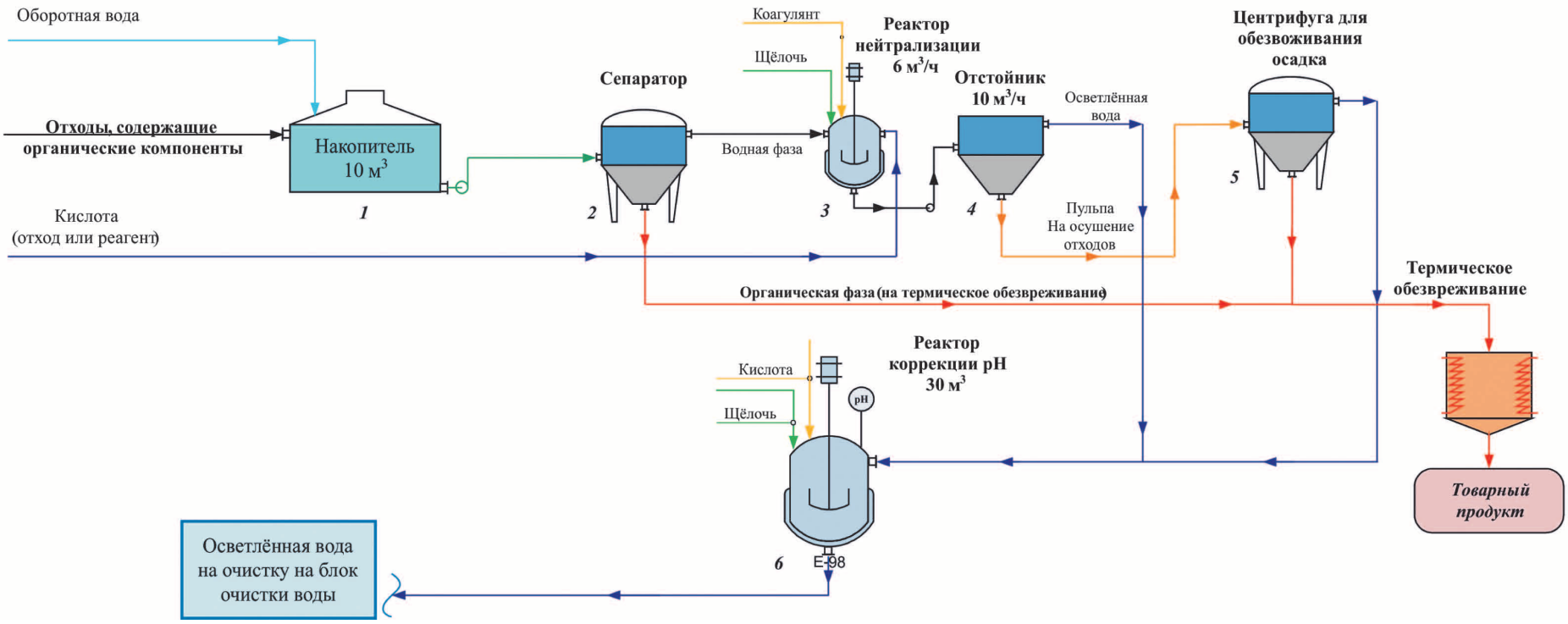
Технологическая схема утилизации кислотно-щелочных отходов



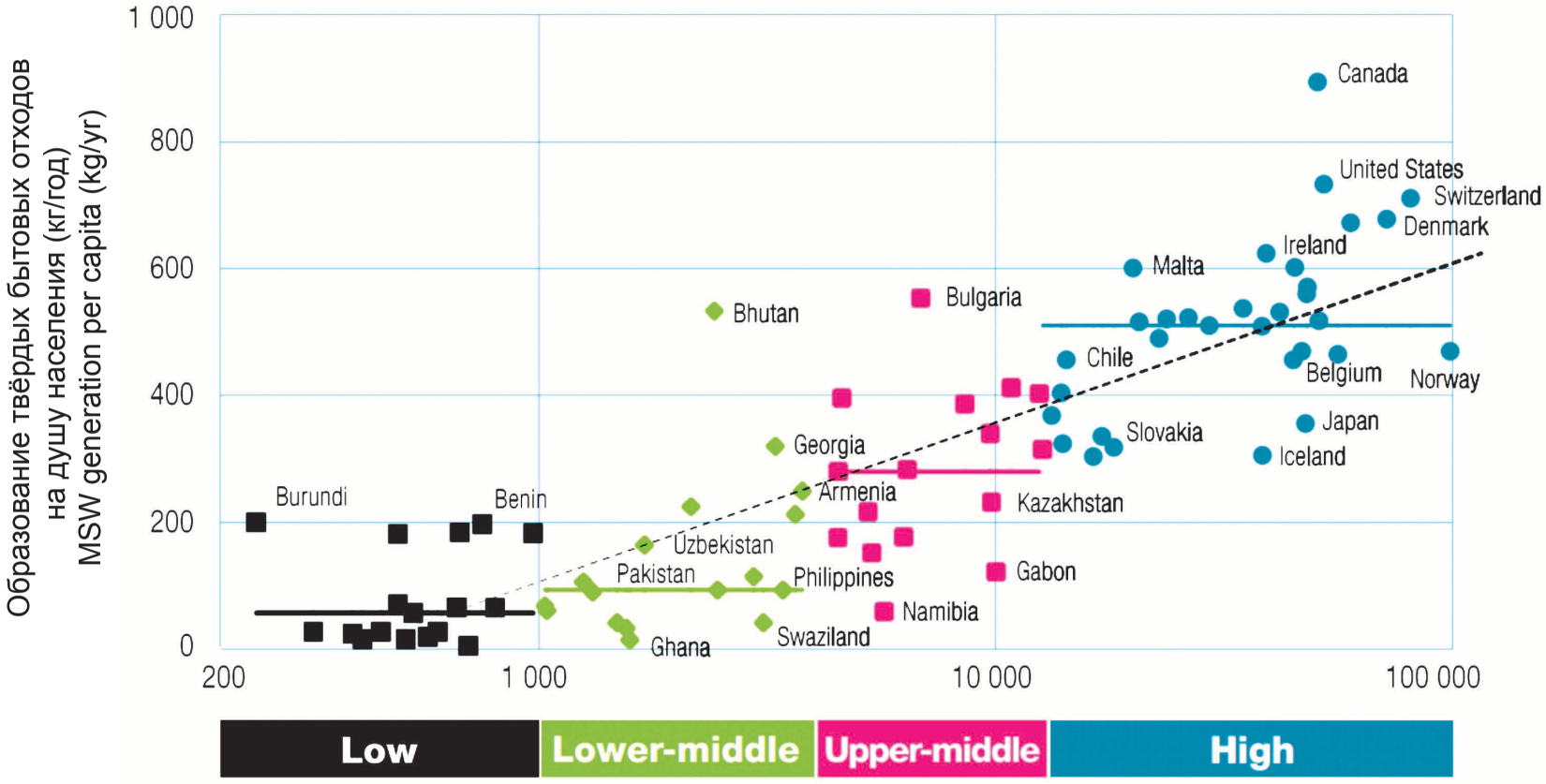
Технологическая схема утилизации хромсодержащих отходов



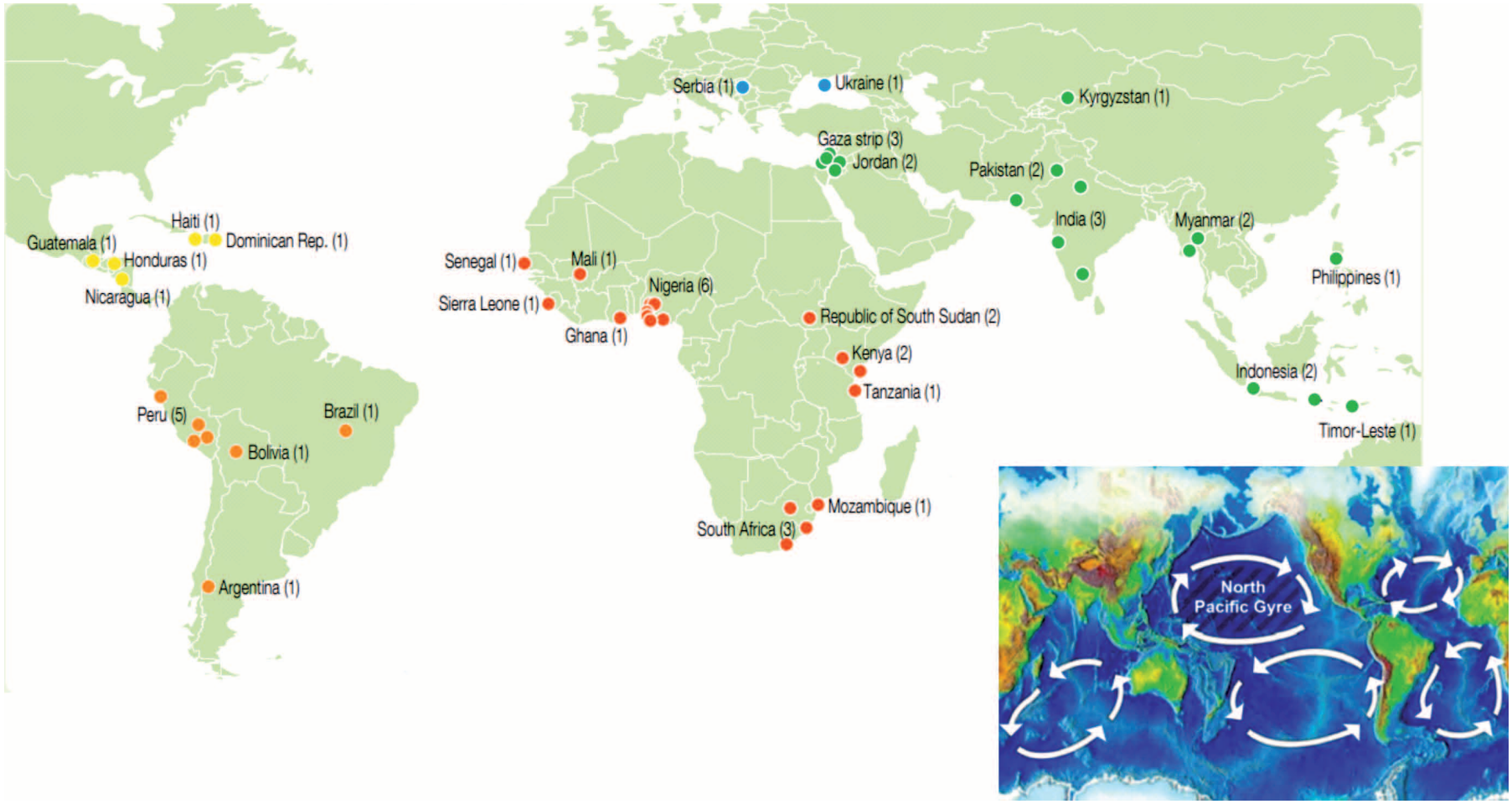
Технологическая схема утилизации отходов, содержащих органические компоненты



Образование отходов в странах (в зависимости от уровня доходов)



50 самых больших свалок мира



ПЕРВЫЕ ЭКОТЕХНОПАРКИ БУДУТ СОЗДАНЫ НА БАЗЕ БЫВШИХ ОБЪЕКТОВ УНИЧТОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОРУЖИЯ

Экотехнопарк «МИРНЫЙ»
Кировская область

Экотехнопарк «КАМБАРКА»
Удмуртская Республика

Экотехнопарк «ЩУЧЬЕ»
Курганская область

Экотехнопарк «ГОРНЫЙ»
Саратовская область

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ОПЕРАТОР РОСАТОМ

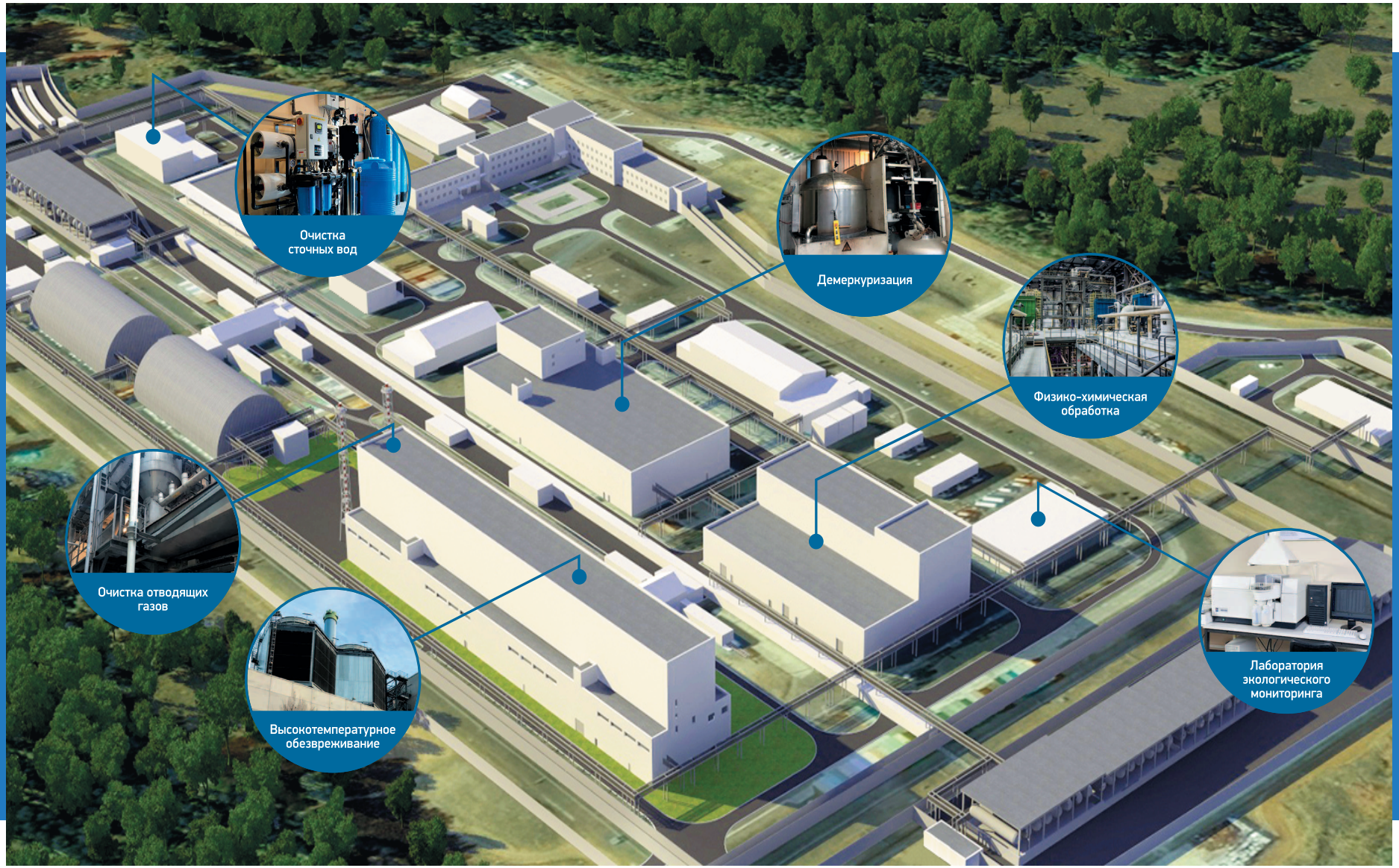


СХЕМА ПРОЕКТА ИНФРАСТРУКТУРЫ СОВРЕМЕННОГО ЭКОТЕХНОПАРКА

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ
ОПЕРАТОР
РОСАТОМ

Индекс 82027, 48482

ISSN 1995-4301
9 771995 430004