



**III Всероссийская научно-практическая конференция
с международным участием**

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ НОВОЙ ПРОДУКЦИИ

24 ноября 2021 г.



Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Вятский государственный университет»

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Федеральный экологический оператор»

Информационный центр по атомной энергии Кирова

Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ НОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Материалы

III Всероссийской научно-практической конференции
с международным участием

г. Киров, 24 ноября 2021 г.

Киров 2021

УДК 628.477(03)
ББК 38.931(03)

Печатается по рекомендации Научного совета ВятГУ

Ответственный редактор:

Т. Я. Ашихмина, д-р техн. наук, профессор, зав. НИЛ биомониторинга ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и Вятского государственного университета

Редакционная коллегия:

С. В. Дёгтева, д-р биол. наук, **С. Г. Литвинец**, доцент, канд. с.-х. наук, **Л. И. Домрачева**, профессор, д-р биол. наук, **Л. В. Кондакова**, профессор, д-р биол. наук, **А. С. Олькова**, с. н. с., д-р биол. наук, **И. Г. Широких**, в. н. с., д-р биол. наук, **Т. А. Адамович**, доцент, канд. геогр. наук, **Е. В. Береснева**, профессор, канд. пед. наук, **Е. В. Дабах**, доцент, канд. биол. наук, **Г. Я. Кантор**, с. н. с., канд. техн. наук, **Т. И. Кутявина**, с. н. с., канд. биол. наук, **С. Ю. Огородникова**, доцент, канд. биол. наук, **В. В. Рутман**, инженер, **Е. В. Рябова**, доцент, канд. биол. наук, **С. Г. Скугорева**, доцент, канд. биол. наук, **Н. В. Сырчина**, доцент, канд. хим. наук, **А. С. Тимонов**, н. с., **Е. В. Товстик**, доцент, канд. биол. наук, **А. И. Фокина**, доцент, канд. биол. наук.

Т 384 Технологии переработки отходов с получением новой продукции: материалы III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, г. Киров, 24 ноября 2021 г. – Киров: Вятский государственный университет, 2021. – 240 с.

ISBN 978-5-98228-247-7

В книгу вошли материалы III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Технологии переработки отходов с получением новой продукции», которые посвящены методам и технология переработки отходов с получением новой продукции. Рассмотрены технологии переработки и рециклинга минеральных и органических отходов. Описаны биотехнологии, которые применяются для утилизации и обезвреживания отходов производства и потребления. В сборнике представлены материалы по методам экологического мониторинга техногенных территорий. Сборник материалов конференции предназначен для научных работников, преподавателей, специалистов природоохранных служб и ведомств, экологов и технологов предприятий, аспирантов, студентов высших учебных заведений.

За достоверность сведений, изложенных в материалах конференции, ответственность несут авторы. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов.

Конференция проводится в рамках Программы развития ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» и Программы развития ФГУП «ФЭО».

УДК 628.477(03)

ISBN 978-5-98228-247-7

© ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» (ВятГУ), 2021

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1 МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ НОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Колесников А. В., Гайдукова А. М., Щербакова Г. А., Колесникова О. Ю. Разработка технических решений для предотвращения сброса жидких техногенных отходов на предприятиях, использующих гальванохимические процессы обработки поверхности металлов	7
Ярусова С. Б., Крысенко Г. Ф., Гордиенко П. С., Балахнин И. А. Получение аморфного диоксида кремния из промышленных отходов.....	10
Урванцева К. И., Девятерикова С. В., Папаева А. В. Мягкая кровля с использованием отходов производств	14
Хранилов Ю. П., Еремеева Т. В., Лобанова Л. Л., Захаров А. В. Возможные пути утилизации концентрированных токсичных отходов гальванохимических производств кировских предприятий	17
Порошина Ю. С., Шулакова Е. С., Земцова Е. А. Исследование возможности использования отходов металлургических производств в качестве пигментов.....	20
Камалов К. О., Ахмаров Ф. И., Дубовцев Д. Ю. Характеристика вторичных цинксодержащих материалов и технология их переработки на соли и пигменты.....	23
Сучков Д. В. Использование отходов минерально-сырьевого комплекса для получения продукции с заданными свойствами	27
Матвеев А. Е. Переработка пластиковых отходов из полиэтилентерефталата с получением порошка карбида титана	32
Глушанкова И. С., Жуланова А. Е. Способы утилизации лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажной промышленности	36
Ольшанская Л. Н., Лазарева Е. Н., Яковлева Е. В., Волков В. А. Анализ состава водных вытяжек из гальванических шламов в присутствии кислоты и комплексона	40
Ольшанская Л. Н., Чернова М. А. Методология утилизации агропромышленных отходов при получении инновационных магнитосорбентов для очистки вод и почв от нефтепродуктов	47
Писаренко П. В., Самойлик М. С., Дыченко О. Ю. Перспективное направление использования отходов нефтегазодобывающего комплекса для экологизации земледелия.....	51
Южанин К. И., Сырчина Н. В., Кулаков В. Н., Иванова Н. Н. Влияние глауконитсодержащих отходов обогащения фосфоритов на подвижность тяжелых металлов в почвах.....	55
Иванова Н. Н., Сырчина Н. В., Скугорева С. Г. Влияние хвостов обогащения фосфоритов на содержание в почве подвижных форм фосфора, калия и серы	59

Баронин Е. А., Соболева С. В., Есякова О. А. Возможность получения рекультиванта из осадка сточных вод городских очистных сооружений	63
Калаев Р. Э., Копылов Д. А., Маркелова Н. Л., Тимрот С. Д. Поиск путей утилизации осадка водоподготовки станции обезжелезивания ..	67
Панина М. К., Щитковская Т. Р. Нормативно-правовое регулирование утилизации отходов производства и потребления на примере Республики Татарстан	71
Абдухалилов О. М., Вохмянин М. А., Скугорова С. Г., Фокина А. И. Использование отхода пищевой промышленности – яичной скорлупы для синтеза глицината кальция	76

СЕКЦИЯ 2 ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ И РЕЦИКЛИНГ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Бродский В. А., Перфильева А. В., Кисиленко П. Н., Малькова Ю. О. Технологические решения по обезвреживанию и переработке хромсодержащих сточных вод	80
Рубцова С. А., Логинова И. В., Лезина О. М., Сударииков Д. В., Фролова Л. Л., Измestьев Е. С., Смолева С. Л., Кучин А. В. Комплексная переработка сульфатного скипидара – побочного продукта целлюлозно-бумажного производства	85
Ярусова С. Б., Гордиенко П. С., Козин А. В., Данилова С. Н., Балахнин И. А. Многотоннажные отходы на основе гипса – сырье для получения волластонита	88
Суксин Н. Е., Петров В. Г. Использование растворов серной кислоты для утилизации твердых отходов гальванического производства	92
Кулаков В. Н., Южанин К. И., Сырчина Н. В., Ашихмина Т. Я. Применение глауконитсодержащих хвостов обогащения фосфоритов для ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами	94
Федосеев А. Н., Макарова А. С. Ремедиация грунтов, загрязненных ртутьсодержащими отходами	99
Хитрин С. В., Хитрин К. С., Холкин В. Е. Отходы лигнина для адсорбции загрязнителей из водных объектов	104
Каненкин Е. И., Уланова О. В. Исследование потенциала газообразования органической составляющей твердых коммунальных отходов	107
Возженников Е. В., Фукс С. Л. Исследование возможности применения золы уноса в качестве сорбента органических газов	111
Еремин Д. Н., Набиуллин Р. Ш., Хузиахметов Р. Х. Технология пролонгированного карбамида-магнезиального удобрения с использованием отходов производства огнеупоров	117
Кравченко Е. М., Одарюк И. Д. Выделение и концентрирование пероксидазы белокочанной капусты	122

Малышева А. В., Сырчина Н. В. Натуральные сорбенты на основе отходов обогащения фосфоритов и торфа для очистки воды от нефтепродуктов.....	127
---	-----

СЕКЦИЯ 3
БИОТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ

Сакаева Э. Х., Байрамова С. Э., Рудакова Л. В. Оценка микробиоценозов почв, загрязненных креозотом.....	132
Боков Н. А., Широких И. Г. Переработка отходов с использованием микробных целлюлаз.....	135
Попыванов Д. В. Перспективы переработки лигноцеллюлозных отходов в микополимерные композиты.....	139
Марамохин Э. В., Сусоева В. С. Опыт использования отходов текстильных предприятий для культивирования мицелия <i>Pleurotus ostreatus</i> (Jacq.) P. Kumm.	143
Хакимова Л. Р., Минлишева Г. М., Мурясова А. Р., Вершинина З. Р., Чубукова О. В. Изучение влияния различных концентраций солей тяжелых металлов на рост штаммов <i>Pseudomonas</i> sp.....	146
Скугорева С. Г., Кантор Г. Я. Извлечение ионов свинца(II) из сточных вод с использованием плодовых тел высших грибов.....	150
Коваль Е. В., Ляцев А. А., Прок И. А., Маслова У. И., Валов Н. А. Особенности переработки куриного помета с использованием <i>Hermetia illucens</i> в структуре общепринятых методов.....	155
Азопков С. В., Рублева С. Ф. Интенсификация процесса производства органических удобрений на основе куриного помета.....	161
Полохина И. И., Трискиба С. Д. Перспективы использования вермикультивирования для комплексного решения коммунальной проблемы утилизации палой листвы в условиях г. Донецка.....	163
Артюхин А. Е., Хисматов Т. Р., Михайлова Е. В. Фиторемедиационный потенциал водяного ореха <i>Trapa natans</i> L.....	167
Щемелинина Т. Н. Получение биоудобрения на основе отхода кофейного производства – кофейной шелухи.....	170
Чайка А. В., Михайлова Д. Ю. Грибная трансформация древесных опилок с получением стимуляторов роста растений.....	173
Кириллова Н. А., Ханжина Е. Г., Огородникова С. Ю. Изучение биологической активности водного экстракта из хвои ели.....	176
Емелев С. А., Лыбенко Е. С., Созонтов А. А. Влияние эффлюента навоза крупного рогатого скота на яровой ячмень Родник Прикамья.....	179
Харыбина А. С., Юмашева А. К. Применение отходов сельского хозяйства для рекультивации нарушенных территорий.....	184

СЕКЦИЯ 4
ПОИСК И ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДОВ
ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ТЕХНОГЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ

<i>Двинских С. А., Ларченко О. В., Оськина М. А.</i> Обоснование выбора системы экологических индикаторов, отражающих водохозяйственные аспекты промышленного предприятия в свете устойчивого развития.....	187
<i>Дёгтева С. В., Кондратенко Б. М., Лантева Е. М., Робакидзе Е. А., Василевич М. И., Колесникова А. А., Пыстина Т. Н., Патова Е. Н., Батурина М. А., Рафиков Р. Р.</i> Комплексный мониторинг наземных и водных экосистем в зоне аэротехногенного влияния АО «Монди СЛПК»: итоги, проблемы, перспективы	192
<i>Загирова С. В.</i> Мониторинг потоков парниковых газов в природных экосистемах таежной зоны	195
<i>Ашихмина Т. Я., Тимонов А. С., Кулаков В. Н.</i> Установление перечня показателей мониторинга атмосферного воздуха в районе предприятий по утилизации отходов.....	199
<i>Гордеева Е. М., Чекирда А. Л., Зубарева Н. Г.</i> Международно-правовой статус озера Байкал и проблема рекультивации отходов Байкальского целлюлозно-бумажного комбината	202
<i>Ашихмина Т. Я., Трефилова Д. С., Сырчина Н. В., Рябова Е. В.</i> Болотные экосистемы и их «парниковый эффект»	206
<i>Качор О. Л., Паришин А. В.</i> Опыт комплексирования наземных методов и маловысотных дистанционных зондирований для экспресс-оценки геоэкологического состояния техногенно нарушенных территорий	211
<i>Максимова Е. Н., Щипцова Н. П., Столяр С. В., Ярославцев Р. Н.</i> Определение экологической безопасности наночастиц на примере магнетита	216
<i>Журавлева А. Н., Бухарина И. Л., Корепанова А. П.</i> Интегрирование данных биомониторинга в систему экологического мониторинга атмосферного воздуха	221
<i>Кужина Г. Ш.</i> Пространственное распределение тяжелых металлов в воде р. Янгелька (Южный Урал).....	224
<i>Бабина А. А., Зыкина Ю. Н., Фукс С. Л.</i> Антропогенное загрязнение донных отложений рек тяжелыми металлами	228
<i>Мусихина Т. А., Ходырева О. О., Башарин И. И., Гарюгин Ю. А.</i> Правовые аспекты утилизации загрязненного снега, вывозимого с городских территорий.....	233
<i>Филимонова Е. И., Лукина Н. В., Чувашева Е. А., Бажин Д. С.</i> Оценка состояния посадок <i>Pinus sylvertris</i> L. на отвале после золотодобычи.....	236

СЕКЦИЯ 1

МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ НОВОЙ ПРОДУКЦИИ

РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ СБРОСА ЖИДКИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

А. В. Колесников, А. М. Гайдукова, Г. А. Щербакова, О. Ю. Колесникова
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
artkoles@list.ru

В статье представлены результаты электрофлотационной очистки сточных вод, содержащих коагулянт UltraPAC и поверхностно-активные вещества. Выявлены оптимальные условия обезвреживания отходов и определено влияние состава и pH раствора на электрофлотационное извлечение дисперсной фазы.

Ключевые слова: отходы I-II классов опасности, электрофлотация (ЭФ), экологически безопасная технология, эффективность извлечения, коагулянт UltraPAC, вторичные продукты.

Разработка высокоэффективных экологически безопасных технологий, оборудования и систем контроля за обезвреживанием техногенных отходов I и II классов опасности с получением вторичных продуктов, и их использование в народном хозяйстве в соответствии с современными требованиями к обращению с отходами I–II классов для развития экотехнопарков в составе производственно-технических комплексов является крайне актуальной научно-технической задачей [1].

В Российской Федерации в 2019 году 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 [2].

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, Al, Cr и др.) [3].

Специалистами-практиками указанные отходы рассматриваются как потенциальное сырьё для получения товарных продуктов.

В настоящее время публикуется большое количество материалов, связанных с проблемами защиты окружающей среды, мониторингом водных ресурсов, а также способами очистки сточных вод [4–6].

В последние годы всё большее применение находят электрофлотационные и мембранные методы, которые нередко объединяют в единый комплекс, чтобы обеспечить достижение норм предельно-допустимых концентраций. В ряде работ установлено, что, электрофлотомембранный метод позволяет достигать высоких степеней очистки стоков от ионов тяжёлых металлов, нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ. Метод широко распространён в странах ЕС и АТР, США и др. [7, 8].

Благодаря высокой эффективности протекания процесса, а также отсутствием вторичного загрязнения воды электрофлотомембранный метод является более востребованным, чем химические и физико-химические методы. Актуальной научной проблемой остаётся интенсификация электрохимических процессов и снижение энергозатрат [9].

Данное исследование посвящено изучению повышения эффективности обезвреживания жидких техногенных отходов за счёт применения ПАВ и коагулянта на основе алюминия. Кинетика процесса электрофлотационного извлечения взвешенных веществ зависит от состава раствора, наличия ПАВ и коагулянтов. В оптимальных условиях стационарные значения степени извлечения (α) достигаются за время ЭФ не более 10 мин. Все это свидетельствует об эффективном формировании флотокомплекса «частица – композиция – пузырек» (H_2 , O_2) и как следствие сокращения времени ЭФ.

Таблица

Влияние pH и природы электролита на электрофлотационное извлечение композиции коагулянт «UltraPAC» – ПАВ

pH	Степень извлечения, α , %			
	Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃	Na ₃ PO ₄
5	50	6	5	3
6	93	81	13	16
7	97/63*	93/90*	87/6*	85**/11*
8	97	66	56	40
9	93	46	32	34
10	71	39	13	15

Примечание: условия эксперимента: c (электролита) – 1 г/л, c (Al^{3+}) – 100 мг/л; J_v – 0.4 А/л, τ – 20 мин. c (NaDDS) – 5 мг/л * – без ПАВ; ** – СептаПАВ.

Проведённый анализ показал, что добавление в систему додецилсульфата натрия значительно улучшает процесс очистки сточной воды, увеличивая степень извлечения до 93-97% и расширяя диапазон pH при фоновых электролитах NaCl и Na₂SO₄ соответственно.

С низкой эффективностью процесс протекает только в растворах Na₃PO₄, что связано с адсорбцией отрицательно заряженных анионов PO₄³⁻ на поверхности дисперсной фазы. Отрицательно заряженные частицы обладают низкой флотационной активностью.

Проведенные исследования показали, что эффективность извлечения полиоксихлорида алюминия в присутствии поверхностно-активных веществ значительно выше. Сравнительный анализ полученных экспериментальных результатов свидетельствует о том, что оптимальная рН среды составляет 7.

Таким образом, представленные экспериментальные результаты по электрофлотационному извлечению дисперсной фазы показывают, что коагулянт на основе $Al(OH)_2Cl$ может с высокой эффективностью извлекаться, степень извлечения достигает 93–97% за 10 мин процесса при концентрации ионов алюминия 100 мг/л с энергозатратами не более 0,2–0,5 кВт*ч/м³. Проведенные расчеты экономической эффективности показали, что рост степени извлечения на 10–15% снижает на объектах нагрузку на модули микрофльтрации, уменьшает количество циклов регенерации, сокращает сброс загрязнённых растворов промывки фильтров, что снижает себестоимость эксплуатации.

Библиографический список

1. Подготовка кадров для решения проблемы обезвреживания техногенных отходов I и II классов опасности / А. Г. Мажуга, В. А. Колесников, Д. О. Лемешев, Т. В. Конькова, А. В. Колесников // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 231–236. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-231-236

2. Постановление Правительства Российской Федерации от 18.10.2019 № 1346 «Об утверждении Положения о государственной информационной системе учета и контроля за обращением с отходами I и II классов опасности» // Собрание законодательства РФ. 22.10.2019.

3. Техногенные отходы I–II классов опасности – ресурс для получения вторичных продуктов / А. Г. Мажуга, В. А. Колесников, Д. А. Сахаров, М. В. Корольков // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 61–67. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-061-067

4. Использование отработанного активного ила для очистки сточных вод, загрязнённых тяжёлыми металлами / Л. И. Домрачева, С. Г. Скугорева, Т. Я. Ашихмина, С. Ю. Огородникова, Л. В. Кондакова, Е. О. Великородчанина, А. В. Короткова, А. Л. Ковина // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 176–184. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-176-184

5. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Получение комплексных коагулянтов на основе крупнотоннажных отходов и продуктов крупнотоннажных отходов промышленных производств // Цветные металлы. 2021. № 1. С. 13–18. doi: 10.15372/CSD2020244

6. Kuzin E. N., Krutchinina N. E. Purification of circulating and waste water in metallurgical industry using complex coagulants // CIS Iron and Steel Review. 2019. Vol. 18. P. 72–75. doi: 10.17580/cisr.2019.02.15

7. Scientific and Technological Foundations of Improvement of the Resource Efficiency of Electroflotation Recovery of Poorly Soluble Inorganic Compounds (Oxides, Carbides, Hydroxides) from Aqueous Electrolyte Solutions / A. V. Kolesnikov, V. P. Meshalkin, T. V. Davydova, V. A. Kolesnikov // Doklady Physical Chemistry, Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation). 2020. Vol. 494. No. 1. P. 55–61. doi: 10.1134/S001250162009002X

8. Separation of highly dispersed carbon material of OU-B grade from aqueous solutions using electroflotation technique / A. M. Gaydukova, V. A. Kolesnikov, A. D. Stoyanova, A. V. Kolesnikov // Separation and Purification Technology, Pergamon Press Ltd. (United Kingdom). 2020. Vol. 245. No. 116861. doi: 10.1016/j.seppur.2020.116861

9. Sillanpää M., Shestakova M. Methods of electrochemical water treatment: basics, methods and full scale application. Electrochemical Water Treatment Methods: Fundamentals, Methods and Full Scale Applications. 2017. P. 1–310.

ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

*С. Б. Ярусова^{1,2}, Г. Ф. Крысенко¹, П. С. Гордиенко¹,
И. А. Балахнин^{1,2}*

¹ *Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
yarusova_10@mail.ru*

² *Владивостокский государственный университет экономики и сервиса*

В работе показана возможность использования отходов производства борной кислоты (борогипса) для получения аморфного диоксида кремния. Исследован элементный и фазовый состав полученного продукта.

Ключевые слова: аморфный кремнезем, промышленные отходы, борогипс, гидродифторид аммония.

Аморфный кремнезем (диоксид кремния, $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) применяется в качестве адсорбента, как активный минеральный наполнитель в лакокрасочных композициях, резинотехнической, полимерной, строительной, химической, фармацевтической и других отраслях промышленности [1, 2].

Особенности аморфного диоксида кремния (химическая нейтральность по отношению к большинству существующих минеральных и органических соединений; высокая удельная поверхность) способны придавать новые физические характеристики различным составам, материалам и продуктам, не меняя их химических свойств [2, 3].

Отмечается, что российский рынок аморфного диоксида кремния в последние годы активно развивается и обладает хорошими перспективами для дальнейшего роста. Крупнейшими потребителями аморфного кремнезема являются предприятия, изготавливающие автошины и резинотехнические изделия. На их долю приходится почти половина объема рынка. Еще около одной трети продукции уходит в парфюмерную и косметическую отрасли. Остальная часть распределяется между производителями пива, лаков и красок и прочими потребителями [4] (рис. 1).

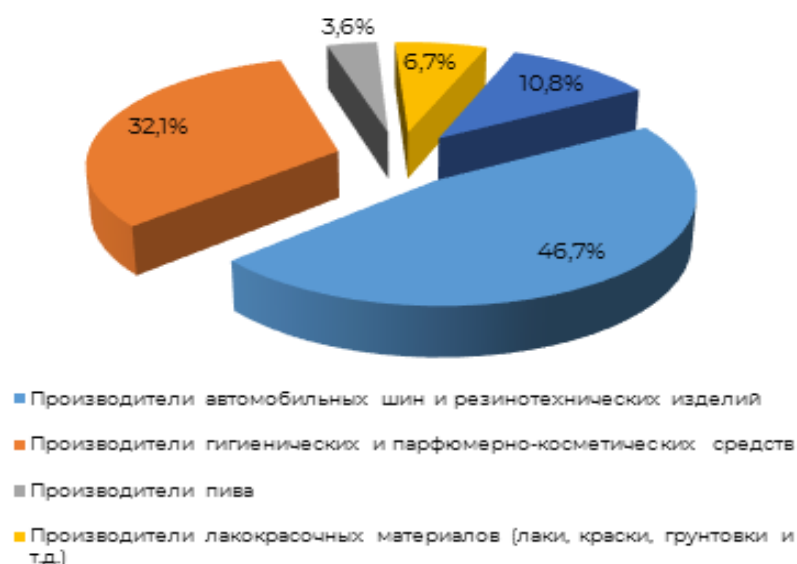


Рис. 1. Структура потребления диоксида кремния в России [4]

В этом плане определенную перспективу представляет вовлечение в процессы получения аморфного диоксида кремния («белой сажи») вторичного кремнийсодержащего сырья в виде промышленных отходов.

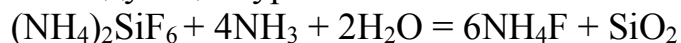
В данной работе для получения диоксида кремния использовали отходы производства борной кислоты предприятия ООО «Горно-химическая компания БОР» (г. Дальнегорск) и Комсомольского сернокислотного завода, накопленные в количестве нескольких десятков миллионов тонн. В настоящее время данные отходы не перерабатываются. Это, например, стало причиной серьезной экологической проблемы в г. Комсомольске-на-Амуре, где ранее функционировал сернокислотный завод. На территории завода остался шламонакопитель с борогипсом, который, постепенно разрушаясь, становится техногенным источником проникновения бора в подземные воды [5, 6]. В 2021 г. на Дальнегорском ГОКе произошла авария, в результате которой техническая вода, используемая на предприятии для фильтрации руды, попала в проток грунтовых вод. Все это требует рассмотрения вопроса утилизации накопленных отходов [7]. В ранее проведенных исследованиях отмечалось, что в Дальнегорском районе сформировался техногенный комплекс с ярко выраженной спецификой негативного воздействия на окружающую природную среду и состояние здоровья населения [8].

Целью данной работы является изучение возможности использования отходов производства борной кислоты (борогипса) для получения аморфного диоксида кремния, исследование элементного и фазового состава полученного продукта.

Для проведения исследования борогипс (с содержанием основных компонентов, масс. %: SiO_2 – 26–28; CaO – 26–28; SO_4^{2-} – 38–40; Fe_2O_3 – 1,8–2,0; Al_2O_3 – 0,6–0,8; B_2O_3 – 0,7–1,2; MnO – 0,2; MgO – 0,1–0,2) смешивали с гидродифторидом аммония марки «х.ч.». Полученную смесь растирали в агатовой ступке и в стеклоуглеродном тигле с крышкой помещали в муфельную печь, где нагревали со скоростью 2,5 град./мин. до 180°C и выдерживали при

этой температуре в течение 3 ч. Затем проводили водное выщелачивание полученного профторированного продукта при Т:Ж=1:5 с последующим отделением нерастворимого осадка от раствора фильтрованием через фильтр «синяя лента».

К полученному прозрачному фильтрату медленно, по каплям, при постоянном перемешивании приливали раствор аммиака. Раствор мутнеет и постепенно образуется гель, который при стоянии уплотняется. Взаимодействие может быть описано следующим уравнением:



Полученный осадок представляет собой прозрачную гелеобразную массу, которую отделяют от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента», промывают дистиллированной водой и сушат при температуре 70 °С. После сушки исследовали фазовый и элементный состав образца. Для сравнения также исследовали образец кремнегеля, представляющий собой высокодисперсные отходы производства фторида алюминия (Кедайняйский химический завод, Литва).

Рентгенограммы снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Для определения элементного состава образцов применяли энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра EDX-800HS фирмы «Shimadzu» (Япония). Анализ проводили без учета легких элементов с использованием программного обеспечения спектрометра.

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученный из борогипса осадок является рентгеноаморфным (рис. 2).

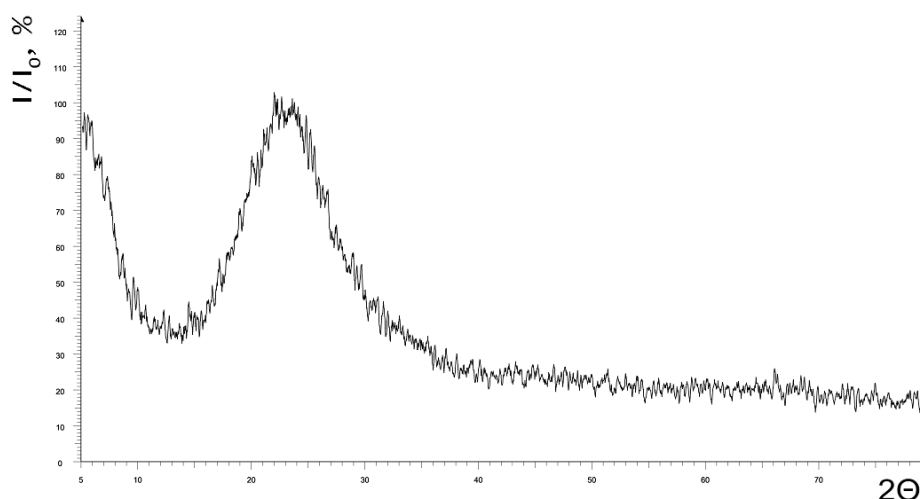


Рис. 2. Дифрактограмма образца, полученного из борогипса

На дифрактограмме кремнегеля, представляющего собой отходы производства фторида алюминия, помимо аморфной фазы, присутствуют дифракционные пики $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Элементный состав образцов представлен в таблице (примеси с содержанием менее 0,5% не учитывали).

Таблица

Содержание основных элементов (масс. %) в исследуемых образцах

Образец	Si	Fe	Al	Содержание основного компонента (в пересчете на SiO ₂), масс. %
Образец из борогипса	92,1	7,3	–	97,6
Отходы производства фторида алюминия	87,7	1,6	10,3	92,6
Диоксид кремния SiO ₂ ·nH ₂ O ГОСТ 4214-78	99,93	–	–	99,98

Как видно из представленной таблицы, переработка борогипса гидродифторидом аммония позволяет получить аморфный диоксид кремния с содержанием основного компонента (SiO₂) более 97,0%. В дальнейших исследованиях планируется изучение функциональных свойств полученного продукта с целью дальнейшего применения в качестве сорбента неорганических и органических поллютантов, а также в качестве наполнителя в полимерных композиционных материалах.

Библиографический список

1. Патент. 2600640 Российская Федерация, МПК C01B 33/18. Способ получения синтетического диоксида кремния / С. Ю. Дударев. № 2015154540/05; заявл. 18.12.2015; опубл. 27.10.2016, Бюл. № 30.
2. Колосов А. Д., Немаров А. А., Небогин С. А. Технология получения и применения нанокремнезема при производстве новых материалов для машиностроения // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2017. № 3 (55). С. 59–66.
3. Study of the Microstructure of Amorphous Silica Nanostructures Using High-Resolution Electron Microscopy, Electron Energy Loss Spectroscopy, X-ray Powder Diffraction, and Electron Pair Distribution Function / L. Khouchaf, K. Boulahya, P. P. Das, S. Nicolopoulos, V. K. Kis, J. L. Lábár // Materials. 2020. No. 13. 4393. doi: 10.3390/ma13194393.
4. Исследование российского рынка аморфного диоксида кремния: популярность нового продукта быстро растет [Электронный ресурс]. – URL: https://www.megaresearch.ru/news_in/issledovanie-rossiyskogo-rynka-amorfnogo-dioksida-kremniya-populyarnost-novogo-produkta-bystro-rastet-1431 (дата обращения: 31.10.2021).
5. Очередное экологическое ЧП зафиксировано в Комсомольске-на-Амуре [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.ecoindustry.ru/NEWS/view/36663.html> (дата обращения: 31.10.2021).
6. К вопросу о комплексной переработке техногенных месторождений, расположенных на территории монопрофильных муниципальных образований Приморского края / С. Б. Ярусова, П. С. Гордиенко, Е. В. Пашнина, А. В. Перфильев, И. Г. Жевтун, О. С. Василенко // Малые города как фактор развития производительных сил Дальнего Востока : материалы региональной (с междунар. участием) науч.-практ. конф. г. Большой Камень, 21–22 октября 2016 г. Научное электронное издание. Владивосток : ДВФУ, 2016. С. 33–41.
7. На Дальнегорском ГОКе произошла утечка технической воды [Электронный ресурс]. – URL: https://nedradv.ru/nedradv/ru/page_news?obj=a88cb7762f48078988730915b0ac38d7 (дата обращения: 31.10.2021).
8. Зверева В. П. Экологические аспекты горнорудной промышленности Дальнегорского района (Приморье) // ГИАБ. 2005. № 3. С. 570–578.

МЯГКАЯ КРОВЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ

К. И. Урванцева¹, С. В. Девятерикова¹, А. В. Папаева²

¹ *Вятский государственный университет, usr01730@vyatsu.ru*

² *ПАО «Т ПЛЮС» Кировская ТЭЦ-5, nkytmanova5@gmail.com*

В статье представлены оптимальные составы материала мягкой кровли на основе гудрона, золы и вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ), которые отличаются в зависимости от назначения товарного продукта. Содержание ПЭТ 5% позволяет достичь высокой жаропрочности, а при 20% ПЭТ образец выдерживает неоднократные механические воздействия.

Ключевые слова: мягкая кровля, полиэтилентерефталат, золошлаковые отходы, теплоэлектроцентраль.

Одной из наиболее актуальных экологических проблем в настоящее время является загрязнение окружающей среды отходами производства и потребления. Тем не менее, из вторсырья возможно изготовление целевых продуктов, этим можно решить проблемы с загрязнением окружающей среды, долгими сроками разложения отходов и высокими ценами на изделия из исходного сырья. Кроме того, это – важный экономический фактор, поскольку энергия и материалы поступают в повторное использование.

Вторичная переработка бывших в употреблении пластмасс является серьезной проблемой для полимерной промышленности. Хотя содержание пластмассовых изделий в отходах относительно невелико (около 7–8% по весу), низкий удельный вес делает эти отходы хорошо заметными (около 18–20% по объему). Благодаря высокой стойкости к воздействию окружающей среды данные материалы сохраняются в естественных условиях в течение длительного времени.

Золошлаковые отходы (ЗШО) – вид отхода, образованного в процессе сжигания угля, имеющего большую зольность, в котле на теплоэлектроцентралях (ТЭЦ). По данным Минприроды России [1], ежегодно на российских угольных электростанциях образуется примерно 22 млн тонн золошлаковых отходов, из которых лишь 10–15% находят своё дальнейшее применение, из-за чего общий объём накоплений ЗШО неуклонно растёт и сегодня составляет примерно 1,5 млрд тонн. Актуальность данной проблемы непосредственно связана с отрицательным влиянием золошлаковых отходов на окружающую среду, выраженным:

- в образовании пылений;
- в выделении в атмосферу загрязняющих химических элементов и их соединений (в том числе CO, NO_x, SO_x);
- в использовании огромных площадей под золоотвалы.

В связи с этим применение данных видов отходов для изготовления целевых продуктов является актуальным.

Цель проекта заключается в разработке состава мягкой кровли с использованием золы, ПЭТ и гудрона.

Мягкая кровля изготавливается путем пропитки битумом кровельного картона с нанесением тугоплавкого битума с обеих сторон с наполнителем и посыпкой. На его верхнюю сторону наносят крупнозернистую посыпку, которая хорошо противостоит осадкам и значительно продлевает срок службы мягкой кровли (рис.).

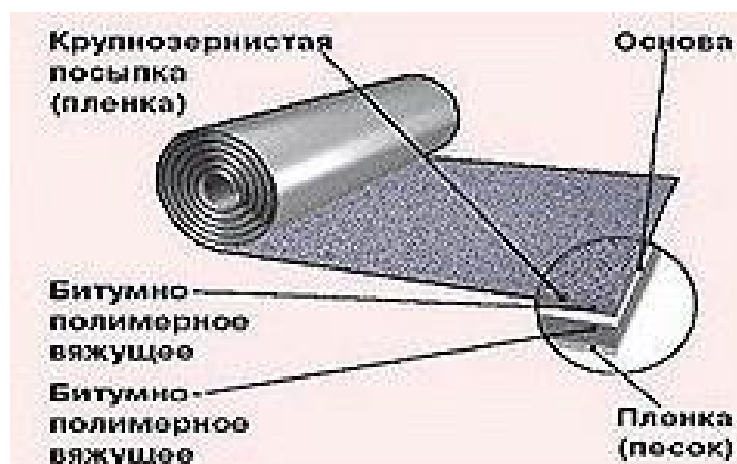


Рис. Состав мягкой кровли

Мягкая кровля с эластичным покрытием должна иметь прочность на разрыв не менее 320 Н. Водопоглощение – не более 25 г на квадратный метр. Температура размягчения покровного слоя при нагревании – 80–90 °С.

Для районов с холодным климатом пропитку и покровные слои мягкой кровли изготавливают с добавкой модифицированных полимеров, которые позволяют снизить температуру хрупкости до -50 °С. В зависимости от марки мягкая кровля имеет следующие показатели:

- отношение массы пропиточного битума к массе сухого картона не менее 1,25–1,4:1;
- масса покровного состава 500–1000 г на квадратный метр;
- прочность на разрыв 216–333 Н;
- отсутствие трещин при сгибании вокруг стержня диаметром 20–30 мм до 18–25 °С [2].

Для изготовления образцов использовали гудрон с температурой плавления 200–250 °С. Он играет роль гидроизоляции, придает гибкость и улучшает показатели тепло- и морозостойкости. Измельченные куски помещали в металлическую емкость, емкость устанавливали на плитку и медленно нагревали до полного расплавления гудрона.

Вторичный ПЭТ с температурой плавления 260 °С измельчали до размеров частиц 1–2 см² и помещали в расплавленный гудрон. Отдельно расплавляли парафин и вводили в смесь. Смесь помещали в форму.

Соотношение компонентов представлено в таблице.

Соотношение компонентов материала мягкой кровли

№ смеси	Масса гудрона, г	Масса парафина, г	ПЭТ	
			масса, г	доля, %
1	7,5	2,5	0,000	0,0
2	7,5	2,5	0,013	0,5
3	7,5	2,5	0,125	5,0
4	7,5	2,5	0,250	10,0
5	7,5	2,5	0,500	20,0
6	7,5	2,5	0,625	25,0
7	7,5	2,5	0,750	30,0

После переноса содержимого в форму образец посыпали золой через сито для создания шероховатой поверхности.

Образцы исследовали на механическую прочность, жаро-, морозо- и влагостойкость, экологическую безопасность.

Результаты показали, что при отсутствии ПЭТ в смеси образец являлся жестким, что является отрицательной эксплуатационной характеристикой. При добавлении 0,5–10% ПЭТ (смеси № 2–4) образцы растягивались, но трудно, и ломались достаточно быстро. Оптимальное количество ПЭТ в образце составило 20% (смесь № 5). При добавлении 20% ПЭТ образец более эластичен. С добавлением золы образцы растягивались ещё лучше. Максимальное увеличение длины при добавлении золы к образцу с 20% ПЭТ составило 12,9%. При увеличении количества ПЭТ в составе образцов (25–30%) получены вязкие, не поддающиеся формованию образцы.

При определении жаропрочности было выявлено, что образец с 5% ПЭТ и без содержания золы показал лучшие результаты.

При определении влаго- и морозостойкости все образцы выдержали низкие температуры.

Тяжелых металлов в водной вытяжке не обнаружено.

Таким образом, результаты эксперимента показали, что оптимальный состав материала мягкой кровли на основе гудрона и золы будет отличаться в зависимости от назначения товарного продукта.

Содержание ПЭТ 5% позволяет достичь высокой жаропрочности и использовать мягкую кровлю для покрытия крыш в районах с жарким климатом, а при максимальном содержании ПЭТ (20%) – образец хорошо тянется, т.е. выдержит неоднократные механические воздействия на него, но не подходит для использования в жарком климате.

Библиографический список

1. Зола вписывают в закон [Электронный ресурс]. – URL: <https://deloros.ru/zolu-vpisyvayut-v-zakon.html> (дата обращения: 15.10.2021).
2. Кровельный рубероид [Электронный ресурс]. – URL: <https://krovlyaikrysha.ru/iz-chego-delayut-ruberoid.html> (дата обращения: 15.10.2021).

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ КИРОВСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Ю. П. Хранилов, Т. В. Еремеева, Л. Л. Лобанова, А. В. Захаров

Вятский государственный университет,

khran-yurij@yandex.ru, usr04759@vyatsu.ru, usr00803@vyatsu.ru, zwaw@va.ru

В статье изложены возможные пути утилизации концентрированных токсичных отходов гальванохимических производств кировских предприятий, содержащих шестивалентный хром, никель и медь, с целью их переработки на целевые продукты.

Ключевые слова: отработанные технологические растворы; шестивалентный хром, никель, медь.

В гальванохимических производствах на предприятиях г. Кирова и области периодически образуются концентрированные отходы, содержащие ценные цветные и одновременно весьма токсичные металлы – хром, медь, никель.

К отходам, содержащим соединения шестивалентного хрома, относятся отработанные технологические растворы (ОТР) после операций пассивации (хроматирования) цинковых и кадмиевых покрытий, наполнения анодных оксидных плёнок, оксидирования магниевых сплавов, пассивации медных сплавов и др. К отходам, содержащим соединения двухвалентного никеля, относятся ОТР химического никелирования, растворы из ванн улавливания после гальванического никелирования. К отходам, содержащим соединения меди, относятся разнообразные по составу ОТР травления печатных плат, снятия окислы с меди, химического меднения и др. Отдельно следует отметить медный порошок, загрязнённый железом (МПЗЖ), накопленный в организации АО «Куприт» в результате переработки медьсодержащих ОТР методом цементации меди на железной стружке.

Существующая практика работы кировских предприятий такова, что ОТР вместе с промывными водами гальванических цехов подвергаются нейтрализации, в результате чего соединения хрома, никеля, меди переходят в гальванические шламы и безвозвратно теряются. Однако существуют разнообразные методы либо регенерации ОТР (с очисткой от накопленных загрязняющих примесей) для повторного использования, либо переработки ОТР на целевые продукты [1, 2]. Часть этих методов разработана на кафедре ТЭП ВятГУ [3–14].

Для ОТР, содержащих соединения шестивалентного хрома, разработана [4, 7–9, 11, 12] технология получения пигмента – свинцового крона, включающая сбор и накопление ОТР с усреднением состава, очистку ОТР щёлочью с доведением рН до 5–7, фильтрацию суспензии гидроксидов в ОТР, подготов-

ку фильтрата к электролизу (разбавлением по Cr (VI) до концентрации 0,1 моль/л и введением ацетата натрия для депассиватора свинцового анода), электролиз на 80–90%-ное истощение по Cr (VI), фильтрацию электролита и сушку крона. Электролит после электролиза подвергают частичному выпариванию (естественным путём при периодической организации процесса), после чего объём раствора доводят до исходного введением очищенного ОТР. Ацетат натрия при такой организации процесса используют повторно.

Отработанные растворы химического никелирования (ОРХН) могут быть переработаны [3, 6, 10, 12] по технологии, включающей в себя: накопление ОРХН с усреднением состава и введением стабилизатора (тиосульфат натрия), нейтрализацию смеси ОРХН раствором NaOH, термическую десорбцию аммиака нагревом суспензии Ni(OH)₂, фильтрацию суспензии и отмывку осадка, растворение осадка в слабом растворе серной кислоты для последующего приготовления новых растворов химического никелирования.

В статьях [5, 8, 9, 11, 12] изложена разработанная технология получения компактной меди высокой чистоты путём переработки шламов, образующихся при травлении печатных плат в медноаммиачном растворе. Технология предполагает термическое разложение шлама в щелочном растворе с образованием CuO, последующее растворение CuO в серной кислоте и электролиз полученного раствора с нерастворимым анодом с извлечением около 75% меди. Поскольку при электролизе концентрация меди снижается, необходимо ступенчато снижать рабочую плотность тока по разработанной программе. После электролиза в электролите растворяют новые количества CuO, и циклы электролиза повторяются.

Для переработки МПЗЖ в компактную медь высокой чистоты разработана [13, 14] технология, предполагающая использование МПЗЖ в качестве анодного материала. В качестве токоотвода к МПЗЖ следует использовать перфорированные корзины из титана либо его сплавов.

На наш взгляд, для реализации разработанных нами или другими исследователями технических решений следует провести предварительную работу. Предприятия, имеющие гальванохимические производства, должны предоставить информацию по годовому сбросу ОТР, содержащих соединения Cr (VI), никеля, меди – как объём в м³, так и концентрацию металла. Группе экспертов (химиков и экономистов) следует оценить расходы на переработку ОТР (капитальные затраты на приобретение дополнительного оборудования; стоимость химикатов; оплату труда; стоимость транспортировки ОТР в места переработки и др.). Сама же переработка ОТР может быть проведена либо непосредственно на предприятии, либо в каком-либо городском центре по переработке отходов (например, в АО «Куприт»), либо в межрегиональном центре переработки токсичных отходов.

Библиографический список

1. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. 2-е изд. М. : Глобус, 2002. 352 с.

2. Хранилов Ю. П. Экология и гальванотехника: проблемы и решения : учебное пособие. ВятГТУ, ХФ, ТЭП. Киров, 2000. 97 с.
3. Хранилов Ю. П., Лобанова Л. Л. Возможные пути переработки никельсодержащих отходов Кировских предприятий // Хим. и биохим. технологии. Технологии переработки эластомеров. Физ. химия и электрохимия. Твердые электролиты : сб. науч. трудов ВятГТУ. № 1 (10). Киров : ВятГТУ, 1999. С. 92–97.
4. Горева Т. В., Хранилов Ю. П. Теоретические основы и технология электрохимического способа получения свинцового крона из отходов гальванического производства // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 1. С. 63–66.
5. Бобров М. Н., Хранилов Ю. П. Получение компактной меди из шламов, образующихся при травлении печатных плат // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. Вып. 10. С. 1649–1652.
6. Лобанова Л. Л., Баталова Е. В., Хранилов Ю. П. Реагентные технологии утилизации никеля из отработанных растворов химического никелирования // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. Вып. 2. С. 213–217.
7. Хранилов Ю. П., Горева Т. В. Получение свинцового крона электролизом отработанных хромсодержащих растворов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Спец. выпуск. Проблемы электрохимии и экологии. 2008. С. 92–93.
8. Бобров М. Н., Горева Т. В., Хранилов Ю. П. Стабилизация качества продукта при электролизе на истощение в процессе утилизации концентрированных отходов гальванических производств // Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 50–52.
9. Хранилов Ю. П., Еремеева Т. В., Бобров М. Н. Использование электрохимических технологий при переработке отходов гальванических производств с целью их утилизации // Актуальные проблемы электрохимической технологии : сб. статей молодых ученых. Т. 1. Саратов : ГАОУ ДПО «СарИПКиПРО», 2011. С. 240–244.
10. Хранилов Ю. П., Лобанова Л. Л. Расчёты ионных равновесий при разработке технологий нейтрализации отходов гальванических производств // Актуальные проблемы региональной экологии и биодиагностики живых систем : материалы XIII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Кн. 2. (г. Киров, 1–2 декабря 2015 г.). Киров : Изд-во ООО «Веси», 2015. С. 130–133.
11. Хранилов Ю. П., Еремеева Т. В., Бобров М. Н. Использование электролиза для переработки некоторых отходов гальванических производств // Мир гальваники. 2016. № 1. Вып. 32. С. 54–59.
12. Утилизация никеля, хрома и меди из некоторых отходов гальванических производств / Ю. П. Хранилов, Л. Л. Лобанова, Т. В. Еремеева, М. Н. Бобров // Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии : материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Кн. 1 (г. Киров, 4 декабря 2019 г.). Киров : ВятГУ, 2019. С. 35–39.
13. Electrochemical utilization of disperse copper-iron waste / Yu. P. Khranilov, A. V. Zakharov, V. L. Kovalenko, V. A. Kotok // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 1. С. 136–143. doi:10.25750/1995-4301-2020-1-136-143
14. Хранилов Ю. П., Захаров А. В. Обоснование конструктивных и технологических решений для электрохимической переработки медно-железных отходов // Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии : материалы Всерос. науч.-практ. конф., г. Киров, 17 ноября 2020 г. Киров : ВятГУ, 2020. С. 184–187.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В КАЧЕСТВЕ ПИГМЕНТОВ

*Ю. С. Порошина, Е. С. Шулакова, Е. А. Земцова
Вятский государственный университет, @vyatsu.ru*

Проведены исследования по возможности утилизации отходов металлургических производств. Приведены результаты изучения состава таких отходов, на основании которых даны рекомендации по возможным путям их использования. Предложено использование мелкодисперсной металлургической пыли в процессах получения цветного стекла путем сплавления стеклобоя с указанным отходом. Даны рекомендации по составу смеси для плавки и условиям спекания.

Ключевые слова: очистка воздуха, утилизация отходов, пыль, стекло, плавление, цветное стекло.

Одним из вызовов современности является поиск оптимальных путей переработки и утилизации отходов крупнотоннажных производств, объем которых постоянно растет. Несмотря на современные научно-технические разработки в области наилучших доступных технологий, используемых в основных производственных процессах, в нашей стране по-прежнему остро стоит вопрос о нерациональном расходе исходных сырьевых материалов. По некоторой оценке, до 90% потребляемых ресурсов переходит в отходы [1]. По данным Федеральной службы государственной статистики, за период с 2010 по 2020 годы на территории РФ отмечается двукратное увеличение образующихся объемов отходов производства и потребления.

Мощнейшим вкладчиком в загрязнение окружающей среды, в том числе и с позиции увеличения количества образующихся промышленных отходов, является металлургическая отрасль. Помимо образования твердых отходов шлаков, шламов, сточных вод, содержащих тяжелые металлы, в результате деятельности металлургических предприятий в атмосферу попадает большое количество отходов в виде вредных газов и пыли, содержащих, в том числе и высокотоксичные загрязняющие вещества, что приводит к загрязнению почв, уничтожению растительности и образованию техногенных пустошей вокруг заводов [2].

Отходы образуются практически на всех стадиях металлургического производства, при этом доля их утилизации не превышает 34%. К мало утилизируемым отходам этой сферы промышленности на данном этапе технологического развития относятся мелкодисперсная металлургическая пыль (ММП), с размером частиц 0,01–100 мкм, улавливаемая из потока выбросов загрязняющих веществ с помощью электрофильтров [3]. ММП представляет собой высокодисперсный порошок темно-коричневого цвета, в состав которого входят следующие вещества, % масс: железо – до 40; кремний – до 5;

кальций – до 4; цинк – до 43; свинец – до 10, ртуть – до 0,7, мышьяк – до 0,08, кобальт – до 0,2 и др. Помимо оксидов указанных металлов (до 90% от всей массы пыли), в составе такой пыли могут присутствовать их сульфаты, сульфиды и хлориды [4, 5]. Согласно ФККО, такая пыль относится к IV классу опасности.

При поиске и подборе наиболее оптимальной технологии утилизации ММП, наиболее приемлемым с точки зрения ресурсосбережения, является их позиционирование как вторичных материальных ресурсов.

Стоит отметить, что при более ранних исследованиях ММП обнаружено, что в составе пыли присутствуют водорастворимые соединения железа, цинка и никеля, причем концентрация железа может достигать достаточно высоких значений – до 0,94 мг/дм³. Так как кокс подвержен высокой сернистости, то в составе водных вытяжек также обнаруживаются и сульфат-ионы [6]. Поэтому при выборе технологии утилизации следует руководствоваться положением о возможном купировании достаточно легкой вымываемости тяжелых металлов из ММП. К таким технологиям можно отнести процессы высокотемпературной сплавки стекломассы с металлизированными пигментами, придающими различную окраску конечным изделиям.

Таким образом, целью исследования стало изучение возможности использования металлургической пыли в качестве компонентной добавки в процессах производства цветного стекла, где дорогостоящие пигменты, представляющие в основном оксиды различных металлов, можно заменить на указанный вид отхода.

Стекло представляет собой сплав, состоящий из силикатов металлов, в основном щелочных и щелочноземельных, и кремнезема. Стекло является типичным представителем веществ, находящихся в так называемом стеклообразном состоянии. Стекло не имеет ярко выраженной кристаллической решетки, хотя и состоит из отдельных микрокристаллических структур. Частицы вещества, находящегося в стеклообразном состоянии, по большей части расположены неупорядоченно. Основными элементами структуры силикатных стекол являются тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, которые, соединяясь друг с другом вершинами, способны образовывать непрерывную пространственную структуру, не имеющую правильной геометрической формы (структурная сетка по Захариасену). Катионы щелочноземельных металлов в структуре стекла могут выполнять роль модификаторов (Mg, Ca, Ba), способных вызвать разрыв структурной сетки, встраиваясь в свободные полости. При замещении щелочных катионов на щелочноземельные степень связности структурной сетки может несколько возрасти, так как щелочноземельные ионы, обладая более высоким зарядом, могут связывать отдельные кремнекислородные цепочки [7]. Поэтому частички оксидов металлов, встраиваясь в структуру стекломассы, за счет особенностей своих свойств, способны придавать окраску стеклу.

В качестве стекломассы оптимально использовать стеклобой, образующийся как в быту, так и в процессе различных производственных операций.

Ранее нами была опробована возможность использования стеклосбоя химическистойкой посуды: бор-силикатное и молибденовое стекло с температурами плавления 565 °С и 535 °С соответственно. Предварительные испытания показали, что более оптимальных результатов удается достичь при сплавлении ММП с молибденовым стеклом.

Для уточнения весового соотношения компонентов сплавления были приготовлены образцы смесей, указанные в таблице. При этом температуру плавки варьировали от 800 °С до 950 °С.

Таблица 1

Соотношение компонентов смеси

№ образца	Обрабатываемая смесь (соотношение компонентов)	Температура плавки, °С
1	Пыль : молибденовое стекло (7:3)	800
2	Пыль : молибденовое стекло (7:3)	900
3	Пыль : молибденовое стекло (7:3)	950
4	Пыль : молибденовое стекло (95:5)	930

Было установлено, что наибольшая степень сплавления, и соответственно, большая степень окраски исходной стекломассы достигалась в смеси № 4 при температуре в 930 °С и времени выдержки при данной температуре в 180 минут. При этом, как и в предыдущих опытах, формирования однородной массы не происходило (рис.). В полученной стекломассе обнаруживались вкрапления красно-оранжевого цвета, что говорит о включении в структуру стекла в основном железосодержащей компоненты ММП.

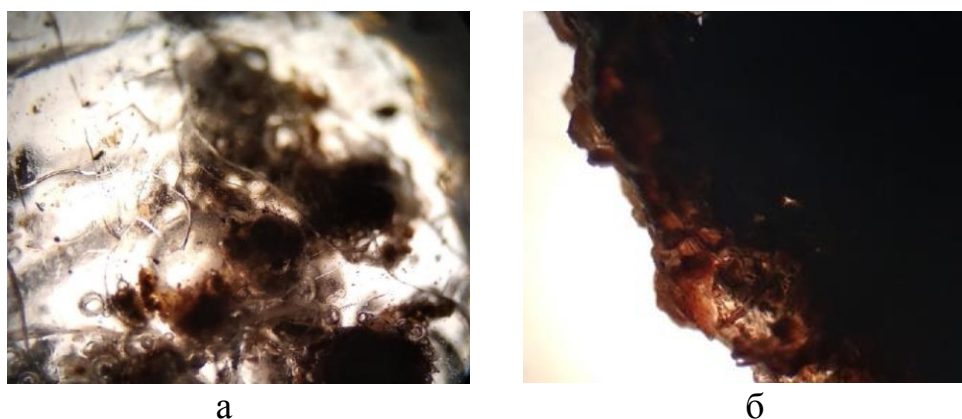


Рис. 1. Фотографии образцов полученных композитов:
а – образец № 2; б – образец № 4

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что мелкодисперсную пыль металлургических производств можно использовать в качестве пигментного наполнителя в стекломассу.

Библиографический список

1. Хасанова В. К., Шильникова Н. В. Проблема утилизации промышленных отходов в России на современном этапе ее развития // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 2. С. 76–78.

2. Лисин В. С., Юсфин Ю. С. Ресурсно-экологические проблемы XXI века и металлургия. М. : Высшая школа, 1998. 447 с.
3. Зайцев А. К., Похвиснев Ю. В. Экология и ресурсосбережение в черной металлургии // Соровский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 3. С. 52–58.
4. Алпатов А. А. Исследование процессов пылеобразования при дуговом нагреве металла и свойств пыли с целью ее утилизации : дис. ... канд. техн. наук. М., 2016. 158 с.
5. Влияние мелкодисперсной пыли на биосферу и человека / С. З. Калаева, К. М. Муратова, Я. В. Чистяков, П. В. Чеботарёв // Известия ТулГУ. Науки о Земле. 2003. № 3. 62 с.
6. Порошина Ю. С., Шулакова Е. С., Земцова Е. А. Получение цветного стекла с использованием мелкодисперсной пыли металлургических производств // Химия. Экология. Урбанистика : материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием : в 4 т. Пермь : Изд-во Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2021. Т. 1. С. 197–201.
7. Казьмина О. В., Беломестнова Э. Н., Дитц А. А. Химическая технология стекла и ситаллов : учебное пособие. Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 70 с.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВТОРИЧНЫХ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЯ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ НА СОЛИ И ПИГМЕНТЫ

*К. О. Камалов, Ф. И. Ахмаров, Д. Ю. Дубовцев
Вятский государственный университет,
usr00705@vyatsu.ru, ahmarov@vyatsu.ru, stud123912@vyatsu.ru*

В статье дана характеристика вторичных цинксодержащих материалов различного происхождения. Разработана гидрометаллургическая технология переработки вторичных цинксодержащих материалов на соли и пигменты, с использованием в качестве промежуточного продукта при их синтезе основного карбоната, гидроксида или активного оксида цинка и осаждения промежуточного продукта из раствора.

Ключевые слова: вторичные цинксодержащие материалы, основной карбонат цинка, гидроксид цинка, активный оксид цинка, выщелачивание, очистка, осаждение.

Цинксодержащие вторичные материалы и отходы могут быть классифицированы по различным признакам. По источникам образования они подразделяются на:

- пылевозгоны и шлаки высокотемпературных переделов черной и цветной металлургии;
- сточные воды и шламы предприятий по производству искусственного волокна;
- стоки и шламы предприятий по производству цинковых солей, медицинских препаратов, мономеров и др.;

- отработанные катализаторы систем газоочистки;
- стоки и шламы гальванических цехов и т. д.

По содержанию форм цинка можно выделить материалы, содержащие металлический цинк и окисленные цинксодержащие материалы.

По агрегатному состоянию вторичные материалы и отходы подразделяются на:

- шлаки, состоящие из прочных сростков кристаллов различных соединений;
- пыли и возгоны – тонкодисперсные порошки оксидов и солей цинка, других элементов;
- шламы – водные осадки, содержащие оксид, гидроксид, гидрокарбонат и другие нерастворимые в воде соли цинка;
- сточные воды – водные растворы солей цинка и других соединений различной концентрации.

К настоящему времени не разработана универсальная технология, позволяющая переработать цинксодержащие отходы любого состава.

Существующие схемы переработки вторичных материалов могут быть по принципу действия и аппаратному оформлению подразделены на пирометаллургические, связанные с высокотемпературной обработкой материала, и гидromеталлургические, в которых процессы разделения проводятся в водной среде. Достоинством гидromеталлургических методов по сравнению с пирометаллургическими является наряду с небольшими энергозатратами возможность получения конечного продукта заданной степени чистоты.

В гидromеталлургических способах для перевода цинка из твердой фазы в жидкую используют растворители, чаще всего водные, такие как минеральные кислоты – азотная, серная, соляная, фосфорная, щелочи – гидроксиды натрия, калия, аммония, соли аммония.

В зависимости от типа растворителя эти способы переработки вторичных материалов и отходов можно разделить на несколько групп: кислотные; щелочные; аммиачные.

Традиционная технология получения цинковых пигментов основана на их производстве из оксида цинка, получающегося путем окисления металлического цинка, выделенного электролизом. Но сам способ получения металлического цинка энергоемок, и кроме того, не все виды цинксодержащих материалов, в частности, промышленных отходов, могут быть переработаны электрохимическим способом из-за наличия примесей, нарушающих технологический цикл.

Нами предложена гидromеталлургическая технология переработки вторичных цинксодержащих материалов на соли и пигменты. Принципиальным отличием новой технологии солей и пигментов от существующей является, во-первых, использование в качестве промежуточного продукта при их синтезе основного карбоната, гидроксида или активного оксида цинка, и, во-вторых, осаждение промежуточного продукта из раствора.

Технология получения промежуточного продукта из вторичных цинксо­дер­жащих материалов состоит из трех основных стадий (рис. 1). На первой стадии цинковые отходы подвергаются выщелачиванию неорганическим или органическим, кислым или щелочным растворителем. При этом подбирается такой технологический режим, при котором цинк максимально переводится в раствор при минимальном растворении примесей.

На второй стадии цинк­со­дер­жащий раствор подвергается очистке от нежелательных примесей различными методами в зависимости от характера примеси и их содержания.

На третьей стадии из очищенного раствора осаждается цинк в виде основного карбоната, гидроксида или активного оксида цинка. Продукты осаждения в дальнейшем используются для синтеза солей.

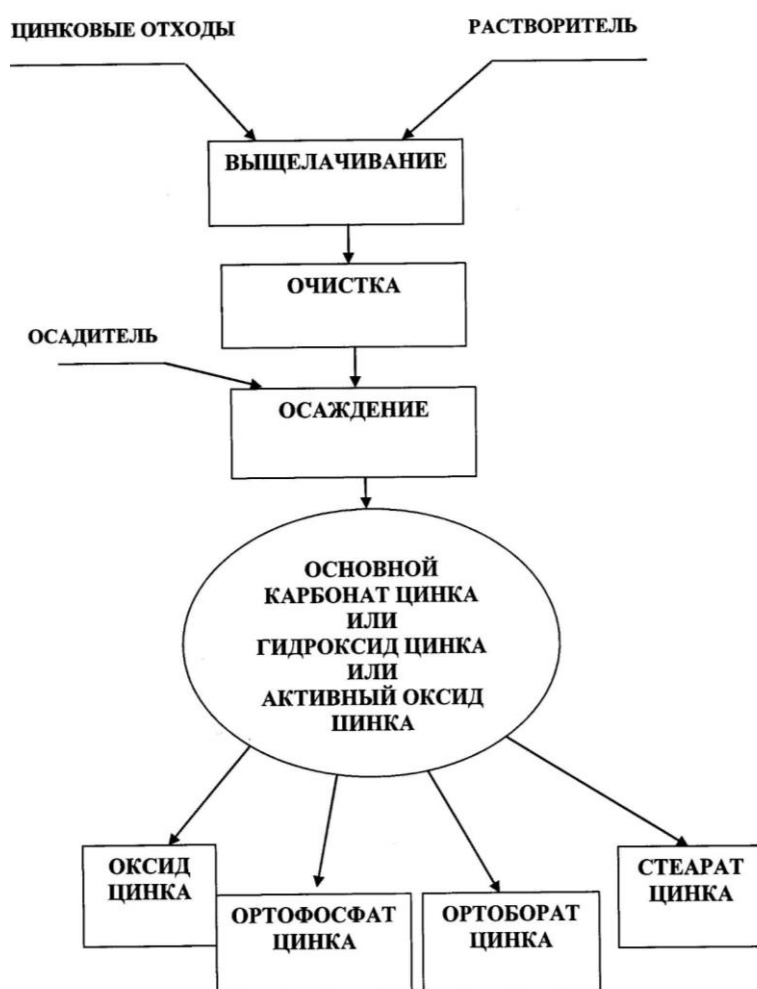


Рис. 1. Функциональная схема переработки вторичных цинк­со­дер­жащих материалов на соли и пигменты

Нами проведены исследования процесса переработки цинк­со­дер­жащих вторичных материалов – пылевозгонов медеплавильного производства на цинковые белила. Предварительно был определен состав двух видов цинк­со­дер­жащих материалов: конвертерных пылевозгонов и пылевозгонов отражательных печей. Далее проводились исследования по выщелачиванию пыле-

возгонов в растворах серной кислоты, очистки цинксодержащего раствора от соединений примесных металлов, осаждения основного карбоната цинка и прокаливания осадка. На основе полученных результатов была разработана функциональная схема производства цинковых белил из вторичных цинксодержащих материалов медеплавильного производства (рис. 2).

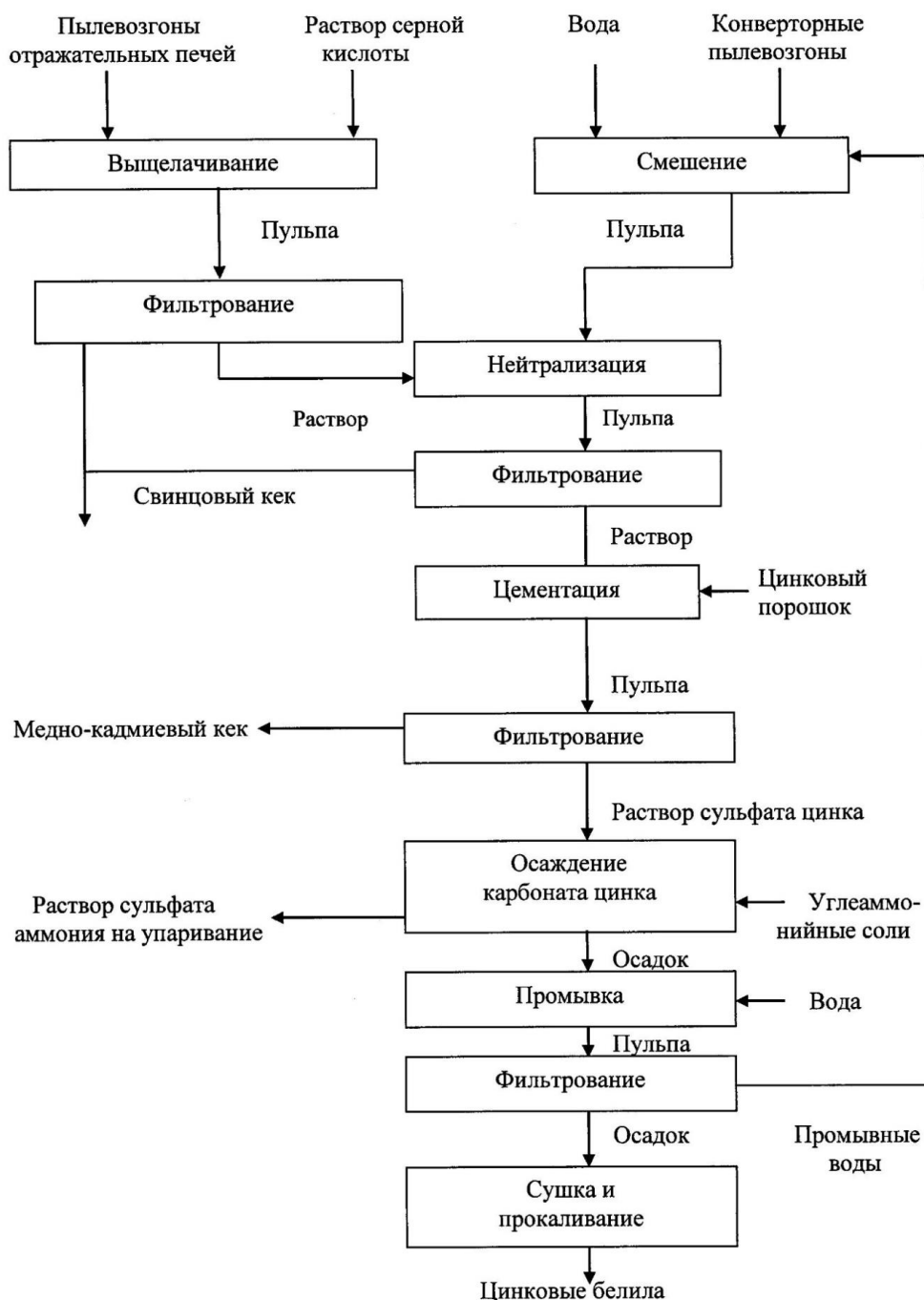


Рис. 2. Функциональная схема совместной переработки пылевозгонов отражательных печей и конверторных пылевозгонов на цинковые белила

Переработка пылей отражательных печей начинается с извлечения цинка, меди и кадмия в раствор избыточным количеством серной кислоты и от-

деления свинца в свинцовый товарный кек. Совместно со свинцом в зависимости от типа и стадийности выщелачивания удаляется мышьяк, железо (частично) и другие металлы, у которых рН осаждения гидроксидов меньше рН гидратообразования цинка. Для нейтрализации избыточного количества серной кислоты, уменьшения содержания железа и увеличения концентрации сульфата цинка в раствор вводят водную пульпу конверторных пылевозгонов.

Очистка купороса от примесей меди осуществляется цементацией с помощью металлического цинка. Медь и кадмий переходят в медно-кадмиевый кек, являющийся исходным сырьем для получения кадмия. Очистка от железа осуществляется окислением двухвалентного железа в трехвалентное и осаждением в виде основного сульфата при повышении рН среды. Осаждение из раствора цинкового купороса основного карбоната цинка происходит под действием углеаммонийных солей. Образующийся побочный продукт – сульфат аммония может использоваться как азотное удобрение. Получение из основного карбоната цинка оксида цинка (цинковых белил) происходит при высокотемпературном разложении [1].

Библиографический список

1. Камалов К. О., Лаптев В. М., Ахмаров Ф. И. Переработка цинксодержащих пылей медеплавильного производства на цинковые пигменты // Цветные металлы. 2015. № 7. С. 29–32.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКЦИИ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Д. В. Сучков

Санкт-Петербургский горный университет, cjgreykot@gmail.com

Исследование посвящено решению актуальной проблемы утилизации многотоннажных отходов минерально-сырьевого комплекса (на примере фосфогипса). Предлагается использование процесса промышленной карбонизации фосфогипса для снижения углеродного следа предприятия. При совместной утилизации отхода и производственных дымовых газов, содержащих CO_2 , возможно получение товарной продукции – фосфомела.

Ключевые слова: дымовые газы, карбонизация, утилизация отходов, фосфогипс, фосфомел.

Утилизация крупнотоннажных промышленных отходов – одна из наиболее актуальных экологических проблем в России и в мире, поскольку эксплуатация объектов размещения сопряжена с выводом земель из хозяйственного оборота и сопутствующим загрязнением компонентов природной среды.

Примером может служить производство фосфорной кислоты и различных фосфорсодержащих удобрений. При экстракции фосфора из минерального сырья образуется многотоннажный отход фосфогипса (ФГ), который содержит около 80% $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n может принимать значения 0,5 (полугидрат) или 2 (дигидрат) в зависимости от особенностей процесса производства экстракционной фосфорной кислоты. Мировой годовой выход фосфогипса составляет более 150 млн т. В России годовой выход достигает 14 млн т, а в отвалах накопилось более 300 млн т. По данным ООН, в мире перерабатывается до 4% ФГ, в России же этот показатель не превышает 2,0%.

Исследование нацелено на решение актуальной проблемы полезной утилизации многотоннажных техногенных отходов минерально-сырьевого комплекса. Цель исследования – разработка технического решения для эффективного использования фосфогипса в качестве вторичного материального ресурса. Объектом является низкосортное сырье техногенного происхождения – фосфогипс. Предмет исследования – потенциал использования отхода для производства товарной продукции, а также физико-химические закономерности, лежащие в основе процессов извлечения ценных компонентов из отхода.

Основные этапы (задачи):

1. Анализ существующей системы обращения с отходами минерально-сырьевого комплекса в России и за рубежом.

2. Поиск эффективных направлений утилизации ФГ (патентно-литературный анализ).

3. Исследование физико-химических закономерностей, лежащих в основе процессов извлечения ценных компонентов из отхода.

Научная новизна исследования заключается:

– в установлении физико-химических закономерностей, лежащих в основе процессов извлечения ценных компонентов из ФГ при использовании его в качестве вторичного ресурса;

– в использовании процесса промышленной карбонизации ФГ для снижения углеродного следа предприятия.

Практическая значимость работы заключается в разработке рациональных составов товарной продукции на основе ФГ, перспективной для применения в различных отраслях промышленности и хозяйства, а также в совместной утилизации ФГ и CO_2 .

Научное исследование связано с приоритетным направлением развития науки, технологий и техники Российской Федерации «Рациональное природопользование» (в соответствии с Указом Президента РФ от 7 июля 2011 г. № 899).

Проблема образования и утилизации техногенных отходов фосфогипса. На Северо-Западе РФ действуют несколько крупных промышленных предприятий, являющихся источниками образования ФГ: Волховский филиал АО «Апатит» (г. Волхов, Ленинградская обл.), АО «Апатит» (г. Череповец, Вологодская обл.), ООО «ПГ «Фосфорит» (г. Кингисепп, Ленинградская

обл.). На территории Северо-Западного федерального округа (СЗФО) находятся 3 крупных гипсонакопителя с массой уже размещенного отхода до 150 млн т. Ежегодное поступление ФГ в накопители составляет более 4 млн т. В условиях избыточно влажной климатической зоны Северо-Запада РФ полная изоляция отвалов невозможна. Вопрос утилизации таких многотоннажных техногенных отходов как ФГ в совокупности с необходимостью обязательного экологического мониторинга существующих объектов размещения является одной из важнейших экологических проблем СЗФО, требующих срочного решения.

У ФГ есть существенное отличие от гипсосодержащего сырья природного происхождения – наличие некоторого количества нежелательных примесей, таких, как оксиды тяжелых металлов. С одной стороны, это ограничивает его применение в качестве мелиоранта в сельском хозяйстве и в качестве составляющего строительных материалов. С другой стороны, его использование без предварительного извлечения ценных химических веществ ведет к утрате последних [1].

Длительное время проблеме утилизации ФГ не уделялось должного внимания, что привело к образованию огромных запасов лежалого отхода. Транспортирование его в отвалы связано со значительными капиталовложениями и эксплуатационными затратами. Для создания объектов размещения приходится отчуждать все новые площади земель, а отвалы ФГ являются источником совокупного негативного воздействия на окружающую среду. Использование ФГ – важная проблема не только Российской Федерации, но и практически всех стран мира, производящих минеральные удобрения.

Анализ информации по возможным направлениям полезной утилизации ФГ демонстрирует следующие наиболее перспективные области применения отхода: в промышленности строительных материалов, в сельском хозяйстве и как источник ценных компонентов, например, редкоземельных элементов (РЗЭ). Проведенный анализ также демонстрирует широкий спектр применения новых материалов на основе ФГ. Стоит отметить, что большинство существующих направлений не предлагает комплексного подхода к переработке потенциальных источников получения ценных компонентов, а имеющиеся технологии производства либо не пригодны для масштабирования, либо представляются экономически не рентабельными [2–4].

Известен способ получения сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фосфомела (CaCO_3) из ФГ в растворе карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при дополнительной подаче CO_2 . В зависимости от дополнительного сырья можно получить также концентрат редкоземельных металлов [5].

Большим достоинством данной технологии является то, что получаемый карбонат кальция (фосфомел), являясь продуктом гидрохимического синтеза, обладает повышенной химической активностью. Напрямую он может эффективно использоваться вместо известняка в технологических процессах получения глинозема, химпродуктов и портландцемента. CaCO_3 очень востребован в металлургии, он используется в качестве флюса для перевода

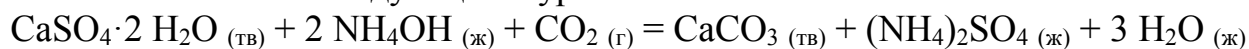
тугоплавких природных силикатов в более легкоплавкие шлаки. Указанный способ в условиях производственного цикла также может сопровождаться утилизацией отходящих газов, содержащих CO_2 [6].

В рамках анализа потенциального рынка сбыта в условиях СЗФО установлено, что фосфомел может быть востребован Череповецким металлургическим комбинатом. При организации переработки ФГ на АО «Апатит» (также в г. Череповец) логистические издержки сводятся к минимуму, что повышает конкурентоспособность продукции.

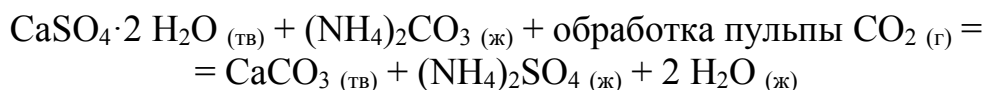
На основании выполненного литературно-патентного анализа в качестве наиболее перспективного направления, позволяющего достичь комплексной переработки отхода, выбран способ гидрохимической переработки ФГ на фосфомел. Таким образом, разработка предложенной темы научного исследования может считаться перспективной и актуальной для минерально-сырьевого комплекса.

Описание предлагаемого технического решения. В качестве решения проблемы комплексной утилизации ФГ предлагается производство CaCO_3 (фосфомела) из фосфогипса газожидкостным методом (насыщение суспензии фосфогипса углекислотой / газожидкостная конверсия), причем источником CO_2 являются отходящие промышленные газы, образующиеся в процессе производства минеральных удобрений.

В зависимости от выбора технического решения процесс в общем виде может быть описан следующими уравнениями:



или



Здесь и далее предлагаемый способ переработки ФГ описан на примере его конверсии с использованием аммиачной суспензии, но важно отметить, что в рамках рассматриваемого способа могут быть использованы также растворы, содержащие ионы Na^+ или K^+ .

Предложенный способ в условиях производственного цикла также может сопровождаться утилизацией промышленных газов, образующихся при производстве минеральных удобрений и содержащих CO_2 . Это будет способствовать уменьшению углеродного следа технологических процессов.

Проблема мелкодисперсности фосфомела. Фосфомел (CaCO_3) образуется в результате процесса переосаждения. Современная промышленность заинтересована в продукте, подобном фосфомелу. Крупность известняка даже при самых совершенных схемах помола составляет порядка 5000 мкм, в то время как крупность фосфомела отвечает в среднем зерну 2–6 мкм. Его использование позволит сократить количество ступеней подготовки сырья. Однако по этим же причинам применимость фосфомела в настоящее время ограничена.

Главным недостатком существующих технологических решений по переработке ФГ на фосфомел является мелкодисперсность получаемых кри-

сталлов CaCO_3 . Это приводит к значительному снижению фильтрующих свойств. Затрудняется отделение продукта от раствора, повышается износ оборудования, требующего более частого обслуживания. Поэтому в рамках исследования отдельное внимание уделяется задаче получения продукции с заданными свойствами, а именно – регулирование крупности частиц пульпы мелкодисперсного фосфомела.

Схема экспериментальных исследований. Для достижения данной задачи исследованием предусмотрены следующие этапы:

- 1) Разработка опытной установки.
- 2) Проведение экспериментальных исследований.
- 3) Исследование кинетики образования и кристаллизации CaCO_3 .
- 4) Определение влияния условий процесса на свойства CaCO_3 с выдачей рекомендаций.

Исследование реализуется на основе лабораторной и экспериментальной базы аккредитованного Научно-образовательного центра Горного университета с использованием уникального оборудования Центра коллективного пользования, в том числе:

- мультиреакторная система Hel (Великобритания);
- установка вакуумной фильтрации;
- лазерный анализатор размеров частиц LA-950V2 Horiba (Япония);
- лазерный анализатор размеров частиц Микросайзер 201С (Россия);
- рентгеновский порошковый дифрактометр XRD-7000 Shimadzu (Япония).

Результаты предварительных экспериментов. Предварительные эксперименты по конверсии фосфогипса в фосфомел проводились с использованием раствора Na_2CO_3 при следующих условиях: Ж:Т = 3:1, температура раствора 60°C , продолжительность конверсии 30 мин, концентрация раствора $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 240 \text{ мг/дм}^3$.

В результате рентгенофазового анализа полученного осадка подтверждено, что конверсия проведена успешно – осадок представлен соединением CaCO_3 (фосфомел). Исследование осадка путем лазерной дифракции продемонстрировало, что крупность фосфомела составляет от 0,2 до 100 нм. При этом 90% осадка составляют частицы размером не более 7 нм, 50% – размером не менее 2,5 нм. Средний размер частиц составляет 4,6 нм, медианный размер – 2,7 нм. Все это подтверждает ранее упомянутую проблему мелкодисперсности получаемого данным способом осадка.

Дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования направлены на поиск и выбор параметров реакции, которые позволят регулировать крупность частиц фосфомела в сторону увеличения без потерь эффективности утилизации фосфогипса.

Результатами исследования, посвященного комплексной утилизации ФГ, являются:

1. Разработка научно-методологических основ проведения оценки состава и свойств техногенного сырья для выбора направления его использования в качестве вторичного ресурса и вовлечения в хозяйственный оборот.

2. Разработка новых технологических решений для производства продукции с заданными свойствами на основе низкосортного сырья техногенного происхождения с обоснованием экономических и экологических перспектив их полезного использования в условиях Северо-Западного региона.

В основе исследования лежит разработка технологии эффективной комплексной переработки техногенного сырья. Таким образом, разработка и внедрение данных технологических решений приведут к более рациональному использованию минерально-сырьевой базы страны и повышению эффективности ее воспроизводства, а также снижению уровня загрязнения окружающей среды.

Библиографический список

1. Мещеряков Ю. Г., Федоров С. В. Промышленная переработка фосфогипса. СПб. : Стройиздат СПб, 2007. 104 с.

2. Gorakh S. B., Madhav B. K., Amarsinh B. L. Review of Effective Utilization of Waste Phosphogypsum as a Building Material // International Journal of Engineering Research. 2016. Vol. 5(1). P. 277–280.

3. Калининченко В. П. Эффективное использование фосфогипса в земледелии // Питание растений. 2017. Т. 1.

4. Башлыкова Т. В., Вальков А. В., Петров В. И. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса и отходов золотодобычи // Цветные металлы. 2012. Т. 3. С. 40–42.

5. Conversion of phosphogypsum to potassium sulfate and calcium carbonate in aqueous solution / Y. Ennaciri, F. E. Mouahid, A. Bendriss et al. // MATEC Web of Conferences. 2013. No. 5. P. 3.

6. Altiner M. Effect of Alkaline Types on the Production of Calcium Carbonate Particles from Gypsum Waste for Fixation of CO₂ by Mineral Carbonation // International Journal of Coal Preparation and Utilization. 2018. P. 113–131.

ПЕРЕРАБОТКА ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ПОРОШКА КАРБИДА ТИТАНА

А. Е. Матвеев

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
alekey.9595@mail.ru*

В работе продемонстрирована принципиальная возможность использования пластиковых отходов типа ПЕТ для синтеза порошка карбида титана. Показано, что температура реакции равна 2900 °С. Продукты синтеза системы титан-ПЕТ содержат 100 масс. % карбида титана (TiC). Частицы порошка имеют неправильную форму, размер частиц изменяется в диапазоне от 0,1 до 21 мкм. При этом наибольший вклад в распределение вносят частицы размером 5–13 мкм.

Ключевые слова: переработка отходов, пластик, синтез, карбид титана, фазовый состав, структура.

Пластиковые отходы являются одной из основных проблем современного мира [1]. Известно, что только 12% всего пластикового мусора перерабатывается путем рециклинга или прямого сжигания, а остальная часть попадает на свалки, а также в окружающую среду, что создает экологическую катастрофу [2]. Кроме того, при захоронении пластикового мусора на полигонах утрачивается энергетический и экономический потенциал химических компонентов пластика [3]. Актуальность работы обусловлена потребностью в создании принципиально новых технологических подходов, которые бы позволили полностью и экономически эффективно перерабатывать пластик без вреда для окружающей среды. Цель работы – исследование процессов синтеза, фазового состава и структуры продуктов реакции пластиковых отходов полиэтилентерефталата (PET) и порошка титана.

В качестве исходных компонентов шихты использовались порошок титана марки ПТС-1 (размер частиц до 280 мкм) и пластиковая стружка размером до 2 см, полученная путем измельчения пластиковых бутылок. Компоненты шихты смешивались в соотношении 65 масс. % Ti+35 масс. % PET. Полученная смесь нагревалась до 250 °С до плавления пластиковой стружки и затем перемешивалась до образования однородной массы. Из полученной смеси прессовались образцы диаметром 23 мм и высотой 30 мм. Подготовленные образцы помещались в реактор постоянного давления объемом 3 л. Синтез осуществлялся в глубоком вакууме (-1 атм). Инициирование реакции синтеза осуществлялось путем нагрева верхней поверхности образца молибденовой спиралью. Полученные образцы извлекались из реактора и измельчались до образования порошка в планетарной мельнице. Измерение температуры осуществлялось путем введения в образец вольфрам-рениевых термопар с регистрацией сигнала на компьютере. Рентгеноструктурный анализ полученных продуктов синтеза проводили с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 6000 с излучением CuK α . Микроструктуру полученных продуктов синтеза определяли с помощью 3D-микроскопа QUANTA 200. На рисунке 1 представлено РЭМ-изображение исходной смеси Ti-PET, полученной в процессе перемешивания компонентов под нагревом.

Обнаружено, что в процессе перемешивания компонентов под нагревом каждая частица титана покрывается слоем PET, что позволяет получить практически однородную смесь и повысить полноту реакции в процессе синтеза. Повышение полноты реакции, в свою очередь, приводит к повышению качества конечного продукта.

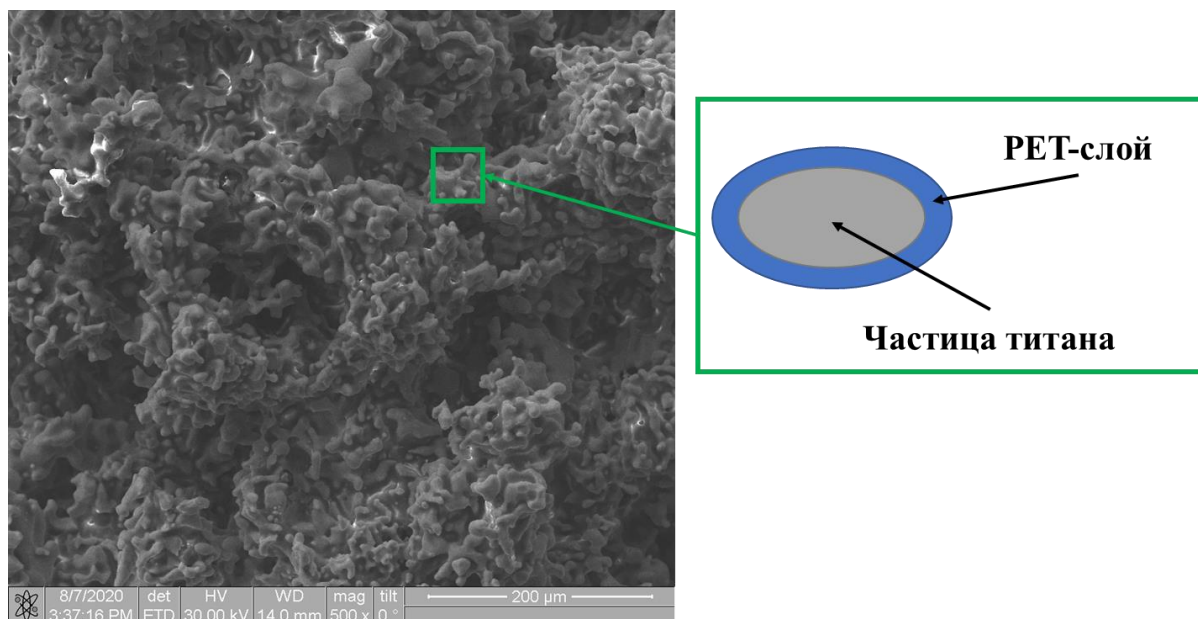


Рис. 1. Структура исходной смеси Ti-PET

На рисунке 2 представлена термограмма, полученная в процессе синтеза в системе титан-PET.

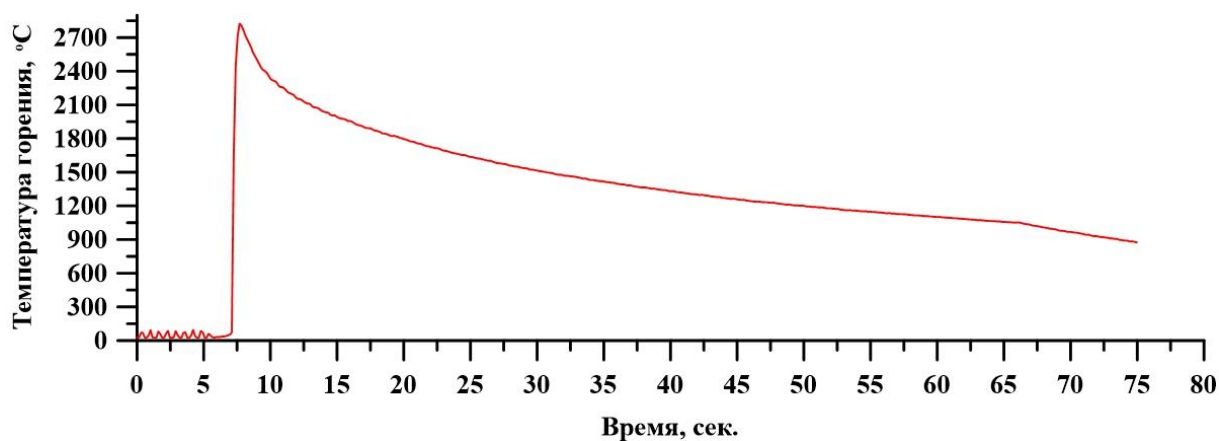


Рис. 2. Термограмма синтеза в системе титан-пластик

Пик на термограмме характеризует температуру экзотермической реакции компонентов смеси титана и пластика. Обнаружено, что температура реакции в системе равна 2900 °C.

Установлено, что масса продукта реакции уменьшилась на 20 масс. % относительно исходной смеси. Снижение массы продукта объясняется выделением из смеси побочных газообразных продуктов реакции.

На рисунке 3 а представлена рентгенограмма продукта синтеза, полученного из смеси титан-PET. Рисунок 3 б демонстрирует структуру порошков этих продуктов. Распределение частиц порошка по размерам показано на рисунке 3 в.

Показано, что продукты реакции системы титан-пластик содержат 100 масс. % карбида титана (TiC). Установлено, что частицы карбида титана имеют обособленную неправильную форму. Размер частиц изменяется в диапазоне от 0,1 до 21 мкм. При этом, наибольший вклад в распределение вносят частицы размером 5–13 мкм.

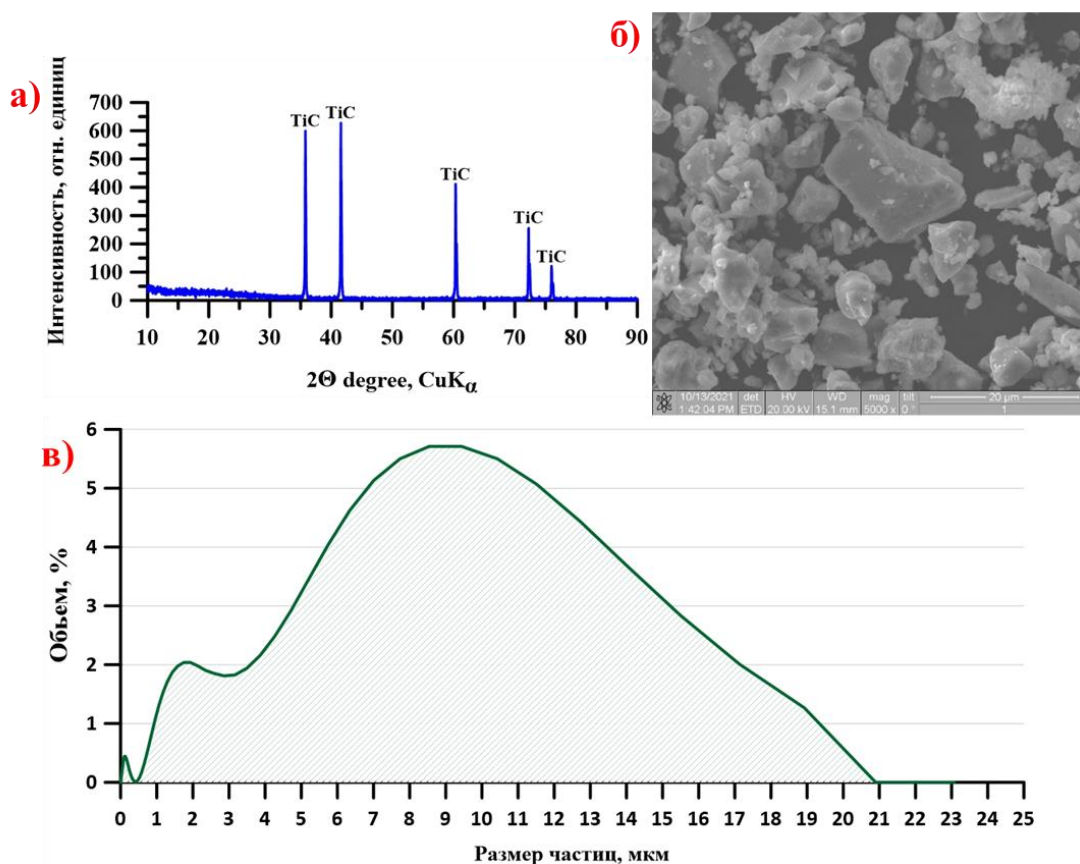


Рис. 3. а) рентгенограмма продуктов синтеза системы Ti-PEТ, б) РЭМ-изображение структуры продуктов, измельченных в порошок, в) распределение частиц в измельченном продукте по размерам

Полученные результаты позволили установить механизм образования карбида титана в процессе синтеза из смеси титан-PEТ в режиме высокотемпературных экзотермических реакций.

После инициирования реакции синтеза молибденовой спиралью, тепло от последней передается в верхний слой образца. Под воздействием тепла происходит плавление частиц титана, разложение пластикового сырья на компоненты (C, O $_2$ и H $_2$). Далее полученный расплав насыщается углеродом до осуществления экзотермической реакции образования оксикарида титана (TiCO), с выделением большого количества тепла. Тепло затрачивается на осуществление реакции карбидизации TiCO до образования карбида титана (TiC). Также в процессе синтеза из образцов выделяются побочные газообразные продукты (H $_2$ и др.).

Библиографический список

1. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments / D. K. A. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, M. Barlaz // Philosophical transactions of the royal society B: biological sciences. 2009. T. 364. №. 1526. P. 1985–1998. doi: 10.1098/rstb.2008.0205
2. Li W. C., Tse H. F., Fok L. Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects // Science of the total environment. 2016. Vol. 566. P. 333–349.
3. North E. J., Halden R. U. Plastics and environmental health: the road ahead // Reviews on Environmental Health. 2013. Vol. 28(1). P. 1–8. doi: 10.1515/reveh-2012-0030

СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ЛИГНИНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

И. С. Глушанкова, А. Е. Жуланова

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
irina_chem@mail.ru, 79194776224@yandex.ru*

Одной из сложно решаемых экологических и технологических проблем целлюлозно-бумажной промышленности является утилизация и обезвреживание концентрированных лигнинсодержащих сточных вод и щелоков, образующихся при получении целлюлозы в процессе сульфитной варки древесины. В работе представлены результаты исследований по обезвреживанию лигнинсодержащих сточных вод и повышению их биодоступности с использованием реагентных окислительных методов, а также возможности использования лигносульфонатов в качестве наполнителя при получении композиционных строительных материалов с использованием в качестве связующего эпоксидной смолы. Разработанные способы обезвреживания и утилизации лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажной промышленности позволят расширить области использования лигносульфонатов и снизить негативное воздействие целлюлозно-бумажной промышленности на окружающую среду.

Ключевые слова: лигносульфонаты, методы утилизации лигносульфонатов, озонирование, реактив Фентона, строительные композиционные материалы.

В целлюлозно-бумажной промышленности при получении целлюлозы сульфитным способом в результате термической обработки древесины лиственных и хвойных пород образуются жидкие лигнинсодержащие отходы:

- отработанный варочный раствор, так называемый, сульфитный щелок, содержащий лигносульфонаты и их производные;
- концентрированные лигнинсодержащие растворы, образующиеся при промывке целлюлозы.

Образующие в процессе сульфитной варки отработанные щелока представляют собой сложную коллоидную систему, содержащую биохимически

утилизируемые (моносахариды, уксусная кислота) и трудноокисляемые биорезистентные вещества (лигносульфонаты).

Основным компонентом отработанных сульфитных щелоков являются лигносульфонаты, представляющие собой нелинейные полимеры с трехмерной структурой, молярная масса которых изменяется в пределах 2000 – 10000 г/моль. Основным структурным звеном лигносульфонатов является фенолпропановое звено (рис. 1) [1].

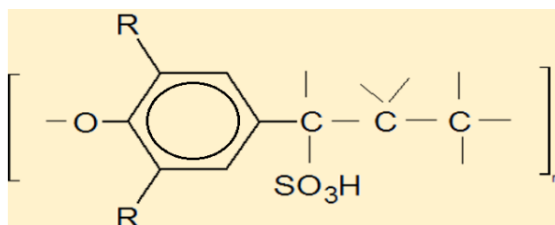


Рис. 1. Структурное звено лигносульфоната

Высокая биологическая устойчивость лигносульфонатов не позволяет сбрасывать их сточные воды в общую систему канализации, т.к. это приводит к снижению эффективности и нарушению работы биологических очистных сооружений. В связи с этим целесообразна разработка способов утилизации и/или обезвреживания отработанных щелоков и промывных растворов.

Одним из способов обезвреживания лигнинсодержащих сточных вод может быть повышение их биодоступности в результате окислительной деструкции с применением окислительных методов и последующей биологической очисткой. Анализ научно-технической информации показал, что для очистки сточных вод, содержащих лигносульфонаты, возможно использование методов окисления с применением озона, пероксида водорода и реактива Фентона [2–4].

На предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности отработанные варочные щелока подвергаются упариванию и/или сушке с получением технических лигносульфонатов. К настоящему времени известно несколько направлений применения жидких и порошкообразных лигносульфонатов в ряде областей промышленности. В качестве связующего лигносульфонаты находят применение в литейном производстве [5]; в сельском хозяйстве [6, 7]; в нефтяной промышленности используются в качестве поверхностно-активных реагентов для буровых растворов [8–10] и др.

Несмотря на известные способы переработки и применения лигносульфонатов в промышленной практике, они не находят широкого применения, т.к. нестабильность их состава часто не обеспечивает заданные потребителем свойства и показатели, что приводит к необходимости модификации образующихся лигносульфонатов, что технологически и экономически невыгодно.

В настоящее время возрастающие темпы строительства в России, повышающиеся экологические требования к строительным материалам приводят к необходимости вовлечения дополнительных ресурсов, которыми могут служить лигносульфонаты.

Одним из направлений использования лигносульфонатов в строительстве является получение на их основе новых экологически безопасных композиционных строительных материалов. Следует отметить, что высокая биорезистентность лигносульфонатов позволяет использовать их в производстве древесных плит, террасной доски и других композиционных материалов.

Целью работы являлось исследование возможности обезвреживания концентрированных сточных вод, содержащих лигносульфонаты, и повышение их биодеструкции с использованием реактива Фентона, а также возможность использования технических лигносульфонатов для получения композиционных строительных материалов.

Исследование процессов очистки концентрированных лигнинсодержащих сточных вод с использованием реактива Фентона

В работе исследовалась возможность обезвреживания концентрированных лигнинсодержащих сточных вод (ХПК – 4000–10000 мгО₂/дм³, БПК – 1500–5000 мгО/дм³) с использованием реактива Фентона.

Реактив Фентона представляет собой окислительную систему, содержащую Н₂О₂/Fe²⁺. В результате процесса окисления реактивом Фентона образуются гидроксильные и пероксидные радикалы, которые являются сильными окислителями, способными окислять устойчивые органические вещества (фенолы, красители, полиароматические соединения, высокомолекулярные соединения и т. д.).

Анализ научно-технической информации показал, что эффективность процесса очистки сточных вод реактивом Фентона зависит от концентрации реагентов – пероксида водорода и ионов железа (II) и их молярного соотношения.

При проведении экспериментов исследовалось влияние массового и молярного соотношения Н₂О₂: Fe²⁺ и их концентраций на процесс деструкции лигнинсодержащих растворов.

Проведенные исследования показали принципиальную возможность применения реактива Фентона для деструкции концентрированных лигнинсодержащих растворов, установлены условия проведения процесса. Способ может быть реализован для локального обезвреживания промывных сточных вод.

Исследование возможности использования лигносульфонатов для получения композиционных строительных материалов

В работе исследовалась возможность использования лигносульфонатов в качестве дисперсного наполнителя при получении композиционных материалов. В качестве связующего использовали эпоксидный олигомер. Порошкообразные лигносульфонаты вводили в количестве 15–50%. Физико-механические свойства полученных образцов лигноэпоксидных композиций представлены в таблице.

Из представленных данных видно, что увеличение содержания лигносульфоната в композициях сопровождается повышением показателя водопоглощения, что объясняется гидрофильными свойствами лигносульфонатов.

Установлено, что оптимальная доля лигносульфонатов в композиции составляет 40%.

Таблица

**Физико-механические свойства полученных образцов
композиционных материалов**

Массовое содержание ПЛСТ в составе композиции, %	Плотность, г/см ³	Водопоглощение, %		Поверхностная прочность, МПа	Прочность на сжатие, МПа	Прочность на изгиб, МПа
		через 2 часа	через 24 часа			
0	1,128	0,01	0,1	11,6	100,0	80,0
15	1,089	0,43	1,3	11,6	107,8	68,2
20	1,033	0,46	1,6	11,2	74,2	49,8
30	1,029	0,89	4,58	10,9	53,2	29,0
40	1,008	1,52	8,2	9,0	45,1	23,7
50	1,000	2,05	11,0	8,3	24,6	13,0
ДСП	1,000		48,0			24

Увеличение содержания лигносульфонатов до 50% в композиции сопровождается значительным снижением физико-механических характеристик.

Проведенные исследования позволили установить возможность использования порошкообразных лигносульфонатов при изготовлении композиционных строительных материалов. Определена оптимальная доза лигносульфонатов в составе композиционного материала – не более 40%. Установлено, что по основным механическим характеристикам полученные образцы не уступают известным промышленным композиционным строительным материалам – древесно-стружечным плитам.

Проведенные исследования позволили разработать способ обезвреживания концентрированных сточных вод, содержащих лигносульфонаты с использованием реактива Фентона и последующей доочисткой воды на биологических очистных сооружениях. В результате проведенных экспериментов установлена возможность получения на основе технических лигносульфонатов лигноэпоксидных строительных композиционных материалов, по физико-механическим свойствам не уступающим известным композиционным материалам – древесно-стружечным плитам.

Библиографический список

1. Шорыгина Н. Н., Резников В. М. Реакционная способность лигнина. М. : Наука, 1976. 368 с.

2. Стратегия обращения с отходами целлюлозно-бумажной промышленности, содержащими лигносульфонаты / И. С. Глушанкова, А. Е. Жуланова, А. М. Ардуанова, А. Г. Миков // Безопасность в техносфере. 2020. Т. 9, № 3. С. 28–32. doi: 10.12737/1998-071X-2021-9-3-28-32

3. Boguniewicz-Zabłocka J., Kłosok-Bazan I. Original Research Sustainable Processing of Paper Industry Water and Wastewater: A Case Study on the Condition of imited Freshwater

Resources // Pol. J. Environ. Stud. 2020. Vol. 29, No. 3. P. 2063–2070. doi: 10.15244/pjoes/111676

4. Wastewater treatment and reclamation: A review of pulp and paper industry practices and opportunities / M. A. Hubbe, J. R. Metts, D. Hermosilla, M. A. Blanco, L. Yerushalmi, F. Haghghat, M. Kamali // BioResources. 2016. Vol. 11, No. 3. P. 7953–8091.

5. Technical lignosulfonates effect on weld corrosion in a coal-water slurry / V. A. Shelontsev, I. G. Gorichev, A. V. Kuzin, E. A. Eliseeva // Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences. 2019. Iss. 86. P. 89–98. doi: 10.18698/1812-3368-2019-5-89-98

6. In vitro screening of technical lignins to determine their potential as hay preservatives / D. C. Reyes, S. L. Annis, S. A. Rivera, A. Y. Leon-Tinoco, C. Wu, L. B. Perkins, J. J. Perry, Z. X. Ma, C. W. Knight, M. S. Castillo, J. J. Romero // Journal of Dairy Science. 2020. Vol. 103, Iss. 7. P. 6114–6134. doi: 10.3168/jds.2019-17764

7. EDTA Shuttle. Effect vs. Lignosulfonate direct effect providing Zn to Navy Bean Plants (*Phaseolus vulgaris* L Negro Polo in a Calcareouse soil) / M. T. Cieschi, A. Benedicto, L. Hernandez-Apaolaza, J. J. Lucena // Frontier in plant Science. 2016. Vol. 7. P. 1–12. doi: 10.3389/fpls.2016.01767

8. The evaluation of sodium hydroxymethyl lignosulfonate as an ecofriendly drilling fluid additive / G. Chen, J. Zhang, N.-W. Yang, Y.-F. Ma // Petroleum Science and Technology. 2014. Vol. 32. Iss. 15 P. 1816–1823. doi: 10.1080/10916466.2011.642916

9. Журавлев И. С., Вураско А. В., Стоянов О. В. Химическая модификация лигносульфонатов для повышения связующих свойств // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 15. С. 37–39.

10. Тептерева Г. А. Логинова М. С., Конесев В. Г. Спектрофотометрические характеристики лигносульфонатов различных способов получения // Сетевое изд. «Нефтегазовое дело». 2018. № 5. С. 90–114.

АНАЛИЗ СОСТАВА ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТЫ И КОМПЛЕКСОНА

Л. Н. Ольшанская, Е. Н. Лазарева, Е. В. Яковлева, В. А. Волков
Саратовский государственный технический
университет имени Гагарина Ю. А., ecos123@mail.ru

В статье рассмотрены экологические проблемы образования и накопления гальванических шламов и основные направления их утилизации. Предложены способы и проведено сравнение составов извлеченных ценных компонентов из никельсодержащих гальваношламов в присутствии серной кислоты и комплексона – пирокатехина с целью их последующего использования в качестве вторичных материальных ресурсов для изготовления товаров народного потребления, положительных электродов никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов.

Ключевые слова: гальваношламы, кислотнo-щелочная, обработка, комплексон пирокатехин, гидроксиды железа, никеля.

В различных технологических процессах предприятий образуются высокотоксичные отходы (осадки очистных сооружений, гальваношламы, шламы станций нейтрализации гальванических производств, шламы шлифования металлов и др.), содержащие тяжелые металлы, накопление которых в окружающей природной среде представляет серьезную опасность с точки зрения их биологической активности. Для всех тяжёлых металлов (ТМ) характерна высокая биохимическая активность, токсичность соединений, высокая тенденция к биоконцентрированию, для ряда тяжёлых металлов установлена высокая канцерогенность и способность при трансформации образовывать опасные соединения с водой и компонентами почв [1].

В воздухе и воде частично могут протекать процессы самоочищения от загрязнений, почва обладает этим свойством в незначительной мере. Более того, для ряда металлов почва является емким акцептором. Металлы сравнительно быстро накапливаются в почве и крайне медленно из нее выводятся. Период полуудаления составляет: для цинка около 500 лет, кадмия – 1100 лет, меди – 1500 лет, свинца до нескольких тысяч лет [1]. Металлы прочно сорбируются и взаимодействуют с почвенным гумусом, образуя труднорастворимые соединения. Таким образом, идет их накопление в почвенных горизонтах. В почве под воздействием различных факторов происходит постоянная миграция металлов и перенос их на сравнительно большие расстояния. Установлено, что ряд токсичных металлов (свинец, сурьма, кадмий) после поступления в окружающую среду сравнительно быстро переходят в различные металлоорганические соединения, которые и представляют наибольшую опасность. Именно по причине потенциально возможного загрязнения почв недопустимо длительное размещение отходов, содержащих тяжелые металлы, на объектах хранения [1].

Из-за большого разнообразия гальванических процессов, а, соответственно, и составов сточных вод растворимость осадков, полученных на различных предприятиях с применением одинаковой технологии очистки сточных вод, например, нейтрализации, всегда различна. Она зависит от присутствия в осадке железа, от структуры и физико-химических свойств тяжелых металлов. При повышении содержания железа в составе гальванического шлама (ГШ) растворимость тяжелых металлов резко уменьшается [2]. В то же время экологически опасные ионы тяжелых металлов, входящие в состав ГШ, при нахождении способа их переработки и извлечения могут служить источником для получения ценных компонентов, которые могут найти широкое применение.

В настоящее время утилизация шламов гальванических производств в России развивается в основном по трем направлениям:

1. Извлечение металлов пирометаллургическим или гидрометаллургическим способами. Однако данное направление не находит широкого применения по причинам высокой энергоёмкости, образования большого количества отходов и непригодностью для утилизации многокомпонентных смесей.

2. Применение для изготовления керамических красок, пигментов, огнеупоров. Данное направление находит применение для моношламов с высоким содержанием гидроокисей отдельных металлов.

3. Использование методов химической фиксации тяжёлых металлов для уменьшения экологической опасности. Данное направление является перспективным в случае утилизации большого количества гальваношламов различного состава для многих предприятий [1].

Химическая фиксация может проводиться путём ферритизации, силикатизации или спекания твёрдой фазы отхода. Подобные процессы происходят при связывании шлама цементом, бетоном, асфальтом, стеклом, пластмассами, отверждение спеканием в керамические изделия (кирпич, черепица, керамзит и др.) [1].

Анализируя методы утилизации отходов, содержащих тяжёлые металлы, с точки зрения экологических последствий, следует заметить, что ряд специалистов отдаёт предпочтение технологиям, в которых обязательным элементом является термическая обработка (спекание). Использование низкотемпературных технологий утилизации шламов (введение их в бетонные и асфальтобетонные смеси для дорожных покрытий) не обеспечивает экологическую безопасность при эксплуатации железобетонных изделий или асфальтового покрытия.

Таким образом, современной и рациональной тенденцией является организация утилизации, осуществляемой в две стадии. На первой производится избирательное извлечение тяжелых металлов, например, путем кислотно-щелочной обработки (в качестве кислоты применяется серная кислота H_2SO_4 , в качестве щелочи – $Ca(OH)_2$ или $NaOH$) при установленных для каждого извлекаемого металла значениях рН. Новым направлением в настоящее время является использование для этих целей комплексонов, способных образовывать прочные соединения с ионами металлов. В этом отношении они превосходят большинство других химических соединений, которые способны быть лигандами в комплексах с металлами. Полученные компоненты из ГШ в дальнейшем можно применять при получении металлов и сплавов, пигментов-наполнителей, стеклоизделий, глазурей, иммобилизовать в полимерную матрицу, использовать для изготовления полиоксидных катализаторов и др. [3, 4]. На второй стадии осуществляется утилизация пустых шламов при изготовлении строительных материалов, дорожных покрытий, характеризующихся экологической безопасностью для окружающей среды.

Такое поэтапное извлечение тяжелых металлов позволяет наряду с получением ценных компонентов, переводить ГШ из 2 и 3 классов опасности в отходы 4 и 5 классов опасности, что, одновременно, значительно снижает плату предприятий за их утилизацию [1, 2].

Все вышесказанное подчеркивает, что нахождение оптимального способа утилизации ГШ с получением полезных компонентов и товаров народного потребления, является актуальным и своевременным направлением.

Целью данной работы явилось исследование водных вытяжек, выделенных из никельсодержащего гальваношлама путем кислотно-щелочной обработки и обработки с помощью комплексона пирокатехина; извлечение и изучение состава образцов гидроксида никеля, и испытание его в качестве компонента положительной активной массы никель-кадмиевого аккумулятора.

Объектом исследования в работе служил гальваношлам, содержащий, %: ионы никеля – 44, железа – 0,67; цинка – 0,58; меди – 0,003; хрома – 0,46; сульфат ионы – 6,4; остальное – нерастворимые примеси и вода.

Процесс получения водной вытяжки из ГШ осуществляли при его обработке серной кислотой до различных значений кислотности (рН от 6 до 1). Последующее осаждение гидроксидов никеля из сульфатного раствора проводили путем добавления 40% раствора NaOH до определенной величины рН.

В другой серии опытов образцы водной вытяжки получали при добавлении вместо серной кислоты различных количеств комплексона – пирокатехина $C_6H_4(OH)_2$ 0 – 2,5 г/л (шаг 0,5 г/л), и далее осаждение $Ni(OH)_2$ проводили аналогично вышеприведенному.

Комплексоны – это органические хелатообразующие соединения, в молекулах которых присутствуют способные к координации атомы N, S и (или) P, а также карбоксильные, фосфоновые, фосфонистые и другие группы. Важное свойство комплексонов – селективность по отношению к ионам металлов [5].

Известно, что для селективного извлечения ионов ТМ в виде комплексонатов из разных видов ГШ можно использовать подходящий комплексообразующий реагент. Показано [5], что в качестве комплексообразующего реагента для проведения избирательного взаимодействия с никелем, содержащимся в ГШ, в наибольшей степени подходит пирокатехин $C_6H_4(OH)_2$, способный образовывать комплексонаты никеля в широком интервале значений рН.

На начальном этапе работы проводили избирательное извлечение металлов путем химической обработки водной суспензии ГШ концентрированной серной кислотой (H_2SO_4) при различных значениях рН раствора (рН изменяли от 6 до 1) при постоянном перемешивании.

Установлено, что наиболее полное растворение и образование сульфатов металлов достигалось при рН=2. Далее полученный раствор очищали от нерастворимых соединений, присутствующих в ГШ (частицы песка, глины и других минеральных веществ). Из отфильтрованного раствора, содержащего сульфаты металлов, проводили осаждение гидроксидов при добавлении щелочи NaOH и доведения рН до определенного для каждого металла значения [6]. Последовательный ряд осаждения гидроксидов металлов из кислого раствора приведен в таблице 1.

Таблица 1

Ряд осаждения гидроксидов металлов из кислого раствора [6]

Ион	Fe (III)	Cr (III)	Cu (II)	Zn	Fe (II)	Ni (II)	Mn (II)	Mg
pH*	1,5*– 4,1**	4,0–6,8	5,3–6,2	5,4–8,0	6,5–9,7	6,7–9,5	7,8–10,4	9,4–12,4

Примечание: * – начало осаждения; ** – полное осаждение гидроксида.

Для извлечения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ из ГШ вначале в диапазоне $\text{pH}=1,5-7,0$ отделяли и отфильтровывали гидроксиды железа, хрома, цинка и меди (их было очень мало), а при достижении $\text{pH} > 7,0$ (до $\text{pH} = 9,0$) образовывались хлопья салатного цвета, соответствующие гидроксиду $\text{Ni}(\text{OH})_2$, который использовали для изготовления активной массы катодов НК(Ж)А.

Выделенный путем кислотнo-щелочной обработки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ использовали для приготовления активной массы положительных электродов никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов. Состав гидроксида никеля контролировали по стандартной методике в лаборатории предприятия ОАО «Завод автономных источников тока» («Завод АИТ», г. Саратов) титриметрическим (с трилоном Б) (для оценки содержания $\text{Ni}(\text{OH})_2$) и фотометрическим (для оценки содержания SO_4^{2-}) методами (табл. 2).

Таблица 2

Содержание компонентов в составе выделенного гидроксида никеля из гальваношлама при различных значениях pH

Наименование соединений	Содержание компонентов в составе выделенного при различных значениях pH вещества, %					Требования ТУ 48-3-63-90 [7]
	pH раствора					
	pH=6	pH=5	pH=4	pH=3	pH=2	
Ni^{2+}	39,5	42,4	42,9	44,1	44,8	57,5
SO_4^{2-}	11,8	15,7	15,8	16,3	16,4	0,7
Cl^-	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,2
Ca^{2+}	0,005	0,002	0,005	0,06	0,07	0,2

Катоды НКА изготавливали по стандартной методике на предприятии ОАО «Завод АИТ» в виде ламели. Состав активной массы приведен в таблице 3.

Таблица 3

Состав активной массы катода $\text{Ni}(\text{OH})_2$ никель-кадмиевого аккумулятора

Компонент	Содержание, %						
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	C	Co	Fe	Mg	Ba	W
Значение	41,5	17,0	1,5	0,4	0,2	1,7	10–12,5

Проведенные исследования по влиянию кислотности раствора (диапазон $\text{pH} = 6-2$) на состав извлеченного гидроксида никеля (табл. 4) позволили установить более чем 20-ти кратное превышение содержания сульфат-ионов в составе выделенного гидроксида никеля и, соответственно, заниженное содержание никеля.

**Содержание компонентов в составе выделенного гидроксида никеля
из гальваношлама при различных значениях рН**

Компонент	Содержание компонентов в составе вещества, выделенного при различных значениях рН, %					Требования ТУ 48- 3-63-90 [7]
	Значение рН раствора					
	6	5	4	3	2	
Ni ²⁺	39,5	42,4	42,9	44,1	44,8	57,5
SO ₄ ²⁻	11,8	15,7	15,8	16,3	16,4	0,7
Cl ⁻	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,2
Ca ²⁺	0,005	0,002	0,005	0,06	0,07	0,2

Испытания Ni(OH)₂ электрода на основе гидроксида никеля, извлеченного при рН=2, проводили в электролите состава КОН+10 г/л LiOH (плотность 1,19-1,21 г/см³). Формировку электродов осуществляли производственным режимом: заряд 200 мА –12 ч, разряд 140 мА–до U=1,58 В.

Результаты проведенных макетных испытаний показали, что емкость катода постепенно увеличивалась с циклированием. Если на первых двух циклах ее величина составляла 0,573– 0,821 А·ч и характеризовалась низким коэффициентом использования (K_{исп} =48,7 и 69,6%, соответственно), то на последующих циклах (3-100) величина емкости достигла 1,017–0,944 А·ч при коэффициентах использования 86,1 – 82,1% от номинальной емкости 1,25 А·ч (рис.).

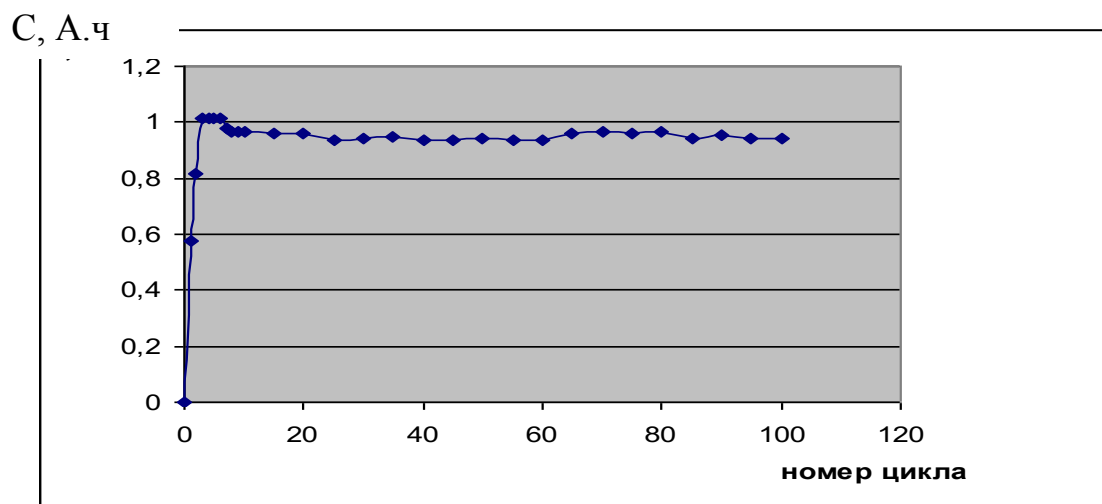


рис. Емкость ламельного катода Ni(OH)₂ типа КН, КЛ,
изготовленного из гидроксида никеля, выделенного из ГШ

Для повышения емкостных характеристик в составе катода требуется уменьшить содержание сульфат-ионов и увеличить долю никеля. Этого можно добиться путем проведения дополнительной многократной промывки выделенного гидроксида никеля перед изготовлением из него активной массы. Но в этом случае, как показали проведенные нами исследования, наблюдается уменьшение содержания не только сульфат-ионов, но и гидроксида никеля, кроме этого технология водоемкая.

Поэтому нами проведено извлечение ионов никеля из водного раствора в присутствии комплексона – пирокатехина (КПК), взятого вместо серной кислоты. Исследовали влияние концентрации КПК от 0 до 2,5 г/л в объеме раствора на состав фильтрата. рН растворов изменялась при этом от 8,56 до 8,17, соответственно. Оптимальной оказалась концентрация КПК 2,0 г/л (табл. 5).

Таблица 5

Содержание компонентов в составе выделенного гидроксида никеля из гальваношлама при использовании добавки КПК 2,0 г/л и рН=8,16

Наименование соединений	Содержание компонентов, %	Требования [7]
Ni^{2+}	58,3	57,5
SO_4^{2-}	0,62	0,7
Cl^-	0,02	0,2
Ca^{2+}	0,005	0,2

Установлено, что выделенный в этих условиях гидроксид никеля не содержит избыточного количества сульфат-ионов, оказывающих отрицательное влияние на эффективность работы электродов при циклировании.

Полученные результаты являются рекомендацией по использованию способа выделения $Ni(OH)_2$ из состава гальваношлама и последующего изготовления из него катодов никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов. Работы в этом направлении продолжаются.

Библиографический список

1. Очистка сточных вод гальванических производств / А. А. Поваров, В. Ф. Павлова, Н. А. Шиненкова, И. И. Начева, О.Н. Коломийцева // Экология производства. 2007. № 5. С. 68–71.
2. Верболь С. В., Запарий М. М., Козлов В. В. Способ очистки гальваностокков // Экология и промышленность России. 2001. № 2. С. 7–8.
3. Лазарева Е. Н., Егоров В. В., Стриженко А. А. Применение гальваношламов при изготовлении товаров народного потребления // Вестник Харьковского национального автомобильнодорожного университета : сб. науч. трудов. Харьков : ХНАДУ, 2011. Вып. 52. С. 83–87.
4. Пигменты-наполнители и краски на основе цинк- и железосодержащих гальваношламов / Л. Н. Ольшанская, Е. Н. Лазарева, В. В. Егоров, Е. И. Курапова // Теоретические и прикладные аспекты современной технологии гальванических покрытий и химических источников тока : материалы науч.-практ. конф. СПб., 20-22 октября 2009 г. СПб. : СПб ГТИ, 2009. С. 42–44.
5. Завальцева О. А. Комплексоны для извлечения ионов тяжелых металлов из гальваношламов // Экология и промышленность России. 2010. № 2. С. 36–38.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М. : Химия, 1971. 454 с.
7. ТУ 48-3-63-90. Никеля гидрат закиси. Л. : Стандартизация и метрология. 1990. 36 с.

МЕТОДОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ АГРОПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ИННОВАЦИОННЫХ МАГНИТОСОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД И ПОЧВ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Л. Н. Ольшанская, М. А. Чернова

*Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю. А., marina_064@mail.ru*

В работе исследованы различные составы композиционных магнитосорбентов на основе отходов агропромышленного комплекса (пыль газоочистки стальная незагрязненная, опилки сосны (в т. ч. термомодифицированные опилки сосны), стеарин для очистки нефтезагрязненных вод и почв, а так же их термомодифицированные образцы. Определены физико-химические (плавучесть, гидрофобность, олеофильность) и сорбционные (нефтеемкость) свойства магнитосорбентов и установлены рациональные составы сорбционных материалов.

Ключевые слова: магнитные сорбенты, отходы агропромышленного комплекса, пыль газоочистки стальная незагрязненная, опилки сосны, стеарин, нефть, нефтепродукты, очистка, почва.

Сорбционный материал (продукт) относится к области экологии, в частности, к материалам и технологиям, предназначенным для очистки сточных и поверхностных вод, почвенного покрова или поверхностей других материалов от нефти и продуктов ее переработки.

Научная новизна исследований заключается в установлении возможности использования отходов агропромышленного комплекса: наполнитель – опилки сосны (ОС, ТОС), в качестве магнитной составляющей – пыль газоочистки стальная незагрязненная (ПГСН); в качестве связующего – стеарин (С) и пушечное сало (ПС) для создания магнитосорбентов (МС), используемых при очистке сточных, поверхностных вод и почв от нефти и нефтепродуктов. Впервые будет выполнено исследование закономерностей адсорбции ИТМ, нефти и НП разработанными КМС.

Гранулированный сорбент с размером частиц 0,5–5,0 мм или порошок с размером частиц <0,1 мм (рис. 1). Имеет высокие гидрофобные свойства при длительном контакте с водой и почвенной влагой. Не вызывает вторичного загрязнения очищаемой воды и почвенного покрова. Не выделяет в окружающую среду токсичных веществ, относится к 5 классу опасности. Сорбент отличается простота использования, регенерации и утилизации.



Рис. 1. Готовый сорбционный материал

Схема изготовления сорбционного материала представлена на рисунке 2. Для изготовления сорбционного материала ОС и ТОС измельчают в мельнице для получения частиц дисперсностью 0,5–1,3 мм. Далее в смесителе тщательно смешивают предварительно расплавленный (55–70 °С) стеарин, пыль газоочистки стальную незагрязненную, затем добавляют измельченные ОС. После смешения полученную гомогенную смесь охлаждают до застывания, а затем измельчают. Полученный магнитосорбент можно гранулировать (гранулы с размером 0,5–5,0 мм) или применять в виде измельченного порошка (рис. 1).

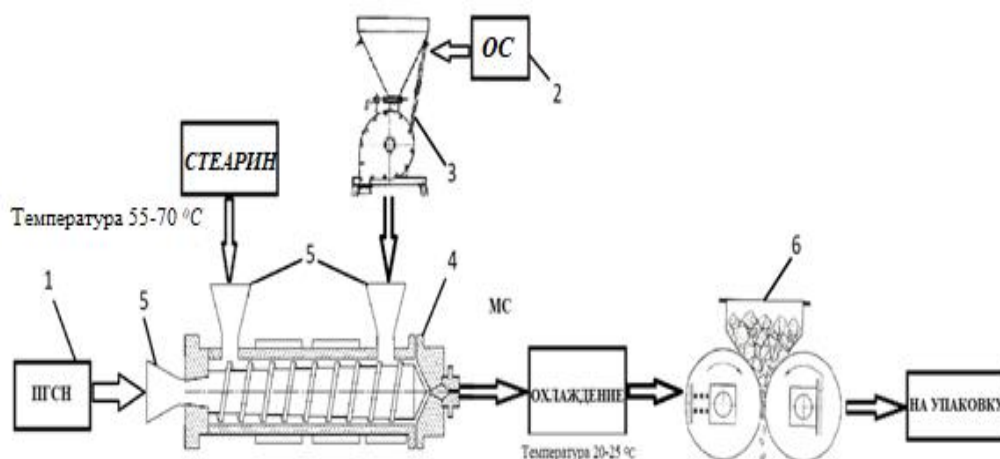


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема изготовления сорбционного материала ПГСН – пыль газоочистки стальная незагрязненная; ОС – опилки сосны
МС – магнитный сорбент

Установление элементного состава отходов магнитной пыли (окалина) ОАО завод «Трансмаш» г. Энгельса проводили с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра «Спектроскан Макс» фирмы СПЕКТРОН (Россия, Санкт-Петербург) – прибора, применяемого для определения элементного состава вещества при помощи рентгенофлуоресцентного анализа

Результаты исследования показали (рис. 3), что в наибольшем процентном соотношении в составе пылевых отходов содержится железо Fe 67%, в

незначительных количества присутствуют: Si, Mn, Al, Na, Mn, Cr. Наличие Fe в отходах исходной пыли позволяет предположить высокие магнитные свойства при изготовлении композиционного сорбента.

Определение токсичности магнитной пыли выполняли методами биотестирования. Биотестирование на двух тест объектах, в качестве которых выступали дафнии и водоросли, позволили установить, что металлическая пыль завода ОАО «Трансмаш» не токсична и может быть использована в качестве компонента магнитосорбентов. На основании приказа Минприроды России № 536 от 4.12.2014 г., отход может быть отнесен к V классу опасности [1].

Исследовали плавучесть сорбента. В стакан, объемом 50 мл, наливали 25 мл дистиллированной воды. Затем помещали в 6 стаканов по 0,5г каждого сорбента. Эксперимент длился 96 часов. Плавучесть сорбентов определяли каждые 24ч.

Благодаря гидрофобности стеарина, магнитосорбент оставался на поверхности воды, что позволяет создать необходимый резерв времени для ликвидации аварийных разливов ИТМ, нефти и ее продуктов, а затем извлечения сорбента с поглощенным поллютантом [2].

Для установления влияния толщины пленки нефти и нефтепродуктов на величины сорбционной емкости проводили по поверхности воды разлив нефти или отработанного машинного масла (рис. 3а). Затем насыпали сорбент с избытком и фиксировали его массу (рис. 3б). Выдерживали время сорбции в течение 7 минут. Затем сорбент, перенасыщенный нефтью и нефтепродуктами, собирали с помощью постоянного магнита (рис. 3в). Результаты эксперимента можно наблюдать на рисунке 3 г [2].

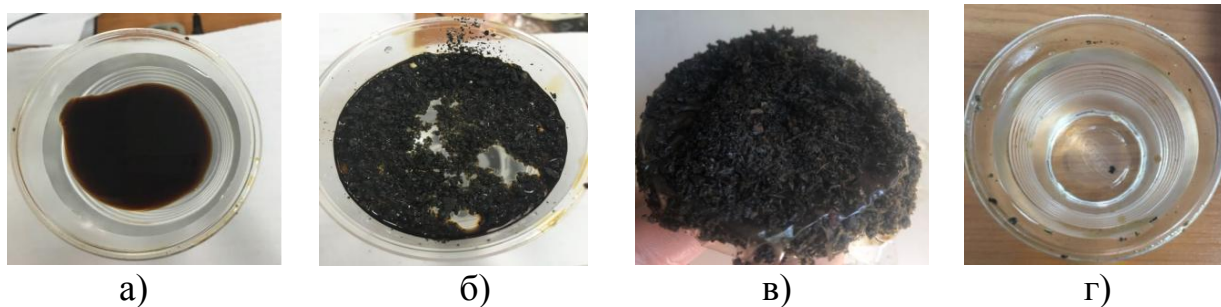


Рис. 3. Очистка загрязненной воды от машинного масла:
а – вода загрязненная НП; б – вода с сорбентом;
в – сорбент, собранный магнитом; г – очищенная вода

Повышения сорбционной емкости материала можно достичь путем увеличения удельной поверхности отхода опилок сосны и получения карбонизованного слоя на их поверхности и в порах материала. Для этого проводили термообработку опилок в муфельной печи марки СНОЛ-7,2/1200. Интервал исследованных температур в соответствии с литературными данными составил 300–600 °С (шаг 50 °С). Время нахождения опилок в печи составляло 20 мин. при температуре 300 °С на поверхности опилок формировался черный карбонизованный слой продукта (рис. 4).



Рис. 4. Карбонизованные опилки после термообработки:
T= 300 °C, 20 минут

Таким образом, предложен новый композиционный сорбционный материал для очистки воды от нефти и НП на основе отходов агропромышленного комплекса. В качестве магнитной составляющей использованы отходы металлической пыли, связующим гидрофобизатором выбран стеарин, в качестве наполнителя – опилки сосны (в т. ч. термообработанные).

Для сорбента характерны высокая гидрофобность, прекрасная плавучесть в течение 96 ч – 99-100 % что так же подтверждает гидрофобность магнитосорбента.

Установлено, что нефтеёмкость сорбента составила 2,5–4,0 г/г Сорбционное равновесие достигается за первые 5–10 мин. контакта материала с веществом.

Исследования сорбционных свойств сорбента по отношению к нефти и продуктам ее переработки в виде пленки (0,5 – 3,5 мм) на поверхности воды показали, что максимальная динамическая сорбционная емкость КСМ достигается при толщине пленки 1,5 мм для нефти и 2,5 мм для отработанного машинного масла «Motul».

Библиографический список

1. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей: Федеральный реестр. М. : Акварос, 2007. 35 с.
2. Современные методы анализа и средства измерения сорбционных свойств магнитосорбентов / И. В. Долбня, Е. А. Татаринцева, К. В. Козьмич, Л. Н. Ольшанская // Стандартные образцы. 2017. № 1. С. 43–55.

ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ НЕФТЕГАЗОДОБЫВАЮЩЕГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ЭКОЛОГИЗАЦИИ ЗЕМЛЕДЕЛИЯ

П. В. Писаренко, М. С. Самойлик, О. Ю. Дыченко

Полтавский государственный сельскохозяйственный университет,

maryna.samoylyk@pdaa.edu.ua

В статье представлен опыт применения минерализованной пластовой воды, которая является побочным продуктом при нефтедобыче, в качестве основного удобрения под основную обработку почвы. Полученные данные свидетельствуют о том, что минерализованная пластовая вода – это экологически безопасный, недорогой и эффективно действующий продукт природного заменителя агрохимикатов.

Ключевые слова: пластовая вода, отходы, утилизация, почва, удобрение.

Особой экологической проблемой нефтегазодобывающего района является утилизация минерализованной пластовой воды (МПВ), как побочного продукта при добыче нефти. Учитывая, что МПВ является побочным продуктом нефтегазодобывающих комплексов, они, как правило, размещаются в местах захоронения отходов (шламовые амбары, пруды-испарители и т.д.) и осуществляют загрязнение компонентов окружающей среды. В то же время, с целью обеспечения экологической и продовольственной безопасности, устойчивого развития агроэкосистем сельскохозяйственных районов особенную актуальность приобретает использование экологически безопасных технологий ведения сельского хозяйства. Одним из таких направлений может быть использование минерализованной пластовой воды, которая является побочным продуктом при нефтедобыче. При этом для нефтедобывающей отрасли это проблема безотходности производства, а для земледелия мы получаем экологически безопасный, активный, недорогой и эффективно действующий продукт природного заменителя агрохимикатов [1–3].

В наших опытах минерализованную пластовую воду вносили в качестве основного удобрения под основную обработку почвы нормами 300 л/га, 600, 900, 1200, 2400 и 4800 л/га. Известно, что МПВ содержит в себе значительное количество минеральных элементов и неорганических соединений, в частности сульфатов и хлоридов, поэтому важным вопросом является влияние минерализованной пластовой воды на структуру и водоупорность грунтовых агрегатов.

Определение структуры, агрегатного состояния почвы и содержания водостойких агрегатов проводили в различных слоях почвы. Отбор почвенных образцов проводился через месяц после внесения. За контроль были взяты участки без внесения МПВ и участки, где вносили полное минеральное

удобрение N₅₀P₅₀K₅₀. Экспериментально полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Структурное состояние почвы после внесения МПВ на посевах озимой пшеницы (среднее за 2016–2020 гг.)

Вариант	Содержание агрегатов, 0,25–10 мм, % к массе в слое почвы					
	0–10 см		10–20 см		20–30 см	
	воздушно-сухих	водоустойчивых	воздушно-сухих	водоустойчивых	воздушно-сухих	водоустойчивых
Контроль	82,3	84,1	86,3	78,2	80,7	96,5
МПВ, 300 л/га	86,4	85,7	89,3	81,8	90,3	75,9
МПВ, 600 л/га	85,1	82,6	87,4	72,8	87,7	62,0
МПВ, 900 л/га	79,6	87,8	85,8	89,6	84,3	72,5
МПВ, 1200 л/га	89,6	74,5	81,2	65,5	84,3	77,3
МПВ, 2400 л/га	77,1	75,5	85,1	64,9	81,4	73,1
МПВ, 4800 л/га	59,8	66,1	84,5	77,8	88,6	64,0
N ₅₀ P ₅₀ K ₅₀	82,4	64,8	90,9	73,7	88,3	64,6

Анализируя данные, приведенные в таблице 1, можно сделать вывод о негативном воздействии повышенных доз МПВ на структуру почвы, особенно верхнего слоя – 0–10 см (при внесении МПВ 4800 л/га содержание воздушно-сухих агрегатов в слое почвы 0–10 см составляло 59,8, что соответствует оценке удовлетворительно). Но при внесении минерализованной пластовой воды дозой от 600 л/га до 1200 л/га существенного ухудшения не происходило. Следует также отметить, что восстановление структуры на вариантах с повышенными дозами МПВ происходило уже в конце вегетации культуры.

Водостойкость почвенных агрегатов также значительно зависела от дозы внесения МПВ. При использовании максимальных доз водостойкость почвенных агрегатов резко снижалась (при внесении МПВ 4800 л/га содержание в почве водостойких агрегатов, в слое почвы 0–10 см, уменьшалось до 66,1 против 84,1 на контроле). Но следует отметить и тот факт, что на минеральном контроле также происходило существенное снижение содержания водостойких агрегатов в почве.

Таким образом, можно сделать предварительные выводы об отсутствии негативного влияния минерализованной пластовой воды на структуру почвы при внесении ее в определенных дозах – от 600 л/га до 1200 л/га. Но то, что минерализованная пластовая вода не оказывает негативного влияния на структуру почвы и содержание водостойких агрегатов в определенных дозах, не говорит о ее безопасности для почвенной системы. Среди показателей стабильности почвенной системы есть и ряд химических показателей, среди которых реакция почвенного раствора, содержание нитратов, хлоридов, подвижной серы, тяжелых металлов и нефтепродуктов. Полученные данные по изменению некоторых химических показателей почвы приведены в таблице 2.

**Изменение некоторых химических показателей почвы
при использовании МПВ в качестве основного удобрения
(среднее за 2016–2020 гг.)**

Варианты опыта	Проба поч- вы, см	рН поч- венного раствора	Анионы, катионы, мг/кг		
			Нитраты	Хлориды	Сера
1. Контроль	0–10	7,6	9,8	131	42,0
	10–20	7,4	15,5	131	38,2
	20–30	7,5	–	149	36,0
2. МПВ, 300 л/га	0–10	6,8	9,8	131	42,0
	10–20	6,7	13,7	93	58,6
	20–30	6,8	–	112	58,6
3. МПВ, 600 л/га	0–10	6,8	4,9	93	10,2
	10–20	6,6	13,7	93	32,8
	20–30	6,7	–	149	36,4
4. МПВ, 900 л/га	0–10	6,4	8,7	149	40,2
	10–20	6,0	15,5	112	36,4
	20–30	6,4	–	149	48,0
5. МПВ, 1200 л/га	0–10	6,4	8,7	149	42,8
	10–20	6,2	12,3	149	32,6
	20–30	6,1	–	149	30,8
6. МПВ, 2400 л/га	0–10	6,2	8,7	149	58,6
	10–20	6,3	17,3	131	58,6
	20–30	6,4	–	131	61,6
7. МПВ, 4800 л/га	0–10	5,2	19,5	224	64,6
	10–20	5,2	27,5	168	48,0
	20–30	5,4	–	168	36,4
8. N ₅₀ P ₅₀ K ₅₀	0–10	6,4	30,5	149	34,4
	10–20	6,2	15,5	131	46
	20–30	6,2	–	149	26,1

Анализируя данные таблицы 2, можно сделать вывод о том, что существенное подкисление почвы происходит только при использовании минерализованной пластовой воды в дозе более 2400 л/га. Так, при использовании максимальной дозы минерализованной пластовой воды – 4800 л/га рН почвенного раствора составляла 5,2.

Следует отметить то, что при использовании МПВ в почвенном растворе не только не увеличивается содержание нитратов, а наоборот, уменьшается их количество, хотя они и входят в ее состав. Это можно объяснить тем, что минерализованная пластовая вода стимулирует рост и развитие не только растений, но и почвенной биоты, которая является непосредственным потребителем анионов и катионов.

Полученные средние данные (2016–2020 гг.) по содержанию нефтепродуктов и тяжелых металлов (ртуть, медь, свинец, цинк, кадмий) в почве при использовании минерализованной пластовой воды как основного удобрения, приведены в таблице 3.

**Содержание нефтепродуктов и тяжелых металлов в почве
при использовании МПВ как основного удобрения
(среднее за 2016–2020 гг.)**

Варианты опыта	Проба почвы, см	Нефтепродукты, мг/кг	Тяжелые металлы, мг/кг				
			Ртуть	Медь	Свинец	Цинк	Кадмий
1. Контроль	0–10	330	0,091	0,6	2	28	–
	10–20	265	0,026	0,7	2	30	–
	20–30	–	–	0,6	2	16	–
2. МПВ, 300 л/га	0–10	175	–	0,7	3	17	–
	10–20	150	0,072	0,9	6	19	–
	20–30	–	–	0,6	7	18	–
3. МПВ, 600 л/га	0–10	195	0,065	0,7	3	22	–
	10–20	175	0,078	0,6	4	15	–
	20–30	–	–	0,7	5	15	–
4. МПВ, 900 л/га	0–10	200	0,065	1,0	4	22	–
	10–20	125	0,039	0,6	6	15	–
	20–30	–	–	0,6	4	15	–
5. МПВ, 1200 л/га	0–10	200	0,052	0,7	4	14	–
	10–20	210	–	0,6	5	15	–
	20–30	–	–	0,7	5	14	–
6. МПВ, 2400 л/га	0–10	200	0,052	0,7	6	16	–
	10–20	185	0,065	0,9	9	19	–
	20–30	–	–	0,9	8	19	–
7. МПВ, 4800 л/га	0–10	320	0,046	0,8	7	24	–
	10–20	255	0,072	1,0	9	27	–
	20–30	–	–	0,9	7	31	–
8. N ₅₀ P ₅₀ K ₅₀	0–10	340	0,090	0,8	6	23	–
	10–20	70	0,093	0,9	7	26	–
	20–30	–	–	0,9	7	27	–

Таким образом, использование минерализованной пластовой воды в дозах 300–2400 л/га не способствует накоплению нефтепродуктов и тяжелых металлов в почве. Наоборот, содержание нефтепродуктов в почвенном растворе верхнего слоя почвы значительно меняется благодаря оптимизации жизнедеятельности почвенной микрофлоры.

Библиографический список

1. Oil & Gas industry Waste Management. Environmental impact assessment of oil&gas industry / prof. Dr. Mamdouh F. Abdel-Sabour Environmental Consultant International Innovative Environmental Solution Center (IIESC).

2. Wastes from the petroleum industries as sustainable resource materials in construction sectors: Opportunities, limitations and directions / N. Asim, M. Badieli, M. Torkashvand, M. Mohammad, M. A. Alghoul, S. S. Gasaymeh, K. Sopian // Journal of cleaner production. 2021. Vol. 284. 125459. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125459.

3. Al-Hameedi A. T. T., Alkinani H. H., Albazzaz H. W. Insights into the applications of waste materials in the oil and gas industry: state of the art review, availability, cost analysis, and

ВЛИЯНИЕ ГЛАУКОНИТСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ НА ПОДВИЖНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ

К. И. Южанин, Н. В. Сырчина, В. Н. Кулаков, Н. Н. Иванова
Вятский государственный университет, 0073158@mail.ru

Внесение в почвы глауконитсодержащих отходов обогащения фосфоритов (эфелей) приводит к статистически значимому снижению содержания подвижных форм Ni. Влияние эфелей на подвижность других ТМ (Cd, Zn, Pb, Cu) в почве достоверно установить не удалось. Основной причиной снижения подвижности Ni может являться сорбция этого элемента глауконитом. Результаты исследований свидетельствуют о возможности использования эфеля в качестве мелиоранта на загрязненных Ni почвах.

Ключевые слова: глауконит, почвы, тяжелые металлы, никель, хвосты обогащения фосфоритов.

Загрязнение почв тяжелыми металлами (ТМ) представляет серьёзную угрозу для природных и аграрных экосистем. По имеющимся оценкам, только в Европе доля загрязненных земель достигает 16% от общей площади суши, при этом период полуудаления различных ТМ из почв в результате выноса растениями, вымывания, дефляции, эрозии занимает от нескольких десятков (Cd) до нескольких тысяч (Pb) лет [1]. Устранение негативного воздействия ТМ на экосистемы может быть достигнуто за счет уменьшения их валового содержания в почве до некоторого приемлемого уровня, или за счет снижения подвижности (мобильности) и, соответственно, доступности этих элементов для биоты [2, 3]. Реализация первого варианта требует больших материальных затрат, что ограничивает возможность его практического применения. Второй вариант менее затратен, поэтому применяется гораздо чаще. Снижению подвижности и биодоступности ТМ способствует внесение в почву регуляторов кислотности (например, известковых материалов), сорбентов (цеолитов, глауконитов, диатомитов и др.) или комплексообразователей (гумусовых кислот и др.). Исследования, направленные на поиск натуральных экологически безопасных материалов, пригодных для иммобилизации ТМ имеют большое практическое значение.

Цель работы состояла в изучении возможности применения глауконитсодержащих хвостов обогащения фосфоритовых руд для снижения подвижности ТМ в почвах.

В качестве объекта исследований использовали образцы хвостов обогащения желваковых фосфоритов Вятско-Камского месторождения, отобран-

ные на территории хвостохранилища Верхнекамского фосфоритного рудника в октябре 2020 г. Образцы представляли собой сыпучий материал темно-серого цвета, состоящий преимущественно из глауконита ($70 \pm 3\%_{\text{масс.}}$), кварца, фосфоритов мелких фракций и глинистых компонентов. Согласно опубликованным данным, как хвосты обогащения (эфеля), так и входящий в их состав глауконит, являются ценными агрохимическими материалами, пригодными для использования в качестве удобрений и мелиорантов [4–6].

Для изучения элементного состава эфеля применяли атомно-эмиссионный и масс-спектральный методы анализа. Содержание в почве ТМ (Zn, Cu, Pb, Cd, Ni) определяли атомно-абсорбционным методом с помощью спектрометра ААС «Спектр-5-4». Эксперимент по изучению влияния эфеля на подвижность ТМ в почве выполняли в лабораторных условиях. Для проведения исследований использовали образцы грунта (почвы) отобранные в черте г. Кирова в непосредственной близости от автомобильной трассы (координаты: СШ 58.596097, ВД 49.632549). Эфель вносили в почву в натуральной и молотой формах. Размер частиц молотого эфеля $< 0,2$ мм.

Все эксперименты проводили в лабораторных условиях в 3-х кратной повторности, полученные результаты статистически обрабатывали в программе Microsoft Excel. В таблицах приведены средние по трём вариантам значения показателей и среднеквадратичные отклонения. Достоверность отличий оценивали по t-критерию Стьюдента.

Согласно полученным результатам, содержание в эфеле, $\%_{\text{масс.}}$ P_2O_5 составило $6,0 \pm 0,2$; K_2O – $3,5 \pm 0,5$; CaO – $9,0 \pm 0,8$; MgO – $1,7 \pm 0,3$; Fe_2O_3 – $13,1 \pm 0,4$; Al_2O_3 – $8,4 \pm 0,2$. Данные о содержании в эфеле As и валовых форм ТМ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Содержание в образцах эфеля тяжелых металлов

Элемент	Содержание, мг/кг	Элемент	Содержание, мг/кг
Zn	110	Cd	0,18
Cu	6,5	Ni	78,6
Pb	14,2	As	37,9

Следует отметить, что доля глауконита в эфелях, складированных на разных участках хвостохранилища, варьирует в широких пределах, поэтому приведенные данные характеризуют только состав образцов, используемых для проведения исследований в рамках настоящей работы.

Добавки эфеля и молотого эфеля вносили в воздушно сухой грунт, перемешивали, добавляли деионизованную воду до влажности 60%, загружали в пластиковые контейнеры. Контейнеры накрывали перфорированной полипропиленовой пленкой и выдерживали при температуре 20 ± 2 °С в условиях естественного освещения. Содержание влаги в грунте контролировали гравиметрическим методом. При снижении массы контейнера на 5%, в почву добавляли деионизованную воду. Данные о составе и свойствах грунта приведены в таблице 2.

Таблица 2

Состав и свойства грунта, используемого для выполнения исследований

Показатели	Значение	Метод анализа
pH _{KCl} , ед. pH	6,1±0,1	Ионометрический по ГОСТ Р 58594-2019
Органическое вещество, %	2,8±0,7	Метод Тюрина в модификации ЦИНАО по ГОСТ 26213-91
Подвижные соединения фосфора (P ₂ O ₅), мг/кг	45,0±9,0	Фотометрический по ГОСТ Р 54650-2011
Подвижные соединения калия (K ₂ O), мг/кг	105±16	Пламенная фотометрия по ГОСТ Р 54650-2011
Нитраты, мг/кг	3,8±0,6	Ионометрический по ГОСТ 26951-86
Подвижные соединения серы (S), мг/кг	6,4±0,5	Метод ЦИНАО по ГОСТ 26490-85
Механический состав	легкий суглинок	По Н.А. Качинскому мокрым методом (метод скатывания)
Каталазная активность, (O ₂ см ³ /г за 1 мин.)	1,3±0,1	Газиметрический метод по Ф.Х. Хазиеву

Варианты эксперимента:

1. Грунт + 0,25г/кг молотого эфеля;
2. Грунт + 0,25 г/кг эфеля;
3. Контроль (грунт без добавок).

Отбор проб для анализа проводили 2 раза (через 14 и 28 суток после внесения добавок). Полученные результаты приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

**Содержание подвижных форм ТМ в пробах почвы
(через 14 суток после начала эксперимента)**

Вариант	Содержание, мг/кг				
	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni
1	18,06±1,41	4,20±0,03	8,35±0,67*	0,25±0,03	1,78±0,13
2	16,19±1,28	4,25±0,13	6,18±0,34	0,35±0,04	1,63±0,19
3	17,19±0,91	3,95±0,28	5,95±0,27	0,20±0,01	2,13±0,02

Примечание: * жирным шрифтом выделены статистически значимые различия между контролем и экспериментом ($P > 0,95$).

Таблица 4

**Содержание подвижных форм ТМ в пробах почвы
(через 28 суток после начала эксперимента)**

Вариант	Содержание, мг/кг				
	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni
1	18,00±1,02	4,28±0,02	5,33±0,37*	0,20±0,03	1,58±0,11
2	17,00±1,31	4,03±0,13	3,78±0,34	0,18±0,04	1,68±0,17
3	17,10±0,91	4,25±0,21	4,70±0,20	0,20±0,01	2,63±0,04

Примечание: * жирным шрифтом выделены статистически значимые различия между контролем и экспериментом ($P > 0,95$).

Согласно полученным результатам, внесение эфеля и молотого эфеля приводит к статистически значимому снижению содержания подвижных форм Ni в грунте по сравнению с контролем. Основным фактором связывания Ni может быть адсорбция этого элемента глауконитом. Для глауконитов Вятско-Камского месторождения, как и для глауконитов других месторождений, характерно накопление Ni. Достоверных различий между влиянием на подвижность Ni эфеля и молотого эфеля не выявлено. Внесение молотого эфеля приводит к повышению подвижности Pb. При внесении эфеля этот эффект не прослеживается. Через 28 суток после начала эксперимента содержание Pb в почве с добавкой эфеля становится ниже, чем в контроле (отличие статистически значимое). Неоднозначное влияние эфеля и молотого эфеля на подвижность Cd и Pb может быть обусловлено изменением емкости катионного обмена почвы при внесении глауконита, проявляющего выраженные ионообменные свойства. Под влиянием глауконита происходит изменение сложившихся ионных равновесий и установление новых. Снижение подвижности Ni сопровождается кратковременным повышением подвижности Cd и Pb. Через некоторое время содержание подвижных форм Cd и Pb начинает уменьшаться, возможно, за счет связывания этих элементов в малорастворимые фосфаты. Источником фосфатов является эфель. Для подтверждения соответствующего предположения необходимо проведение более долговременных наблюдений.

Выявленная способность эфеля связывать Ni свидетельствует о возможности и перспективности применения этого отхода в качестве натурального и экологически безопасного мелиоранта на почвах, загрязненных Ni. Проблема Ni-загрязнения весьма актуальна для многих регионов РФ. Источники техногенного поступления Ni в почву разнообразны: предприятия горнорудной промышленности и цветной металлургии, машиностроительные, металлообрабатывающие, химические, приборостроительные производства, предприятия энергетической сферы (работающие на мазуте и каменном угле), автотранспорт, осадки сточных вод и др. Вблизи источников загрязнения образуются локальные биогеохимические аномалии с повышенным содержанием Ni в почве, воде, воздухе и местных продуктах питания растительного и животного происхождения. Загрязнение никелем оказывает сильное токсическое действие на растения, приводит к резкому снижению урожайности (на 76–87%) и повышенному накоплению Ni в зерне. Производство растениеводческой продукции на земельных участках, загрязненных Ni, представляет очень серьезную проблему [7]. В настоящее время основным способом снижения подвижности этого ТМ является известкование почвы. В отличие от известки, внесение в почву эфелей может обеспечить более длительный и стабильный эффект.

Библиографический список

1. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М. : Мир, 1989. 439 с.

2. Копчик Г. Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. № 7. С. 851–868. doi: 10.7868/S0032180X14070077.

3. Lombi E., Hamon R. E. Remediation of polluted soils // Encyclopedia of Soils in the Environment / Editor-in-Chief: Daniel Hillel. Oxford : Elsevier Ltd, 2005. P. 379–385.

4. Хвосты обогащения фосфоритов Вятско-Камского месторождения как вторичные материальные ресурсы для производства натуральных удобрений / Н. В. Сырчина, Н. Н. Богатырёва, Т. Я. Ашихмина, Г. Я. Кантор // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 2. С. 102–106. doi: 10.25750/1995-4301-2021-2-102-106

5. Перспективы использования хвостов обогащения фосфоритов в качестве удобрений для органического земледелия / Н. В. Сырчина, Т. Я. Ашихмина, Н. Н. Богатырёва, Г. Я. Кантор // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 1. С. 160–166. doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-160-166

6. Глаукониты Вятско-камского фосфоритоносного бассейна / Н. В. Сырчина, Т. Я. Ашихмина, Н. Н. Богатырёва, Г. Я. Кантор // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 2. С. 117–122. doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-117-122.

7. Макаров Б. И., Терещенко Н. Н., Рудмин М. А. Оценка эффективности применения глауконита в качестве удобрения для яровых зерновых // Известия КГТУ. 2020. № 56. С. 143–156.

ВЛИЯНИЕ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ НА СОДЕРЖАНИЕ В ПОЧВЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА, КАЛИЯ И СЕРЫ

Н. Н. Иванова¹, Н. В. Сырчина¹, С. Г. Скугорева²

¹ Вятский государственный университет, naduha_y@mail.ru

² ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, skugoreva@mail.ru

Внесение в почву глауконитсодержащих хвостов обогащения фосфоритов способствует повышению содержания подвижных форм фосфора, калия и серы, что свидетельствует о возможности и перспективности применения соответствующих отходов в качестве натуральных PKS-минеральных удобрений, пригодных для использования в органическом земледелии.

Ключевые слова: натуральные минеральные удобрения, хвосты обогащения фосфоритов, удобрения для органического земледелия.

Ежегодный объем отходов добычи полезных ископаемых в РФ достигает 4,6 млрд т, что составляет 92% от общего количества образующихся отходов производства и потребления [1]. Поиск возможных направлений переработки соответствующих отходов в товарные продукты способствует не только повышению эффективности производства, ресурсо- и энергосбережению, но и существенному снижению техногенной нагрузки на окружающую среду. Максимально полное использование отходов обогащения руды, применение безопасных методов утилизации вскрышных пород, внедрение современных ресурсосберегающих технологий добычи и переработки полезных ископаемых

мых в настоящее время рассматриваются в качестве приоритетных направлений развития горнодобывающей промышленности [2].

К числу важнейших полезных ископаемых Кировской области относятся желваковые фосфориты Вятско-Камского фосфоритоносного бассейна. Для фосфоритов русской платформы характерна устойчивая ассоциация с глауконитом [3]. Благодаря достаточно высокому содержанию К, глаукониты пригодны для использования в сельском хозяйстве в качестве натуральных К-содержащих минеральных удобрений. Для глауконитов Вятско-Камского месторождения характерно не только значительное содержание К, но и наличие Р и S, что существенно повышает их агрохимическую ценность. Несмотря на богатый состав, кварцево-глауконитовые пески, добываемые в составе фосфоритовой руды, до настоящего времени должного практического применения не находят [4].

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния хвостов обогащения фосфоритов на содержание в почве подвижных форм фосфора, калия и серы.

Влияние эфелей на содержание в почве подвижных форм Р, К и S проводили в сравнении с Верхнекамской фосфоритной мукой марки А (ООО «Верхнекамские удобрения»). Химический состав фосфоритной муки (ФМ), используемой для проведения исследований (%): P_2O_5 – 21,0; CaO – 41,0; MgO – 1,0; $Fe_{общ}$ – 4,9; Al_2O_3 – 2,8; $Na_2O + K_2O$ – 1,6.

Образцы хвостов обогащения (эфелей) отбирали на территории хвостохранилища Верхнекамского фосфоритового рудника в октябре 2020 г. Минеральный состав эфелей включал следующие основные компоненты (масс.%): глауконит – 68,0; кварц – 12,0; фосфориты мелких фракций – 6,0; глинистые и известковые материалы – 12,0; остальное – 2,0. Содержание (масс.%): P_2O_5 – 6,0; K_2O – 4,5; $S_{общ}$ – 1,0; Na_2O – 0,25; MgO – 1,8; Al_2O_3 – 8,6; Fe_2O_3 – 13,5. При выполнении исследований использовали эфель в натуральном и молотом (аналогично ФМ) виде. Тонина помола < 0,18 мм.

Для изучения химического состава эфеля и ФМ применяли атомно-эмиссионный и масс-спектральный методы анализа.

Все исследования выполняли в лабораторных условиях. Добавки удобрений вносили в почву согласно вариантам эксперимента: 1) грунт + 0,25 г/кг ФМ; 2) грунт + 0,25 г/кг эфеля в натуральном виде (далее по тексту – эфель); 3) грунт + 0,25 г/кг молотого эфеля; 4) грунт + 0,13 г/кг молотого эфеля + 0,13 г/кг ФМ; 5) контроль (почва без добавок). Добавка 0,25 г/кг примерно соответствует норме внесения 1 т/га.

Определение подвижного фосфора в почве проводили по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО, согласно ГОСТ Р 54650-2011; содержание ионов калия и сульфат-ионов в почвенной вытяжке (соотношение почва : деионизированная вода = 1 : 5) – методом ионной хроматографии на хроматографе «Стайер» по ФР.1.31.2008.01738 и ФР.1.31.2008.01724, затем пересчитывали содержание ионов на сухую почву; обменную кислотность – ионометрическим методом по ГОСТ Р 58594-2019.

Добавки вносили в воздушно-сухой грунт (почву) согласно вариантам эксперимента, перемешивали, загружали в пластиковые контейнеры и добавляли деионизированную воду до влажности 60%. Влажность поддерживали на постоянном уровне в течение всего эксперимента. При снижении массы контейнера с грунтом на 5% в грунт добавляли деионизированную воду. В период эксперимента для уменьшения интенсивности испарения контейнеры накрывали микроперфорированной полипропиленовой пленкой. В качестве грунта использовали легкий суглинок, отобранный с глубины 5–20 см вблизи г. Кирова.

Отбор проб для анализа проводили через 28 суток после внесения добавок в почву. Опыты проводили в трех повторностях, результаты статистически обрабатывали по общепринятым методикам. Достоверность отличий оценивали по *t*-критерию Стьюдента.

Полученные результаты (средние арифметические значения показателей и среднеквадратические отклонения) приведены в таблице.

Таблица

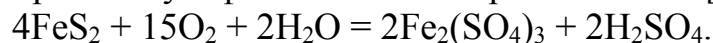
Содержание в почве элементов минерального питания растений

№ варианта	Показатели			
	содержание, мг/кг			единиц рН
	P ₂ O ₅	K ₂ O	SO ₄ ²⁻	pH _{KCl}
1	76,7±6,3	5,7±1,1	39,1±3,9	6,0±0,1
2	55,4±6,4	10,3±2,1	46,1±5,1*	6,0±0,1*
3	65,3±7,8	9,1±2,1	48,3±6,3	6,0±0,1
4	73,3±6,9	4,4±0,9	45,2±5,2	5,9±0,1
5 (Контроль)	44,2±3,7	4,6±1,8	20,2±8,1	5,8±0,1

Примечание: * жирным шрифтом выделены статистически значимые различия между контролем и экспериментом ($P > 0,95$).

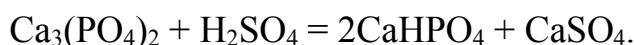
Согласно полученным результатам, внесение всех видов добавок в почву привело к повышению содержания подвижных форм P, S и K, по сравнению с контролем. Наиболее высокое содержание P₂O₅_{подв.} выявлено в вариантах с добавками ФМ (варианты 1 и 4), более высокое содержание серы и калия – в вариантах с добавкой эфеля и молотого эфеля (варианты 2 и 3). Накопление в почве P₂O₅_{подв.} коррелирует не только с содержанием в добавках валового фосфора, но и с формой, в которой вносятся добавки. При внесении молотого эфеля содержание P₂O₅_{подв.} в почве увеличилось по сравнению с контролем на 48%, а при внесении натурального эфеля – только на 25%.

Накопление в почве сульфатов может быть обусловлено окислением пирита, входящего в состав эфеля и ФМ [5]. Пирит в аэробных условиях достаточно быстро окисляется тионовыми бактериями до сульфатов, при этом образуются растворимые сульфаты железа и серная кислота [6]:



Соответствующий процесс обеспечивает не только повышение содержания подвижной S, но и способствует переводу труднорастворимых фосфа-

тов (средних фосфатов) в более доступные для растений формы (гидрофосфаты):



Источником К является глауконит, входящий в состав эфеля и ФМ. Содержание глауконита в эфеле (68%) значительно выше, чем в ФМ (16%), поэтому и эффект от внесения этой добавки в почву более высокий. Глауконит попадает в ФМ в результате размола трудноразделимых сростков фторкарбонатапата и глауконита, входящих в состав желваковых фосфоритов [7].

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о наличии тенденции к снижению обменной кислотности (повышению pH_{KCl}) при внесении в почву всех вариантов добавок. Повышению pH_{KCl} способствуют содержащиеся в эфеле и ФМ известковые компоненты, глауконит, средние фосфаты, способные связывать ионы H^+ в малодиссоциирующие соединения.

Полученные в ходе исследований результаты свидетельствуют о перспективности использования глауконитсодержащих хвостов обогащения фосфоритов в качестве натуральных PKS-удобрений. Основными достоинствами соответствующих удобрений являются экологически безопасный состав, низкая стоимость сырья и простая технология производства. Переработка хвостов обогащения в удобрения позволяет существенно повысить эффективность использования добываемых сырьевых ресурсов и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

Библиографический список

1. Волынкина Е. П. Анализ состояния и проблем переработки техногенных отходов в России // Вестник СибГИУ. 2017. № 2 (20). С. 43–49.
2. Невская М. А. Принципы управления отходами добычи и переработки в условиях разграничения прав собственности на полезные ископаемые // Записки Горного института. 2014. Т. 208. С. 49–55.
3. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Рыбина Н. В. Фосфориты и глауконит: причина парагенезиса // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 11 (287). С. 43–47.
4. Глаукониты Вятско-камского фосфоритоносного бассейна / Н. В. Сырчина, Т. Я. Ашихмина, Н. Н. Богатырёва, Г. Я. Кантор // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 2. С. 117–122. doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-117-122
5. Хвосты обогащения фосфоритов Вятско-Камского месторождения как вторичные материальные ресурсы для производства натуральных удобрений / Н. В. Сырчина, Н. Н. Богатырёва, Т. Я. Ашихмина, Г. Я. Кантор // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 2. С. 102–106. doi: 10.25750/1995-4301-2021-2-102-106
6. Хомченкова А. С. Микробиологические аспекты бактериально-химического выщелачивания сульфидных руд // ГИАБ. 2015. № 63. С. 371–377.
7. Перспективы использования хвостов обогащения фосфоритов в качестве удобрений для органического земледелия / Н. В. Сырчина, Т. Я. Ашихмина, Н. Н. Богатырёва, Г. Я. Кантор // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 1. С. 160–166. doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-160-166

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ РЕКУЛЬТИВАНТА ИЗ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД ГОРОДСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Е. А. Баронин, С. В. Соболева, О. А. Есякова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, swet.soboleva2011@yandex.ru

В статье рассмотрены способы получения рекультиванта из осадка сточных вод городских очистных сооружений. Выявлены достоинства и возможность применения осадка сточных вод после его компостирования в смеси с добавлением органоминеральной добавки, содержащей оксид кальция. Внесение рекультиванта в почву способствует повышению буферной емкости и влагоудерживающей способности почв, а также созданию почвенного горизонта или восстановлению нарушенных земельных участков.

Ключевые слова: городские очистные сооружения, осадки сточных вод, рекультивант, переработка.

Вопросы утилизации осадка сточных вод (ОСВ) городских очистных сооружений остаются обсуждаемыми на уровне эколого-экономических и правовых аспектов и в настоящее время, не смотря на существующие технологии и проектные решения. Иловые поля занимают значительные площади, в результате чего происходит отчуждение пригородных земель, рекультивация которых является обязательным этапом, но в то же время дорогостоящим.

Известен способ получения органоминерального удобрения из осадков сточных вод с помощью компостирования, заключающаяся в смешивании осадков сточных вод с наполнителем, разрыхлителем и детоксикантом – сосновыми опилками. Смешиваются сосновые опилки (размером фракции до 2 мм) и осадки городских сточных вод (размером фракции до 5 мм) в массовом соотношении 1:0,5, с последующим компостированием [1]. Недостатком способа является длительный процесс компостирования и потенциальное негативное воздействие опилок. Включение в состав смеси опилок может привести к дефициту азота в почве и увеличению кислотности почвы.

Известна технология получения органоминерального удобрения из осадков городских сточных вод, заключающийся в реагентной обработке осадков с последующим компостированием смеси, в качестве реагента используют органоминеральную композицию, содержащую оксид кальция и низинный торф (в массовом соотношении к осадкам городских сточных вод, равном (ОСВ 25-75):(2-3,5):10), с компостированием осадка в течение не менее 7 дней на воздухе [2]. К недостаткам метода относится ограничение применения осадков городских сточных вод, которым характерны высокие концентрации тяжелых металлов и наличие патогенных микроорганизмов.

Известен способ очистки нефтезагрязненных почв и почвогрунтов, который основан на внесении в почву избыточного активного ила сооружений биологической очистки нефтесодержащих сточных вод, полученного в ре-

зультате очистки производственных и хозяйственно-бытовых вод активным илом в смеси с биопрепаратом [3]. Недостатком метода является длительность процесса очистки загрязненных почв.

Нами предложена технология получения почвогрунта из осадка сточных вод очистных сооружений ООО «КрасКом», способного повысить уровень плодородия и/или восстановить нарушенные биогеоценозы. Результаты гидробиологического анализа избыточного активного ила аэротенков первой очереди ООО «КрасКом» приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты гидробиологического анализа избыточного активного ила аэротенков первой очереди ООО «КрасКом»

Показатели	Единицы измерения	Общий выход	Возвратный ил
Иловый индекс	см ³ /г	123	–
Доза ила по массе	г/дм ³	1,3	2,0
Растворенный кислород	мгО ₂ /дм ³	4,3	–
Нагрузка на ил по БПК ₅	г/т.сут	0,16	–
Возраст ила	сут.	12,5	–
Индекс Сува		26,35	35,55
Прозрачность надилловой жидкости	см	23,0	–
Прозрачность воды после вторичных отстойников	см	24,7	–
Нитчатые бактерии	тыс. экз/г	1769	550
Zoogloea ramigera	тыс. экз/г	385	150
Грибы	тыс. экз/г	175	160
Мелкие жгутиковые	тыс. экз/г	23	1050
Крупные жгутиковые	тыс. экз/г	385	200
Цисты	тыс. экз/г	77	50
Амебы (крупные формы)	тыс. экз/г	190	1350
Амебы (мелкие формы)	тыс. экз/г	31	200
Suctoria	тыс. экз/г	13	105
Сумма раковинных амеб	тыс. экз/г	1026	2050
Сумма свободноплавающих инфузорий	тыс. экз/г (шт.)	1553	3105(8)
Сумма прикрепленных инфузорий	тыс. экз/г (шт.)	635(5)	800(3)
Количество видов коловраток	тыс. экз/г (шт.)	556(4)	190(6)
Chaetonotus	тыс. экз/г	125	200

Требования, предъявляемые к составу осадка сточных вод [4], для получения рекультиванта:

- минеральные вещества, массовая доля избыточного вещества – 78,3–88,7%;
- органические вещества, массовая доля избыточного вещества – 11,9–22,5%;
- общий азот, массовая доля избыточного вещества до 3,8%;
- фосфор, массовая доля избыточного вещества до 4,9%;

- кальций, массовая доля избыточного вещества до 2,0%;
- калий, массовая доля избыточного вещества 0,05%;
- магний, массовая доля избыточного вещества до 0,03%.

Материал для осуществления биологического этапа рекультивации нарушенных земель должен содержать достаточно органических соединений и биогенных элементов (соединений азота и фосфора), находящихся в легкодоступной для растительности форме, в результате чего дополнительное внесение минеральных удобрений не потребуется. Характеристики рекультиванта, допустимого для внесения в почву, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристика рекультиванта, вносимого в почву

Наименование показателя	Единицы измерения	Значение
Внешний вид и цвет		Порошкообразная масса серо-бурого цвета
Массовая доля влаги	%	70–80
Кислотность	pH	5,0–7,0
Содержание органического вещества	%	до 90,5
Общий азот	%	0,3–0,4
Фосфор	%	0,1–0,2
Кальций	%	7,8–8,0
Содержание ТМ, в том числе:	мг/кг	
цинк		430
медь		210
кадмий		не более 2,0
свинец		не более 130,0
мышьяк		не более 10,0
никель		не более 80,0
Содержание жизнеспособных возбудителей паразитов (яйца гельмитов, цисты-ооцисты)	ед. в 100 г	отсутствие
Сальмонеллы	КОЕ/50 г	отсутствие

Осадок сточных вод в большинстве своем классифицируется как отход производства, относящийся к IV–V классу опасности и направляется на иловые поля с последующей передачей на захоронение. Органическое вещество осадка позволяет в восстанавливаемом почвенном слое сформировать микроорганизменные сообщества для нормализации функции самовосстановления экосистемы и оказывает пролонгированный эффект на питательный режим почвенной среды. Высокое содержание кальция способствует образованию почвенных агрегатов, улучшает структурность и пористость почвы, что ускоряет и повышает эффективность функций восстановления почвы.

Предлагаемый способ переработки осадка сточных вод включает проведение предварительных лабораторных анализов для определения исходной влажности, микробиологических показателей – численности и состава микрофлоры, количества колониеобразующих единиц (КОЕ) бактерий и микромицетов, а также содержания в осадке наиболее опасных тяжелых металлов –

свинца, кадмия, цинка, меди, никеля, хрома, ртути, мышьяка. После чего, в зависимости от полученных данных, перерабатывают осадок в почвогрунт путем одновременного снижения влажности, уменьшения содержания металлов и стимуляции размножения актиномицетов и бактерий за счет одновременного добавления в активный ил органических веществ из ряда: навоз КРС, солома, торф, лузга подсолнечника, минерального удобрения, содержащего азот или их комбинации, а также кальцийсодержащей добавки – гипса. Через 1,5 месяца и через 3 месяца повторяют лабораторные анализы, при необходимости меняются пропорции компонентов. Через каждые 3–10 дней перемешивают компост в течение одного – полутора месяцев до получения почвогрунта [5].

Обезвоженный субстрат перемешивается, компостируется аэробным способом не менее 30 дней до воздушно-сухого состояния внешней оболочки комковатых агрегатов субстрата, при необходимости производят периодическое дополнительное перемешивание.

Обезвоженный субстрат смешивается с легким суглинистым почвогрунтом при соотношении по массе:

- легкого суглинистого почвогрунта от 70 до 80%;
- обезвоженный субстрат от 30 до 20%.

Полученный органический рекультивант измельчают в молотковой дробилке до достижения равномерности распределения компонентов в составе. Готовый продукт обладает следующими свойствами: повышает всхожесть семян, ускоряет линейный рост и увеличивает прирост биомассы травосмесей.

Таким образом, преимущество предлагаемого технического решения состоит в том, что оно позволяет получить рекультивант для реализации биологического этапа восстановления почвы из осадка сточных вод городских очистных сооружений, что значительно снижает стоимость материала и расширяет сырьевые ресурсы для его получения.

Для проведения оценки практической реализации рекультиванта был отобран легкий суглинистый почвогрунт при pH = 6,0–7,0 с содержанием минеральных питательных веществ: азот – 50 мг/кг, фосфор – 150 мг/кг и калий – 250 мг/кг.

Для использования полученного рекультиванта в промышленном масштабе необходимо провести дополнительные исследования по степени эффективности применения полученного, продукта путем моделирования искусственных почвогрунтов-рекультивант с оценкой: восстановительного потенциала и определением токсического/питательного воздействия предлагаемого рекультиванта на скорость роста травянистых растений, а также потенциальную экологическую опасность предложенного мелиоранта с учетом вероятности накопительного эффекта токсичности [6].

Анализ литературных данных и лабораторные опробования показали возможность использования осадка сточных вод городских очистных сооружений в качестве рекультиванта для повышения буферной емкости и влаго-

удерживающей способности почв, а также создания почвенного горизонта или восстановления нарушенных земельных участков.

Библиографический список

1. Патент RU №2489414, Российская Федерация, МПК С05F 7/00 (2011.02). Способ получения органоминерального удобрения из осадков сточных вод : опубл. 10.08.2013 / С. Д. Правкина, А. В. Карякин. 7 с.
2. Патент RU № 2556721, Российская Федерация, МПК С05F 7/00 (2014.04) Способ получения органоминерального удобрения из осадков сточных вод : опубл. 20.07.2015 / Я. И. Вайсман, И. С. Глушакова. 8 с.
3. Пат. 2398640 Российская Федерация, МПК В 09 С 1/10, С 12 N 1/26 Способ очистки нефтезагрязненных почв и почвогрунтов / А. Ф. Надеин; заявитель и патентообладатель Государственное учреждение Институт экологических проблем Севера Уральского отделения РАН. № 2009100706/10 ; заявл. 11.01.09 ; опубл. 10.09.10, Бюл. № 23 (II ч.). 3 с.
4. ИТС 10-2019 ИТС по НДТ «Очистка сточных вод с использованием централизованных систем водоотведения поселений, городских округов». М. : ИПК Изд-во стандартов, 2019. 434 с.
5. Межгосударственный стандарт ГОСТ 25100-2020 Грунты. Классификация. Введен Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 июля 2020 г. № 384-ст в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2021 г.
6. Межгосударственный стандарт ГОСТ ИСО 16720-2018 Качество почвы. Утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 мая 2018 г. № 290-ст. в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2019 г.
7. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115/titles/3NMQOGD> (дата обращения 27.09.21).

ПОИСК ПУТЕЙ УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКА ВОДОПОДГОТОВКИ СТАНЦИИ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ

*Р. Э. Калаев, Д. А. Копылов, Н. Л. Маркелова, С. Д. Тимрот
Ярославский государственный технический университет, gurylevanl@ystu.ru*

В статье приводятся исследования осадка станции обезжелезивания подземных вод, расположенной в поселке Некрасовское Ярославской области. На основании полученных данных о составе отхода определен его класс опасности и предложены направления переработки в полезные продукты.

Ключевые слова: осадок станции обезжелезивания подземных вод, химический состав, класс опасности, пути переработки.

Повышенное содержание железа – одна из главных проблем водоподготовки. В России значительная доля ресурсов подземных вод представлена железосодержащими водами, что чрезвычайно осложняет их использование для хозяйственно-питьевых целей [1]. Необходимость очистки воды от железа

вызвана рядом нежелательных последствий эстетического, технического, экономического и органолептического характера: привкус и цветность воды; следы на белье, посуде, кухонном и санитарном оборудовании; коррозия и забивание трубопроводов; вывод из строя бытовых умягчительных систем; проблемы в пищевой, текстильной, целлюлозно-бумажной, химической и других отраслях промышленности; загрязнение продукции и материалов промышленного применения и др. [2, 3]. Кроме того, несмотря на то, что железо является необходимым элементом в питании человека, его поступление в организм в больших количествах может приводить к различным негативным явлениям.

В ходе очистки железосодержащих вод на станциях водоподготовки при промывке фильтров возникают большие объемы сточных вод, которые представляют собой суспензию железосодержащего осадка, выделенного в ходе технологического процесса, обладающего специфическими свойствами и нередко являющегося источником загрязнения окружающей среды [4].

Технология нейтрализации и обезжелезивания подземных вод предусматривает использование коррозионностойких материалов (нержавеющие стали, чугун, специальные пластмассы и др.) и наличие (рис.):

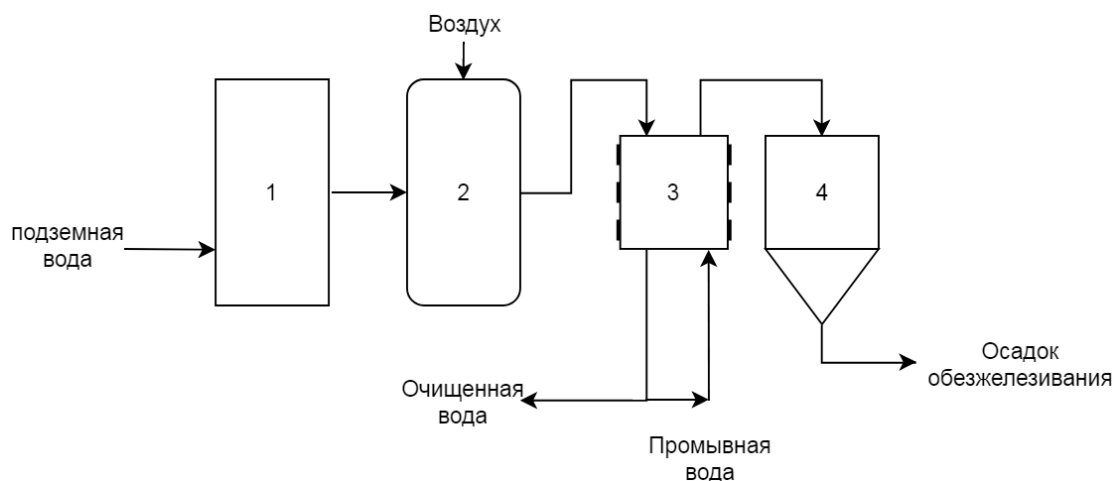
- водозаборного сооружения;

- камеры аэрации и введения известнякового штыба, в которой должно происходить интенсивное перемешивание воды со штыбом с одновременным аэрированием воды (по 10–20 мин на каждую порцию воды). Аэрирование обеспечивают с помощью воздушных компрессоров или специальных конструкций аэраторов-разбрызгивателей. Устройство камеры должно предусматривать выведение из нее осадков. Для этого можно применять многосекционную конструкцию камеры конусообразной формы;

- контактного резервуара, служащего для завершения процесса окисления двухвалентного железа в трехвалентное и полной нейтрализации воды. В этом резервуаре обеспечивается постоянное перемешивание воды с остатками штыба и полное выведение осадков. В случае неравномерности ее расхода конструкция контактного резервуара должна быть многосекционной;

- пруда-отстойника, в котором происходит процесс осветления воды.

Осадок обезжелезивания, во влажном состоянии представляющий собой гелеобразную массу от светло- до темно-коричневого цвета, при высыхании твердеет в виде агломератов, которые легко растираются в тонкодисперсный порошок, обладающий полидисперсным составом. Основу порошка составляют частицы средним размером 0,03 мкм, а размеры агрегатов, образующихся в результате слипания первичных частиц, находятся в пределах 0,36–1,72 мкм. Основная минеральная фаза осадка представлена гидратированным (аморфным) оксидом трехвалентного железа – $Fe_2O_3 \cdot (H_2O)_n$.



1 – водозаборное сооружение, 2 – камера аэрации, эжектор,
3 – насыпной фильтр, 4 – отстойник

Рис. Технологическая схема нейтрализации и обезжелезивания воды

Объектом исследования работы является осадок станции обезжелезивания подземных вод, расположенной в пос. Некрасовское Ярославской области. Отход представляет собой обводненный осадок темно-коричневой окраски.

Цель работы – определить химический состав отхода, класс опасности и предложить пути его переработки.

На первом этапе исследований был установлен состав анализируемого железосодержащего отхода, в частности были определены плотность, кислотность осадка, содержание влаги, процентное содержание соединений железа, алюминия, кремния, магния, цинка, меди и свинца. В таблице представлены сводные данные физико-химического анализа.

Таблица

Состав осадка станции обезжелезивания подземных вод

Показатель	Значение
Плотность, г/см ³	1,17–1,26
Кислотность, ед. pH	7,6–7,9
Влажность, % масс.	90–91
Нерастворимые вещества в HCl, % масс	2,9–6,7
Содержание Fe _{общ} (в пересчете на Fe ₃ O ₄), % масс.	83,1–85,0
Соотношение Fe ₂ O ₃ : FeO	3 : 1
Содержание Si (в пересчете на SiO ₂), % масс.	2,3–5,4
Содержание Al (в пересчете на Al ₂ O ₃), % масс.	0,6–1,3
Содержание Ca (в пересчете на CaO), % масс.	2,6–4,8
Содержание Mg (в пересчете на MgO), % масс.	1,8–4,9
Содержание Zn, Cu, Pb, % масс.	Не обнаружено

Как видно из таблицы, отход станции обезжелезивания подземных вод значительно обводнен, плотность осадка находится в пределах 1,17–1,26 г/см³. Преобладающим компонентом отхода является коллоидное железо II и III. Соотношение железа трехвалентного и двухвалентного составляет 3 :

1 соответственно. В небольших количествах содержится кремний, магний, кальций и алюминий. Цинка, меди и свинца в отходе обнаружено не было.

Для оценки воздействия отходов на окружающую природную среду, а также разработки методов их утилизации очень важно знать класс опасности этих отходов. В соответствии с критериями отнесения опасных отходов к классу опасности (Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 04 декабря 2014 г. № 536) [5], отнесение отходов к классу опасности для окружающей природной среды может осуществляться расчетным или экспериментальными методами. Отнесение отходов к классу расчетным методом осуществляется на основании показателя «К», характеризующего степень опасности отхода при его воздействии на окружающую природную среду, рассчитанного по сумме показателей опасности веществ, составляющих отход.

Показатель степени опасности осадка станции обезжелезивания подземных вод составил $K=89,17$. Исходя из значения показателя степени опасности отхода, установлено, что отход относится к 4 классу опасности.

Изучив свойства отхода и определив его класс опасности на окружающую природную среду, было предложено использовать его, как адгезионную добавку в асфальтобетонные смеси с целью повышения качества адгезии минерального материала с битумом. Также отход можно использовать для получения железоксидного пигмента, который имеет широкий спектр применения, и магнитного сорбента, который применяется для очистки сточных вод от нефте- и маслопродуктов.

На данный момент на кафедре «Охрана труда и природы» ЯГТУ проводятся научные изыскания по использованию осадка обезжелезивания подземных вод в качестве адгезионной добавки в асфальтобетонные смеси.

Библиографический список

1. Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швец В. М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М. : Наука, 2004. 676 с.
2. Золотова Е. Ф., Асс Г. Ю. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. М. : Стройиздат, 1975. 176 с.
3. Химическая энциклопедия: В 5 т.: Т. 1. М. : Сов. энциклопедия, 1988. 623 с.
4. Янин Е. П. Осадок железосодержащих подземных питьевых вод (образование, особенности, проблемы утилизации) // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. 2008. № 4. С. 26–57.
5. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 04.12.2014 № 536 «Об утверждении критериев отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую природную среду».

НОРМАТИВНО-ПРАВОВОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

М. К. Панина, Т. Р. Щитковская
ФГБОУ ВО «Всероссийский государственный университет юстиции
(РПА Минюста России)», gtr110285@rambler.ru

В статье приведен перечень нормативного и законодательного регулирования «мусорной реформы». Обозначены проблемы, возникающие в процессе реализации «мусорной реформы», рассмотрены на примере Республики Татарстан. В качестве наиболее важной определена – техническая и законодательная неподготовленность.

Ключевые слова: мусорная реформа, региональный оператор, коммунальные отходы, сортировка, утилизация.

С 1 января 2019 года в России реализуется закон, предусматривающий новые правила сбора, хранения, вывоза, утилизации и переработки мусорных отходов. Целью «мусорной реформы» является ликвидация незаконных свалок и переход на отдельный сбор отходов. Ответственность за вывоз отходов возложена на региональных операторов. Нормативно-правовое регулирование «мусорной реформы» представлено следующими документами: Конституция РФ, правила обращения с ТКО, КоАП и УК, Государственная стратегия обращения с отходами, Стратегия развития промышленности по обращению с отходами до 2030 года, Нацпроект «Экология», Федеральный закон «Об отходах производства и потребления». Однако возникает ряд проблем и противоречий, связанных с недостаточностью законодательной базы.

В 1993 г. в Конституции Российской Федерации было закреплено право граждан на благоприятную окружающую среду. Статья 42: «Каждый имеет право на благоприятную окружающую среду, достоверную информацию о ее состоянии и на возмещение ущерба, причиненного его здоровью или имуществу экологическим правонарушением» [1]. Это, с одной стороны, декларативная норма, на которой основываются законы об охране природной среды, с другой стороны, это норма прямого действия, на неё можно ссылаться, требуя возмещения ущерба. Экологическая сфера была затронута изменениями Конституции 2020 года. В статью о федеральном правительстве добавили формулировки о проведении «единой социально ориентированной государственной политики в области охраны окружающей среды», о «создании благоприятных условий жизнедеятельности населения» и о «воспитании экологической культуры» [1]. Полномочия правительства в экологической сфере были так же изложены в федеральном конституционном законе №2 от 1997 года «О Правительстве Российской Федерации».

«Правила обращения с твёрдыми коммунальными отходами в РФ» – технический документ, в котором указаны конкретные требования по обращению с ТКО – от их приема до конечной утилизации. В частности, как должны быть оборудованы контейнерные площадки, как должна быть организована транспортировка – в первую очередь это требования к работе региональных операторов [2].

Правом обязать собственников отходов осуществлять сортировку мусора и оборудовать площадки для мусора отдельными емкостями под разные виды ТКО наделены региональные власти [3]. Правительством России была предусмотрена субсидия на софинансирование расходов по оснащению контейнерных площадок для отдельного накопления отходов. Но Татарстан не воспользовался этим правом, так как у республики на тот момент не было выполнено первое для этого условие – наличие нормативно-правового акта, вводящего обязательный разбор мусора. Сегодня около 70% дворов жилых домов Казани уже оснащены площадками дуального сбора отходов [4].

Острой проблемой являются несанкционированные свалки. Правилами прописана обязанность собственника земли ликвидировать несанкционированные свалки на своей территории самостоятельно или же обратиться к регоператору, который, выполнив работы, выставит счет. Выявление несанкционированных свалок – также его прямая обязанность [2]. Однако регоператор является исполнительным органом и не может наказывать за незаконную свалку мусора. Законом предусмотрена ответственность для тех, кто складировать мусор в неположенных местах, что влечет нарушение статьи 8.2 КоАП [5]. Для более тяжелых случаев – если в результате заметно пострадала экосистема или чье-то здоровье – есть статья 247 УК «Нарушение правил обращения экологически опасных веществ и отходов» [6]. Однако остается открытым вопрос поиска и доказательства совершенного экологического правонарушения. Зачастую частные лица, имеющие грузовой автотранспорт, размещают объявления по вывозу мусора и выбрасывают его «за углом».

«Комплексная стратегия обращения с твердыми коммунальными (бытовыми) отходами в Российской Федерации», была утверждена приказом Минприроды в 2013 г. Среди прочего в «Стратегии» закреплены приоритеты по обращению с ТКО: сперва максимальное использование исходного сырья и материалов, затем сокращение объема отходов и снижение класса опасности, далее обезвреживание отходов (под ним понимается термическая обработка и сжигание) и захоронения [7]. Приоритеты «Стратегии» дополнили федеральный закон, на данные приоритеты ссылались экоактивисты, выступавшие против строительства мусоросжигательного завода в г. Казани.

«Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» состоит в господдержке для перерабатывающей отрасли [8]. «Стратегия» вместе с отдельным документом – планом по реализации стратегии – создали задел для строительства МСЗ по всей стране в том числе в городе Казани.

Нацпроект РФ «Экология» был принят весной 2018 г., однако в нем не предусмотрено развитие отдельного сбора отходов и нет планов по сокращению образования отходов, а приоритет отдаётся крупным компаниям, сортирующим смешанный мусор [9].

Федеральный закон №89 «Об отходах производства и потребления» – основной закон, регулирующий область обращения с отходами в Российской Федерации был принят в 1998 году и неоднократно изменялся [10]. Заслуживают внимания три основных момента, актуальных на сегодняшний день: «Российский экологический оператор», институт региональных операторов и расширенная ответственность производителя (РОП).

«Российский экологический оператор» – РЭО – государственная компания, помогающая регионам составлять территориальные схемы обращения с отходами, создана Указом Президента РФ от 14.01.2019 №8. Указ, устав и ФЗ-89 от 1998 содержат список ее полномочий. На сегодняшний день территориальной схемой Татарстана предусмотрено создание новой инфраструктуры обращения с отходами, которая должна заработать к 2024 году. Появятся мусороперегрузочные станции, два межмуниципальных комплекса обращения с отходами, которые будут включать мусоросортировочный завод и участок компостирования [4].

Региональных операторов каждый регион назначает по конкурсу – это одна или несколько компаний, каждая из которых отвечает за все отходы на вверенной ей территории [3]. Татарстан поделен на две территориальные зоны – восточную и западную. За сбор и вывоз отходов с каждой из них ответственны два регоператора – «Гринта» (восточная зона) и «ПЖКХ» (западная зона) [4].

Ценообразованием по сбору и вывозу мусора в РТ занимается Госкомитет по тарифам, а коммерческий учет ТКО осуществляется исходя из нормативов накопления твердых отходов и по количеству объема установленных контейнеров. В Татарстане мусор подсчитывают вторым способом, но после пандемии власти республики пришли к решению, что понятие «установленные» в постановлении нужно заменить на «вывезенные» [4].

С начала 2021 г. в ТПП стали поступать звонки от руководителей предприятий, которые были недовольны кратно возросшей суммой платежей, хотя объемы отходов оставались неизменными.

Проблемы с регоператорами возникают не только у бизнеса, но и в учебных заведениях, например, в КФУ, начиная с 2019 года – с момента заключения договора с региональным оператором – университет стал обязан выплачивать 19 млн рублей, в то время как все предыдущие годы за вывоз мусора КФУ платил меньше – от 7 до 8 млн рублей. Университет стал первой организацией, кто судился с регоператорами, но процесс был обречен, так как нормативное регулирование и законодательство никак не защищает права потребителей.

Татарстанское УФАС по обращениям юридических лиц возбудило несколько антимонопольных дел в адрес «ПЖКХ». Одно из них связано с тем,

что регоператор брал примерные показатели объектов при расчете. В отношении одних были одни данные, в отношении других – другие, дело было прекращено за исполнением предупреждения.

Пандемия дала вторую волну жалоб на «ПЖКХ». Ассоциация отельеров обратилась в УФАС с тем, что гостиницы были закрыты, мусор не образовывался, уведомления об этом в адрес регоператора были направлены, но реакции со стороны «ПЖКХ» не было, разбирательство продолжается [4].

Расширенная ответственность производителя (РОП) – экологический сбор должен стимулировать бизнес производить и продавать более экологичную продукцию – либо оплачивать утилизацию отходов от её использования [10]. Правительство устанавливает нормы утилизации – то есть какую часть отходов производитель или продавец должен утилизировать. Например, организация торгует пельменями в картонной упаковке. От использования продукта образуются отходы (картон). Согласно распоряжению правительства, на 2020 г. норматив утилизации составляет 20%. Значит, организация должна обеспечить утилизацию каждой пятой коробки. Обеспечить утилизацию можно тремя способами: собрав и утилизировав соответствующее количество отходов самостоятельно; заключив контракт с РЭО или ассоциацией таких же производителей/импортёров; уплатив экологический сбор, распоряжаться которым будет РЭО.

Таким образом среди важнейших проблем реализации «мусорной» реформы главной является техническая и законодательная неподготовленность.

Во-первых, изменения в закон № 89-ФЗ внесены «с запасом» – предусмотрена возможность введения таких правил как, например, сортировка отходов, которая повсеместно не осуществляется.

Во-вторых, не все регионы к установленным срокам определились с тарифами на вывоз и утилизацию ТКО, а также правилами их расчета.

В-третьих, не в каждом регионе существуют организации, удовлетворяющие установленным законом требованиям к региональному оператору по вывозу и утилизации ТКО.

В-четвертых, нормативное регулирование и законодательство никак не защищает права потребителей, защищаются интересы крупного мусорного бизнеса, но не отрасли переработки и граждан.

В-пятых, РОП грозит превратиться из инструмента стимулирования экологических производителей в дополнительный налог.

В-шестых, коммерческий учет, но вопрос стал особенно острым во время карантина, когда потребители стали требовать от региональных властей урегулировать ситуацию с коммерческим учетом (фактическим вывозом). В федеральном законе не предусмотрено специальных уточняющих норм, регулирующих порядок начислений платы в нерабочее время и этот вопрос требует дальнейшего урегулирования.

Библиографический список

1. «Конституция Российской Федерации» (принята всенародным голосованием 12.12.1993 с изменениями, одобренными в ходе общероссийского голосования 01.07.2020) // СПС Консультант. [Электронный ресурс]. – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_28399/ (дата обращения: 22.10.2021).
2. Постановление Правительства РФ от 12.11.2016 N 1156 (ред. от 18.03.2021) «Об обращении с твердыми коммунальными отходами и внесении изменения в постановление Правительства Российской Федерации от 25 августа 2008 г. N 641» (вместе с «Правилами обращения с твердыми коммунальными отходами») // СПС Консультант. [Электронный ресурс]. – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_207118/ (дата обращения 22.10.2021).
3. Клевцова С. А. Мусорная реформа: что нужно знать // RUSЮРИСТ.PY.2021 [Электронный ресурс]. – URL: [http:// https://rusjurist.ru/ekologicheskaya-bezopasnost/musornaya-reforma-s-1-yanvarya-chto-nuzhno-znat/#item-6](http://https://rusjurist.ru/ekologicheskaya-bezopasnost/musornaya-reforma-s-1-yanvarya-chto-nuzhno-znat/#item-6) (дата обращения: 22.10.2021).
4. Кадырова Л. «Мусорная» реформа не дала результатов, которые ожидали [Электронный ресурс]. – URL: <https://kazanfirst.ru/articles/545659> (дата обращения: 22.10.2021).
5. «Кодекс Российской Федерации об административных правонарушениях» от 30.12.2001 N 195-ФЗ (ред. от 01.07.2021) (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.10.2021)// СПС Консультант. [Электронный ресурс]. – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34661/ (дата обращения: 22.10.2021).
6. «Уголовный кодекс Российской Федерации» от 13.06.1996 N 63-ФЗ (ред. от 01.07.2021) (с изм. и доп., вступ. в силу с 22.08.2021) // СПС Консультант [Электронный ресурс]. – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_10699/ (дата обращения: 22.10.2021).
7. Приказ Минприроды России от 14.08.2013 N 298 «Об утверждении комплексной стратегии обращения с твердыми коммунальными (бытовыми) отходами в Российской Федерации» // СПС Консультант. [Электронный ресурс]. – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_151066/ (дата обращения: 22.10.2021).
8. Распоряжение Правительства РФ от 25.01.2018 N 84-р «Об утверждении Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» // СПС Консультант. [Электронный ресурс]. – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_289114/ (дата обращения: 22.10.2021).
9. «Паспорт национального проекта «Национальный проект «Экология» (утв. Минприроды России)// СПС Консультант. [Электронный ресурс]. – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_394077/ (дата обращения: 22.10.2021).
10. Федеральный закон «Об отходах производства и потребления» от 24.06.1998 N 89-ФЗ (последняя редакция) // СПС Консультант. [Электронный ресурс]. – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_19109/ (дата обращения: 22.10.2021).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДА ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ – ЯИЧНОЙ СКОРЛУПЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ГЛИЦИНАТА КАЛЬЦИЯ

*О. М. Абдухалилов¹, М. А. Вохмянин¹,
С. Г. Скугорева², А. И. Фокина¹*

¹ *Вятский государственный университет, alimbay.1998@mail.ru*

² *ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, skugoreva@mail.ru*

Для синтеза глицината кальция (ГК) в качестве источника кальция была использована яичная скорлупа (ЯС). Был получен белый со светловато-желтым оттенком кристаллический порошок, который хорошо растворяется в воде. Выход ГК из ЯС составил 81,4%, принимая, что в состав ЯС входит только карбонат кальция. Установлено, что содержание ионов кальция в полученном продукте составляет в среднем 198,8 мг/г, а глицинат-ионов – 759,8 мг/г продукта.

Ключевые слова: яичная скорлупа, кальций, синтез глицината кальция.

Кальций – важнейший элемент в организме человека. Наряду с участием в формировании костной ткани, кальций регулирует внутриклеточные процессы, обеспечивает проницаемость клеточных мембран, влияет на секрецию гормонов, участвует в передаче нервного импульса и в свертывании крови [1, 2].

Кальций поступает в организм человека с пищевыми продуктами. Главными источниками кальция являются молоко и молочная продукция, которые отличаются большим содержанием элемента (около 70–80%) [2].

Недостаточное поступление кальция в организм и несоблюдение принципов рационального питания приводят к остеопорозу [1]. При данном заболевании изменяется минеральный состав костной ткани, снижается ее плотность и нарушается внутреннее строение кости. По статистике, в России остеопорозом страдает около 34 млн человек. Для поддержания достаточного уровня кальция в организме широкое распространение получило применение препаратов кальция [3].

Яичная скорлупа (ЯС) – естественный, природный источник кальция, который до 95% состоит из карбоната кальция [4]. В «твердом» виде, в виде карбоната, кальций плохо усваивается в организме человека. Кроме того, его применение в качестве пищевой добавки может сопровождаться повреждением желудочно-кишечного тракта [5].

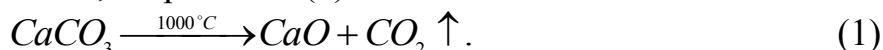
Яичная скорлупа является одним из побочных продуктов (отходов) пищевой промышленности. По статистике объем ЯС во всем мире достигает около 250 тыс. т в год, однако ЯС до сих пор не нашла достойного применения [6].

Большой доступностью кальция отличаются его хелаты (глицинаты, цитраты и др.), которые являются основным действующим веществом современных фармацевтических препаратов кальция.

Целью данной работы было использование яичной скорлупы, отхода пищевой промышленности, как источника кальция в синтезе глицината кальция (ГК).

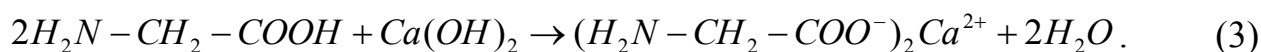
Синтез ГК осуществляли из ЯС и глицина (ч. д. а., ГОСТ 5860-75, производитель АО «Вектон») по методикам [7, 8] в трехкратной повторности. Выход продукта рассчитывали по результатам гравиметрического метода. Содержание неорганических катионов, в том числе Ca^{2+} , в полученном продукте определяли методом ионной хроматографии по ФР.1.31.2008.01738. Определение содержания глицинат-ионов в полученном ГК проводили, используя нингидриновую реакцию [9].

Яичную скорлупу подвергали предварительной обработке: скорлупу промывали водой, кипятили 20 мин при 100 °С, высушивали на открытом воздухе. Высушенную скорлупу измельчали так, чтобы размер частиц был менее 1 мм. Далее измельченную ЯС прокаливали в муфельной печи при 1000 °С в течение 3 ч по методике [8]. Получали белый порошок, в основном состоящий из оксида кальция, по реакции (1):



К раствору 5 г глицина в 20 мл воды при 80–85 °С порциями прибавляли 1,85 г полученного из ЯС оксида кальция. Реакционная смесь нагревалась до 90–95 °С в результате экзотермической реакции гашения извести (2). Далее, для полноты гашения, поддерживали температуру 90 °С в течение 40 мин.

Образовавшееся известковое молоко в виде мути нейтрализовывали глицином:



Осадок оксида и гидроксида кальция, не вступившие в реакцию, отфильтровали. Фильтрат упаривали при 120 °С. Наблюдали выпадение белых кристаллов, предположительно глицината кальция $(H_2N-CH_2-COO)_2Ca$ или дигидрата глицината кальция – $(H_2N-CH_2-COO)_2Ca \cdot 2H_2O$.

Результаты опыта представлены в таблице 1.

Таблица 1

Выход продукта синтеза

№	Масса оксида кальция, г	Масса глицина, г	Теоретическая (рассчитанная) масса продукта, г	Практическая масса продукта, г	Выход продукта, %
1	1,851	5,012	6,212	4,715	75,9
2	1,848	5,012	6,204	5,034	81,1
3	1,850	5,012	6,210	5,417	87,2

Масса синтезированного продукта составила 4,715–5,417 г. Выход продукта варьировал от 75,9 до 87,2%, принимая, что в состав ЯС входит только карбонат кальция. Среднее значение выхода равно 81,4%, что очень близко к результатам авторов монографии [7] (76,2%), синтезировавших ГК по данной методике.

По результатам хроматографического анализа в составе синтезированного продукта были идентифицированы ионы кальция, натрия и магния. Содержание ионов кальция в продукте синтеза варьировало от 187,9 до 205,0 мг/г (табл. 2). Среднее содержание ионов кальция составило 198,8 мг/г продукта, т. е. 19,8%, что может соответствовать и формуле дигидрата ГК (рассчитанная массовая доля кальция в дигидрате составляет 17,8%), и формуле безводного ГК (21,3%).

Ионы натрия были идентифицированы во всех пробах. Среднее содержание натрия составило 27,2 мг/г продукта. Содержание ионов магния было ниже предела обнаружения метода.

Таблица 2

Содержание ионов (С) в синтезированном продукте, мг иона/г продукта

№	Масса продукта, г	Ca ²⁺		C(Na ⁺)	
		С теоретическое	С практическое		
1	0,3522	212,8	187,9	198,8	29,6
2	0,3545	212,8	203,4		25,4
3	0,3535	212,8	205,0		26,7
					27,2

Результаты проведенного анализа подтверждают присутствие других ионов в составе синтезированного продукта, что свидетельствует о наличии других элементов в ЯС. В работе [10] показано наличие магния, фосфора и азота в составе ЯС.

С помощью реакции с нингидрином определено количественное содержание глицинат-ионов в продукте синтеза (табл. 3). Если исходить из предположения, что полученный продукт, это безводный ГК, то теоретическое содержание в нем глицинат-ионов составит 78,7%. Если полученный продукт – это дигидрат ГК, то теоретическое содержание глицинат-ионов в нем будет 66,1%. По нашим данным (табл. 3), содержание глицинат-ионов составило 72,5–77,9%, что свидетельствует о том, что, вероятно, полученный продукт – безводный ГК.

Таблица 3

Содержание глицинат-ионов (ГИ) в синтезированном продукте

№	Масса продукта синтеза, г	Содержание ГИ в продукте		Теоретическое значение	
		мг/г продукта	%	содержания ГИ в безводном ГК, %	содержания ГИ в дигидрате ГК, %
1	0,1541	779,0	77,9	78,7	66,1
2	0,1538	775,6	77,6		
3	0,1555	724,9	72,5		

Таким образом, в ходе проведенной работы для синтеза глицината кальция в качестве источника кальция была использована яичная скорлупа. Был получен белый кристаллический порошок со светловато-желтым оттенком, который хорошо растворяется в воде. Выход ГК из ЯС составил 81,4%, принимая, что в состав ЯС входит только карбонат кальция. Установлено, что содержание ионов Ca^{2+} в полученном продукте составляет в среднем 198,8 мг/г, а глицинат-ионов – 759,8 мг/г продукта. Полученные данные о составе продукта требует дальнейшего уточнения другими методами анализа, так как результаты по содержанию кальция и глицинат-ионов не дают точного ответа об их молярном соотношении в синтезированном соединении.

В дальнейшем планируется использование метода ИК-спектроскопии для определения точного химического строения синтезированного ГК.

Глицинат кальция, полученный из ЯС, может быть перспективным для создания биологически активной добавки.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

Библиографический список

1. Громова О. А. Значение дефицита кальция в педиатрии и пути его коррекции // Вопросы современной педиатрии. 2007. Т. 6, № 2. С. 82–87.
2. Кожевникова Е. Н., Николаева С. В. Значение кальция в питании детей // Вопросы современной педиатрии. 2010. Т. 9, № 5. С. 95–98.
3. Лесняк О. М. Аудит состояния проблемы остеопороза в странах Восточной Европы и Центральной Азии 2010 // Остеопороз и остеопатии. 2011. № 2. С. 3–6.
4. Аспекты получения растворимых органических форм кальция из яичной скорлупы / Н. С. Родионова, Т. В. Алексеева, В. Ю. Кустов, Е. С. Попов, Ю. О. Калгина // Гигиена и санитария. 2018. Т. 97, № 8. С. 762–766.
5. Hunton P. Research on eggshell structure and quality: an historical overview // Brazilian Journal of Poultry Science. 2005. Vol. 7. No. 2. P. 67–71.
6. Arabhosseini A., Faridi H. Application of eggshell wastes as valuable and utilizable products : A review // Research in Agricultural Engineering. 2018. Vol. 64. No. 2. P. 104–114.
7. Кадырова Р. Г., Кабиров Г. Ф., Муллахметов Р. Р. Синтез и свойства комплексных солей биогенных кислот макро- и микроэлементов. Казань : Казан. гос. энерг. ун-т, 2016. 115 с.
8. Sheng Sh., Shu-Ling X., Zheng F. Meng study of the preparation of calcium citrate from egg shell powder abstract // Journal of Xuchang University. 2003. Vol. 22. No. 2. P. 115–117.
9. Использование нингидриновой реакции для количественного определения α -аминокислот в различных объектах : Методические рекомендации / А. В. Симонян, А. А. Саламатов, Ю. С. Покровская, А. А. Аванесян. Волгоград : ВолГМУ, 2007. 106 с.
10. Development of new products for the prevention of calcium deficiency / Yu. P. Kryzhova, I. I. Shevchenko, M. A. Morozova, S. V. Kovalenko // Scientific Messenger LNUVMB. 2017. Vol. 19. No. 80. P. 48–51.

СЕКЦИЯ 2

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ И РЕЦИКЛИНГ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЮ И ПЕРЕРАБОТКЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

В. А. Бродский, А. В. Перфильева, П. Н. Кисиленко, Ю. О. Малькова
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
vladimir_brodskiy@mail.ru

В статье представлены экспериментальные данные и принципиальные технологические решения по обезвреживанию хромсодержащих сточных вод и отработанных технологических растворов. Предложена технологическая схема, содержащая четыре основные стадии: восстановления шестивалентного хрома, выделения трёхвалентного хрома из водных растворов, отделения сопутствующих соединений тяжёлых и цветных металлов, фильтрационная доочистка раствора. Экспериментальные исследования показали, что в зависимости от ионного состава среды эффективность выделения соединений трёхвалентного хрома из водных растворов методом электрофлотации варьирует от 8 до 95%. Введение анионного флокулянта позволяет повысить степень извлечения до 99% и более.

Ключевые слова: хром (VI), хром (III), дисперсная фаза, электрокинетический потенциал, размер частиц, электрофлотация.

Ионы тяжёлых и цветных металлов являются одними из самых распространённых загрязняющих компонентов, попадающих в воду в результате деятельности промышленных предприятий различного профиля. Степень очистки сточных вод от ионов металлов определяется установленными нормативами и зависит от вида водного объекта, а так же региона. Так, в соответствии с законодательством Российской Федерации, предельно допустимая концентрация (ПДК) в воде водных объектов питьевого назначения для хрома (VI) составляет 0,05 мг/л, хрома (III) – 0,5 мг/л [1], что в общем случае соответствует требованиям (ВОЗ, ЕС, USEPA) [2]. Соединения шестивалентного хрома относятся к классу токсичных, чрезвычайно опасных веществ.

Хром и его соединения широко применяются во многих отраслях промышленности, в том числе в металлургии при плавках сталей, при нанесении гальванических покрытий. Добавки хрома используются при выплавке сталей особой прочности, пригодных для изготовления землепроходческих и буровых машин, сталей с повышенной коррозионной и жаростойкостью [3, 4]. Соединения шестивалентного хрома (хромовая и дихромовая кислоты, их соли)

широко используются в различных технологических процессах гальвано-химических производств (ГП): при химическом травлении и пассивировании поверхности деталей из обычной, оцинкованной и кадмированной стали, медных сплавов, при хромировании и электрополировании стальных деталей, а также при электрохимическом анодировании деталей из алюминия. Высокотоксичные соли хрома (VI) используются для получения коррозионно-стойких декоративных покрытий.

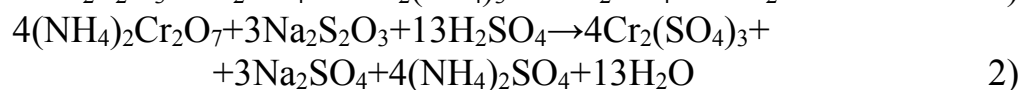
Таким образом, деятельность металлургических, гальвано-химических и металлообрабатывающих производств приводит к образованию большого количества жидких металлосодержащих отходов, отработанных технологических растворов (ОТР) и сточных вод (СВ), содержащих ионы и растворимые соединения хрома в различных валентных состояниях.

Актуальность очистки стоков от соединений хрома обусловлена не только экологическими причинами, но и экономическими. Соединения хрома могут быть утилизированы с получением ценных компонентов, в том числе катализаторов на основе оксида хрома (III).

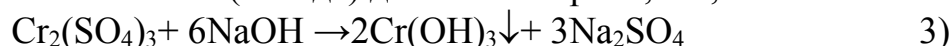
В результате анализа состава хромсодержащих отходов, для их обезвреживания предложена схема, включающая следующие стадии:

- стадия восстановления соединений шестивалентного хрома в трехвалентные соединения;
- стадия выделения ионов Cr^{3+} из водных растворов в виде труднорастворимых соединений;
- стадия отделения твердой части, содержащей малорастворимые соединения чёрных и цветных металлов, в том числе содержащей гипс (CaSO_4) и CaF_2 ;
- фильтрация.

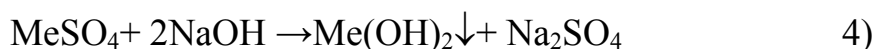
В качестве реагента восстановителя используется гипосульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Реакции восстановления шестивалентного хрома протекают в соответствии с уравнениями:



На следующем этапе в реакторы добавляется едкий натр (гидроксид натрия) NaOH в виде рабочего раствора, приготовленного из реагентов, либо в виде жидкого щелочного стока (отхода) до значения pH 6,0–7,0:



На заключительной стадии происходит отделение дисперсной фазы, содержащей малорастворимые соединения тяжёлых и цветных металлов (ТМ и ЦМ) в интервале pH 9–10:



Для укрупнения частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III) и интенсификации процесса их отделения от очищаемой воды в реакторы подается раствор флокулянта (ПАА-ГС, М10) с концентрацией

3 г/л. После нейтрализации, раствор с дисперсной фазой нерастворимого гидроксида хрома (III) направляют в декантер, где происходит отделение твердой фазы от жидкой, а осветленный раствор подается на следующую стадию доочистки.

Одним из перспективных и современных методов доочистки СВ от ионов металлов является метод электрофлотации. Протекание электрофлотационного процесса возможно только в том случае, если загрязняющие компоненты, присутствующие в растворе, находятся в форме малорастворимых соединений или сорбируются в процессе флотации на других малорастворимых соединениях, присутствующих в растворе [5, 6]. Электрофлотация подходит в качестве метода очистки СВ, либо метода доочистки ОТР с суммарной концентрацией по ионам металлов до 300 г/л.

На рисунке 1 представлена блок-схема обезвреживания хромосодержащих сточных вод (СВ) Процесс можно разбить на следующие стадии:

1. Усреднение СВ.
2. Восстановление соединений шестивалентного хрома до соединений трехвалентного с использованием в качестве восстановителя $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
3. Нейтрализация СВ с использованием щёлочи или щелочных сточных вод до pH 6,5–8, образование малорастворимых соединений Cr^{3+} .
4. Выделение осадка малорастворимых соединений Cr^{3+} декантированием.
5. Глубокая очистка от соединений тяжёлых и цветных металлов (ТМ и ЦМ) при pH 9–10 с последующей доочисткой раствора методами фильтрации или электрофлотации (ЭФ) с последующей фильтрацией, финальная коррекция pH раствора до значений, близких к нейтральным pH 6,5–8.

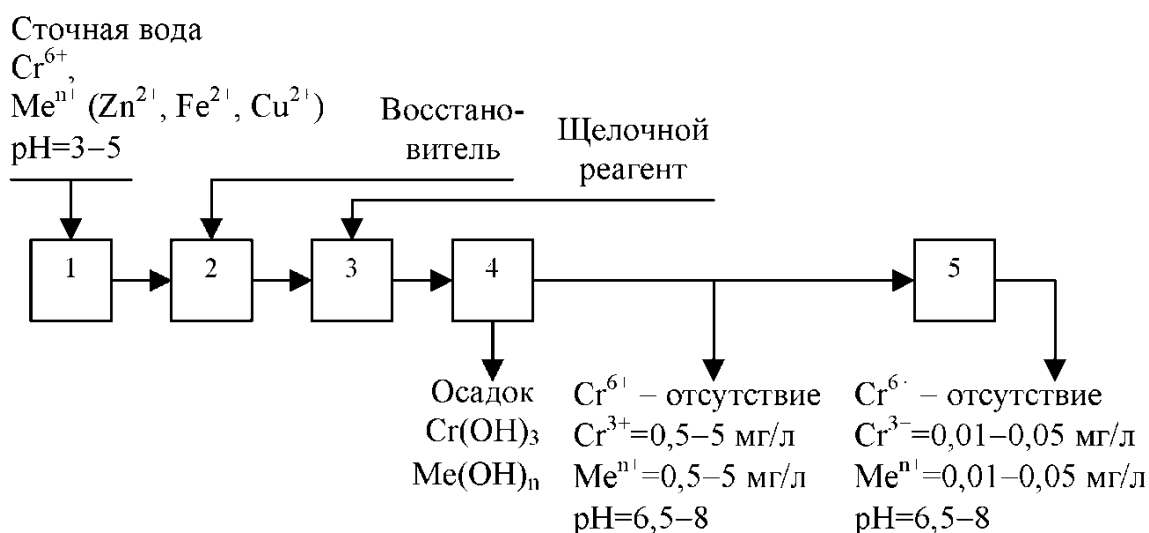


Рис. 1. Блок-схема обезвреживания хромосодержащих сточных вод

Предложенная схема отвечает современным требованиям к переработке отходов I и II классов опасности с получением вторичных продуктов (гидроксидов хрома (III)), пригодных для последующей переработки [7].

В практике очистки СВ и ОТР редко встречаются растворы, содержащие один ион ТМ и ЦМ. При этом возможны следующие варианты:

1) Катионы ТМ и ЦМ образуют дисперсную фазу при близких значениях рН, например $\text{Cr}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$, Al^{3+} при $\text{pH} = 6,5-7,5$.

2) Значения рН гидроксидообразования индивидуальных соединений ТМ и ЦМ существенно отличаются друг от друга (2–5 ед.). К таким системам можно отнести: ($\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$, Ni^{2+}), в этом случае различие величин рН составляет 2–3 ед. рН, т.е. один из катионов присутствует в ионном виде, другой – в форме малорастворимых соединений.

Таким образом, при разработке технологических решений по обезвреживанию и переработке хромсодержащих СВ, выбор оптимальных условий протекания процессов реагентного обезвреживания, электрофлотации и фильтрации является важной задачей. Практический интерес представляют системы, содержащие ионы Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , а так же Fe^{3+} . Данные ТМ и ЦМ наиболее часто встречаются в СВ процессов гальванического хромирования.

Степень извлечения металлов рассчитывают как отношение разницы между исходной и конечной концентрациями металлов в растворе (в связанной, ионной и молекулярной формах): $\alpha = [(C_0 - C_t)/C_0] \cdot 100\%$, массовую концентрацию металлов определяют с использованием атомно-абсорбционного спектрометра KVANT-2А по стандартизированной методике.

В таблице представлены результаты обобщения экспериментальных исследований процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) из растворов с различным ионным составом. Показано, что процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) интенсифицируется в присутствии ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} . Присутствие остальных ионов либо не влияет на эффективность электрофлотационного процесса, либо затрудняют его.

Таблица

Эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) в присутствии ионов различной природы

Дисперсная система		Показатели процесса	
		α , %	$\tau_{\text{эф}}$, мин
1	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	80–83	12–15
2	$[\text{Cr}(\text{OH})_3]^* : [\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-] = [1] : [2-10]$	28–92	12–15
3	$[\text{Cr}(\text{OH})_3] : [\text{CO}_3^{2-}, \text{F}^-, \text{S}^{2-}, \text{PO}_4^{3-}] = [1] : [1-10]$	30–90	12–15
4	$[\text{Cr}(\text{OH})_3] : [\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{NH}_4^+] = [1] : [1-10]$	8–79	12–15
5	$[\text{Cr}(\text{OH})_3] : [\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}] = [1] : [2-10]$	65–80	12–15
6	$[\text{Cr}(\text{OH})_3] : [\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}] = [1] : [1-10]$	85–95	12–15

Примечание: $C_{\text{исх}} \text{Cr}^{3+} = 50 - 100 \text{ мг/л}$, $i_v = 0,2 - 0,4 \text{ А/л}$.

Проведены исследования по подбору флокулянтов, позволяющих повысить эффективность процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III).

римых соединений хрома (III). Установлено, что для систем, содержащих ионы Cr^{3+} , наибольшую эффективность показал анионный флокулянт М10. Его применение позволяет увеличить степень извлечения с 80–83% до 98–99%, снизить остаточную концентрацию по ионам Cr^{3+} с 2,5 до 0,04–0,06 мг/л. На рисунке 2 представлены обобщающие результаты электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) из 3-х компонентных систем. Как показали результаты исследований, использование специально подобранных флокулянтов и условий их применения позволяет интенсифицировать ЭФ процесс извлечения малорастворимых соединений соединений ТМ и ЦМ в 2–3,5 раза и повысить их степень извлечения с 5–60 до 92–99%, соединений хрома (III) – до 99,9%.

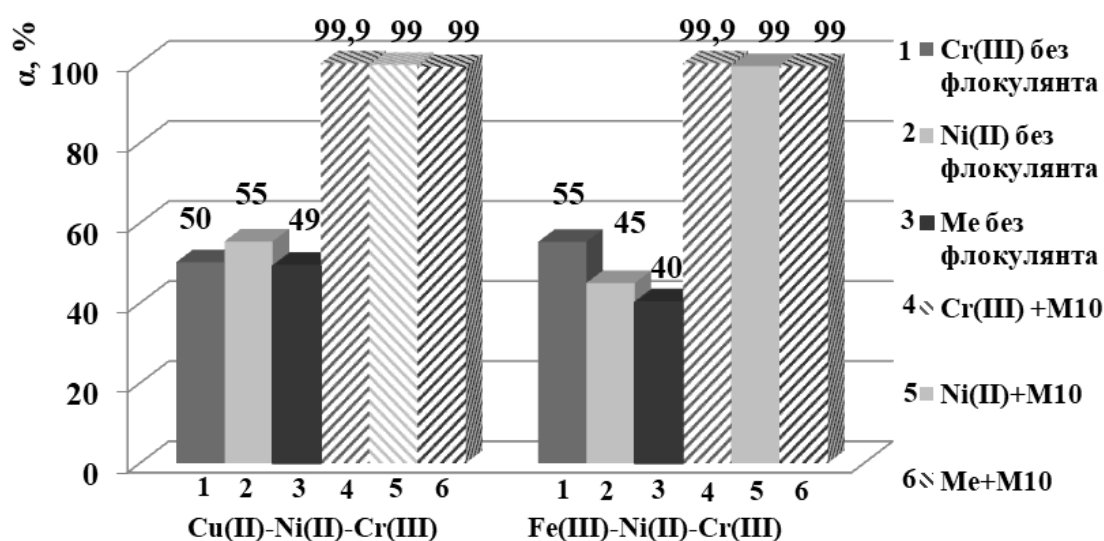


Рис. 2. Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений хрома (III) из 3-х компонентных систем в присутствии флокулянта М10.

$$C_{\text{исх}}(\text{Me}^{n+}) = 50 \text{ мг/л}, \text{pH } 9-9,5, C_{\text{исх}}(\text{M10}) = 2-5 \text{ мг/л}, i_{\text{об}} = 0,2-0,4 \text{ А/л}$$

Таким образом, проведённые теоретические и экспериментальные исследования показали перспективность применения разработанной четырёхступенчатой схемы очистки СВ и ОТР, содержащих ионы хрома (VI), сопутствующие ионы ТМ и ЦМ. В качестве метода доочистки СВ от малорастворимых соединений хрома (VI), соединений ТМ и ЦМ предложен метод электрофлотации с флокулянтом анионного типа, что позволяет достигнуть степени извлечения более 99% по всем извлекаемым компонентам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ имени Д. И. Менделеева, проект № 3-2020-033.

Библиографический список

1. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. 90 с.
2. Water Framework Directive (WFD) 2000/60/EC. 73 p.
3. Колпишон Э. Ю., Иванова М. В., Шитов Е. В. Азотосодержащие стали эквивалентного состава // Чёрные металлы. 2007. № 2. С. 10–12.

4. Коррозионно-стойкие высокопрочные азотистые стали / И. В. Горынин, В. А. Малышевский, Г. Ю. Калинин, С. Ю. Мушникова, О. А. Банных, В. М. Блинов, М. В. Костина // Вопросы материаловедения. 2009. № 3 (59). С. 7–16.

5. Mohtashami R., Shang J. Q. Electroflotation for Treatment of Industrial Wastewaters: A Focused Review // Environmental Processes. 2019. P. 1–29. doi: 10.1007/s40710-019-00348-z

6. Влияние pH среды на физико-химические характеристики и эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений металлов подгруппы железа из водных растворов / В. А. Бродский, А. М. Гайдукова, В. А. Колесников, В. И. Ильин // Химическая физика. 2017. Т. 36, № 8. С. 56–63. doi: 10.1134/S1990793117040145

7. Техногенные отходы I–II классов опасности – ресурс для получения вторичных продуктов / А. Г. Мажуга, В. А. Колесников, Д. А. Сахаров, М. В. Корольков // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 61–67. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-061-067

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФАТНОГО СКИПИДАРА – ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*С. А. Рубцова, И. В. Логинова, О. М. Лезина, Д. В. Судариков,
Л. Л. Фролова, Е. С. Изместьев, С. Л. Смолева, А. В. Кучин*
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, rubtsova-sa@chemi.komisc.ru

В статье представлены направления комплексной переработки сернистых соединений и терпеноидов сульфатного скипидара для решения экологических проблем – утилизации дурнопахнущих сернистых соединений (метилмеркаптан, диметилсульфид и диметилдисульфид), загрязняющих атмосферу, и получения из отходов целлюлозно-бумажного производства ценных продуктов и материалов для медицины, сельского хозяйства и промышленности.

Ключевые слова: сульфатный скипидар, комплексная переработка, сернистые соединения, терпеноиды.

Сульфатный скипидар – это отход целлюлозно-бумажного производства. При сульфатной варке целлюлозы из хвойных пород древесины образуется 8–15 кг скипидара на одну тонну целлюлозы. Сульфатный скипидар является источником терпеноидов (α - и β -пинены, 3- карен, терпеновые спирты). Но он отличается от других видов скипидаров наличием неприятно пахнущих легкокипящих сернистых соединений (метилмеркаптан, диметилсульфид, диметилдисульфид). Эти соединения загрязняют сульфатный скипидар и препятствуют квалифицированному использованию. В то же время, смесь сернистых соединений сульфатного скипидара может применяться для получения сульфана – одоранта природного и сжиженного газа. Сернистые соединения, содержащиеся в скипидаре, являются исходными веществами для получения важных продуктов. В результате окисления диметилсульфида образуется диметилсульфоксид, являющийся универсальным растворителем и медицинским препаратом «Димексидом», обладающим противовоспалительным

действием. Метилмеркаптан – сырье для получения сульфохлорида (применяют в производстве моющих средств, ионообменных смол, эластомеров, лекарственных средств, красителей, гербицидов), тиолсульфоната (обладает бактерицидной и фунгицидной активностями), сульфокислот (применяются для получения красителей, лекарственных веществ) [1–4].

В институте химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН разработаны основы технологии комплексной переработки сульфатного скипидара. Нами предложены направления использования сернистых соединений и терпеноидов сульфатного скипидара для решения экологических проблем – утилизации дурнопахнущих сернистых соединений (метилмеркаптан, диметилсульфид и диметилдисульфид), загрязняющих атмосферу, и получения из отходов целлюлозно-бумажного производства ценных продуктов и материалов для медицины, сельского хозяйства и промышленности (рис.).



Рис. Схема комплексной переработки сульфатного скипидара

Разработаны методы очистки скипидара от сернистых соединений [5–7].

Запатентован способ получения стандартных образцов сульфатных скипидаров, и аттестована методика по определению компонентов скипидарных продуктов в сточных водах сульфат-целлюлозного производства [8–9].

Найден новый реагент – диоксид хлора, и разработаны методы его использования для селективного окисления сера-, кислород- и азотсодержащих соединений [10–15].

На основе компонентов скипидара получены функциональные производные монотерпеноидов, обладающие антиоксидантной, антимикробной и антибактериальной активностями [16–19].

Смесь сесквитерпеноидов является репеллентом для защиты от летающих насекомых. На основе α -пинена и 3-карена разработаны способы получения миртенола и миртеналя, *цис*- и *транс*-вербенолов, вербенона, фелландренола-8 – основных компонентов феромонов насекомых рода *Ips* и *Tomicus* – серьезных вредителей хвойных лесов [20–21].

Библиографический список

1. Богомолов Б. Д., Сапотницкий С. А. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. М. : Лесная промышленность, 1989.
2. Радбиль А. Б. Направления квалифицированного использования скипидара // Химия растительного сырья. 2005. № 1. С. 5–11.
3. Новые материалы глубокой переработки скипидара / А. Б. Радбиль, И. С. Ильичев, А. А. Шалашова, Л. Л. Семенычева // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2014. № 2(1). С. 91–95.
4. Izmestev E. S., Rubtsova S. A., Kutchin A. V. Environmental aspects of sulfate turpentine refining (review) // Теоретическая и прикладная экология. 2019. № 1. С. 12–22. doi: 10.25750/1995-4301-2019-1-012-022
5. Способ очистки сульфатного скипидара / А. В. Кучин, Л. П. Карманова, С. А. Рубцова, Р. И. Дорошева // Патент РФ № 2061722.
6. Способ очистки высокосернистого скипидара / А. В. Кучин, Л. П. Карманова, Г. Н. Попова, С. А. Рубцова, Г. А. Толстиков // Патент РФ 2126433.
7. Логинова И. В., Рубцова С. А., Кучин А. В. Способ очистки скипидара // Патент РФ № 2574760.
8. Логинова И. В., Рубцова С. А., Кучин А. В. Способ получения стандартного образца сульфатного скипидара // Патент РФ № 2610421.
9. Логинова И. В., Рубцова С. А., Белый В. А. Методика измерений массовых долей компонентов скипидара в пробах сточных вод сульфат-целлюлозного производства методом хромато-масс-спектрометрии // Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 88-17645-008-RA.RU.RU.310657-2019.
10. Лезина О. М., Кучин А. В., Рубцова С. А. Способ получения сульфохлоридов // Патент РФ № 2289574.
11. Лезина О. М., Рубцова С. А., Кучин А. В. Способ получения тиолсульфонатов // Патент № 2302407.
12. Кучин А. В., Логинова И. В., Рубцова С. А. Способ получения диметилсульфоксида // Патент № 2440336.
13. Судариков Д. В., Рубцова С. А., Кучин А. В. Способ получения диметилсульфона // Патент РФ № 2490254.
14. Studies on Oxidative Transformations of Thiols, Sulfides and Alcohols in the Presence of Chlorine Dioxide / A. V. Kutchin, O. M. Lezina, D. V. Sudarikov, L. L. Frolova, I. V. Loginova, A. V. Popov, O. N. Grebyonkina // Pure and Applied Chemistry. 2017. No. 89 (10). doi: 10.1515/pac-2016-1209
15. Synthesis and Oxidative Transformations of New Chiral Pinane-Type γ -Ketothiols: Stereochemical Features of Reactions / O. M. Lezina, S. N. Subbotina, L. L. Frolova, S. A. Rubtsova, D. V. Sudarikov // Molecules. 2021. No. 26. P. 5245. doi: 10.3390/molecules26175245
16. Synthesis and antioxidant activity of monoterpene nitrobenzylidenesulfenimines / D. V. Sudarikov, Yu. V. Krymskaya, A. K. Melekhin, O. G. Shevchenko, S. A. Rubtsova // Chemical Papers. 2021. No.75. P. 2957–2963. doi: 10.1007/s11696-020-01362-4

17. Synthesis of Chiral CF₃-Containing Pinane-Type Hydroxythiols / N. O. Ilchenko, D. V. Sudarikov, P. A. Slepukhin, S. A. Rubtsova, A. V. Kutchin // *Chemistryselect*. 2021. No. 6 (7). P. 1710–1714. doi: 10.1002/slct.202002657

18. Synthesis and Antioxidant Activity of Carane and Pinane Based Sulfenimines and Sulfinimines / D. V. Sudarikov, Y. V. Krymskaya, O. G. Shevchenko, P. A. Slepukhin, S. A. Rubtsova, A. V. Kutchin // *Chemistry & Biodiversity*. 2019. No. 16 (11). doi: 10.1002/cbdv.201900413

19. The Synthesis and Membrane Protective Properties of Sulfanyl Imines Derived from Neomenthane and Isobornane Thiols / E. S. Izmet'sev, D. V. Sudarikov, O. G. Shevchenko, S. A. Rubtsova, A. V. Kutchin // *Russian Journal Of Bioorganic Chemistry* // 2015. No. 41 (1). P. 77–82. doi: 10.1134/S1068162014050070

20. Бициклические монотерпеноиды в синтезе феромонов насекомых как экологически безопасных средств защиты растений / Л. Л. Фролова, Л. В. Безуглая, А. В. Попов, А. В. Кучин, Н. В. Вендило // *Известия Коми научного центра УрО РАН*. 2012. № 1(9). С. 11–23.

21. Репеллент / А. В. Кучин, Л. П. Карманова, С. А. Рубцова, Р. И. Дорошева, И. Н. Ишмуратов // Патент РФ № 2084148.

МНОГОТОННАЖНЫЕ ОТХОДЫ НА ОСНОВЕ ГИПСА СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЛАСТОНИТА

***С. Б. Ярусова^{1,2}, П. С. Гордиенко¹, А. В. Козин³,
С. Н. Данилова⁴, И. А. Балахнин^{1,2}***

¹ Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,

² Владивостокский государственный университет экономики и сервиса,

³ Дальневосточный федеральный университет,

⁴ Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Амосова, yarusova_10@mail.ru

В работе представлены результаты исследования возможности получения волластонита автоклавным способом из двух типов гипсовых техногенных отходов (борогипса и фосфогипса).

Ключевые слова: техногенные отходы, автоклавный синтез, волластонит, борогипс, фосфогипс, кремнегель.

Вопросы потенциального использования гипсовых отходов с получением широкого спектра различных материалов активно рассматриваются многими исследователями. В настоящее время известно более 50 видов гипсодержащих промышленных отходов (например, фосфогипс, борогипс, хлорогипс, феррогипс, титаногипс и т.д.), накоплен значительный опыт их использования, в частности, при производстве гипсовых строительных материалов.

Интересным направлением использования гипсовых техногенных отходов является получение волластонита Ca₆Si₆O₁₈, важными технологическими свойствами которого являются высокая химическая стойкость в различных средах, небольшой удельный вес, уникальные диэлектрические свойства и

низкая теплопроводность, а также экологическая чистота и безопасность применения [1, 2].

Обзор научно-технической литературы по данному направлению показал, что в разное время были предложены различные способы получения волластонита с использованием таких гипсосодержащих отходов, как борогипс и фосфогипс [3–7]. Более детальный анализ литературы представлен авторами в трудах конгресса [8].

В данном исследовании для получения волластонита использовали три типа промышленных отходов из различных техногенных месторождений: борогипс (отход переработки датолитового концентрата, г. Дальнегорск), фосфогипс (отход переработки апатита Ковдорского месторождения) и кремнегель (Кедайняйский химический завод, Литва).

В таблице 1 приведены данные по фазовому составу, удельной поверхности отходов и содержанию в них массовой доли гигроскопической влаги. Более подробно используемые отходы охарактеризованы в работе [9].

Таблица 1

Фазовый состав, удельная поверхность борогипса, фосфогипса и кремнегеля и содержание в них массовой доли гигроскопической влаги

№ п/п	Отход	Фазовый состав	Удельная поверхность, м ² /г	Содержание массовой доли гигроскопической влаги, %
1	Борогипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	28,1	14,3
2	Фосфогипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	4,4	22,0
3	Кремнегель	Аморфная фаза, AlF ₃ ·3H ₂ O	6,5	53,6

Как видно из представленной таблицы 1, в составе борогипса и фосфогипса обнаружены кристаллические фазы дигидрата сульфата кальция. Методом химического анализа установлено, что в составе борогипса присутствует также аморфный диоксид кремния в количестве 28,0 % масс. В составе кремнегеля, помимо аморфной фазы, идентифицируется фаза фторида алюминия.

Для получения волластонита использовали непосредственно борогипс и фосфогипс совместно с кремнегелем. Борогипс смешивали с раствором гидроксида калия квалификации «ч.д.а.» в стехиометрическом соотношении. Фосфогипс и кремнегель тщательно смешивали и добавляли к полученной смеси раствор гидроксида калия квалификации «ч.д.а.» в стехиометрическом соотношении. При расчетах учитывали содержание гигроскопической влаги в отходах (табл. 1). Синтез проводили в лабораторном автоклаве при температуре 180 °С в течение 1 ч. После окончания заданного интервала времени полученную смесь извлекали из автоклава, промывали осадок дистиллированной водой, нагретой до 60–70 °С, отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента» и сушили при температуре 85 °С в течение нескольких часов. Волластонит получали путем обжига полученных осадков при 800–1000 °С в течение 2 ч.

В таблице 2 приведены данные по фазовому составу и удельной поверхности продуктов автоклавного синтеза (до и после обжига при 900 °С) в системах «борогипс – гидроксид калия» и «фосфогипс – кремнегель – гидроксид калия».

Таблица 2

Фазовый состав и удельная поверхность продуктов автоклавного синтеза в системах «борогипс – гидроксид калия» и «фосфогипс – кремнегель – гидроксид калия»

№ п/п	Система	Фазовый состав		Удельная поверхность, м ² /г	
		до обжига	после обжига при 900 °С в течение 1 ч	до обжига	после обжига при 900 °С в течение 1 ч
1	Борогипс – гидроксид калия	аморфная фаза, ксонотлит Ca ₆ Si ₆ O ₁₇ (OH) ₂ , ангидрит CaSO ₄ , кальцит CaCO ₃	ангидрит CaSO ₄ , волластонит CaSiO ₃	91,9	1,03
2	Фосфогипс – кремнегель – гидроксид калия	аморфная фаза, ангидрит CaSO ₄ , кальцит CaCO ₃ , метагидроксид алюминия AlO(OH)	волластонит CaSiO ₃ , псевдоволластонит Ca(SiO ₃), силикат кальция Ca ₂ SiO ₄	74,6	0,3

Как видно из представленной таблицы 2, фазовый состав исходных продуктов синтеза в исследуемых системах характеризуется наличием аморфной фазы, сульфата и карбоната кальция. В системе «борогипс – гидроксид калия» идентифицирована фаза гидросиликата кальция – ксонотлита. Наличие метагидроксида алюминия в системе «фосфогипс – кремнегель – гидроксид калия» обусловлено наличием фторида алюминия AlF₃·3H₂O в кремнегеле (табл. 1). После обжига фазовый состав продуктов в обеих системах характеризуется наличием волластонита триклинной модификации. В системе «борогипс – гидроксид калия» присутствует фаза непрореагировавшего сульфата кальция. В системе «фосфогипс – кремнегель – гидроксид калия» наблюдается образование высокотемпературной модификации волластонита – псевдоволластонита моноклинной модификации и двухкальциевого силиката Ca₂SiO₄.

Проведенные исследования показали возможность переработки много-тоннажных отходов (борогипса, фосфогипса и кремнегеля) автоклавным способом с получением волластонита. Получения однородного (без нежелательных примесей) продукта с определенным составом, структурой, морфологией можно достичь путем подбора соответствующих технологических режимов (температура, давление, продолжительность автоклавной обработки и др.).

Например, ранее было установлено [10], что для получения волластонита с игольчатой формой кристаллов необходима гидротермальная автоклавная обработка данных отходов щелочью при температурах до 200–220 °С.

Время обработки составляет несколько часов, и этот параметр может быть оптимизирован, исходя из имеющегося технологического оборудования. В качестве щелочного реагента целесообразно применять гидроксид калия с целью получения калийного удобрения (K_2SO_4).

Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН №0205-2021-0002 и при поддержке гранта Правительства Приморского края (Россия) (2020–2021 гг.).

Библиографический список

1. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья / В. Д. Гладун, Л. В. Акатьева, Н. Н. Андреева, А. И. Холькин // Химическая технология. 2004. № 9. С. 4–11.

2. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения / В. А. Тюльнин, В. Р. Ткач, В. И. Эйрих, Н. П. Стародубцев. М. : Издательский дом «Руда и металлы», 2003. 144 с.

3. Патент. А. с. 1446129 А1 СССР, С 04 В 35/22. Способ получения синтетического волластонита и диоксида серы / В. А. Ершов, Л. В. Юмашев, В. Л. Кузнецова, А. А. Егоров, Е. В. Степанова. № 4249093/31-33; заявл. 25.05.87; опубл. 23.12.88, Бюл. № 47.

4. Патент. 2595682 Российская Федерация, МПК С01В 33/24; С30В 7/10; С30В 29/34; С30В 29/62; В82В 3/00; В82У 40/00. Способ получения волластонита / П. С. Гордиенко, С. Б. Ярусова, А. В. Козин, В. А. Степанова, И. А. Шабалин, И. Г. Жевтун. № 2015141614/05; заявл. 30.09.2015; опубл. 27.08.16, Бюл. № 24.

5. Патент. А. с. 827386 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения синтетического волластонита / Г. О. Григорян, Е. М. Хечумян. № 2517256/23-26; заявл. 01.08.77; опубл. 07.05.81, Бюл. № 17.

6. Патент. 2091304 Российская Федерация, МПК С01В 33/24. Способ получения волластонита / Л. А. Башаева, И. А. Башаева, В. Д. Гладун, Л. К. Дубинина, В. А. Ильин. № 96101391/25; заявл. 23.01.1996; опубл. 27.09.97.

7. Патент. 2090501 Российская Федерация, МПК⁶ С 01 В 33/24. Способ получения тонкодисперсного волластонита / В. Д. Гладун, Н. Н. Андреева, А. П. Нилов. ; Егорьевский технологический институт им. Н. М. Бардыгина МГТУ «Станкин» – № 96100936/25 ; заявл. 17.01.96 ; опубл. 20.09.97, Бюл. № 26.

8. Получение синтетического волластонита с использованием гипсового техногенного сырья / С. Б. Ярусова, П. С. Гордиенко, И. Г. Жевтун, И. Ю. Буравлев // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: «ТЕХНОГЕН-2019» : труды конгресса с междунар. участием и конф. молодых ученых. г. Екатеринбург, 18–21 июня 2019 г. Екатеринбург : УрО РАН, 2019. С. 182–184.

9. Получение волластонита из техногенных отходов различного типа / Д. П. Попов, С. Б. Ярусова, П. С. Гордиенко, В. А. Степанова // Интеллектуальный потенциал вузов – на развитие Дальневосточного региона России и стран АТР : материалы XVIII Междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Владивосток, 27–29 апреля 2016 г. Т. 2. Владивосток : Изд-во ВГУЭС, 2016. С. 235–241.

10. Синтез игольчатого волластонита из отходов борного производства / П. С. Гордиенко, С. Б. Ярусова, В. А. Степанова, А. В. Козин // Социально-экономическое развитие моногородов: традиции и инновации : материалы науч.-практ. конф. с междунар. участием. г. Дальнегорск, 26–27 мая 2016 г. Владивосток : ДВФУ, 2016. С. 59–67.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Н. Е. Суксин, **В. Г. Петров***

*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
nutrelun@mail.ru, petrov@udman.ru*

Проведены исследования кинетических характеристик реакции вскрытия растворами серной кислоты твердого гальванического шлама, образующегося в качестве отхода производства по нанесению цинковых покрытий. Разработан метод, который позволяет утилизировать промышленные отходы, образующиеся при нанесении цинковых покрытий на гальванических производствах, с получением ценных компонентов.

Ключевые слова: кинетические характеристики, растворы серной кислоты, отходы гальванического производства, концентраты металлов, строительный материал.

Загрязнение объектов окружающей среды индустриально развитых регионов соединениями тяжелых металлов является актуальной проблемой для РФ. Одной из главных причин загрязнения являются отходы гальвано-химических производств, в частности отходы производств нанесения цинковых покрытий. Такие отходы образуются на предприятиях при нейтрализации промывных вод гальванических производств, а также при нейтрализации отработанных электролитов. Образующиеся осадки сушатся и вывозятся на полигоны твердых бытовых отходов, откуда могут попадать в окружающую среду. При этом теряется значительное количество ценных компонентов, которые можно было бы вернуть в хозяйственный оборот [1]. Переработка подобного вида отходов позволит предотвратить утилизацию потенциально полезных материалов.

Для исследования процессов утилизации были предоставлены твердые отходы гальванического производства нанесения цинковых покрытий, полученные при нейтрализации гидроксидом натрия смешанных кислотнo-щелочных стоков с последующей сушкой образовавшихся осадков. Отходы были отнесены к III классу опасности.

С целью установления эффективности применения серной кислоты для разложения подобного вида отходов были определены кинетические характеристики процесса [2].

Исследования проводили в специальной лабораторной установке с термостатированием реакционной смеси. Перемешивание реакционной смеси осуществляли сжатым воздухом с использованием миникомпрессора. Для разложения отхода использовали раствор серной кислоты, приготовленный путем разбавления дистиллированной водой концентрированной 98% кисло-

ты. Определение кинетических характеристик осуществляли при расчете степени превращения серной кислоты в зависимости от времени. Содержание кислоты в растворе определяли следующим образом: отбирали аликвоту из реакционной смеси через определенные промежутки времени; затем разбавляли ее в 20 раз и оттитровывали 0,1N раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина. Соотношение твердой фазы (Т) к жидкой (Ж) в реакционной смеси составляло Т : Ж = 1 : 5 по массе [3].

При взаимодействии с серной кислотой образуются растворимые сульфаты цинка, железа(II) и хрома(III). В таблице и на рисунке приведены зависимости значения содержания кислоты ($C(H_2SO_4)$) в растворе от времени (τ) для разных значений температуры.

Таблица

Зависимость содержания серной кислоты от времени при различных температурах

τ, c	$C(H_2SO_4),$ M t=25 °C	$C(H_2SO_4),$ M t=50 °C	$C(H_2SO_4),$ M t=60 °C	$C(H_2SO_4),$ M t=70 °C
0	1,050	1,050	1,050	1,050
300	0,979	0,945	0,930	0,920
600	0,959	0,895	0,880	0,859
1200	0,925	0,885	0,870	0,850
1800	0,895	0,864	0,849	0,839
3600	0,879	0,855	0,839	0,819

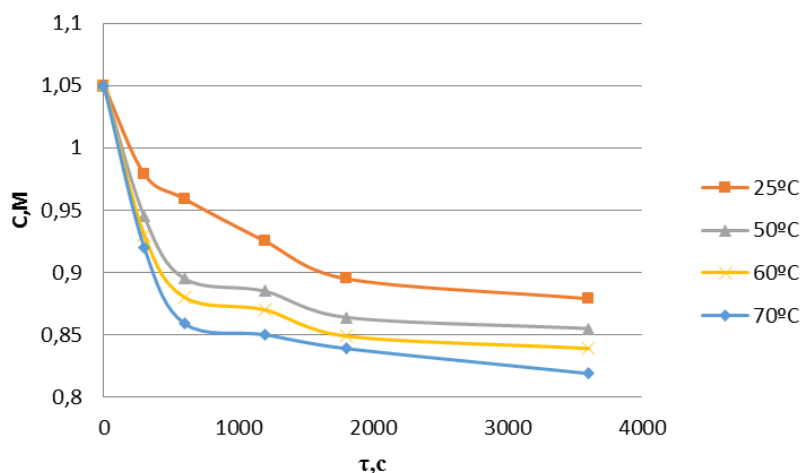


Рис. Кинетические кривые разложения гальваношлама раствором серной кислоты при различных температурах

На основании проведенных экспериментов кинетические характеристики реакции разложения твердого отхода серной кислотой составляют:

$$E = 33,59 \text{ кДж/моль}$$

$$k_0 = 3,01, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

По результатам исследований была разработана схема переработки отходов гальвано-химических производств с последующим выделением ценных компонентов из раствора и их утилизацией [4].

Установлено, что растворы серной кислоты могут эффективно использоваться для разложения таких отходов с последующим выделением ценных компонентов из раствора и их утилизацией. В результате гидрометаллургического передела отхода получены концентраты цинка и хрома в виде оксидов. 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 [5]. Технология может использоваться на производственно технологических комплексах по обезвреживанию опасных промышленных отходов [6].

Библиографический список

1. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. М. : Глобус, 1998. 302 с.
2. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М. : Высш. шк., 1984. 463 с.
3. Суксин Н. Е., Петров В. Г. Кинетические характеристики разложения твердых отходов гальванического производства получения цинковых покрытий // Химическая физика и мезоскопия. 2021. Т. 23, № 2. С. 237–243.
4. Петров В. Г., Суксин Н. Е. Утилизация твердых отходов гальванического производства по нанесению цинковых покрытий // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 67–72.
5. Суксин Н. Е., Петров В. Г. Получение компонента строительных материалов на основе гипсового связующего при утилизации отходов гальванического производства // Экология родного края: проблемы и пути их решения : материалы XVI Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (Киров, 27–28 апреля 2021). Кн. 1. Киров, 2021. С. 325–328.
6. Петров В. Г., Альес М. Ю., Шумилова М. А. Производственно-технологический комплекс «Камбарка» по переработке промышленных отходов, как важный элемент устойчивого развития межрегионального индустриального комплекса// Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии : материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Киров, 2019. С. 53–56.

ПРИМЕНЕНИЕ ГЛАУКОНИТСОДЕРЖАЩИХ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ ДЛЯ РЕМЕДИАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В. Н. Кулаков¹, К. И. Южанин¹, Н. В. Сырчина¹, Т. Я. Ашихмина^{1,2}

¹ *Вятский государственный университет, 0073158@mail.ru*

² *Институт биологии Коми НЦ УрО РАН*

Экспериментально установлена возможность использования эфеля в качестве натурального, дешёвого и доступного мелиоранта на почвах, загрязнённых Ni и Pb. Включение в состав эфеля торфогеля нецелесообразно, поскольку соответствующий агропрепарат приводит к повышению подвижности Pb и не оказывает заметного влияния на подвижность других ТМ. Выявлено, что как эфель, так и торфогель практически не влияют на подвижность Zn и Cu, что имеет большое практическое значение, поскольку Zn и Cu входят в число микроэлементов, необходимых для нормального развития растений.

Использование эфеля в качестве детоксиканта грунтов, загрязнённых Ni, Cd и Pb, не приведёт к обеднению почвы ценными микроэлементами. Внедрение технологий производства натуральных почвенных мелиорантов на основе хвостов обогащения фосфоритов позволит повысить коэффициент полезного использования добываемого сырья и существенно снизить количество образующихся отходов.

Ключевые слова: глауконит, тяжелые металлы, почвы, подвижность тяжелых металлов, ремедиация почв.

Тяжёлые металлы (ТМ), поступающие в окружающую среду в результате хозяйственной деятельности человека, относятся к числу наиболее опасных экотоксикантов, представляющих серьёзную угрозу для нормального функционирования экосистем и здоровья человека. Наибольшая токсичность характерна для растворимых в воде и слабых кислотах (подвижных) форм ТМ (ПТМ). Чрезмерное накопление ПТМ в почвах приводит к загрязнению подземных вод и водоёмов, снижению микробиологической активности и биопродуктивности почвенных систем, нарушению естественных процессов трансформации органического вещества, загрязнению сельскохозяйственной продукции. Токсичные элементы, поступающие в организм человека с продуктами питания, вызывают нарушение нормальной деятельности клеток и тканей, поражение опорно-двигательной, сердечно-сосудистой, нервной и репродуктивной систем, развитие аллергических и онкологических заболеваний [1]. Основным вклад в загрязнение почв ТМ вносят горнодобывающая и металлургическая промышленность, минеральные и органические удобрения, отходы потребления и производства, различные виды транспорта [2].

Для восстановления плодородия и безопасности загрязнённых ТМ почв применяют два основных подхода: удаление ТМ из почв и связывание ионов ТМ в труднодоступные для живых организмов формы. Первое направление является весьма затратным и редко применяется на практике (в основном для обработки небольших объёмов загрязнённого грунта). Второй подход требует меньших материальных затрат и находит более широкое применение. Снижению подвижности ТМ способствуют такие агрохимические приёмы, как внесение в почвы известковых материалов, сорбентов, фосфатов, гипса, препаратов гуминовых кислот. Подбор мелиорантов в основном определяется характером загрязнения, свойствами почвы, складывающимися климатическими условиями.

К почвенным мелиорантам предъявляются следующие требования: экологическая безопасность, низкая стоимость, агрохимическая эффективность, простая технология внесения, отсутствие негативных побочных эффектов для почвы и почвенной биоты. Разработка составов и технологии агрохимикатов, отвечающих соответствующим требованиям, является весьма актуальной и практически значимой задачей.

Цель настоящей работы состояла в изучении возможности и целесообразности использования хвостов обогащения фосфоритов для снижения подвижности тяжёлых металлов в загрязнённых почвах.

Для проведения исследований использовали отходы (хвосты) обогащения желваковых фосфоритов Вятско-Камского месторождения, отобранные на территории хвостохранилища верхнекамского фосфоритного рудника в октябре 2020 г. К особенностям соответствующих отходов, обуславливающих возможность их использования в качестве почвенных мелиорантов, относятся натуральный состав, экологическая безопасность, низкая стоимость, большие запасы и доступность сырья [3,4]. В состав хвостов обогащения (эфелей) входят агрохимические ценные соединения фосфора и калия, ряд дефицитных микроэлементов, а также эффективный почвенный мелиорант – глауконит [5, 6]. К снижению подвижности ТМ в почвах приводят такие компоненты эфеля, как глауконит (содержание в эфеле до 70%), фосфаты и карбонаты кальция и магния. Глауконит способен связывать ТМ за счёт процессов сорбции, фосфатные компоненты – за счёт образования малорастворимых фосфатов, карбонаты – за счёт повышения рН почвенного раствора, способствующего образованию малорастворимых гидроксидов.

Эфель вносили в почву в качестве самостоятельной добавки, а также в композиции с торфогелем. Перед внесением в почву эфель размалывали. Размер частиц молотого эфеля – 0,18–0,045 мм. Торфогель получали методом кавитационной обработки водно-торфяной суспензии. Содержание сухого вещества в торфогеле – 15%, содержание гумусовых кислот – 30 г/л. Содержащиеся в торфогеле гумусовые кислоты (преимущественно фульвокислоты) способны образовывать с катионами ТМ устойчивые комплексы и влиять таким образом на подвижность соответствующих токсикантов в почвах. Внесение композиции «эфель+торфогель» в почву позволяет реализовать все основные механизмы связывания ТМ: сорбцию, комплексообразование, образование малорастворимых фосфатов и гидроксидов.

Для изучения состава эфелей применяли атомно-эмиссионный и масс-спектральный методы анализа. В таблице 1 приведены данные, характеризующие химический состав эфелей.

Таблица 1

Химический состав эфелей

Показатель	Содержание валовое, %	Показатель	Содержание валовое, мг/кг
P ₂ O ₅	6,0	Cd	0,18
K ₂ O	3,5	Ni	78,6
S _{общ.}	1,0	As	37,9
Fe ₂ O ₃	13,1	Zn	110
CaO	9,0	Cu	6,5
MgO	1,7	Pb	14,2

Для оценки влияния эфелей на подвижность ТМ использовали образцы техногенно загрязненной почвы, отобранные вблизи автозаправочной станции на территории г. Кирова: рН_{водн.} – 8,2±0,1 (по ГОСТ 26423-85); содержа-

ние органического вещества – 4,5 % (по ГОСТ 26213-91). В почву вносили добавки в соответствии с вариантами эксперимента:

- 1) почва без добавок (контроль);
- 2) почва + эфель (2г/кг);
- 3) почва + торфогель (0,4 г сухого вещества на кг почвы);
- 4) почва + эфель (2г/кг) + торфогель (0,4 г сухого вещества на кг почвы).

Почву с добавками тщательно перемешивали, загружали в пластиковые контейнеры, увлажняли деионизованной водой до влажности 60% и выдерживали в течение всего эксперимента при температуре 22±2 °С. Все эксперименты проводили в лабораторных условиях в 3-х кратной повторности. Полученные результаты статистически обрабатывали в программе Microsoft Excel.

Отбор проб для выполнения химических анализов проводили через 14 дней после внесения добавок в почву. Содержание в почве ТМ (Zn, Cu, Pb, Cd, Ni) определяли атомно-абсорбционным методом с помощью спектрометра ААС «Спектр-5-4». В таблице 2 приведены средние по трём вариантам значения показателей и среднеквадратичные отклонения. Достоверность отличий оценивали по t-критерию Стьюдента.

Таблица 2

Влияние добавок на содержание в почве подвижных форм тяжёлых металлов

№ варианта	Содержание тяжёлых металлов, мг/кг				
	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni
1 (Контроль)	0,355±0,003	0,205±0,001	0,176±0,019	0,027±0,002	0,257±0,023
2	0,337±0,051	0,181±0,014*	ниже предела об- наружения	0,016±0,002	0,094±0,010
3	0,380±0,042	0,172±0,015	3,206±0,48	0,015±0,001	0,091±0,011
4	0,365±0,033	0,169±0,04	0,105±0,008	0,015±0002	0,107±0,020

Примечание: * жирным шрифтом выделены статистически значимые различия между контролем и экспериментом (P > 0,95).

Согласно полученным данным, внесение молотого эфеля приводит к статистически значимому снижению содержания в почве всех ТМ, кроме Zn. Содержание подвижного Ni снижается в 2,7 раза; Cd – в 1,7 раза; содержание Pb выходит за уровень предела обнаружения. Содержание Cu изменяется незначительно.

Внесение в почву торфогеля приводит к существенному увеличению подвижности Pb, что может быть обусловлено образованием подвижных фульватных комплексов соответствующего металла [7]. Композиция «эфель+торфогель» оказывает менее выраженное влияние на подвижность Pb, чем эфель, т.е. в данном варианте наблюдается сочетанное влияние двух противоположных эффектов: связывание части Pb эфелем и перевод другой части Pb в подвижные фульватные комплексы.

Результаты эксперимента свидетельствуют о возможности и целесообразности использования эфеля в качестве натурального, дешевого и доступного мелиоранта на почвах, загрязнённых Ni и Pb. Включение в состав эфеля торфогеля нецелесообразно, поскольку соответствующий агропрепарат приводит к повышению подвижности Pb и не оказывает заметного влияния на подвижность других ТМ. Как эфель, так и торфогель практически не влияют на подвижность Zn и Cu. Установленный факт имеет большое практическое значение, поскольку Zn и Cu входят в число микроэлементов, необходимых для нормального развития растений. Использование эфеля в качестве детоксиканта грунтов, загрязнённых Ni, Cd и Pb, не приведёт к обеднению почвы ценными микроэлементами.

Разработка и внедрение технологий производства натуральных почвенных мелиорантов на основе хвостов обогащения фосфоритов позволит повысить коэффициент полезного использования добываемого сырья и существенно снизить количество образующихся отходов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

Библиографический список

1. Черных Н. А., Баева Ю. И. Тяжелые металлы и здоровье человека // Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2004. № 1. С. 125–134.
2. Вертинский А. П. Проблемы загрязнения окружающей природной среды Российской Федерации тяжелыми металлами // Инновации и инвестиции. 2020. № 1. С. 232–237.
3. Сырчина Н. В., Пугач В. Н., Ашихмина Т. Я. Производство удобрений для органического земледелия на основе полезных ископаемых Кировской области // Экология родного края: проблемы и пути их решения : материалы XVI Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием Кн. 1. Киров : ВятГУ, 2021. С. 258–263.
4. Хвосты обогащения фосфоритов Вятско-Камского месторождения как вторичные материальные ресурсы для производства натуральных удобрений / Н. В. Сырчина, Н. Н. Богатырёва, Т. Я. Ашихмина, Г. Я. Кантор // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 2. С. 102–106. doi: 10.25750/1995-4301-2021-2-102-106
5. Перспективы использования хвостов обогащения фосфоритов в качестве удобрений для органического земледелия / Н. В. Сырчина, Т. Я. Ашихмина, Н. Н. Богатырёва, Г. Я. Кантор // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 1. С. 160–166. doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-160-166
6. Глаукониты Вятско-камского фосфоритоносного бассейна / Н. В. Сырчина, Т. Я. Ашихмина, Н. Н. Богатырёва, Г. Я. Кантор // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 2. С. 117–122. doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-117-122
7. Ступенчатая десорбция различных форм тяжелых металлов из чернозема выщелоченного / С. Е. Цыплаков, С. А. Соколова, К. Е. Стекольников, В. В. Котов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 3. С. 339–347.

РЕМЕДИАЦИЯ ГРУНТОВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РТУТЬСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ

А. Н. Федосеев, А. С. Макарова

*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Andrew7080@yandex.ru*

В Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 г., утверждённой Указом Президента Российской Федерации от 19.04.2017 № 176, отмечено, что состояние окружающей среды на территории Российской Федерации оценивается как неблагоприятное по экологическим параметрам. Одно из наиболее загрязнённых мест, в результате современной деятельности человека, располагается на территории городского округа г. Усолье-Сибирское Иркутской области, где в настоящее время присутствует значимое количество ртутьсодержащих отходов и загрязнённых ртутью грунтов. Образцы грунтов территории городского округа г. Усолье-Сибирское содержали хром, никель и медь более чем в 10 раз выше ПДК, а ртуть – более чем в 100 раз. Установлено, что коэффициент транслокации ртути в растения горчицы белой (*Sinapis alba*) и клевера ползучего (*Trifolium repens*) уменьшается в 3 раза при использовании гиббереллиновых и ауксиновых кислот в качестве химических добавок в загрязнённый грунт. Полученные результаты свидетельствуют о возможности их использования в качестве вспомогательных компонентов при ремедиации почв.

Ключевые слова: ртутьсодержащие отходы, ремедиация почв, стабилизация *in situ*, загрязнение почв.

В современном мире в результате хозяйственной деятельности оказалось большое количество территорий, загрязнённых тяжёлыми металлами и, в частности, ртутью. Такие территории существуют в Китае [1], Кении [2], Португалии [3] и многих других странах.

Одна из таких территорий в Российской Федерации – это территория «Усольехимпром» городского округа г. Усолье-Сибирское, расположенного в Иркутской области на берегу реки Ангара [4].

В случаях сильного загрязнения территорий в мире используется стабилизация зоны загрязнения (иммобилизация *in situ* [5–7]) и снижение подвижности, а также биологической доступности загрязнителей в том числе тяжёлых металлов (ТМ) [8].

Процессы иммобилизации *in situ* металлов в грунте можно ускорить за счёт добавления стабилизаторов, использования микроорганизмов (биологическая иммобилизация *in situ*) и растений (фитостабилизация).

Учитывая вышеизложенное, для ремедиации слабо загрязнённых ртутью грунтов территорий городского округа г. Усолье-Сибирское, было пред-

ложено использовать стабилизацию как химическими методами, так и фитостабилизацию.

В экспериментальных модельных средах было показано, что химическая иммобилизация ртути серой, пиритом или смесью пирита с серой с образованием сульфида ртути идёт при нормальных условиях и может составлять до 99% [9–10].

Фитостабилизация – перевод веществ из растворимой формы в нерастворимую в корневой зоне растений [11]. Успешное использование *Miscanthus giganteus* для фитостабилизации ртути описано в работе учёных Загребского университета [12]. В университете Бабеша-Бойяи [13] для фитостабилизации ртути в грунте за счёт её накопления в корнях растений использовали *Festuca rubra*, *Poa pratensis*, *Armoracia lapathifolia*, *Helianthus tuberosus* и *Salix* (различные виды). Однако данные подходы к стабилизации ртути в грунте и их эффективность исследованы и описаны недостаточно. В настоящее время для повышения фитостабилизации широко используются различные химические добавки, оказывающие положительное влияние на данный процесс.

Целью настоящей работы являлось исследование эффективности использования химических добавок в грунт для фитостабилизации ртути корнями растений горчицы белой (*Sinapis alba*) и клевера ползучего (*Trifolium repens*).

Объектом исследования являлись загрязнённые ртутью грунты.

Для оценки эффективности влияния различных химических добавок на процесс фитостабилизации ртути использовали модельные грунты, искусственно загрязнённые ртутью. Модельные грунты готовили путём внесения в грунт водного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (35,91 мг/кг грунта, что эквивалентно уровню в 10 ПДК ртути в почве).

Для проведения вегетационных опытов, вегетационные сосуды объёмом 1 л, заполняли универсальным грунтом (марка «Селигер агро») по 600 г в каждый (почву обильно поливали дистиллированной водой, влажность почвы составила 60%). Опыты проводили в трёхкратной повторности. В качестве сравнительного образца грунта (без превышения ПДК ртути в почве) использовали универсальный грунт марки «Селигер агро».

Для экспериментов использовали горчицу белую (*Sinapis alba*) и клевер ползучий (*Trifolium repens*), которые распространены по всей территории России, кроме северных районов.

В одну половину вегетационных сосудов высевали семена горчицы белой в количестве 60 шт. на сосуд; в другую – семена клевера ползучего в количестве 20 шт. Затем их присыпали грунтом массой 10 г и поливали 50 мл дистиллированной воды. Выращивание растений проводили в естественных условиях. На 12-й, 20-й и 28-й дни после посадки семян в грунт вносили в качестве химических добавок:

1) химически чистую дикалиевую соль оксиэтилидендифосфоновой кислоты ($K_2OЭДФ$), синтезированную в НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА (0,57 мл/л воды и вносили из расчёта 18,3 мл/кг грунта);

2) химически чистую моноэтаноламиновою соль битиоуксусной кислоты (МЭБТА), синтезированную в НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА (110 мл/л воды и вносили 30 мл/кг грунта);

3) натриевые соли гиббереллиновых кислот (ГК) в виде препарата «Завязь» (200 мг/л воды с помощью пульверизатора распыляли до появления капель на поверхности листьев растений);

4) ауксины в форме индолилмасляной кислоты (ИМК) в виде препарата «Корневин» (700 мг/л воды и вносили 16,67 мл/кг грунта).

Выбор концентраций химических добавок обусловлен результатами ранее проведённых исследований [14, 15].

При выращивании клевера ползучего использовали добавки $K_2OЭДФ$, ГК и ИМК; а при выращивании горчицы белой – МЭБТА, ГК и ИМК.

На 60-й день после посадки семян растения извлекали из сосудов, отмывали водой корни от частиц грунта, делили на побеги и корни.

Содержание ртути в побегах и корнях растений определяли масс-спектральным методом с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Далее определяли коэффициент транслокации, который показывает степень переноса ионов металлов в наземные органы растений и определяется как отношение концентрации поглощаемого элемента в надземной части растения к его концентрации в корнях.

Результаты полученных данных были статистически обработаны в программе Microsoft Excel. В таблице приведены средние арифметические значения и стандартные ошибки средней, достоверность различий оценивали по критерию Стьюдента.

Результаты исследования эффективности влияния различных добавок на процесс фитостабилизации ртути в модельных грунтах, искусственно загрязнённые ртутью, представлены в таблице.

При загрязнении ртутью грунта без использования химических добавок происходит значительный перенос ртути (табл.) растениями *S. alba* и *T. repens* в надземную часть, что говорит о низкой способности самих растений фитостабилизировать ртуть в корнях.

Стоит отметить, что существует несколько исследований, в которых показано что фитогормоны и росторегулирующие добавки оказывают положительное влияние на объём биомассы, в том числе за счёт снижения стрессовых реакций, связанных с токсичностью металла [16], что, в свою очередь, приводит к увеличению количества фитоэкстрагированного металла из почвы.

Использование комбинаций $K_2OЭДФ$ + ГК + ИМК и МЭБТА + ГК + ИМК, показало наибольшую эффективность для фитостабилизации ртути, за счёт накопления корнями растений горчицы белой и клевера ползучего, ко-

эффицент транслокации уменьшился в 3 раза по сравнению с грунтом без внесения химических добавок.

Таблица

**Результаты исследования влияния химических добавок
на процесс транслокации ртути**

№ п/п	Химическая добавка	Содержание ртути в побегах, $C_1(\text{Hg})$, мкг/г	Содержание ртути в корнях, $C_2(\text{Hg})$, мкг/г	Коэффициент транслокации ртути: $\frac{C_1(\text{Hg})}{C_2(\text{Hg})}$
1	Ртуть	90,1±0,3	488±25	0,19±0,01
2	Ртуть + $\text{K}_2\text{OЭДФ}$	100,0±0,5*	531±25*	0,19±0,01
3	Ртуть + $\text{K}_2\text{OЭДФ}$ + ГК + ИМК	38,1±0,3	536±30	0,07±0,01
4	Ртуть	7,6±0,4	32,1±0,2	0,24±0,01
5	Ртуть + МЭБТА	8,9±0,5*	16,8±0,3*	0,53±0,02
6	Ртуть + МЭБТА + ГК + ИМК	6,9±0,3	84,9±0,3	0,08±0,01

Примечание: * – достоверное различие вариантов при $p < 0,05$ для варианта 2 (сравнивали с № 1) и для варианта 5 (сравнивали с № 4).

Полученные в ходе исследования результаты сходны с данными других авторов. Так, в работе [17] установлено увеличение поглощения (на 280%) при комбинированном применении хелатирующего агента – соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и регуляторов роста.

В результате проведенных работ было установлено, для фитостабилизация ртути, за счёт её накопления корнями растений, может быть успешно использована как дополнительный этап стабилизации ртути *in situ* при ремедиации загрязненных территорий городского округа г. Усолъе-Сибирское при загрязнении почв ртутью до 100 ПДК и наличии дополнительного незначительного полиметаллического загрязнения (до 10 ПДК превышение содержания металлов в почве). Использование в качестве химических добавок гиббериллиновых и ауксиновых кислот оказывают выраженное положительное действие на процесс фитостабилизации за счёт снижения поступления ртути в наземные органы растений до 300%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-29-24212).

Библиографический список

1. Zhang L., Wong M. H. Environmental mercury contamination in china: sources and impacts // Environment International. 2007. Vol. 33. P. 108–121. doi: 10.1016/j.envint.2006.06.022
2. Impact of gold mining associated with mercury contamination in soil, biota sediments and tailings in Kenya / O. B. Okang, G. Carbonell, H. K. Angeyo, J. P. Patel, M. Torrijos, J. A. R. Martín // Environmental Science and Pollution Research. 2014. Vol. 21. P. 12426–12435. doi: 10.1007/s11356-014-3190-3
3. Inácio M. M., Pereira V., Pinto M. S. Mercury contamination in sandy soils surrounding an industrial emission source (Estarreja, Portugal) // Geoderma. 1998. Vol. 85. P. 325–339.

4. Starostina V. Yu. Assessment of territorial impact of industrial mercury pollution and proposal for its solution // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 687. Article No. 066040. doi: 10.1088/1757-899X/687/6/066040
5. In situ immobilization of heavy metals in contaminated sediments by composite additives of hydroxyapatite and oxides / Y. Zhang, H. Zhang, M. Wang, Z. Zhang, T. Marhaba, C. Sun, W. Zhang // Environmental Earth Sciences. 2019. Vol. 78. Article No. 94. doi: 10.1007/s12665-019-8085-7
6. Remediation of soil polluted by organic compounds through chemical oxidation and phytoremediation combined with DCT / E. C. Rada, G. Andreottola, I. A. Istrate, P. Viotti, F. Conti, E. R. Magaril // Int J Environ Res Public Health. 2019. Vol. 16. Article No. 3179. doi: 10.3390/ijerph16173179
7. Devasena M., Nambi I. M. In situ stabilization of entrapped elemental mercury // Journal of Environmental Management. 2013. Vol. 130. P. 185–191. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.08.066
8. Mitoma Y., Simion A., Simion C. Dual soil decontamination procedures // Soil Contamination – Current Consequences and Further Solutions. In Tech. 2016. P. 233–251.
9. Макарова А. С., Федосеев А. Н. Стабилизация ртути из ртутьсодержащих отходов с помощью серы и пирита // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 81–85. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-081-085
10. Development of a technology for immobilizing mercury in solid mercury-containing wastes / A. S. Makarova, O. V. Yarovaya, A. N. Fedoseev, L. M. Yakubovich // Cleaner Engineering and Technology. 2020. Article No. 100030. doi: 10.1016/j.clet.2020.100030
11. Киреева Н. А., Григориади А. С., Багаутдинов Ф. Я. Фиторемедиация как способ очищения почв, загрязнённых тяжёлыми металлами // Теоретическая и прикладная экология. 2011. № 3. С. 4–10. doi: 10.25750/1995-4301-2011-3-004-010
12. Cadmium and mercury phytostabilization from soil using *Miscanthus × giganteus* / Z. Zgorelec, N. Bilandzija, K. Knez, M. Galic, S. Zuzul // Scientific Reports. 2020. Vol. 10. Article No. 6685. doi: 10.1038/s41598-020-63488-5
13. Tiodar E. D., Văcar C. L., Podar D. Phytoremediation and microorganisms-assisted phytoremediation of mercury-contaminated soils: challenges and perspectives // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2021. Vol. 18. Article No. 2435. doi: 10.3390/ijerph18052435
14. The improved phytoextraction of heavy metals and the growth of *Trifolium repens* L.: The role of K₂HEDP and plant growth regulators alone and in combination / A. Makarova, E. Nikulina, T. Avdeenkova, K. Pishaeva // Sustainability (Switzerland). 2021. Vol. 13. P. 1–18. doi: 10.3390/su13052432
15. Screening of various chemical additives, including s-containing complexion to enhance phytoextraction of mercury by white creeping clover (*Trifolium repens* L.) / A. S. Makarova, E. A. Nikulina, N. V. Tsurulnikova, T. S. Avdeenkova, K. V. Pishaeva, A. P. Glinushkin, I. Yu. Podkovyrov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. Vol. 663. Article No. 012041. doi: 10.1088/1755-1315/663/1/012041
16. Bulak P., Walkiewicz A., Brzezińska M. Plant growth regulators-assisted phytoextraction // Biologia Plantarum. 2014. Vol. 58. P. 1–8. doi: 10.1007/s10535-013-0382-5
17. Hadi F., Bano A., Fuller M. P. The improved phytoextraction of lead (Pb) and the growth of maize (*Zea mays* L.): The role of plant growth regulators (GA3 and IAA) and EDTA alone and in combinations // Chemosphere. 2010. Vol. 80. P. 457–462. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.04.020

ОТХОДЫ ЛИГНИНА ДЛЯ АДСОРБЦИИ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

С. В. Хитрин¹, К. С. Хитрин², В. Е. Холкин¹

¹ Вятский государственный университет, tzb_khitrin@vyatsu.ru

² АО Р-Фарм, kir_81@mail.ru

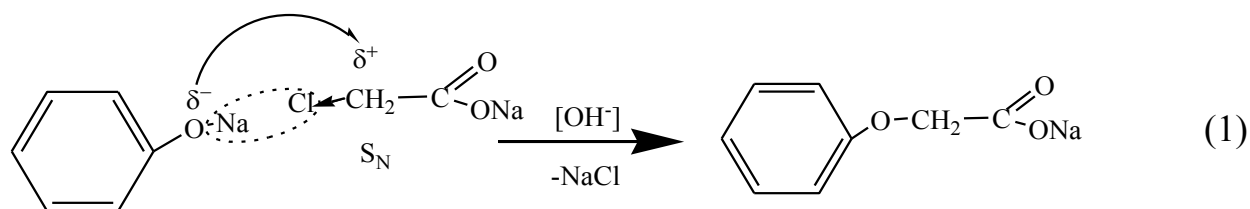
Исследована адсорбционная способность образцов, полученных из гидролизного лигнина, по отношению к ионам Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} и других загрязнителей. Более высокую эффективность по отношению к большинству опасных сорбатов имеет гидролизный лигнин (ГЛ), подвергнутый щелочной активации, карбоксилированию и аминированию.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, полифепан, карбоксилированный, аминированный лигнин, сорбция.

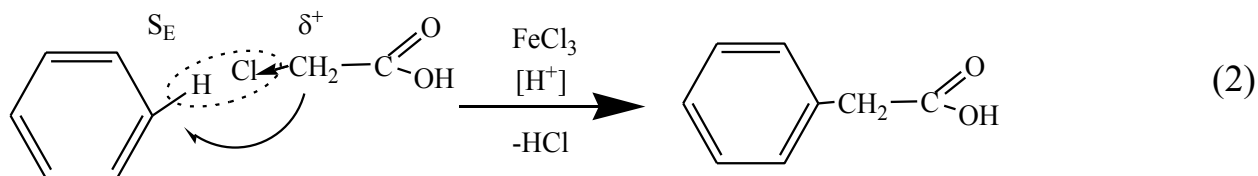
Для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов универсально эффективны методы сорбционной очистки с помощью сорбентов, полученных из отходов переработки растительного сырья. Подобным продуктом является гидролизный лигнин (ГЛ) [1], который уже используется в медицине в качестве энтеросорбента [2]. Обычно ГЛ подвергают обработке щелочью и уксусной кислотой. В результате получается препарат – полифепан (ПФ).

Актуальным и практически решающе значимым является совершенствование методов переработки лигнина с целью получения его модификаций для очистки сточных вод от различных загрязнителей [3].

Для решения этой проблемы обрабатывались следующие превращения. *Карбоксиметилирование.* При обработке ПФ раствором щелочи и солью монохлоруксусной кислоты (МХУК) образуется карбоксилированный полифепан (ПФк) предположительно по реакции нуклеофильного замещения у хлорсодержащего α -углеродного атома к карбоксильной группе МХУК под действием феноксильных групп ароматических остатков коричневых спиртов лигнина:



Или в результате электрофильного замещения водорода в активированных ароматических ядрах:



групп больше всего у ПФ: общих – на 25%. При последующих модификациях ПФ общее количество гидроксильных групп снижается: при карбоксилировании и аминировании ~ на 30–50%, еще больше при последовательном карбоксилировании и аминировании.

Влагоемкость образцов и величина рН водной вытяжки ГЛ, ПФ, ПФк, ПФа и ПФка зависят от условий переработки. Большой влагоемкостью обладает исходный лигнин (ГЛ). Повышение рН происходит за счет присутствия в образцах щелочи, накапливающейся в результате технологических операций. Желательно проводить активацию модифицированных лигнинов промывкой слабой кислотой.

Степень очистки от нефтепродуктов для всех исследованных образцов, полученных в результате модификации ГЛ, составляет 99–100% (ПФ и ПФка). Для ГЛ эта величина значительно ниже.

Площадь удельной поверхности и объем пор при химической обработке ПФ увеличивается для всех модифицированных образцов. Величина ПОЕ по ионам Na^+ наибольшая для ПФк (в 2 раза выше, чем у ГЛ) и наименьшая – для ПФка (в 2 раза меньше, чем у ГЛ).

Адсорбционную способность ГЛ и его модификаций проверили по нескольким веществам (табл.).

Таблица

Адсорбционная способность образцов

Вещество	Адсорбционная способность, мг/г				
	ГЛ	ПФ	ПФк	ПФа	ПФка
Zn^{2+}	814,55	825,65	313,79	517,49	314,36
Pb^{2+}	493,97	997,68	274,19	470,74	482,31
I_2	26,41	38,21	128,90	253,43	58,77
МС	170	224,81	214	162,58	139,66
КК	64,56	58,78	31,39	8,08	31,42

Сорбция ионов Pb^{2+} и Zn^{2+} самая высокая у ПФ и уменьшается для ПФк, ПФа и ПФка вследствие снижения количества фенольных групп. Сорбционная способность ионов Pb^{2+} у ПФ дополнительно увеличивается в связи с образованием соседних фенольных групп в орто-положении при щелочной активации ГЛ. Однако препарат ПФа также способен хорошо связывать ионы тяжелых металлов. Наличие аминных групп (аминов, амидов, иминов) способствует образованию дополнительных координационных связей. При этом аминирование ПФк увеличивает способность к адсорбции Pb^{2+} по сравнению с ПФк, у которого самое низкое количество фенольных групп.

Наибольшей сорбционной способностью конго красного (КК) обладает ГЛ, а наименьшей – ПФа.

Наибольшую сорбционную способность молекул метиленового синего (МС), несущих положительный заряд, обнаруживают препараты ПФ и ПФк, имеющие наибольшие количества анионных центров.

Для очистки загрязненных вод от различных веществ можно рекомендовать различные препараты лигнина: для очистки от тяжелых металлов – ПФ,

от иода – ПФа, от метиленового синего – ПФ и ПФк, от конго красного ПФк и ПФка.

Библиографический список

1. Направления и методы утилизации лигнинов / К. С. Хитрин, С. Л. Фукс, С. В. Хитрин, Д. С. Метелёва // Российский химический журнал. 2011. Т. 55. № 1. С. 38–44.
2. Карманов А. П., Кочева Л. С., Борисенков М. Ф. Химический состав и сорбционные свойства энтеросорбентов на основе лигнина // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 45, № 1. С. 76–84.
3. Тетесова А. А., Фукс С. Л., Хитрин С. В. Сорбция катионов тяжёлых металлов из сточной воды модификациями гидролизного лигнина // Общество. Наука. Инновации (НПК-2019) : материалы XIX Всерос. науч.-практ. конф. Киров : Вятский государственный университет, 2019. С. 163–173.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ГАЗООБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Е. И. Каненкин, О. В. Уланова

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
KanenkinEvgeniy@nail.ru, olga.ulanova@gmx.de*

В статье представлен опыт определения потенциала газообразования в лабораторных условиях для оценки биоразлагаемости отходов на полигоне твердых коммунальных отходов (ТКО). Определены типы отходов с наибольшей степенью газообразования и методики расчета объемов образования биогаза, которые можно использовать для оценки состояния анаэробного процесса в теле полигона. Выявлена зависимость между типом отходов и их потенциалом газообразования.

Ключевые слова: биоразложение, анаэробный процесс, биогаз, органические отходы, микроорганизмы.

Биохимические превращения органического вещества определяются прежде всего наличием или отсутствием кислорода. Если кислорода достаточно, отходы достаточно быстро превращаются в углекислый газ и биомассу микроорганизмов. Но аэробные (кислородные) условия существуют продолжительное время лишь в верхнем слое свалки.

В более глубоких слоях наступает медленная анаэробная (бескислородная) фаза разложения органического вещества, первоначальная стадия которого – гидролиз биополимеров (углеводов, белков и жиров). В результате образуются органические кислоты (например, уксусная), а они потребляются особыми метаногенными микроорганизмами, которые образуют биогаз (смесь углекислого газа и метана) [1].

Если процесс образования органических кислот опережает процесс их разложения, то химическая среда свалки становится кислой. При этом бактерии и разлагающие отходы, погибают. В таком состоянии свалки являются долговременными источниками загрязнения поверхностных и подземных вод. Метан поступает в атмосферу, а это может способствовать глобальному потеплению климата.

По скорости разложения в составе ТКО можно выделить быстро-, умеренно- и трудноразлагаемые фракции (табл.).

Таблица

Время разложения фракций отходов при различных условиях

Тип отходов	Наименование отходов	Период полураспада фракции отходов (годы), если условия эксплуатации		
		влажные (> 50%)	средние (20–50%)	сухие (< 20%)
Быстро разлагаемые	Пищевые отходы, бумажная посуда	3	7	15
Умеренно разлагаемые	Принтерная и лощеная бумага, трава, листья	7	15	25
Трудно разлагаемые	Гофрированный картон, текстиль, древесина	15	25	50

Часть отходов, например, большинство пластмасс, не подвергается биохимической деградации в активной метановой фазе. Однако они медленно разрушаются в результате деполимеризации, протекания фотохимических и химических процессов. Полиэтилен и полипропилен теряют менее 1% от массы после 10 лет захоронения. Такие отходы можно отнести к неразлагаемым отходам, образующим запас органического углерода в массиве полигона [2, 3].

Биоразлагаемость или стабильность определенного отхода, в первую очередь, характеризуется потенциальным образованием газов при анаэробных условиях, которые соответствуют условиям реального полигона. Потенциал газообразования может быть определен путем ферментации отходов в водной среде при температуре 35 °С, что позволяет имитировать условия полигона в лаборатории [2, 3].

Величина общего потенциала газообразования зависит от длительности проведения анализа. Для измерения общего потенциала газообразования необходимо проводить опыт в течение более 240 дней. Однако, с практической точки зрения длительный период анализирования нецелесообразен. Проведенные исследования доказывают, что стабильность отходов может быть достигнута за более короткий период тестирования, так индикатор потенциала образования свалочного газа обработанных отходов определяется за 21 день и обозначается GB21.

Биогаз образуется при разложении органических веществ в анаэробных условиях и состоит, в основном, из метана (СН₄) до 71% и диоксида углерода

(CO₂) около 29%, оксидов азота (N) и серы (S) в небольшом количестве, не оказывающем заметного влияния на определение газообразования.

Для определения потенциала газообразования в лабораторных условиях были так же проведены 3 опыта. В качестве анализируемого материала были использованы измельчённые (<10мм) отходы органического происхождения с различной степенью разложения такие как: быстро разлагаемые (фруктовые и овощные очистки), умеренно разлагаемые (садово-парковые отходы), и трудно разлагаемые (древесина, бумага и текстиль). Опыты проводились в анаэробных условиях при температуре 35 °С в водной среде в течение 21 дня (рис. 1).



Рис. 1. Анализируемые пробы: а) быстроразлагаемые отходы; б) умеренноразлагаемые отходы; в) трудноразлагаемые отходы; г) холостая проба

Расчет объема образовавшегося биогаза (потенциала газообразования, л/кг СВ) производится по формуле:

$$GB_{21} = \frac{\vartheta}{m} * 22,4 * 10^3$$

где ϑ – количество молей образовавшегося газа за 21 день, моль; m – масса сухой пробы, г.

Пробы анализируемого материала, массой 40 г, помещаются в бутылки OxiTop, к которым добавляется 200 мл дистиллированной воды, 5 г сахара в качестве инокулянта и магнитная палочка.

Бутылки в свою очередь плотно закрываются и помещаются в термостат при температуре 35 °С с влажностью 50 г/м³ на индуктивную мешающую систему, которая обеспечивает постоянное перемешивание пробы для ускорения и интенсификации образования биогаза. Каждой пробе с помощью контроллера присваивается идентификационный номер. Показания давления на приборе снимались ежедневно, при этом не допуская открывания ёмкости в течение всего хода эксперимента.

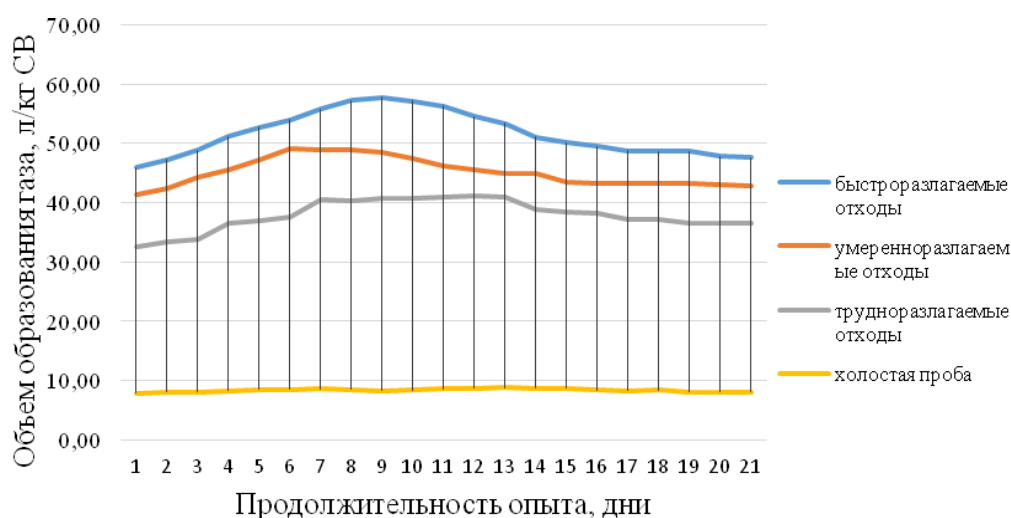


Рис. 2. Потенциал газообразования исследуемых органических отходов

По графику (рис. 2) можно заметить, что наибольший потенциал газообразования во всех трех проведенных экспериментах имеет быстро- и умеренно разлагаемые отходы (63 и 59 л/кг СВ соответственно).

В процессе исследования было выявлено, что наступление постоянного давления почти во всех пробах устанавливается приблизительно на 17 день. Во всех образцах давление сначала повышается, затем идет на спад и в итоге устанавливается до постоянного давления.

Таким образом, изучение потенциала газообразования в лабораторных условиях для оценки биоразлагаемости отходов на полигоне ТКО показало, что наибольшим потенциалом газообразования обладают быстро и умеренно разлагаемые отходы. Это обусловлено их более высокой способностью к биоразлагаемости за счёт большего содержания органической части и более высокой влажности.

В настоящее время на полигонах ТКО Иркутской области захоронение отходов осуществляется без предварительной обработки органических отходов. Согласно Европейскому законодательству для размещения отходов на полигоне, прошедших механико-биологическую обработку, действует норма показателя потенциала газообразования GB21, и его предельно-допустимое значение в Германии и Австрии составляет ≤ 20 л/кг сухого вещества [4].

Сравнив значения потенциала газообразования органических отходов за всё время эксперимента, можно наблюдать их отклонение от Европейской нормы в 1,5–2 раза по трем уровням биоразлагаемости. Повышенные значения потенциала газообразования свидетельствует о том, что органические отходы, размещенные на полигоне ТКО находятся на стадии активного их разложения и являются источниками эмиссий углекислого газа и метана.

Библиографический список

1. [Электронный ресурс]. – URL: https://studopedia.ru/6_111985_promishlennosti.html (дата обращения: 20.10.2021).
2. Управление отходами. Сточные воды и биогаз полигонов захоронения твердых бытовых отходов: монография / Я. И. Вайсман, Л. В. Рудакова, И. С. Глушанкова, Н. Н. Слюсарь, Я. А. Жилинская, Т. В. Воронкова, М. В. Висков. Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2012. 259 с.
3. Ильиных Г. В., Сангаджиева Т. Н. Актуальность исследований норм накопления, состава и свойств твердых бытовых отходов при разработке генеральных схем санитарной очистки населенных пунктов // Вестник ПНИПУ. Урбанистика. 2012. № 3. С. 39–48.
4. Verordnung über Deponien und Langzeitlager – Deponieverordnung – (DepV) vom 27. April 2009 (BGBl. I S. 900) (BGBl. I S. 900), zuletzt geändert am 04.03.2016 (BGBl. I S. 382).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЗОЛЫ УНОСА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ОРГАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ

Е. В. Возженников, С. Л. Фукс

*Вятский государственный университет,
stud106278@vyatsu.ru, tzb_fuks@vyatsu.ru*

Приведены исследования адсорбции органических газов на поверхности частиц золы уноса в сравнении с активированным углем. Показано, что зола уноса обладает высокой сорбционной способностью к бензолу, гексану и особенно к бензину. В результате чего может использоваться при изготовлении фильтров для очистки от органических газов – загрязнителей атмосферного воздуха.

Ключевые слова: адсорбция, зола уноса, отход, воздух, гексан, бензол, бензин.

Проблема загрязнения атмосферного воздуха токсичными газами актуальна для многих территорий. Причина обусловлена работой химических и машиностроительных предприятий, а также большого количества транспорта, в результате работы которых образуются выхлопные газы. Система очистки выхлопных газов состоит из картриджей, в составе которых сорбенты поглощают эти газы. Процесс обусловлен адсорбцией различных компонентов с выходом очищенного воздуха. Метод эффективен если позволяет извлечь практически все примеси. Выбор сорбентов для различных загрязнителей характеризуется адсорбцией и длительностью работы сорбента [1]. В современ-

ных картриджах применяется преимущественно дорогостоящие адсорбенты. В качестве углеродного сорбента чаще всего применяются активированные угли [2], полученные в результате переработки древесного угля. Применяемый древесный уголь потребляет большое количество древесины и кислорода для сжигания. Наиболее дешёвым сорбентом-заменителем является зола уноса, образующаяся при сжигании каменного угля. Она состоит из гранул углерода и других примесей. Установлено, что зола уноса способна адсорбировать следующие газы: оксид серы (IV), оксиды азота и летучие органические соединения [3, 4].

Актуальной задачей является изучение процессов поглощения аэрозолей органических веществ золой уноса и сравнения полученных характеристик с очисткой воздуха активированным углем.

Цель данной работы заключается в изучении влияния адсорбционной способности золы уноса ТЭЦ на очистку газовых выбросов химических производств гексана, бензола и аэрозоля, образующегося при сжигании бензина двигателями внутреннего сгорания.

В качестве объектов исследования использовали активированный уголь марки БАУ-А и золу уноса, полученную при очистке дымовых газов при помощи скруббера Вентури.

Исследование адсорбции проводилось путём пропускания газовой смеси через колонку с сорбентом. Схема установки изображена на рисунке 1.

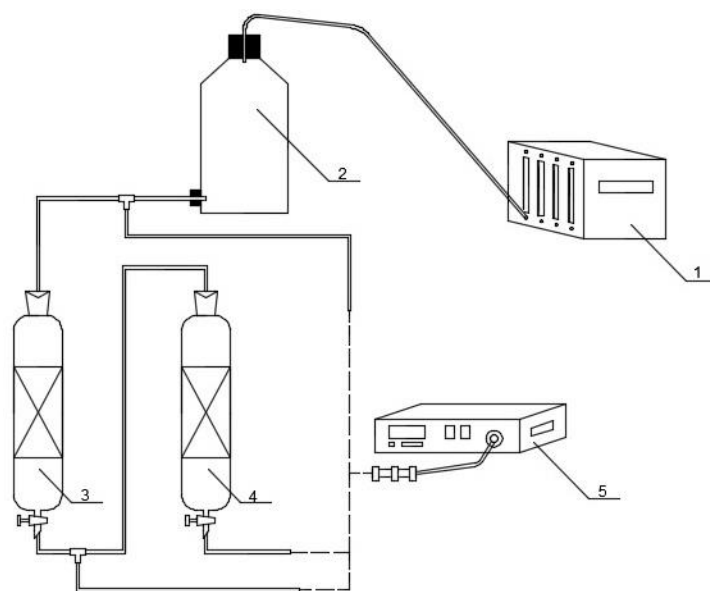


Рис. 1. Схема лабораторной установки адсорбции газов органического происхождения: 1 – воздуходувка; 2 – сборник паров органических соединений; 3, 4 – колонка с адсорбентом; 5 – газоанализатор

Поток воздуха, подаваемого в систему очистки воздуходувкой 1, поступал в сборник паров органических веществ 2. Воздух, проходя через сборник, увлекал с собой пары органического вещества, образуя смесь с постоянной концентрацией загрязнителя. Расход воздуха и его смеси с органическими за-

грязнителями регулировался вентилем воздуходувки и составлял 2 л/мин. Образующаяся смесь направлялась в колонку 3, заполненную золой уноса. Контроль концентрации загрязнителя в очищенном воздухе проводился газоанализатором 4 марки «КОЛИОН-1А-01С». После чего очищенный воздух выбрасывался в атмосферу. Температура процесса составляла 20 ± 2 °С. Для сравнения количественных результатов с применяемыми в настоящее время сорбентами использовался активированный уголь марки БАУ-А.

В процессе изучения адсорбции газов золой уноса определялась морфология частиц золы уноса с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). При помощи датчика энергодисперсионного анализа (ЭДА), встроенного в СЭМ, определялся элементный состав частиц золы уноса.

Результаты определения элементного состава золы уноса методом ЭДА представлены в таблице 1.

Таблица 1

Элементный состав исследуемой золы уноса

Спектр	С	О	Na+K	Mg+Ca	Al	Si	S	Fe
1	6,61	41,42	1,67	2,21	9,38	19,72	0,43	18,49
2	5,92	46,52	1,99	4,78	11,21	21,30	0,48	7,80
3	14,48	38,83	3,23	5,57	8,98	21,08	0,82	7,01
4	10,34	36,65	1,24	3,23	6,30	13,66	0,45	28,13
5	3,60	36,95	1,41	2,18	6,25	13,48	0,43	35,70
Среднее	7,455	39,42	1,97	3,23	7,98	17,30	0,55	21,99

Элементный состав золы уноса показывает, что содержание кислорода, кремния и алюминия соответствует присутствующим в угле загрязнениям алюмосиликатами. Наличие углерода обусловлено несгоревшими частичками угля. Присутствие железа связано с коррозией топки котла.

Исследования адсорбционной емкости золы уноса проводились при 20 ± 2 °С. Данные результаты получены с помощью пропускания 60 л газовой смеси через колонку с массой сорбента 35–45 г. Скорость подачи воздуха на очистку составляла 2 л/мин. При пропускании через колонку с адсорбентом газовой смеси, в течение 60 мин фиксировались показатели концентрации органических соединений на выходе из колонки. При моделировании газовых выбросов в атмосферу использовались пары гексана, бензола и бензина в количествах, приведенных в таблице 2.

Таблица 2

Характеристика газовых выбросов в атмосферу

Вещество	Формула	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³ при T = 20 °С	ПДК _{м.р.} , мг/м ³	Класс опасности	Исходная концентрация в воздухе, мг/м ³
Бензол	C ₆ H ₆	78,11	0,88	1,5	2	146,5
Гексан	C ₆ H ₁₄	86,18	0,66	60	4	109,0
Бензин А-95	C ₈ H ₁₈ +C ₇ H ₁₆	113,30	0,75	5,0	4	118,3

Результаты адсорбции гексана и бензола из воздуха представлены на рисунках 2 и 3.

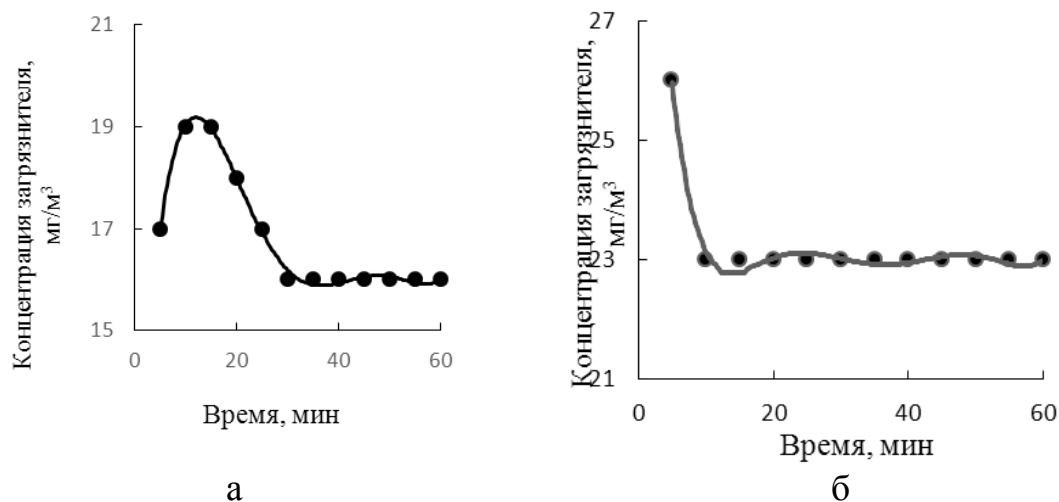


Рис. 2. Зависимость концентрации гексана в воздухе после очистки активированным углем (а) и золой уноса (б) от времени. Масса сорбента 35 г

Из рисунка 2 видно, что в течение 30–60 мин содержание гексана на выходе из колонок остаётся постоянным и составляет после очистки активированным углем 16 мг/м³, а после очистки золой уноса – 23 мг/м³, что ниже ПДК_{м.р.}.

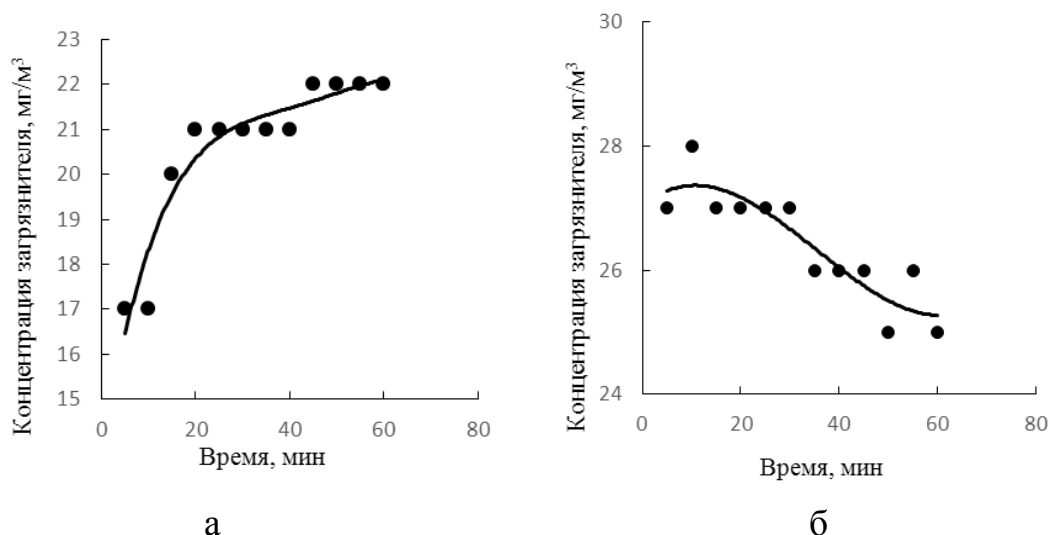


Рис. 3. Зависимость концентрации бензола в воздухе после очистки активированным углем (а) и золой уноса (б) от времени. Масса сорбента 35 г

Из рисунка 3 видно, что независимо от вида сорбента качество очистки от бензола значительно превышает ПДК_{м.р.}. Из рисунков 2 и 3 следует, что при равной массе активированного угля и золы уноса качество очистки при установившемся режиме выше у активированного угля.

При работе бензиновых двигателей внутреннего сгорания в воздухе появляется аэрозоль недогоревшего горючего. Результаты адсорбции бензина из воздуха представлены на рисунке 4.

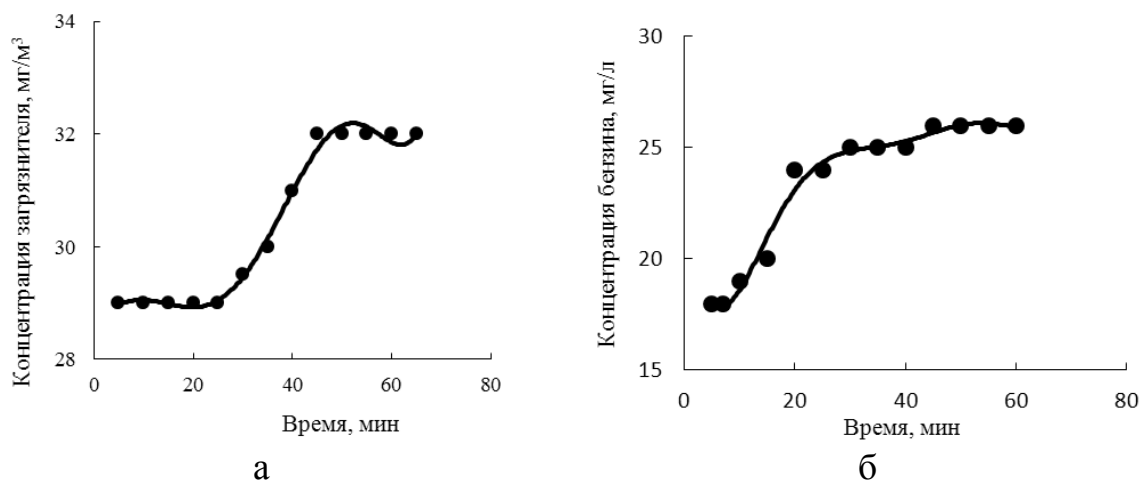


Рис. 4. Зависимость концентрации бензина в воздухе после очистки активированным углем (а) и золой уноса (б) от времени. Масса сорбента 35 г

Оказалось, что при равной массе активированного угля и золы уноса в сорбционных колонках при одинаковом времени эксперимента качество очистки при установившемся режиме ниже у активированного угля. Кроме того, из полученных результатов видно, что независимо от вида сорбента качество очистки от бензина А-95 значительно превышает ПДК_{м.р.}

Для более эффективной очистки воздуха от бензина количество золы уноса в колонке было увеличено до 45 г, а затем был проведен опыт с последующей адсорбцией активированным углем массой 35 г.

Результаты адсорбции газов представлены на рисунке 5.

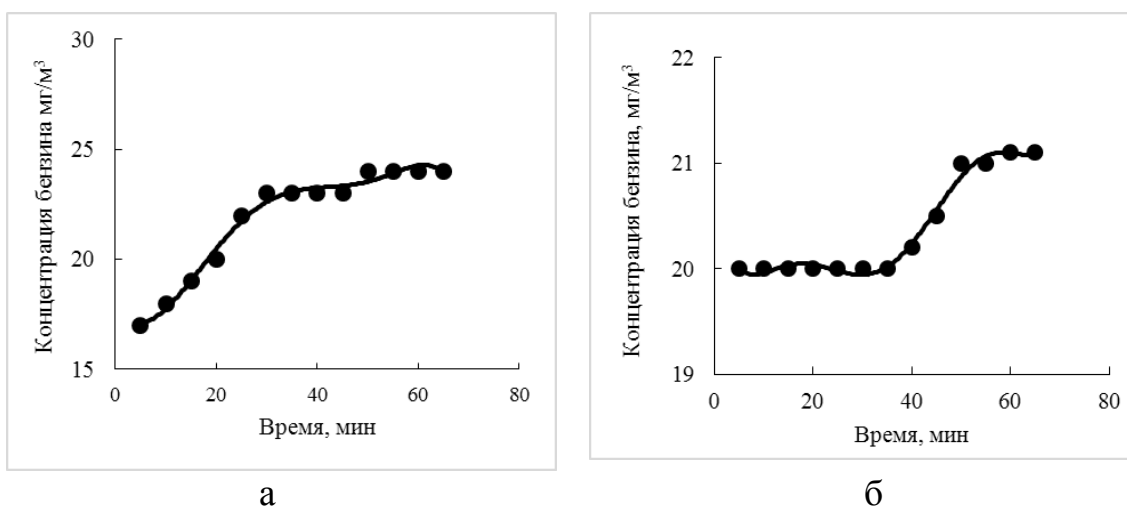


Рис. 5. Зависимость концентрации бензина в воздухе после очистки золой уноса (а) и активированным углем и золой уноса (б) от времени

Из рисунка 5а видно, что увеличение количества золы уноса на 10 г в колонке приводит к незначительному уменьшению концентрации бензина в воздухе на выходе. То есть эффективность очистки повышается незначительно. Так же из рисунка 5б видно, что последующая адсорбция активированным углем и золой уноса незначительно повышает эффективность очистки.

Расчёты показали, что для очистки в течение часа 120 л воздуха, содержащего 118,3 мг/м³ бензина до ПДК_{м.р.} требуется использовать колонку, заполненную золой уносом в количестве не менее 240 г. То есть для очистки 1 мл бензина нужно потратить 24 г золы уноса.

Полученные результаты показывают, что зола уноса Кировской ТЭЦ-5 способна адсорбировать органические газы и аэрозоли: гексан, бензол и бензин. Причем при сорбции гексана его концентрация на выходе из колонки, заполненной золой уноса при пропускании 120 л загрязненного воздуха, составляет ПДК_{м.р.}, а концентрация бензола и бензина на выходе из колонки, заполненной золой уноса 35 и 45 г, превышает ПДК_{м.р.}.

По-видимому, причиной высокой адсорбции гексана является более низкая плотность паров и их высокая летучесть, что не свойственно бензолу и бензину А-95. Эффективность адсорбции золой уноса этих компонентов может быть повышена путём роста удельной поверхности сорбента в результате увеличения его массы.

Выводы: 1. Зола уноса Кировской ТЭЦ-5, образованная путем сжигания угля кузнецкого бассейна, способна поглощать из воздуха органические загрязнители: гексан, бензол и бензин.

2. При сравнении эффективности очистки золой уноса и активированным углем марки БАУ-А установлена более высокая адсорбционная способность золы уноса по отношению к парам бензина.

3. Показано, что замена активированного угля, получаемого при термической и химической обработке древесины, золой уноса, образующейся при сжигании каменного угля и являющейся массовым отходом производства энергии, снижает экономические затраты и нагрузку загрязнителей на окружающую среду.

Библиографический список

1. Буваков К. В., Купрюнин А. А. Экспериментальные исследования сорбционных свойств золы уноса канско-ачинских и кузнецких углей при денитрификации дымовых газов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2002. Т. 305, № 2. С. 166–171.
2. Fux S. L., Devyaterikova S. V., Musikhina T. A. Geosorbent Based on the Combination of Kuznetsk-Basin Coal Fly Ssh With Various Kinds of Lignin // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. Vol. 272. 022053. doi: 10.1088/1755-1315/272/2/022053
3. Ge J. C., Yoon S. K., Choi N. J. Application of Fly Ash as an Adsorbent for Removal of Air and Water Pollutants // Applied Sciences. 2018. Vol. 8. No. 7. P. 1116–1140. doi: 10.3390/app8071116
4. Applicability of Coal Combustion Ashes to Use as Additives in Flue Gas Desulfurization / H. Jo, S. Kim, Y. Seo, S. Back, H. Joung, H. Yoon, J. Hong // Japan Society of Material Cycles and Waste Management. 2013. No. 24. P. 687–688. doi: 10.14912/jsmcwm.24.0_687

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЛОНГИРОВАННОГО КАРБАМИДО-МАГНЕЗИАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

Д. Н. Еремин, Р. Ш. Набиуллин, Р. Х. Хузиахметов

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
zerg.eryomin@yandex.ru*

Представлены результаты исследований по получению пролонгированного карбамидо-магнезиального удобрения (КМУ) с использованием каустического магнезита (MgO), являющегося отходом производства магнезиальных огнеупоров. Показано, что меняя соотношение «карбамид: каустический магнезит», можно получить NMg-удобрение с регулируемой скоростью растворения гранул.

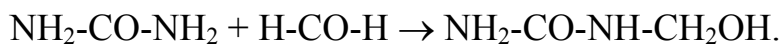
Ключевые слова: карбамид, каустический магнезит, карбамидо-магнезиальное удобрение, карбамидо-формальдегидное удобрение, скорость растворения, влагопоглощение, pH растворов удобрений.

При производстве и применении азотных удобрений наиболее актуальной является проблема уменьшения потерь азота. Одно из основных направлений решения данной проблемы – это разработка технологий пролонгированных комплексных азотсодержащих удобрений. Основными преимуществами таких удобрений являются уменьшение потерь элементов питания (следовательно, уменьшение загрязнения окружающей среды), улучшение качества продукции (за счет снижения количества нитратов в ней) и т. д. [1–3].

К наиболее перспективным направлениям в технологии медленнорастворимых азотных удобрений можно отнести следующие: технология карбамидоформальдегидных удобрений (КФУ); технология капсулированных удобрений; технология азотных удобрений с ингибиторами нитрификации; технология пролонгированных щелочных NMg-удобрений и некоторые другие [3, 4].

Капсулированные азотные удобрения имеют более высокий коэффициент использования азота благодаря равномерной отдаче азота растениям в период их вегетации (капсулирование карбамида в промышленных условиях осуществляется впрыскиванием серы в кипящий слой гранул). Азотные удобрения с ингибиторами нитрификации также имеют более высокий коэффициент использования азота (благодаря уменьшению скорости нитрификации в течение 1,5–2 мес.), следовательно, потери азота (в газообразной форме, с поверхностным стоком воды и в результате вымывания нитратов) уменьшаются.

Технология карбамидоформальдегидного удобрения является наиболее изученным направлением получения пролонгированного азотного удобрения. Оно представляет собой смесь карбамида с монометилкарбамидом (ММК), образующимся при конденсации карбамида (Кмд) с формалином (Ф):



В настоящее время в промышленном масштабе КФУ не производится по причине того, что отсутствуют достоверные данные о его агробиологической и агрохимической эффективности (разница в растворимости КФУ и карбамида небольшая: карбамид – 51,8 г/100 г H₂O, ММК – 40 г/100 г H₂O).

Комплексные азотсодержащие удобрения с мезо- и микроэлементами являются более эффективными. Среди большого количества таких удобрений особое место занимают азотно-магниевые удобрения [3–5]. В большинстве предлагаемых способов получения NMg- и комплексных удобрений карбамид или аммиачную селитру смешивают с MgO (монокальцийфосфатом, KCl и т.д.), смесь плавят и гранулируют. Основными недостатками указанных удобрений являются несбалансированный состав элементов питания и высокая скорость растворения гранул. Так, например, в NMg-удобрении, получаемом смешением карбамида с MgO [3], количество MgO значительно превышает содержание азота [N:MgO = 1:(0,4÷1,4) масс.]. Следует учесть, что для большинства сельскохозяйственных культур оптимальное соотношение N:MgO ≈ 1:(0,1÷0,4) масс. [1]. В NMg-удобрении, представляющем собой смесь буссенготита [(NH₄)₂SO₄·MgSO₄·6H₂O] с двойными солями [(2–3)NH₄NO₃·(NH₄)₂SO₄], наблюдается избыток серы (N:MgO:S = 1:0,2:0,5 масс.) [4].

В промышленном масштабе освоена технология щелочного NMg-удобрения в виде смеси аммиачной селитры с доломитовой мукой (известково-аммиачная смесь – ИАС). Гранулы ИАС крупные (до 5–7 мм), следовательно, продолжительность растворения их в почве значительно больше (основной недостаток ИАС – низкое содержание азота).

Общеизвестно, что разные культуры имеют разную продолжительность вегетационного периода и для них требуются удобрения, соответственно, с различной скоростью (продолжительностью) растворения.

Целью данной работы является разработка технологии получения щелочного комплексного азотно-магнезиевого удобрения с регулируемой скоростью растворения с использованием каустического магнезита, являющегося отходом производства магнезиальных огнеупоров.

Образцы КМУ получали путем смешения раствора карбамида сначала с «затворителем» (MgSO₄), а затем с каустическим магнезитом (смесь «MgO+MgCO₃» – пыль, улавливаемая из печей обжига магнезита) [6]. Суспензию нагревали, выдерживали для удаления избыточной свободной влаги. Полученную густую массу гранулировали экструзией в процессе ее твердения. Содержание элементов питания в КМУ (N, MgO), а также основные физико-механические свойства гранул (прочность, влагопоглощение, продолжительность растворения гранул) определяли стандартными методами [7].

В качестве основных критериев качества NMg-удобрений были выбраны следующие показатели: минимальное содержание N ≥ 20%; соотношение MgO:N ≤ 0,6 мас.; pH ≥ 7 (для 1–10% растворов).

Предложенный нами способ получения карбамидо-магнезиального удобрения с использованием цемента Сореля [5] является новым направлением в технологии пролонгированных удобрений. Цемент Сореля образуется при взаимодействии MgO с солями магния [MgSO₄, Mg(NO₃)₂, MgCl₂] и в случае использования MgSO₄ магний и сера являются элементами питания растений:



Соотношение «Mg(OH)₂:MgSO₄» в гидроксидсульфатах магния (сокращенно ГОС) может меняться в широких пределах и наиболее стабильные соединения получают при соотношении исходных компонентов MgO:MgSO₄ = 5:1 моль и MgO:MgSO₄ = 3:1 моль. В интервале N:MgO = 1:0,2–0,6 масс. щелочные NMgS-удобрения содержат: N = 26–38%, MgO = 7–17%, S = 1–3% (в составе композиции «карбамид + nMg(OH)₂·MgSO₄·mH₂O», где n = 2–5, m = 8).

Составы КМУ (рассчитанные на получение ГОС-5) с различным соотношением N:MgO и КФУ (для сравнения) представлены в таблице 1.

Таблица 1

Составы КМУ и КФУ

Удобрение (MgO:N), масс.	Состав КМУ, %					Удобрение (Ф:Кмд), масс.	Состав КФУ, %				
	соединения		элементы питания				соединения		азот		
	ГОС-5	карбамид	N	MgO	Σ NMg		ММК	карбамид	N ММК	N КМД	Σ N
КМУ-0,2 (1:0,2 мас)	17,8	81	37,8	7,7	45,5	КФУ-0,1 (1:0,1 мас)	27	73	8,4	33,8	42,3
КМУ-0,4 (1:0,4 мас)	29,3	68,7	32,1	12,7	44,8	КФУ-0,2 (1:0,2 мас.)	50	50	15,5	23,2	38,7
КМУ-0,6 (1:0,6 мас)	38,3	59,2	27,6	16,6	44,3	КФУ-0,3 (1:0,3 мас.)	69	31	21,5	14,3	35,8

Примечание: N_{ММК} – азот в составе ММК, N_{КМД} – азот карбамида.

Несмотря на то, что в КМУ содержание азота несколько ниже (по сравнению с КФУ), суммарное количество элементов питания значительно больше (Σ NMg ~ 45%). Однако, при этом надо обратить внимание на соотношение элементов питания (MgO:N), т.к. при больших количествах магний может препятствовать поступлению азота в растения.

Влагопоглощение гранул КМУ средних размеров (2–2,5 мм), по сравнению с карбамидом и КФУ, при различной относительной влажности воздуха представлено в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, образцы КМУ, по сравнению с КФУ, поглощают больше влаги. Однако при высыхании влажных гранул комкование КМУ не наблюдается, т.к. избыточная влага тратится на гидратацию остаточ-

ного MgO (при этом в составе ГОС меняется количество кристаллогидратной воды).

Таблица 2

Влагопоглощение гранул КМУ, КФУ и карбамида в течение 5 мес.

Время, мес.	Удобрения	Влажность воздуха, %				Удобрения	Влажность воздуха, %			
		60	70	80	90		60	70	80	90
0,5	КМУ-0,2	6	9	11	16	КФУ-0,1	1	3	5	15
1		7	13	18	28		2	6,5	11	28
2		8	17	25	46		3	10	17	46
5		9	39	69	108		4	26	48	81
0,5	КМУ-0,4	9	14	19	25	КФУ-0,2	2	5,5	9	14
1		16	21	30	42		3	9	15	26
2		18	30	41	60		4	13	21	35
5		20	43	66	102		5	20	36	57
0,5	КМУ-0,6	8	16	25	27	Карбамид	2	5	17	25
1		18	29	40	47		5	10	39	55
2		25	37	48	61		8	20	66	83
5		29	47	66	95		28	40	104	153

Одним из наиболее важных показателей качества пролонгированных удобрений является скорость растворения гранул при орошении их водой (рис.).

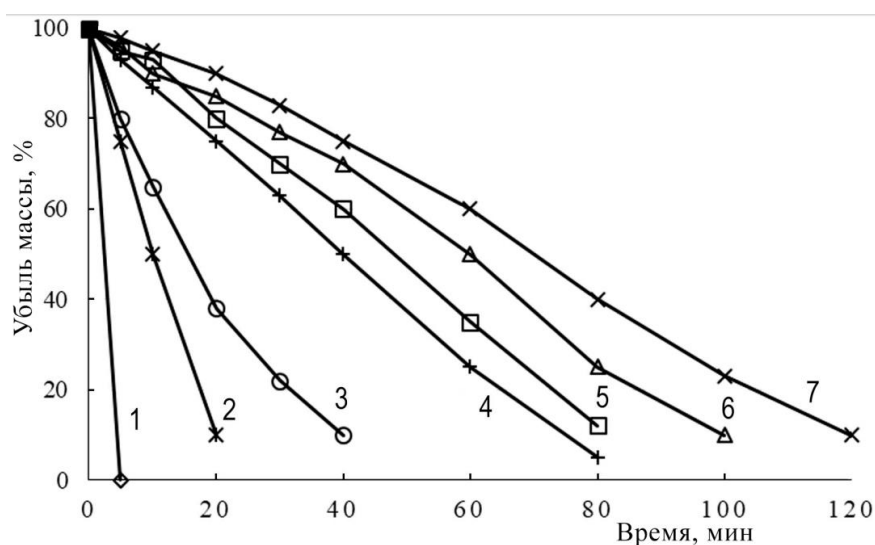


Рис. Продолжительность растворения гранул карбамида (1), карбамидо-формальдегидных удобрений (2 – КФУ-0,1; 3 – КФУ-0,2; 4 – КФУ-0,3) и карбамидо-магнезиальных удобрений (5 – КМУ-0,2; 6 – КМУ-0,4; 7 – КМУ-0,6) при скорости орошения водой $V_{H_2O} = 2$ мл/мин ($d = 2,5 \pm 0,5$ мм; $m = 2$ г)

Как видно из представленных данных, при данной скорости орошения водой гранулы карбамида полностью растворяются в течение ~ 5 мин, а скорость растворения гранул КМУ и КФУ меньше в 10–50 раз. Время убыли

массы КФУ на 50% (τ_{50}) для образца КФУ-0,3 составляет $\tau_{50} = 40$ мин; а $\tau_{90} = 70$ мин.

В случае КМУ продолжительность растворения определяется соотношением MgO:N (табл. 3). При этом скорость растворения следует оценивать лишь по величине τ_{50} , когда из гранул вымывается преимущественно карбамид. В дальнейшем убыль массы связана медленным растворением цемента Сореля и из-за малой растворимости Mg(OH)₂ величина τ_{90} практически не достигается.

Таблица 3

Основные физико-химические свойства КМУ

Удобрение	Показатели		
	t _{0,5} , мин	прочность, кг/гранула	pH (1% раствор)
КМУ-0,2 (MgO:N = 0,2 мас)	45	3,5	10,3
КМУ-0,4 (MgO:N = 0,4 мас)	60	3,6	10,4
КМУ-0,6 (MgO:N = 0,6 мас)	90	3,8	10,5

Прочность гранул КМУ, по сравнению с карбамидом, выше в 2–3 раза (что существенно уменьшает пылеобразование и слеживаемость). Кроме того, удобрение является щелочным, и постоянное внесение его будет способствовать нейтрализации кислых почв.

Основные недостатки предлагаемых NMg-удобрений: заниженное содержание азота (из-за его частичной замены магнием и серой), возможность отсутствия дополнительного эффекта прибавки урожая относительно карбамида в засушливый год (агрохимическую эффективность можно оценивать в дальнейшем лишь экспериментальным путем на разных типах почв с различными зерновыми и кормовыми культурами).

В то же время следует подчеркнуть, что, несмотря на отсутствие прибавки массы урожая, при этом всегда будет происходить уменьшение кислотности почв и обогащение ее магнием.

Библиографический список

1. Агрохимия / Б. А. Ягодин и др. М. : Агропромиздат, 1989. 330 с.
2. Патент 2193546 РФ. Сложное гранулированное удобрение пролонгированного действия с микроэлементами и способ его получения / Г. Ф. Гаврилин, Г. Д. Андреев, Е. М. Могилевская и др. № 2000129533/12; заявл. 24.11.2000; опубл. 27.11.2002, Бюл. № 7. 12 с.
3. Патент 2217398 РФ. Способ получения гранулированных комплексных азотно-магниевых удобрений / В. З. Пойлов, А. С. Колышкин. №2002122596/15, заявл.22.08.2002; опубл. 27.11.2003. Бюл. № 6. 10 с.
4. Патент 2455270 РФ. Гранулированное удобрение, содержащее водорастворимые формы азота, магния и серы, и способ его получения / Ленцесек и др. №2009106677/13, заявл.25.07.2007; опубл. 10.07.12. Бюл. № 6. 14 с.
5. Патент 2557776 РФ. Гранулированное комплексное азотно-магниевое удобрение и способ его получения / Р. Х. Хузиахметов. А. М. Сабиров, Ф. А. Абдрахманов. № 2014106254, заявл. 19.02.2014; опубл. 27.07.2015. Бюл. № 6. 10 с.
6. ГОСТ 1216-87. Порошки магниевые каустические. Технические условия. М. : Изд-во стандартов, 1988. 6 с.

7. ГОСТ 30181-94 Удобрения минеральные. Методы определения азота. Введен 1994-01-07. М. : Изд-во стандартов, 1994. 28 с.

ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПЕРОКСИДАЗЫ БЕЛОКОЧАННОЙ КАПУСТЫ

Е. М. Кравченко, И. Д. Одарюк
ГОУ ВПО «ДонНУ», *elen.kravchenko@donnu.ru*

В статье изучена пероксидазная и оксидазная активность экстрактов трех разновидностей *Brassica oleracea var. capitata* L. (капусты огородной): белокочанной капусты, брокколи, цветной капусты. Предложен подход к извлечению из отходов капусты белокочанной концентрированного белкового препарата, проявляющего пероксидазную активность.

Ключевые слова: пероксидаза, капуста, спектрофотометрия, криоконцентрирование, диализ.

Растительные пероксидазы – гемсодержащие ферменты, как правило, отличающиеся высокой активностью и разнообразием выполняемых функций. Они участвуют в процессах модификации органических веществ, детоксикации ксенобиотиков, биосинтеза и разложения лигнина, антиоксидантной защиты, передачи сигналов, роста, созревания плодов и семян [1].

Большинство пероксидаз катализируют окисление с использованием пероксида водорода в качестве окислителя:



Пероксидазы растений и грибов часто функционируют совместно с оксидазами, осуществляющими окисление с использованием молекулярного кислорода:



Для пероксидаз, как правило, характерны более высокие редокс-потенциалы и они могут осуществлять превращение более трудноокисляемых субстратов [2, 3]. В качестве субстратов-восстановителей пероксидаз могут выступать фенолы, ароматические спирты и амины, аминифенолы, мономеры лигнина, НАДН⁺, глутатион (глутатионпероксидаза), ионы Mn²⁺ (марганецпероксидаза) и другие вещества [1, 4].

То есть, пероксидазы характеризуются высокой активностью и низкой специфичностью к субстрату-восстановителю, что объясняет разнообразие их биологических функций и делает перспективным объектом биотехнологии. Так, пероксидаза хрена широко используется в иммуноферментном анализе при определении гормонов, антител и других клинически значимых аналитов. Создаются биосенсоры на основе иммобилизованных пероксидаз. Пероксидазы могут использоваться в органическом синтезе для осуществления стадий радикального окисления, при получении полимеров [1]. Очевидно, перечис-

ленные приложения требуют ферментных препаратов высокой степени чистоты. Вместе с тем, существует множество задач, для которых приемлема более низкая степень очистки фермента, когда реакционные объемы велики и имеют сложный состав. Предлагаются методики биodeградации промышленных отходов, очистки сточных вод и почв. Пероксидазы могут найти применение при разложении красителей, бесхлорном отбеливании целлюлозы [1, 2, 5]. Таким образом, поиск новых источников пероксидаз и разработка простых методик их выделения и очистки остаются актуальными.

Исследована пероксидазная и оксидазная активность водных экстрактов трех разновидностей капусты огородной (*Brassica oleracea*): белокочанной капусты, брокколи, цветной капусты. Для работы использовали части растений, не используемые в пищу: кочерыжки, внешние листья, жилки, после замораживания и гомогенизации.

Активность исследовали спектрофотометрически по начальной скорости окисления ряда субстратов, в рамках ранее разработанной на модельных ферментах (лакказа *Trametes versicolor*, пероксидаза хрена) методики [6]. Использование веществ разной природы и реакционной способности в качестве субстратов-восстановителей повышает вероятность обнаружения пероксидаз в биообъекте и дает информацию об их субстратной специфичности. Многие из них используются по отдельности для определения оксидазной и пероксидазной активности [7–11].

Так как растительные экстракты содержат наряду с пероксидазами оксидазы, способные катализировать в условиях эксперимента окисление таких же субстратов, необходим учет оксидазной активности. Как было показано в экспериментах на модельных ферментах, скорости оксидазной и пероксидазной реакций аддитивны и могут определяться в одном эксперименте.

Все использованные субстраты окисляются с разными скоростями в присутствии исследуемых экстрактов (табл. 1).

Таблица 1

Оксидазная и пероксидазная активность разновидностей капусты

Экстракт субстрат	Белокочанная капуста			Брокколи			Цветная капуста		
	V_o , мкМ/с	$V_{по}$, мкМ/с	$V_{по} /$ $(V_o + V_{по})$	V_o , мкМ/с	$V_{по}$, мкМ/с	$V_{по} /$ $(V_o + V_{по})$	V_o , мкМ/с	$V_{по}$, мкМ/с	$V_{по} /$ $(V_o + V_{по})$
ABTS	0,040	4,45	99%	0,00	2,8	100%	0,008	1,00	98%
о-дианизидин	0,05	3,32	99%	0,00	3,8	100%	0,003	0,42	99%
о-фенилендиамин	0,13	1,75	93%	0,00	2,06	100%	0,005	0,63	98%
фенол	0,015	0,076	83%	0,028	0,013	32%	0,021	-	-
гидрохинон	0,10	1,96	95%	0,39	1,6	80%	0,014	1,71	95%
пирогаллол	0,55	1,6	75%	0,00	2,02	100%	0,028	3,46	94%

Примечание: условия определения: $[S]_0 = 200$ мкМ, $[H_2O_2]_0 = 200$ мкМ, T 35°C, pH 4,6, 0,1 М цитратный буфер pH 4,6. $V_{PC} = 2,5$ мл, $V_Э = 0,1$ мл (1:2 = гомогенат : 0,1 М фосфатный буфер pH 7,4).

Наибольшую активность проявляет экстракт белокочанной капусты. Сравнительный анализ пероксидазной и оксидазной активности всех трех видов показывает значительное преобладание пероксидазной активности над оксидазной во всех случаях, кроме окисления фенола в присутствии экстрактов белокочанной капусты и брокколи.

Использование в системе исследования пирогаллола в качестве субстрата связано с наличием хемилюминесцентного свечения при его окислении в присутствии модельных ферментов. Хемилюминесцентный метод также можно использовать для оценки ферментативной активности. Установлено, что при окислении пирогаллола в присутствии трех исследованных экстрактов также наблюдается хемилюминесценция. Ее интенсивность соотносится с начальными скоростями окисления субстратов.

По данным спектрофотометрического и хемилюминесцентного методов, исследованные экстракты располагаются по уменьшению пероксидазной активности в следующий ряд: белокочанная капуста > брокколи > цветная капуста.

Содержание общего белка в экстрактах, определенное по методу Бредфорда, наибольшее в экстракте брокколи (табл. 2). Экстракты белокочанной и цветной капусты содержат соизмеримое количество белков. Содержание пероксидазы определили по начальной скорости окисления ортофенилендиамина в присутствии экстрактов. При этом наибольшее содержание пероксидазы, как абсолютное, так и относительно общего содержания белка, наблюдается в экстракте белокочанной капусты.

Таблица 2

Содержание общего белка и пероксидазы в экстрактах разновидностей капусты

Экстракт	Содержание белка, г/л*	Содержание пероксидазы, г/л **	Доля фермента в белке, %
Белокочанная капуста	0,45	0,02	4,4
Брокколи	0,73	0,012	1,6
Цветная капуста	0,39	0,002	0,5.

Примечание: * стандарт – альбумин сыворотки крови человека; ** стандарт – пероксидаза хрена.

Учитывая наибольшее содержание фермента и доступность сырья, для работы по выделению белка был взят экстракт кочерыжек и жилок белокочанной капусты.

Алгоритм выделения включал такие этапы: гомогенизация замороженного биоматериала блендером, экстракция (гомогенат : 0,1 М фосфатный буфер pH 7,4 = 1:2), осветление экстракта фильтрованием через полипропиленовое полотно и центрифугированием (4 000 g, 10 мин, 10–15 °С), криоконцентрирование, диализ с подсушиванием, осаждение сульфатом аммония.

Криоконцентрирование наблюдается при замораживании растворов белка, иногда является нежелательным эффектом и не используется, как пра-

вило, в качестве метода выделения ферментов. Как показано в отдельных экспериментах, пероксидазная активность экстракта белокочанной капусты при многократном замораживании-оттаивании практически не уменьшается. Процедура концентрирования заключалась в замораживании порций экстракта при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ и сборе фракций после оттаивания. Целесообразно собирать первую треть или половину объема, содержащую порядка 90% исходного фермента, то есть, удастся достичь концентрирования в несколько раз. Следует учитывать, что концентрируются все растворенные вещества, и низкомолекулярные примеси следует удалять отдельно.

Вторым простым методом концентрирования является диализ с подсушиванием. Обогащенную фракцию после криоконцентрирования диализовали против дистиллированной воды или 0,02 М ТРИС-НСI буфера с рН 7,8 (что предпочтительно, так как повышается стабильность раствора белка), чередуя процедуру диализа с обдуванием вентилятором. Таким способом удается очистить белок от низкомолекулярных примесей, в частности, экстрактивных веществ, обладающих резким запахом, и сконцентрировать белок в несколько раз по сравнению с первичным экстрактом. Теоретически степень концентрирования можно повысить, увеличив время подсушивания. Но длительное выдерживание при комнатной температуре может привести к потере активности, а охлаждение пробы усложнит организацию процесса и замедлит испарение воды.

Белки из диализата осаждали сульфатом аммония, внося его до 80% насыщения раствора при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Осаждение проводили в холодильнике в течение примерно 20 ч. Осадок отделяли центрифугированием (14 000 об/мин, 10 мин) и растворили в 8 мл бидистиллированной воды, которую добавляли в 2 приема, хорошо перемешивая пробу и отделяя нерастворившуюся часть центрифугированием (17 500 g, 10 мин).

Несмотря на то, что криоконцентрирование и диализ с подсушиванием не обеспечивают значительного повышения концентрации белка (табл. 3), они очень просты в исполнении, не требуют дорогостоящего оборудования и расхода реактивов и вполне уместны на начальных этапах концентрирования. Диализ с подсушиванием можно применить и для удаления сульфата аммония после осаждения, если конечный препарат должен быть обессолен или предполагается дальнейшие стадии очистки.

Таблица 3

Эффективность стадий концентрирования пероксидазы

Стадия выделения	$V_{\text{фракции}}$, мл	Степень концентрирования белка	Выход пероксидазы, %
Экстракция	450	1,0	100
Криоконцентрирование	150	2,9	97
Диализ + подсушивание	70	5,7	88
Осаждение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	8,0	26,3	47

Таким образом, исследована пероксидазная и оксидазная активность экстрактов трех разновидностей *Brassica oleracea var. capitata* L. (капусты

огородной). Все объекты катализируют окисление использованных модельных субстратов. При пероксидазном окислении пирогаллола в присутствии исследованных экстрактов наблюдается хемилюминесценция, что позволяет использовать хемилюминесцентный метод при определении активности. Наибольшую активность проявляет экстракт белокочанной капусты.

Отходы капусты белокочанной можно использовать для получения препарата пероксидазы. Использование криоконцентрирования и диализа с подсушиванием позволяет сконцентрировать белок в несколько раз практически без потери пероксидазной активности и получить препарат для дальнейшей очистки.

Библиографический список

1. A Comprehensive Review on Function and Application of Plant Peroxidases / V. P. Pandey, M. Awasthi, S. Singh, S. Tiwari, U. N. Dwivedi // *Biochemistry and Analytical Biochemistry*. 2017. Vol. 6 (1). P. 1–16. doi: 10.4172/2161-1009.1000308
2. Использование базидиальных грибов в технологиях переработки и утилизации техногенных отходов: фундаментальные и прикладные аспекты (обзор) / Н. А. Куликова, О. И. Кляйн, Е. В. Степанова, О. В. Королёва // *Прикладная биохимия и микробиология*. 2011. Т. 47. С. 619–634.
3. *Bioresources and Bioprocess in Biotechnology Exploring Potential Biomolecules* / S. Sugathan, N. S. Pradeep, S. Abdulhameed. Volume 2. Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2017. 442 p. doi: 10.1007/978-981-10-4284-3
4. de Montellano Ortiz. P. R. 10.9 Peroxidases // *Comprehensive Toxicology (Third Edition)*. 2018. Vol. 10. P. 190–207. Doi:10.1016/B978-0-12-801238-3.95620-4
5. Peroxidases / J. D. C. Medina, A. L. Woiciechowski, L. R. C. Guimarães, S. G. Karp, C. R. Soccol // *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products*. Elsevier B.V. 2017. doi:10.1016/B978-0-444-63662-1.00010-5
6. Чабак И. Е., Кравченко Е. М., Одарюк И. Д. Оксидазная и пероксидазная активность мицелия вёшенки обыкновенной // *Химическая термодинамика и кинетика : научные труды X Междунар. науч. конф. Великий Новгород : НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2020. 284 с.*
7. Baldrian P. Fungal laccases – occurrence and properties // *FEMS Microbiology Reviews*. 2006. Vol. 30. P. 215–242. doi:10.1111/j.1574-4976.2005.00010.x
8. Laccase: Properties, Catalytic Mechanism, and Applicability / A. I. Yaropolov, O. V. Skorobogat'ko, S. S. Vartanov, S. D. Varfolomeyev // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 1994. Vol. 49. P. 257–280. doi: 10.1007/BF02783061
9. Biochemical Characteristics of Three Laccase Isoforms from the Basidiomycete *Pleurotus nebrodensis* / X. Yuan, G. Tian, Y. Zhao, L. Zhao, H. Wang, T. Bun Ng // *Molecules*. 2016. Vol. 21. (2) P. 203–218. doi: 10.3390/molecules21020203
10. Pelaez F., Martinez M. J., Martinez A. T. Screening of 68 species of basidiomycetes for enzymes involved in lignin degradation // *Mycological Research*. 1995. Vol. 99 (1). P. 37–42. doi: 10.1016/S0953-7562(09)80313-4
11. Purification and characterization of an extracellular laccase from solid-state culture of *Pleurotus ostreatus* HP-1 / H. Patel, S. Gupte, M. Gahlout, A. Gupte // *3 Biotech*. 2014. Vol. 4(1). P. 77–84. doi:10.1007/s13205-013-0129-1

НАТУРАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ И ТОРФА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

А. В. Малышева, Н. В. Сырчина

Вятский государственный университет, malysheva.lina.97@mail.ru

Сорбирующие составы на основе глауконитсодержащих хвостов обогащения фосфоритов (эфелей) и торфа низкой степени разложения могут найти применения для очистки сточных и природных вод от нефтепродуктов. Наилучший результат очистки воды обеспечивается при содержании в сорбирующем составе 10–20% торфа и 90–80% эфелей, содержащих 65–70% глауконита.

Ключевые слова: хвосты обогащения фосфоритов, глауконит, натуральные сорбенты, очистка водоемов от загрязнения нефтепродуктами

Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных и опасных загрязнителей окружающей среды. К негативным экологическим последствиям приводят процессы добычи, переработки, транспортирования и утилизации углеводородного сырья, а также практически всех продуктов, получаемых на его основе. Масштабное загрязнение окружающей среды вызывают техногенные аварии, разливы нефти и нефтепродуктов, несанкционированные сбросы углеводородов в водные источники и грунт [1]. Широкое использование воды в различных производственных циклах нефтеперерабатывающих предприятий (НПП) приводит к образованию большого количества сточных вод, загрязненных углеводородами и различными реагентами. Сточные воды НПП существенно отличаются друг от друга по составу и степени загрязненности. Характеристики стоков во многом зависят от качества перерабатываемой нефти и ассортимента получаемых продуктов. Чаще всего стоки НПП содержат такие опасные загрязнители, как масло- и нефтепродукты, парафины, сульфаты, жирные кислоты, ПАВ, фенолы, карбамид, циклические органические углеводороды и др. Многообразие загрязняющих веществ делает очистку сточных НПЗ непростым и многоступенчатым процессом. Особую проблему представляет очистка воды от нефтепродуктов, образующих устойчивые эмульсии.

В настоящее время для очистки воды от нефти и нефтепродуктов наибольшее применение находит сорбционный метод. К сорбентам, пригодным для использования в природной среде, предъявляются такие требования как экологическая безопасность, низкая стоимость, высокая сорбционная емкость, доступность сырьевой базы [2]. Разработка составов и технологии соответствующих сорбентов представляет практически значимую и актуальную задачу.

Цель настоящей работы состояла в разработке состава натурального сорбента, пригодного для очистки сточных и природных вод от нефти и нефтепродуктов.

В качестве объектов исследования использовали торф верховой низкой степени разложения (органический сорбент) и глауконитсодержащие хвосты обогащения желваковых фосфоритов (минеральный сорбент).

Как торф, так и глауконит находят широкое применение в качестве натуральных сорбентов нефтепродуктов [3, 4]. Для сфагновых торфов низкой степени разложения характерна экологическая безопасность, высокая сорбционная емкость по отношению к нефтяным углеводородам, невысокая стоимость, огромные запасы и доступность сырья, пригодность для утилизации отработанного сорбента методом компостирования или сжигания. Глауконит также является доступным и экологически безопасным натуральным сорбентом, применяемым для очистки воды от широкого спектра загрязняющих веществ, включая нефтепродукты. РФ обладает огромными запасами минералов группы глауконита, однако глаукониты обычно входят в состав кварцево-глауконитовых песков. Процесс очистки глауконита от кварца и других примесей достаточно энергоемкий, что приводит к существенному удорожанию целевого продукта. В настоящей работе в качестве сорбента нефтепродуктов использовали отходы обогащения фосфоритов – глауконитсодержащие хвосты обогащения (эфеля), отобранные на территории хвостохранилища Верхнекамского фосфоритного рудника. Эфеля представляют собой мелкозернистый песок фракцией преимущественно 1,1–0,3 мм. Основными компонентами эфелей являются глауконит (65–70%), кварц, фосфориты мелких и мельчайших фракций, глинистые и известковые материалы [5, 6]. Отдельные минералы образуют между собой трудноразделимые сростки. Содержание, % P_2O_5 в эфеле – $6,0 \pm 0,5$; K_2O – $3,1 \pm 0,5$; SiO_2 – $48,0 \pm 2,3$; $Fe_2O_3 + FeO$ – $19,3 \pm 1,1$; Al_2O_3 – $9,4 \pm 1,3$; CaO – $8,0 \pm 0,7$.

Образцы торфа для проведения исследований отбирали на месторождении Отворское (Кировская обл., производственный участок Гороховский, АО «ВяткаТорф»). Степень разложения торфа – не более 15%; насыпная плотность – $0,18 \text{ г/см}^3$; активная кислотность (рН_{водн.}) – 3,7; обменная кислотность (рН_{KCl}) – 2,8; зольность – 2,9%. При низкой степени разложения структура торфа менее нарушена, он обладает более высокой пористостью, удельной поверхностью, более развитой структурой, по сравнению с торфом высокой степени разложения. Уменьшение зольности и степени разложения торфа приводит к улучшению его сорбирующих свойств по отношению к нефти и нефтепродуктам.

Подготовка торфа включала операции высушивания при температуре $95 \pm 2^\circ \text{C}$ до постоянной массы, измельчение до 0,5 мм и просеивание. Глауконит перед включением в состав сорбента также просеивали с целью отделения фракций крупнее 1 мм. Подготовленные материалы смешивали в разной пропорции (согласно вариантам эксперимента). Сорбционные свойства приготовленных составов оценивали по отношению к дизельному топливу марки

Л (плотность 875 г/дм³ при 20°C) и керосину марки Т-1 (плотность 819 г/дм³ при 20°C).

Исследования проводили в лабораторных условиях. В мерные цилиндры наливали 200 см³ дистиллированной воды (22±1°C) и добавляли 3 см³ керосина или дизельного топлива. Сверху насыпали сорбенты. Образцы оставляли в покое на 5 дней. Через 5 дней определяли количество оставшихся на поверхности воды нефтепродуктов. Эксперимент проводили в трех повторностях. Статистическую обработку полученных данных выполняли в программе Microsoft Excel по общепринятым методикам.

Варианты состава сорбентов, %:

- 1) Эфель 60 + торф 40
- 2) Эфель 70 + торф 30
- 3) Эфель 80 + торф 20
- 4) Эфель 90 + торф 10
- 5) Эфель 100
- 6) Торф 100

В качестве контроля использовали воду с добавкой керосина или дизельного топлива без внесения сорбента.

Результаты эксперимента приведены в таблице (средние арифметические значения показателей и среднеквадратические отклонения).

Таблица

Оценка сорбционных свойств сорбентов разного состава

Вариант состава сорбента	Дизельное топливо (ДТ)		Керосин	
	емкость поглощения, г на 1 г сорбента	визуальная оценка	емкость поглощения, г на 1 г сорбента	визуальная оценка
1	2	3	4	5
1	0,33±0,03	Вода прозрачная светло-желтого цвета, на поверхности частицы торфа, на дне крупные агрегаты сорбента и ДТ	0,09±0,01	Вода ярко желтого цвета, в воде взвешены частицы торфа, на поверхности частицы торфа, на дне мелкие агрегаты сорбента и керосина
2	0,33±0,02	Вода прозрачная, желтоватого оттенка, на поверхности частицы торфа, на дне крупные агрегаты сорбента и ДТ	0,12±0,01	Вода желтого цвета, в воде взвешены частицы торфа, на поверхности частицы торфа, на дне мелкие агрегаты сорбента и керосина
3	0,39±0,04	Вода бесцветная, нет взвешенных частиц, на поверхности частицы торфа, на дне крупные агрегаты сорбента и ДТ	0,21±0,02	Вода желтоватого цвета без взвешенных частиц, на поверхности частицы торфа, на дне мелкие агрегаты сорбента и керосина

1	2	3	4	5
4	0,44±0,03	Вода бесцветная, нет взвешенных частиц, на дне крупные агрегаты сорбента и ДТ	0,27±0,03	Вода бесцветная без взвешенных частиц, на дне мелкие агрегаты сорбента и керосина
5	0,30±0,01	Вода бесцветная, нет взвешенных частиц, на дне крупные агрегаты сорбента и ДТ	0,06±0,01	Вода бесцветная без взвешенных частиц, на дне мелкие агрегаты сорбента и керосина
6	Оценка емкости затруднена	Поверхность воды покрыта смесью торфа и ДТ, на дне агрегаты сорбента и ДТ, в толще воды взвешенные частицы, цвет воды желто-коричневый	Оценка емкости затруднена	Поверхность воды покрыта смесью торфа и керосина, на дне агрегаты сорбента и керосина, в толще воды взвешенные частицы, цвет воды желто-коричневый

Согласно полученным данным, наилучшие результаты очистки воды от нефтепродуктов были получены при использовании сорбентов, содержащих 80–90% эфеля и 20–10% торфа. Включение в состав сорбентов более значительных количеств торфа приводит к окрашиванию воды в желтый цвет, что может быть связано с переходом в раствор гумусовых веществ. Чем выше содержание торфа в сорбенте, тем интенсивнее цвет воды. Следует отметить, что накопление в воде гумусовых веществ сопряжено с негативными последствиями для водной биоты [7].

Вариант сорбента, содержащего 80% эфеля и 20% торфа можно признать оптимальным, поскольку соответствующий состав обеспечивает быстрое образование и оседание на дно агрегатов, при этом в воде и на поверхности практически не остается взвешенных частиц.

Выполненные исследования свидетельствуют о возможности и перспективности использования натуральных сорбентов на основе торфа и хвостов обогащения фосфоритов для очистки сточных и природных вод от нефти и нефтепродуктов. Нанесение сорбентов на загрязненную поверхность воды приводит к быстрому агрегированию пленки углеводородов и оседанию агрегатов на дно. Наличие в составе эфеля фосфора, калия, серы и комплекса ценных микроэлементов может способствовать активации микроорганизмов-деструкторов углеводородов, в результате чего очистка водоемов от опасных загрязнений будет происходить более эффективно. Данный аспект применения сорбентов типа «глауконит+торф» требует дополнительных исследований.

Сорбенты на основе эфеля и торфа могут найти применение в качестве сменных фильтрующих составов в засыпных фильтрах, предназначенных для очистки воды от нефтепродуктов. Доступность основных компонентов сорбционных составов, их невысокая цена, экологическая безопасность позволяют

использовать соответствующие составы для очистки больших объемов загрязненной воды.

Библиографический список

1. Владимиров В. А., Дубнов П. Ю. Аварийные и другие несанкционированные разливы нефти // Стратегия гражданской защиты: проблемы и исследования. 2013. № 1. С. 365–382.
2. Очистка нефтесодержащих сточных вод с помощью природных и искусственных сорбентов / Н. М. Привалова, М. В. Двадненко, А. А. Некрасова, О. С. Попова, Д. М. Привалов // Научный журнал КубГАУ. 2015. № 113. С. 297–307.
3. Антропова Н. А. Сорбенты для ликвидации нефтяных разливов на основе верхних слаборазложившихся торфов Томской области // МНИЖ. 2015. № 1–1 (32). С. 77–79.
4. Мэжри Р., Перегудов Ю. С., Горбунова Е. М. Технология получения модифицированных нефтесорбентов // Вестник ВГУИТ. 2020. № 4 (86). С. 247–253.
5. Перспективы использования хвостов обогащения фосфоритов в качестве удобрений для органического земледелия / Н. В. Сырчина, Т. Я. Ашихмина, Н. Н. Богатырёва, Г. Я. Кантор // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 1. С. 160–166. doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-160-166
6. Глаукониты Вятско-камского фосфоритоносного бассейна / Н. В. Сырчина, Т. Я. Ашихмина, Н. Н. Богатырёва, Г. Я. Кантор // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 2. С. 117–122. doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-117-122.
7. Маркина Е. О., Сырчина Н. В., Олькова А. С. Исследование протекторных свойств торфогеля // Экология родного края: проблемы и пути их решения : материалы XII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. 2017. С. 227–230.

СЕКЦИЯ 3 БИОТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ

ОЦЕНКА МИКРОБИОЦЕНОЗОВ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ КРЕОЗОТОМ

Э. Х. Сакаева, С. Э. Байрамова, Л. В. Рудакова

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
elya2182@mail.ru*

Представлена оценка микробиоценоза почв, загрязненных креозотом. В качестве контроля использована дерново-подзолистая почва. Основными группами микроорганизмов, характеризующими микробиоценоз, были использованы сапрофитные бактерии, углеводородоокисляющие микроорганизмы, бактерии *p. Azotobacter*, актиномицеты и микроскопические грибы.

Ключевые слова: креозот, микробиоценоз, микроорганизмы, бактерии, дерново-подзолистая почва.

Креозот широко используют для обработки железнодорожных шпал в качестве сверхпрочного консерванта. Креозот представляет собой многокомпонентную смесь, которая получена в результате перегонки каменноугольной смолы. Основное место в этой смеси принадлежит полициклическим ароматическим углеводородам [1]. Несмотря на широкое использование креозота для обработки древесины в промышленности по всему миру (более 80 % шпал во всем мире, согласно статистике, обрабатывается креозотом и соединениями с креозотом) необходимо отметить недостаточную изученность влияния креозота на окружающую среду [2, 3].

В окружающую среду креозот может поступать различными путями. Это и размещение отработанных шпал, и в результате разливов из резервуаров креозота при их транспортировке и хранении.

В процессе старения и износа железнодорожных шпал креозот просачивается в почву, попадает в поверхностные и подземные воды. При выходе на поверхность обработанной древесины происходит испарение креозота в атмосферу и фотоокисление. Основными поглотителями креозота являются подземные воды, осадочные породы, почва, при этом компоненты креозота сохраняются десятилетиями, особенно вблизи источников загрязнения тем самым приводя к уничтожению растений, насекомых, мелких животных и разрушению экосистем [2, 4].

В почве, загрязненной креозотом подавляются реакции аммонификации и нитрификации, увеличивается вязкость и плотность почвенной массы, резко

снижаются окислительно-восстановительные и ферментативные процессы. Заполнение креозотом порового пространства, сопровождается вытеснением воздуха, что создает неблагоприятный водно-воздушный режим. Почвенные микроорганизмы неоднозначно реагируют на появление креозота. При небольшой концентрации загрязнителя увеличивается количество бактерий и грибов, но при сильном и долговременном воздействии происходит гибель микроорганизмов [1, 4].

В настоящей работе проведены исследования по оценке микробиоценозов почв, загрязненных креозотом.

Для изучения микробиоценозов почв были проведены экспериментальные исследования с использованием дерново-подзолистой почвы, загрязненной креозотом в количестве 1, 5, 10 и 20 г/кг. В качестве контрольного образца была выбрана незагрязненная дерново-подзолистая почва (ДПП). В загрязненных и контрольном образцах почвы определяли основные группы микроорганизмов, которые позволяют в общем оценить микробиоценоз почв – это сапрофитные бактерии, углеводородокисляющие микроорганизмы (УВОМ), бактерии р. *Azotobacter*, актиномицеты и микроскопические грибы.

Результаты экспериментальных исследований показали, что при небольшом количестве креозота в почве (1 и 5 г/кг) наблюдается незначительное повышение численности сапрофитных бактерий по сравнению с ДПП. При повышении концентрации креозота от 10 до 20 г/кг, количество сапрофитов резко сокращалось по сравнению с чистой ДПП.

Зависимость численности углеводородокисляющих микроорганизмов, не позволяет однозначно оценить воздействие креозота на данную группу микроорганизмов. При содержании креозота 1 г/кг наблюдается активное развитие углеводородокисляющих микроорганизмов и их численность возрастает в два раза по сравнению с контрольным образцом. Это можно объяснить наличием в составе креозота доступных для углеводородокисляющих микроорганизмов субстратов. При увеличении содержания креозота от 5 г/кг до 10 г/кг наблюдалось полное подавление жизнедеятельности УВОМ. Увеличение концентрации креозота до 20 г/кг привело к росту УВОМ, но меньше чем в чистой ДПП. Для подтверждения и объяснения выявленного факта требуется проведение дополнительных исследований.

Бактерии р. *Azotobacter* наиболее часто используются как индикаторы химического загрязнения почвы. Этот род бактерий обитает в почвах и способен в результате процесса азотфиксации преобразовывать газообразный азот в растворимую форму, доступную для растений. По биологическим показателям роста и развития бактерий можно судить о степени загрязнения почвы и токсичности привнесенных в нее компонентов. В рамках исследований оценено воздействие креозота на бактерии рода *Azotobacter* sp. В таблице представлена характеристика количественного и качественного роста бактерий *Azotobacter* sp.

В рамках экспериментальных исследований учитывался не только процент обрастания комочков, но и средний диаметр колоний.

Характеристика роста бактерий р. *Azotobacter* sp.

	Концентрация креозота в почве, г/кг				ДПП
	1	5	10	20	
Процент обрастания комочков, %	2,5	5	0	0	100
Средний диаметр колоний, мм	15	5,5	0	0	18–20

При концентрации креозота 1 г/кг наблюдался малый процент роста бактерий р. *Azotobacter*, но при этом диаметр колоний приближался к размерам колоний в ДПП. При повышении концентрации до 5 г/кг, наблюдался рост бактерий р. *Azotobacter*, но размер колоний был незначительный. При повышении концентрации креозота до 10 и 20 г/кг происходило полное угнетение бактерий данного рода.

Преобладающим видом азотфиксирующих бактерий был *Azotobacter chroococcum*.

При повышении концентрации креозота в почве наблюдалась прямая зависимость численности актиномицетов и содержания креозота. Чем выше концентрация креозота, тем ниже численность актиномицетов. При этом стоит отметить, что содержание креозота в количестве 20 г/кг не оказывало полного ингибирования на рост актиномицетов.

Похожая картина наблюдалась и с ростом микроскопических грибов. При повышении концентрации креозота наблюдалось постепенное снижение численности микроскопических грибов. При содержании креозота 20 г/кг количество грибов на 30 % ниже по сравнению с ДПП.

По результатам экспериментальных исследований было установлено, что креозот оказывает ингибирующее действие на все группы микроорганизмов. При этом небольшое количество креозота 1 г/кг может оказывать стимулирующее действие на отдельные группы микроорганизмов (сапрофитные бактерии, УВОМ, бактерии р. *Azotobacter*). Данная величина может являться стресс-фактором для указанных групп микроорганизмов.

Библиографический список

1. Influence of environmental pollution with creosote oil or its vapors on biomass and selected physiological groups of microorganisms / T. Krzyśko-Łupicka, K. Cybulska, P. Kołosowski, A. Telesiński, A. Sudół // Web of Conferences 22. 2017. № 3. С. 35–39. doi: 10.1051/e3sconf/20172200092
2. Руководство ЕМЕП/ЕАОС по инвентаризации выбросов загрязняющих веществ 2019. Техническое руководство по подготовке национальных инвентаризаций выбросов – European Environment Agency, 2020. [Электронный ресурс] – URL: <https://www.eea.europa.eu/www/ru/publications/rukovodstvo-emep-eaos-po-inventarizacii-vybrosov-2019> (дата обращения 20.10.2021).
3. Environmental Forensics Aspects of PAHs from Wood Treatment with Creosote Compounds / Brian Murphy [and others] // Environmental Forensics. 2018. No. 10. С. 151–156. doi: 10.1080/15275920590952829
4. Melber C., Kielhorn J., Mangelsdorf I. Concise International Chemical Assessment Document 62. Coal Tar Creosote. World Health Organization Geneva, 2004. P. 30–45.

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОБНЫХ ЦЕЛЛЮЛАЗ

Н. А. Боков^{1,2}, И. Г. Широких^{2,3}

¹ *Вятский государственный университет, nikita-bokov@mail.ru,*

² *ФГБНУ «Федеральный аграрный научный центр Северо-Востока
имени Н. В. Рудницкого», irgenal@mail.ru,*

³ *Институт биологии Коми НЦ УрО РАН*

Проведен анализ современного состояния работ, посвященных переработке целлюлозных отходов из бытовых, промышленных и муниципальных источников в хозяйственно ценные продукты с помощью биотехнологических процессов. Показано, что современные технологии биоконверсии отходов снижают их вредное воздействие на окружающую среду, а также служат альтернативным источником для топливной энергетики, что уменьшает растущую зависимость производственных циклов от ископаемого топлива.

Ключевые слова: целлюлозосодержащие отходы, биоконверсия, ферменты целлюлазного комплекса, микроорганизмы-целлюлолитики.

Экологические проблемы стимулируют создание новых «чистых технологий», которые могут быть использованы в производстве товаров, важных для химической, энергетической и пищевой промышленности. Эта практика использования альтернативных материалов требует меньше энергии и уменьшает количество загрязняющих веществ в промышленных сточных водах, а также является более экономически выгодной из-за снижения производственных затрат. Учитывая это, сценарии использования остатков агропромышленных, лесных и городских отходов в процессах биоконверсии включают использование отходов в качестве субстратов для культивирования микроорганизмов, которые могут производить белки, органические кислоты, биологически важные вторичные метаболиты, ферменты. Примечательно, что микробные ферменты могут быть как продуктами, так и инструментами в этих биопроцессах [1].

Цель работы – обзор существующих и еще разрабатываемых технологий переработки целлюлозных отходов агропромышленного комплекса.

В ходе работы были изучены материалы научных исследований в области переработки отходов, содержащих целлюлозу. Поиск источников проводили в библиографических базах, научных электронных библиотеках и поисковых системах: ResearchGate (<https://www.researchgate.net>), Scopus (www.scopus.com), National Center for Biotechnology Information (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>). Глубина поиска – с 1980 г.

В России ежегодно накапливается до 300 млн т целлюлозосодержащих промышленных (гидролизный лигнин), сельскохозяйственных (солома, стебли, жмых и др.), а также до 50 млн т органических твердых бытовых отходов

(ТБО: бумага, картон), которые в естественных условиях разлагаются в течение длительного периода времени и являются потенциальными источниками сырья [2]. По сравнению с химическим гидролизом биологическая деградация целлюлозной биомассы требует небольших объемов химикатов и проводится в достаточно мягких условиях. Кроме того, химические гидролизаты, перед проведением ферментации, должны быть детоксифицированы, чего не требуется при биоконверсии. Следовательно, ферментативный гидролиз лигноцеллюлозных субстратов является более экономичным и экологичным процессом [3].

Существует множество продуцентов целлюлаз: грибы из родов *Trichoderma*, *Humicola*, *Penicillium* и *Aspergillus* способны разрушать целлюлозу, продуцируя большое количество внеклеточных целлюлаз [4, 5]. Однако результаты многочисленных исследований показывают, что только некоторые штаммы способны секретировать комплекс целлюлаз, которые имеют практическое применение в ферментативном гидролизе целлюлозы, а также в биоконверсии органических ТБО.

Ниже будут охарактеризованы направления, в которых активно используются микробные целлюлазы для переработки разнообразных отходов.

Deinking (обесцвечивание) или облагораживание макулатуры – это промышленный процесс удаления печатной краски с целлюлозных волокон в макулатуре. При традиционном удалении краски используются большие количества химикатов, что делает метод дорогостоящим и экологически опасным, а также увеличивает выбросы загрязняющих веществ. Основным преимуществом биологической очистки от краски является возможность избежать использования щелочи во время процесса. Это предотвращает пожелтение бумаги. Сами по себе целлюлазы или сочетания целлюлаз с ксиланазой могут удалять краски с различных типов бумажных отходов [6]. Преимущества, связанные с ферментативным удалением краски, – чистый внешний вид бумаги, повышенная яркость, а также снижение загрязнения окружающей среды.

Целлюлоза, которая по природе является полисахаридом, не растворяется в воде и в обычных органических растворителях. На любых городских очистных сооружениях, особенно на очистных заводах бумажной и текстильной промышленности, активный ил содержит большое количество целлюлозы и других органических веществ. С конца прошлого века в западных странах ежегодно наблюдается увеличение производства избыточного активного ила, используемого на очистных сооружениях [7]. Активный ил содержит, как правило, большое количество бактерий, которые накапливаются и образуют хлопья, состоящие из прокариот (бактерии, археи) и эукариот (водоросли, грибы), удерживаемых вместе внеклеточными полимерными веществами (EPS), доля которых может достигать 60–70%. Для разрушения избыточной биомассы активного ила на нее можно активно воздействовать ферментативными препаратами. Смеси протеаз, липаз и эндоглюканаз могут повысить растворимость активного ила. Использование целлюлаз оказалось эффектив-

но для гидролиза целлюлозы илового осадка. Исследования показали, что препараты, содержащие несколько видов грибов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus* и *Myrothecium*, обладающих способностью продуцировать целлюлазу, хорошо разрушают излишний активный ил [8]. Препараты, содержащие несколько видов грибов, ускоряют гидролиз илового осадка, благодаря комбинации ферментов, а симбиотическая ассоциация смеси грибов может усиливать колонизацию субстрата. Таким образом, найдено недорогое и эффективное решение для минимизации осадка на водоочистных сооружениях.

Экологически целесообразной технологией утилизации органических отходов, которые производят промышленные и муниципальные предприятия или животноводческие хозяйства, является компостирование. Производство высококачественного компоста за счет совместной работы разных микроорганизмов может стать альтернативой дорогим химическим удобрениям. Компосты, приготовленные из городских отходов, хотя и наиболее доступны, но, как правило, содержат мало азота и фосфора и, таким образом, являются плохим источником питательных веществ для роста растений [9]. Поэтому их необходимо соответствующим образом преобразовать в обогащенный питательными веществами органический навоз с использованием микробных культур. Из компоста городских отходов выделяют гриб *Chaetomium thermophilum*, который продуцирует внеклеточные ферменты фенолоксидазу и пероксидазу, чем способствует образованию полиароматических гуминовых веществ. Так же сообщалось о способности *Bacillus licheniformis*, *Trichoderma viride* и *Trichoderma* sp., *Candida rugopelliculosa*, *Bacillus casei* и *Lactobacillus buchneri* ускорять гумификацию органических отходов в процессе компостирования [10].

Производственные отходы овощей и фруктов, остающиеся после их переработки в соки, пюре и другую пищевую продукцию часто выбрасываются на свалки или остаются гнить на территории предприятий на открытом воздухе. Они не только испускают неприятный запах, но также привлекают птиц, крыс, мышей и других переносчиков различных заболеваний. Использование растительных отходов пищевой промышленности для производства биогаза может решить некоторые экологические проблемы, а также может снизить зависимость предприятий, которые занимаются переработкой овощей и фруктов, от газа и других ископаемых источников топлива. Также из этих отходов можно путем твердофазной ферментации производить этанол и бутанол [3].

Отходы, остающиеся после уборки различных сельскохозяйственных культур, так же могут быть переработаны с использованием целлюлазы до глюкозы, а затем – в этиловый спирт. Культуры бактерий, используемые для производства фермента для этой цели, относятся к родам *Bacillus*, *Klebsiella* и *Pseudomonas*.

Целлюлоза и гемицеллюлоза составляют основную часть всех растений. Поэтому для остатков сельскохозяйственных культур (остаточные стебли, солома, листья, корни, шелуха, скорлупа и т. д.), отходов переработки сельскохозяйственных культур, включая фрукты и овощи, используют термин «зеленые» целлюлозные отходы [11]. Большинство развитых стран практикует отдельный сбор отходов, в ходе чего целлюлозные отходы отделяют от других видов отходов. После этого «зеленые отходы» механически измельчаются (рис.) и могут быть использованы для производства биоэтанола, компоста или в качестве корма для скота.



Рис. Отходы сельского хозяйства как источник ценного сырья.
Цит. по [12] с изменениями

В последние годы ускорился поиск «зеленых» технологий для переработки отходов с целью получения продуктов, представляющих промышленный интерес. Развиваются исследования по использованию лигноцеллюлозных отходов в процессах культивирования микроорганизмов для получения целлюлаз, ксиланаз, лигниназ и других ферментов, имеющих потенциал для различных биотехнологических применений. Тем не менее, для эффективного преобразования лигноцеллюлозных материалов в продукты, представляющие промышленный интерес, необходимо преодолеть некоторые узкие места. Например, большое значение имеет поиск новых штаммов микроорганизмов, подходящих для промышленного культивирования, продуцирующих ферменты с характеристиками, соответствующими запросам биотехнологической отрасли, для которой они предназначены.

Библиографический список

1. Sánchez C. Lignocellulosic Residues: Biodegradation and Bioconversion by Fungi // *Biotechnology Advances*. 2008. Vol. 27. P. 185–194. doi: 10.1016/j.biotechadv.2008.11.001

2. Громова Н. Ю. Теоретические аспекты биоконверсии целлюлозосодержащих отходов // Известия Международной академии аграрного образования. 2012. Вып. 15. Т. 1. С. 8–12.
3. Ryu D. D. Y., Mandels M. Cellulases: biosynthesis and applications // Enzyme Microb. Technol. 1980. Vol. 2. P. 173–196.
4. Enzymatic hydrolysis of sorghum straw using native cellulase produced by *T. reesei* NCIM 992 under solid state fermentation using rice straw / A. V. Rodhe, L. Sateesh, J. Sridevi, B. Venkateswarlu // 3 Biotech 1. 2011. Vol. 1. P. 207–215. doi: 10.1007/s13205-011-0024-6
5. Gautam S., Bundela P., Pandey J. Prevalence of fungi in municipal solid waste of Jabalpur city (MP) // Basic Appl. Mycol. 2009. Vol. 8. P. 80–81.
6. Complete genome sequence of the complex carbohydrate-degrading marine bacterium, *Saccharophagus degradans* strain 2-40T / R. M. Weiner, L. E. Taylor, B. Henrissat, L. Hauser // PLoS One. 2008. Vol. 4. P. 1–13. doi: 10.1371/journal.pgen.1000087
7. Ginestet P. Comparative Evaluation of Sludge Reduction Routes London: IWA Publishing, 2006. 108 p.
8. Hageskal, G., Bundela P. The study of fungi in drinking water // Mycol. Res. 2009. Vol. 113. P. 165–172. doi: 10.1016/j.mycres.2008.10.002
9. Composting of municipal solid waste of Jabalpur City / S. Gautam, P. Bundela, A. Pandey, M. Awasthi // Global J. Environ. Res. 2010. Vol. 4. P. 43–46.
10. Kumar R. Developing value added bioactive timber waste vermicompost with addition of microbial inoculants // Int. J. Environ. Waste Manage. 2013. Vol. 11 P. 420–429. doi: 10.1504/IJEWM.2013.054240
11. Jørgensen H., Kristensen J. B., Felby C. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities // Biofuels, Bioprod. Biorefin. 2007. Vol. 1. P. 119–134. doi: 10.1002/bbb.4
12. New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering Microbial Cellulase System Properties and Applications / Editor: V. K. Gupta Oxford : Elsevier, 2016. 518 p.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ОТХОДОВ В МИКОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

Д. В. Попыванов

*Федеральный аграрный научный центр Северо-Востока им. Н. В. Рудницкого,
Вятский государственный агротехнологический университет, lfast@mail.ru*

В статье представлен опыт использования растительных отходов сельского хозяйства и деревообработки в целях создания микополимеров – материалов на основе растительного сырья, связующим компонентом в которых выступает мицелий ксилотрофных базидиальных грибов. Полученные на основе грибного мицелия биополимеры обладают достаточной прочностью для применения в упаковке, сфере дизайна и выступают альтернативой пластикам из традиционных материалов, являясь при этом полностью биоразлагаемыми.

Ключевые слова: биополимеры, растительные отходы, биоконверсия, базидиомицеты, грибы.

Отходы лесопромышленного комплекса, как наиболее значимого в экономике Кировской области, занимают значительные площади, накапливаясь в местах складирования. Длительный период разложения таких отходов обусловлен суровыми климатическими условиями: так, средняя годовая температура воздуха в городе Кирове составляет + 2,6 °С, что препятствует активной жизнедеятельности микроорганизмов, разрушающих древесные отходы от лесозаготовки и лесопереработки. Одним из способов решения проблемы древесных отходов в настоящее время является их переработка в топливные гранулы (пеллеты). Растительные отходы сельского хозяйства также вносят значительный вклад в загрязнение окружающей среды на территории области. Большая часть растительных отходов используется в животноводстве на корм и подстилку скоту, некоторые отходы измельчаются на полях.

Базидиальные грибы, относящиеся к группе ксилотрофов, принимают активное участие в процессе биологического разложения лигноцеллюлозных отходов, образующихся в результате деятельности лесопромышленного и сельскохозяйственного комплексов. Ксилотрофные базидиомицеты обладают в наивысшей степени развитым ферментативным аппаратом. Основными ферментами трутовых грибов являются целлюлаза, разрушающая клетчатку древесины через ряд промежуточных продуктов до глюкозы и носящая адаптивный характер; пектиназа, амилаза, ксилоназа – гидролитические ферменты, участвующие в разложении углеводов; комплекс окислительных ферментов – полифенолоксидаз, ответственных за расщепление лигнина [1].

Большинство ксилотрофных видов базидиомицетов относят к семейству *Polyporaceae* или трутовым грибам. В природе трутовики произрастают на отмерших и живых стволах деревьев, валежнике, порубочных остатках, способны повреждать пиломатериалы и деревянные строения. Плодовые тела трутовых грибов зачастую имеют жесткую структуру, которая по прочности значительно превосходит разлагаемый грибом субстрат. Высокая прочность плодовых тел трутовых грибов послужила причиной для активных исследований грибов в целях создания новых материалов.

Апикальный рост мицелия позволяет грибам колонизировать любой объем субстрата, открывая новые возможности в создании микополимеров – материалов на основе растительных отходов, где связующим компонентом выступает мицелий ксилотрофного базидиомицета. Полученные в настоящее время в лабораторных условиях образцы микополимеров характеризуются гетерогенностью и зависят от состава, размеров частиц субстрата и вида гриба. В целом, свойства микополимеров близки к строительным пенам (табл.).

Технологический процесс выращивания микополимеров состоит из нескольких этапов, включающих подготовку субстрата, инокулирование субстрата мицелием, культивирование гриба и высушивание готового микополимера для инактивации роста мицелия и увеличения его прочности.

Подготовка субстрата состоит из измельчения и замачивания растительных отходов, дальнейшего слива излишков воды и стерилизации. Время стерилизации определяется согласно объему фасуемого субстрата и выявля-

ется опытным путем. После остывания до температуры 22–24 °С субстрат инокулируется культурой базидиомицета и происходит застание при температуре 22–24 °С в течение 10–15 суток.

Таблица

Физические характеристики микополимеров и экструдированного пенополистирола

Вид гриба	Состав субстрата	Плотность, г/см ³	Прочность на сжатие, МПа	Предел прочности, МПа	Источник литературы
<i>Trametes coccinea</i>	Сосновый опил (94%), пшеничные отруби (5%), карбонат кальция (1%)	0,32	1,3	–	[2]
<i>Pleurotus albidus</i>		0,3	0,4	–	
<i>Lentinus velutinus</i>		0,35	1,3	–	
<i>Ganoderma</i> sp.	Отходы хлопка различного размера (0,1–51 мм), крахмал, гипс	0,06–0,22	0,001–0,077 (для плотности 0,032 г/см)	0,007–0,250 (для плотности 0,032 г/см)	[3]
<i>Trametes versicolor</i>	Волокна конопли	0,17–0,26	0,0240,093	–	[4]
<i>Pleurotus ostreatus</i>	Опил (порода дерева неизвестна)	0,18	–	–	[5]
	Хлопковые волокна	0,35	–	0,13	[6]
	Рапсовая солома и буковые опилки отруби	0,13	–	0,01	
<i>Trametes ochracea</i>	Рапсовая солома и буковые опилки отруби	0,1	–	0,04	
Экструдированный пенополистирол		0,03	0,4	0,05	[2]

Перенос полностью заросшего субстрата в требуемые формы позволяет существенно снизить риск контаминации и ускорить процесс формирования готового изделия. Таким образом в Федеральном аграрном научном центре Северо-Востока имени Н. В. Рудницкого на базе лаборатории молекулярной биологии и селекции получено 20 экспериментальных образцов микополимеров на основе 10 видов ксилотрофных базидиомицетов. Для выращивания использовалось 2 варианта субстрата: березовый опил с добавлением зерна ржи в соотношении 6:1 и осиновый опил с добавлением зерна овса в соотношении 6:1 (рис.). В настоящее время проводятся лабораторные исследования физико-механических свойств полученных образцов.

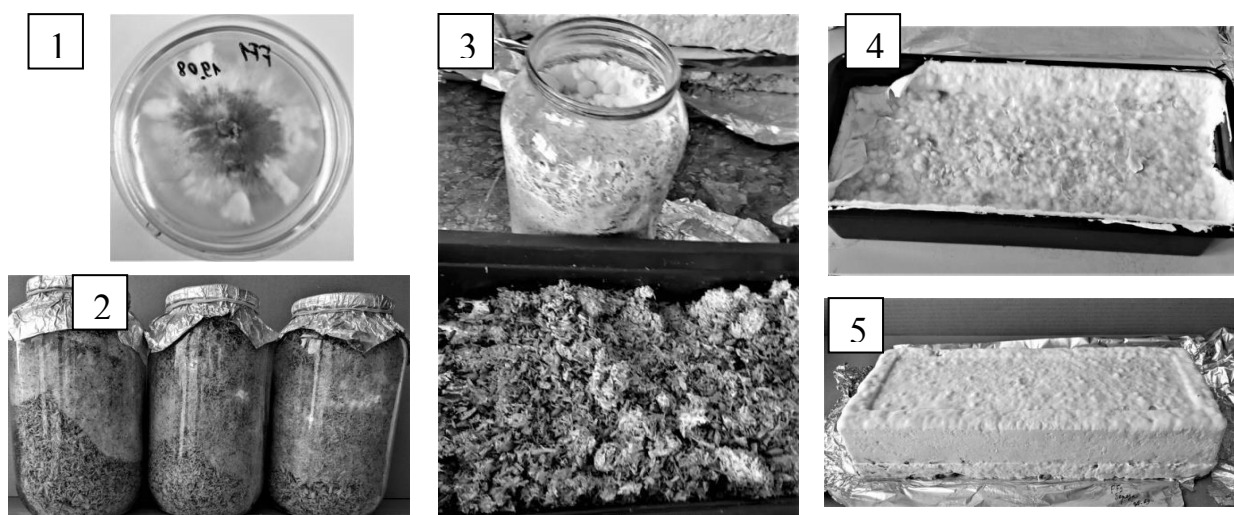


Рис. Процесс получения микополимеров: 1 – инокуляция стерильного субстрата чистой культурой гриба; 2 – заращение субстрата мицелием гриба; 3 – заполнение подготовленной формы измельченным заросшим субстратом; 4 – повторное заращение в форме; 5 – извлечение и сушка готового изделия

Кроме механической прочности, микополимеры характеризуются низкой теплопроводностью в пределах 0,05–0,07 Вт/(м·К) [7], что позволяет использовать этот биоразлагаемый материал в целях теплоизоляции вместо полимерных утеплителей. Способность микополимеров поглощать акустические волны отмечена в исследованиях [8]: так, акустические панели на основе грибного мицелия поглощали 70–75% звуковых волн с частотой 1000 Гц. Исследованные свойства позволяют применять микополимеры в качестве строительных материалов, выполняющих функции тепло- звукоизоляции без выделения в окружающую среду токсичных веществ. Использование растительных отходов в качестве сырья позволит снизить нагрузку на окружающую среду.

Исследования выполнены при поддержке Фонда содействия инновациям по программе «УМНИК» договор № 16233ГУ/2021.

Библиографический список

1. Бурова Л. Г. Экология грибов макромицетов. М. : Наука, 1986. 224 с.
2. High performance of macrofungi in the production of mycelium-based biofoams using sawdust – sustainable technology for waste reduction / C. Bruscatto, E. Malvessi, R. N. Brandalise, M. Camassola // Journal of Cleaner Production. 2019. Vol. 234. P. 225–232. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.06.150
3. Fungal mycelium and cotton plant materials in the manufacture of biodegradable molded packaging material: Evaluation study of select blends of cotton byproducts / G. A. Holt, G. McIntyre, D. Flagg, E. Bayer, J. D. Wanjura, M. G. Pelletier // Journal of Biobased Materials and Bioenergy. 2012. Vol. 6. No. 4. P. 431–439. doi: 10.1166/jbmb.2012.1241
4. The production process and compressive strength of mycelium-based materials / R. J. J. Lelivelt, G. Lindner, P. Teuffel, H. Lamers // First International Conference on Bio-based Building Materials. 22-25 June 2015, Clermont-Ferrand, France. 2015. P. 1–6.
5. Physico-mechanical and thermodynamic properties of mycelium-based biocomposites: a review / C. Girometta, A. M. Picco, R. M. Baiguera, D. Dondi, S. Babbini, M. Cartabia, E. Savino // Sustainability. 2019. Vol. 11. No. 1. P. 281. doi: 10.3390/su11010281

6. Fabrication factors influencing mechanical, moisture-and water-related properties of mycelium-based composites / F. V. Appels, S. Camere, M. Montalti, E. Karana, K. M. Jansen, J. Dijksterhuis, H. A. Wösten // *Materials & Design*. 2019. Vol. 161. P. 64–71. doi: 10.1016/j.matdes.2018.11.027.

7. Physical and mechanical properties of fungal mycelium-based biofoam / Z. Yang, F. Zhang, B. Still, M. White, P. Amstislavski // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2017. Vol. 29. No. 7. P. 04017030. doi: 10.1061/%28ASCE%29MT.1943-5533.0001866

8. An evaluation study of mycelium based acoustic absorbers grown on agricultural by-product substrates / M. G. Pelletier, G. A. Holt, J. D. Wanjura, E. Bayer, G. McIntyre // *Industrial Crops and Products*. 2013. Vol. 51. P. 480–485. doi: 10.1016/j.indcrop.2013.09.008

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ТЕКСТИЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ДЛЯ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МИЦЕЛИЯ *PLEUROTUS OSTREATUS* (JACQ.) P. KUMM.

Э. В. Марамохин, В. С. Сусоева

Костромской государственный университет, maramokhin91@mail.ru

В статье представлен опыт использования мелкодисперсных отходов текстильных предприятий в качестве субстрата для изучения возможности выращивания мицелия ксилотрофного базидиомицета *Pleurotus ostreatus* (Jacq.) P. Kumm.

Ключевые слова: отходы текстильных предприятий, *Pleurotus ostreatus* (Jacq.) P. Kumm., культивирование мицелия, свойства субстрата.

В настоящее время наиболее актуальным является вопрос загрязнения окружающей среды. Одним из аспектов, негативно влияющих на состояние окружающей среды, можно назвать отходы сырьевых ресурсов текстильных предприятий. Текстильные отходы производства представляют собой отходы, получаемые в процессе производства тканей волокна, нитей и прочих швейных изделий. Текстильные отходы потребления представляют собой вышедшую из употребления одежду, которая, в конечном результате, оказывается на полигонах захоронения твердых бытовых отходов (ТБО) и составляет не менее 6% от их общего количества [1].

Вред отходов сырьевых ресурсов текстильных предприятий для окружающей среды и человека заключается в том, что утилизация таких отходов сопровождается выделением огромного количества канцерогенов в атмосферу, которые оказывают негативное влияние на жизнедеятельность всех живых организмов. Кроме того, естественным образом отходы текстиля могут разлагаться десятилетиями или столетиями, из-за чего на свалках образуются залежи текстильных отходов [2].

При непосредственном сжигании отходов текстильных предприятий окружающая среда загрязняется двумя основными веществами, выделяющимися в процессе горения, это угарный газ (CO) и метан (CH₄).

Однако эти отходы можно использовать для выращивания мицелия *Pleurotus ostreatus* (Jacq.) P. Kumm. Это позволит не только решить экологическую проблему утилизации такого рода отходов, но и даст возможность получать «посадочный материал» для коммерческого выращивания плодовых тел гриба [3]. Данный ксилотрофный базидиомицет является одним из наиболее легко культивируемых и быстрорастущих съедобных грибов. Он устойчив к болезням, обладает высокой конкурентоспособностью по отношению к патогенной микрофлоре, способен осваивать самые разнообразные лигниноцеллюлозные субстраты [4].

Целью исследования является изучение возможности выращивания мицелия ксилотрофного базидиомицета *P. ostreatus* на основе субстрата, состоящего из отходов текстильных производств.

В качестве объекта исследования нами был выбран ксилотрофный базидиомицет *P. ostreatus*. За основу субстрата для его выращивания были взяты отходы текстильных производств. Для приготовления субстрата отходы текстильных предприятий увлажнялись дистиллированной водой до получения однородной массы [5]. Затем определялись свойства субстрата и степень кислотности прибором HANNA HI2211, поскольку эти показатели играют важную роль для культивирования мицелия гриба. После чего субстрат был помещен в чашки Петри и стерилизован в сухожаровом шкафу при температуре 150 °С с экспозицией 30 минут (рис. 1) [6].



Рис. 1. Субстрат текстильных отходов после стерилизации

После стерилизации на субстрат были инокулированы фрагменты мицелия *P. ostreatus*, взятые из центральной части гриба таким образом, чтобы стерильность субстрата не была нарушена. Затем для разрастания мицелия стерильные субстраты с фрагментами плодовых тел *P. ostreatus* были помещены в термостат. Культивирование проводилось в течение недели при температуре 30 °С.

По своим свойствам субстрат из текстильных отходов представляет собой мелкодисперсную и мелкопористую субстанцию, плохо смачиваемую холодной водой. Уровень pH составляет 5,9 что соответствует слабокислой среде и подходит для выращивания мицелия *P. ostreatus*.

Субстрат на основе отходов текстильных предприятий в целом подходит для выращивания мицелия *P. ostreatus*. Стоит отметить, что скорость разрастания мицелия достаточно высокая, так как уже через три дня было замечено плотное обрастание мицелиальными нитями. Мицелий, активно разрастался по поверхности материала (в среднем на 1,5–2 см от посаженного фрагмента таллома за 7 дней культивирования). Это говорит о том, что данный субстрат подходит для выращивания мицелия *P. ostreatus* что является основой для получения плодовых тел этого гриба.

Также были отмечены различия по площади разрастания мицелия в разных чашках Петри, что связано с мелкопористостью и мелкодисперсностью субстрата, и, как следствие, в нарушении кислородного режима аэробного по природе ксилотрофного базидиомицета *P. ostreatus*. По этой же причине рост мицелия происходил по большей части на поверхности субстрата, и лишь небольшая его часть разрасталась вглубь (примерно на 5 мм) (рис. 2).



Рис. 2. Третий (слева) и седьмой (справа) день культивирования мицелия *P. ostreatus* на субстрате из отходов текстильных производств

Делая вывод можно отметить, что субстрат на основе отходов текстильного производства по своим свойствам в целом подходит для культивирования мицелия *P. ostreatus*. Однако мелкопористость и мелкодисперсность нарушают аэрацию субстрата вследствие чего, не смотря на активный рост мицелия по поверхности, глубинное культивирование затруднено. Можно также говорить и о возможности использования ксилотрофного базидиомицета *P. ostreatus* для утилизации и качественной трансформации отходов текстильных производств, что бесспорно окажет положительное влияние на экологическую обстановку региона.

Библиографический список

1. Бекмуродова О. А., Илюшина С. В., Минязова А. Н. Проблемы переработки отходов текстильной и легкой промышленности // Архивариус. 2016. № 10(2). С. 66–68.
2. Жукова В. В. Актуальные направления и перспективы вторичной переработки отходов // Безопасность городской среды : материалы VIII Междунар. науч.-практ. конф. Омск, 2021. С. 357–363.

3. Морозов С. А., Кузин А. В., Андрианов Ю. Выращивание грибов интенсивным способом // Юбилейный сборник научных трудов сотрудников и аспирантов РГСХА : 50-летию академии посвящается / Рязанская государственная сельскохозяйственная академия имени профессора П. А. Костычева. Рязань : Сахара, 1999. С. 96–100.

4. Петрова Л. А. Технологии выращивания вешенки культивируемой // Пищевая промышленность. 2007. № 11. С. 58.

5. Krupodorova T. A., Barshteyn V. Y. Alternative substrates for higher mushrooms mycelia cultivation // Journal of BioScience & Biotechnology. 2015. Vol. 4. No. 3. P. 339–347.

6. Марамохин Э. В., Сиротина М. В., Зонтиков Д. Н. Культивирование мицелия и изучение фитопатогенности некоторых ксилотрофных базидиомицетов в условиях *in vitro* // Вестник Нижневартковского государственного университета. 2020. № 2. С. 12–18. doi: 10.36906/2311-4444/20-2/02

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА РОСТ ШТАММОВ *PSEUDOMONAS SP.*

Л. Р. Хакимова^{1,2}, Г. М. Минлишева¹, А. Р. Мурясова¹,
З. Р. Вершинина^{1,2}, О. В. Чубукова^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной
технический университет», lili-nigmatullina@bk.ru

² Институт биохимии и генетики –
обособленное структурное подразделение ФГБНУ
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук

В статье рассмотрены штаммы *Pseudomonas sp.* 102 и 103. Проверено влияние различных концентраций солей кадмия, свинца и никеля на их рост. У штамма *Pseudomonas sp.* 102 найдена сидерофорная активность. Также выявлено, что штаммы *Pseudomonas sp.* 102 и 103 устойчивы к исследуемым тяжелым металлам. Независимо от увеличения концентраций во всех чашках наблюдался рост клеток. В то же время высокие концентрации Ni²⁺ подавляли рост данных штаммов.

Ключевые слова: *Pseudomonas sp.*, фиторемедиация, устойчивость к тяжелым металлам.

Загрязнение почвы тяжелыми металлами (ТМ) является одной из самых основных проблем современного мира [1]. Поступая в растения, ТМ негативно влияют на их рост, биомассу и фотосинтез. Препятствуют поступлению и распределению основных питательных веществ в растение, что приводит к дефициту и дисбалансу. В высоких концентрациях вызывают повреждение клеточных мембран и структуры ДНК, ингибируют ферменты клеточного метаболизма и приводят к ухудшению биологических функций. Разложение большинства ТМ до безвредного продукта невозможно, и эти металлы обычно сохраняются в окружающей среде в течение длительного времени. И одним из эффективных и экологически безопасных приемов снижения негатив-

ного воздействия ТМ является обработка растений PGPR-микроорганизмами [2]. Многие механизмы положительного влияния микроорганизмов на растения могут играть важную роль в защите от неблагоприятных факторов среды. Воздействие на растения ТМ ухудшает потребление азота и вызывает окислительный стресс. Инокуляция же PGPR-микроорганизмами напротив, помогает растениям усваивать различные минеральные вещества и усиливает активность антиоксидантных ферментов, что, в свою очередь помогает растениям адаптироваться к неблагоприятным условиям. К таким ризобактериям относятся бактерии рода *Pseudomonas*. Их широко используют для повышения эффективности фиторемедиации. Например, есть исследования, где использовались рекомбинантные штаммы *Pseudomonas*, способные изолировать ТМ из почвы. Одним из таких примеров является штамм *Pseudomonas aureofaciens*, который на среде с хлоридом кобальта в концентрации 0,5 мМ аккумулировал из среды до 17% кобальта [3]. Также, были сконструированы бактерии *P. aureofaciens* устойчивые к мышьяку плазмидой pKSI. Инокуляция семян/проростков растений рапса данными бактериями способствовала повышению всхожести растений и увеличению их биомассы при комплексном загрязнении субстрата нафталином и арсенитом натрия [4].

В защите растений от действия ТМ важную роль играют и сидерофоры. Было показано, что бактерии, продуцирующие сидерофоры способны влиять на поступление в растения таких металлов как железо, цинк и медь [5]. Таким же образом бактерии снижают количество ионов ТМ в почве.

Целью работы было изучить влияния различных концентраций солей кадмия, свинца и никеля на рост штаммов *Pseudomonas* sp. 102 и 103.

В данной работе объектами исследования являются штаммы бактерий *Pseudomonas* sp. 102 и 103, выделенные из чины болотной (*Lathyrus palustris* L.) из коллекции микроорганизмов Института биохимии и генетики УФИЦ РАН.

Филогенетическое положение выделенных бактерий было определено с помощью анализа нуклеотидных последовательностей генов 16S рРНК. Поиск сходных последовательностей в базе данных генов с помощью программы «Megablast», доступной на вебсайте NSBI (www.ncbi.nlm.nih.gov), показал, что секвенированные фрагменты длиной около 1400 п.н. у штаммов, ассоциированных с корнями чины болотной, филогенетически близки к представителям рода *Pseudomonas* sp.

Продукцию сидерофоров проверяли универсальным химическим методом [6]. Для приготовления 100 мл CAS-реактива (синий агар) растворяли хромазурол S в 5 мл дистиллированной воды и смешивали с 1мМ раствором железа (III) и 10 мМ HCl. Далее к полученному раствору добавляли 4 мл раствора, содержащего 7,3 НДТМА. Отдельно готовили 75 мл раствора, содержащего 10 мл 10-кратного раствора солей MM9, 1 мл 20% раствора сахарозы, 1,5г агара и 3г безводного Pipes. Pipes растворяли в воде и осторожно добавляли 1М NaOH (рН 6,8). Полученный раствор так же автоклавировали и оба

раствора смешивали, добавляли 0,2 мл 1М MgSO₄, 10 мкл 1М CaCl₂ и разливали по чашкам Петри объемом 10 мл.

Культуру бактерий, выросших на среде YM, пересаживали на полученную агаризованную среду и выращивали в течение 5 суток. По изменению окраски на желтую, оранжевую или розовую выявляли выделение сидерофоров.

Определение минимальной ингибирующей концентрации ТМ для каждого бактериального штамма определяли по методике [7]. Для этого культуру клеток выращивали в течение 24 часов на чашках Петри с агаризованной средой YM, дополненную различными концентрациями металлов (Cd(CH₃COO)₂·2H₂O; Pb(CH₃COO)₂·3H₂O; Ni(CH₃COO)₂). Растворы тяжелых металлов готовили в дистиллированной воде и стерилизовали в автоклаве, а затем добавляли в чашки с питательной средой (100, 200, 300, 400 мкМ/л). После инкубации в термостате в течение 24 ч при 27°C исследовали рост клеток. Концентрация металла, при котором наблюдался рост, и за пределами которого не было роста клеток, считался минимальной ингибирующей концентрацией для исследуемого штамма.

Известно, что некоторые виды *Pseudomonas* выделяют целый ряд сидерофоров, а также мембранно-рецепторные белки, которые специфически распознают и образуют комплекс сидерофор-железо [8]. Для обнаружения продукции сидерофоров был использован универсальный химический метод на «синем агаре», который основан на извлечении железа из трехвалентного комплекса красителя трифенилметана, хром-азурол S (CAS). Окраска меняется на розовую, желтую или оранжевую при выделении бактериями сидерофоров и связывании ионов железа в составе питательной среды. Было замечено, что окраска изменилась у штамма *Pseudomonas* sp. 102, причем среда при выращивании приобрела розовую окраску. Штамм *Pseudomonas* sp. 103 не проявил сидерофорную активность.

Среди загрязнителей, оказывающих серьезную проблему для экологии, являются ТМ, такие как кадмий, свинец, никель и другие. Практическое использование *Pseudomonas* sp. возможно только при условии успешной колонизации ими растений и высокой конкурентоспособности в этой нише.

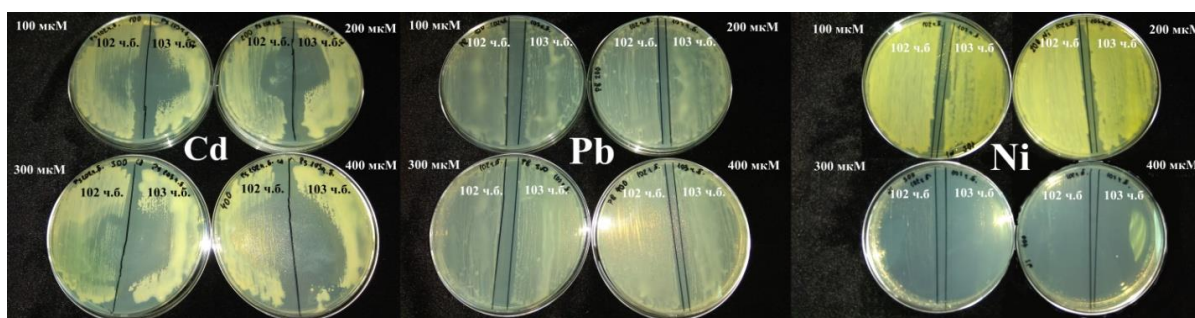


Рис. Рост *Pseudomonas* sp. на среде с кадмием, свинцом и никелем

**Результаты проверки устойчивости штаммов *Pseudomonas* sp.
к различным концентрациям ТМ**

Штамм	Соли ТМ	Концентрация, мкМ/л	Наличие (+) / отсутствие (-) роста
<i>Pseudomonas</i> sp. 102	Cd(CH ₃ COO) ₂	100	+
		200	+
		300	+
		400	+
	Pb(CH ₃ COO) ₂	100	+
		200	+
		300	+
		400	+
	Ni(CH ₃ COO) ₂	100	+
		200	+
		300	-
		400	-
<i>Pseudomonas</i> sp. 103	Cd(CH ₃ COO) ₂	100	+
		200	+
		300	+
		400	+
	Pb(CH ₃ COO) ₂	100	+
		200	+
		300	+
		400	+
	Ni(CH ₃ COO) ₂	100	+
		200	+
		300	-
		400	-

Выращивание выделенных бактериальных штаммов на средах с разным содержанием солей Cd²⁺ и Pb²⁺ (100, 200, 300, 400 мкМ/л), показало, что штаммы *Pseudomonas* sp. 102 и 103 устойчивы к данным металлам (табл.). Независимо от увеличения концентраций во всех чашках наблюдался рост клеток. В то же время высокие концентрации Ni²⁺ (300 и 400 мкМ/л) подавляли рост данных штаммов (рис.). Ранее Chaudhary and Kumar [9] сообщали о сходных результатах. Оказалось, что бактериальные штаммы *Pseudomonas* sp. устойчивы к высоким концентрациям Cu²⁺, Cr³⁺ и Pb²⁺. В то время как на среде с Ni²⁺ количество клеток было значительно меньше и скорее всего это связано с высокой токсичностью данного металла в отношении исследуемых штаммов [9].

Таким образом, исследования показали, что *Pseudomonas* sp. имеют устойчивость к тестируемым ТМ, соответственно, данные штаммы бактерий могут играть важную роль в очистке окружающей среды и применение таких устойчивых штаммов является одним из важных основ для фиторемедиации.

Работа была выполнена в рамках госзадания (тема №АААА-А21-121011990120-7) и Программы создания и функционирования карбонового по-

лигона на территории Республики Башкортостан «Евразийский карбоновый полигон» на 2021–2022 гг.

Библиографический список

1. Fakayode S. O. Impact Assessment of Industrial Effluent on Water Quality of the Receiving Alaro River in Ibadan, Nigeria // AJEAMRAGEE. 2005. Vol. 10. P. 1–13.
2. Tak H. I., Ahmad F., Babalola O. O. Plant growth promoting rhizobacteria. Advances in the Application of Plant Growth-Promoting Rhizobacteria in Phytoremediation of Heavy Metals // Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Vol. 223. Springer New York, 2013. P. 33–52.
3. Ризосферный штамм *Pseudomonas chlororaphis*, способный к деградации нафталина в присутствии кобальта/никеля / Т. В. Сиунова, Т. О. Анохина, А. В. Машукова, В. В. Кочетков, А. М. Боронин // Микробиология. 2002. Т. 76. С. 212–218.
4. Штамм бактерий *Pseudomonas aureofaciens* ВКМ В-2500 Д для биодеградация полициклических ароматических углеводородов в условиях загрязнения почв арсенитом натрия / О. И. Сизова, Т. О. Анохина, Т. В. Сиунова, В. В. Кочетков, А. М. Боронин. Патент РФ на изобретение №2396338С2. Приоритет на изобретение 02.07.2008 г.
5. Dimkpa C., Weinand T., Asch F. Plant-rhizobacteria interactions alleviate abiotic stress conditions // Plant Cell Environ. 2009. Vol. 32. P. 1682–1694. doi: 10.1111/j.1365-3040.2009.02028.x
6. Schwyn B., Neilands J. Universal chemical assay for the detection and determination of siderophores // Anal. Biochem. 1987. Vol. 160. P. 47–56.
7. Malik A., Jaiswal R. Metal resistance in *Pseudomonas* strains isolated from soil treated with industrial wastewater // World Journal of Microbiology and Biotechnology. 2000. Vol. 16. P. 177–182. doi: 10.1023/A:1008905902282
8. Weller D. M. Biological control of soilborne plant pathogens in the rhizosphere with bacteria // Annual review of phytopathology. 1988. Vol. 26. No. 1. P. 379–407.
9. Choudhury P., Kumar R. Association of metal tolerance with multiple antibiotic resistance of enteropathogenic organisms isolated from coastal region of deltaic Sunderbans // The Indian journal of medical research. 1996. Vol. 104. P. 148–151.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ СВИНЦА(II) ИЗ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛОДОВЫХ ТЕЛ ВЫСШИХ ГРИБОВ

С. Г. Скугорева¹, Г. Я. Кантор^{1,2}

¹ ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, skugoreva@mail.ru

² Вятский государственный университет, grigory_kantor@mail.ru

Дана оценка сорбционных способностей высших грибов шампиньона двуспорового *Agaricus bisporus* и сыроежки волнистой *Russula atropurpurea* по отношению к Pb^{2+} в водных растворах. Согласно параметрам моделей кинетики и уравнений изотермы сорбции, эффективность сорбции ионов свинца(II) сухой биомассой плодовых тел *R. atropurpurea* несколько выше, чем *A. bisporus*.

Ключевые слова: высшие грибы, плодовое тело, сорбция, ионы свинца(II), кинетика сорбции, изотерма сорбции.

Проблема загрязнения окружающей среды соединениями тяжелых металлов (ТМ) очень актуальна в связи с их высокой токсичностью и способностью к биоаккумуляции [1, 2]. Одним из самых токсичных ТМ является свинец, его ПДК в воде составляет 0,01 мг/л (СанПин 1.2.3685-21). Наиболее эффективным способом извлечения ТМ из загрязненных сточных вод является использование сорбционных технологий, среди которых наиболее экологически чистой и безопасной является биосорбция [2, 3].

Известно, что высшие грибы являются хорошими сорбентами и аккумуляторами ТМ и радионуклидов, благодаря полисахариду хитину, который содержится в клеточной стенке [4, 5].

При описании процесса сорбции многие исследователи используют различные математические модели. При этом одни авторы описывают изотерму сорбции, другие авторы – кинетику сорбции. В связи с тем, что процесс сорбции является единым процессом, его изучение с использованием как моделей кинетики, так и уравнений изотермы сорбции является важным для понимания механизма процесса, подбора наиболее эффективных сорбентов и оптимальных условий проведения сорбции.

В предыдущих исследованиях изучали сорбционные способности высших грибов по отношению к ионам меди(II) [6] и кадмия [7] в водных растворах.

Целью данной работы было оценить эффективность использования сухой биомассы плодовых тел высших грибов по отношению к ионам свинца(II) с использованием как моделей кинетики, так и уравнений изотермы сорбции.

Из плодовых тел (шляпки) шампиньона двуспорового и сыроежки волнистой готовили препараты для сорбции: высушивали до постоянной массы, измельчали, просеивали через сито с диаметром ячеек 0,25 мм. Измерение содержания ионов Pb^{2+} в растворе проводили потенциометрическим методом на иономере «Эксперт-001» с ионоселективным электродом ЭЛИС-131 Pb [8].

Для проведения опытов использовали растворы нитрата свинца(II) с концентрациями: 1; 2; 6; 10; 60; 100 мкмоль/л (М). В стакан наливали 50 мл раствора нитрата свинца, погружали в раствор магнит, ионоселективный электрод, двухключевой электрод сравнения. Запускали программу приема и обработки данных EXP2PR. Пробы сухих сорбентов (0,0500 г) вносили в стакан с раствором нитрата свинца(II). Опыт проводили с использованием магнитной мешалки при температуре 23 ± 1 °С.

Кинетику сорбции ионов Pb^{2+} описывали моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков и моделью Еловича [9, 10]. При описании изотерм сорбции использовали наиболее распространенные модели изотермы поверхностной адсорбции: Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радускевича.

Значения параметров моделей были найдены методом наименьших квадратов при помощи надстройки «Поиск решения» программного пакета Excel. Качество аппроксимации экспериментальных данных уравнением оценивали величиной коэффициента детерминации r^2 по формуле:

$$r^2 = 1 - \frac{D_1}{D_2},$$

где D_1 – дисперсия разности экспериментальных и расчетных данных; D_2 – дисперсия экспериментальных данных.

Кинетика сорбции. Математическую модель, оптимально описывающую кинетику сорбции высших грибов, подбирали по значениям r^2 (табл. 1). Наибольшие значения коэффициента детерминации (0,94–0,996) характерны для модели псевдо-второго порядка, несколько ниже значения для модели псевдо-первого порядка (0,90–0,990) и самые низкие – для модели Еловича (0,42–0,82).

Таблица 1

Оценка соответствия кинетических кривых сорбции Pb^{2+} различным теоретическим моделям по величине r^2

Начальная концентрация Pb^{2+} в растворе, $\cdot 10^{-6}M$	Гриб-сорбент	Модель псевдо-первого порядка	Модель псевдо-второго порядка	Модель Еловича
1	1	0,94	0,992	0,59
	2	0,95	0,990	0,67
2	1	0,97	0,994	0,62
	2	0,990	0,94	0,67
6	1	0,98	0,991	0,75
	2	0,94	0,98	0,82
10	1	0,90	0,993	0,67
	2	0,97	0,98	0,58
60	1	0,96	0,990	0,58
	2	0,92	0,996	0,42
100	1	0,96	0,98	0,59
	2	0,93	0,98	0,59

Примечание: 1 – *A. bisporus*; 2 – *R. atropurpurea*; полужирным шрифтом выделены наибольшие значения.

Адсорбцию ионов Pb^{2+} также, как Cd^{2+} и Cu^{2+} [6, 7], хорошо описывает модель псевдо-второго порядка, согласно которой скорость сорбции лимитирует химическая реакция обмена между адсорбентом и адсорбатом.

Проведем сравнительный анализ параметров кинетической модели псевдо-второго порядка для различных сорбентов (табл. 2).

Кинетический коэффициент (k_2) характеризует скорость сорбции Pb^{2+} . Для большинства исследованных концентраций скорость сорбции Pb^{2+} была выше для *R. atropurpurea* в 1,2–3,1 раза по сравнению с *A. bisporus*. Только при начальных концентрациях Pb^{2+} $6 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-4}M$ кинетический коэффициент был выше для *A. bisporus* (табл. 2). При этом с увеличением начальной концентрации Pb^{2+} в растворе скорость сорбции снижалась ($r = -0,76 - -0,61$).

По значению равновесной (предельной) удельной массы сорбата (a_e) можно судить о сорбционной емкости. Наибольшие значения a_e установлены для *R. atropurpurea*. По значениям a_e исследуемые сорбенты различались в меньшей степени (на 1,9–16,5%), чем по k_2 . С увеличением начальной кон-

центрации Pb^{2+} в растворе сорбционная емкость возрастала ($r = 0,9997-0,9999$).

Таблица 2

Параметры модели сорбции псевдо-второго порядка для сорбентов при разных начальных концентрациях Pb^{2+} в растворе

Концентрация Pb^{2+} , $\cdot 10^{-6} M$	Кинетический коэффициент, г/(мг · с)		Равновесная масса сорбата, мг Pb^{2+} /г сорбента	
	<i>A. bisporus</i>	<i>R. atropurpurea</i>	<i>A. bisporus</i>	<i>R. atropurpurea</i>
1	2,090	3,970	0,191	0,207
2	1,782	3,550	0,393	0,415
6	1,385	0,557	1,218	1,186
10	0,268	0,307	1,990	2,027
60	0,023	0,071	12,07	11,84
100	0,016	0,010	19,22	20,33
Коэффициент корреляции с концентрацией (r)	-0,76	-0,61	0,9997	0,9999

Примечание: полужирным шрифтом выделены наибольшие значения.

Для исследуемых видов грибов скорости сорбции Pb^{2+} выше, чем для Cd^{2+} [7], но несколько ниже, чем для ионов Cu^{2+} [6]. Емкость сорбции сухой биомассой плодовых тел высших грибов выше для ионов свинца(II) по сравнению с ионами кадмия и меди(II) [6, 7].

Таким образом, по параметрам кинетической модели псевдо-второго порядка препарат из плодовых тел *R. atropurpurea* обладал большей скоростью и емкостью сорбции Pb^{2+} , как и для Cd^{2+} [7], по сравнению с *A. bisporus*.

Изотермы сорбции свинца(II). В ходе работы по экспериментальным данным были построены изотермы адсорбции и проведен подбор наиболее оптимальной теоретической модели (рис., табл. 3).

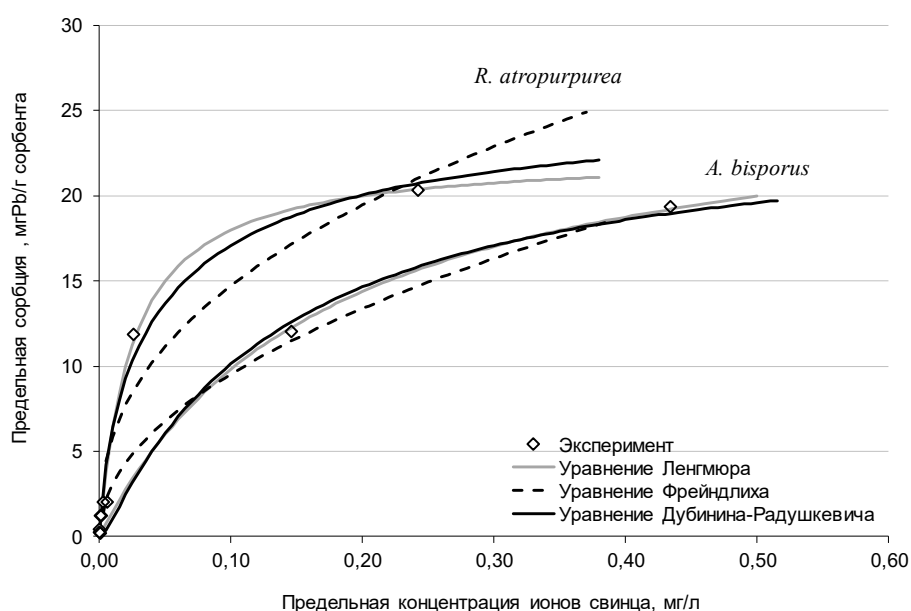


Рис. Изотермы сорбции ионов свинца(II) сухой биомассой плодовых тел высших грибов

Для *A. bisporus* максимальное значение коэффициента детерминации установлено для уравнения Фрейндлиха ($r^2 = 0,996$), для *R. atropurpurea* – для уравнения Ленгмюра ($r^2 = 0,998$) (табл. 3).

В соответствии с уравнением Ленгмюра, лучшим сорбентом является вещество или материал с большей емкостью монослоя A_{max} и коэффициентом K_L . Согласно полученным данным, емкость монослоя A_{max} была больше для *A. bisporus* в 1,2 раза, а коэффициент Ленгмюра K_L выше в 7,0 раз по сравнению с *R. atropurpurea*.

Основным параметром уравнения Френдлиха является константа β , которая характеризует емкость сорбции. Наибольшее значение β установлено для *R. atropurpurea*, ниже значение для *A. bisporus*. Значения коэффициента неоднородности $1/n$ составили 0,402–0,487, что характеризует процесс адсорбции как «благоприятный» [11].

Константа k в уравнении Дубинина-Радушкевича характеризует энергию связи сорбента с ионами свинца. Данный параметр имеет наибольшее значение у *A. bisporus*. В то же время *R. atropurpurea* характеризуется большей максимальной сорбцией.

Таблица 3

Результаты обработки изотерм сорбции Pb^{2+} уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича

Уравнение изотермы сорбции		<i>A. bisporus</i>		<i>R. atropurpurea</i>	
Ленгмюра	A_{max} , мг/г	26,91	$r^2 = 0,994$	22,48	$r^2 = 0,998$
	K_L , л/мг	5,75		40,11	
Фрейндлиха	β , л/мг	29,41	$r^2 = 0,996$	37,12	$r^2 = 0,95$
	$1/n$	0,487		0,402	
Дубинина-Радушкевича	A_{max} , мг/г	23,35	$r^2 = 0,991$	24,52	$r^2 = 0,990$
	k , мг ² /кДж	0,0240		0,0104	

Примечание: полужирным шрифтом выделены наибольшие значения.

Таким образом, кинетика сорбции ионов свинца из раствора с начальными концентрациями $(1-100) \cdot 10^{-6}$ М высшими грибами *A. bisporus* и *R. atropurpurea* хорошо описывается уравнением псевдо-второго порядка. В целом скорость и емкость сорбции были выше для *R. atropurpurea*.

Для *A. bisporus* изотерма сорбции хорошо описывается уравнением Фрейндлиха, для *R. atropurpurea* – уравнением Ленгмюра. Согласно параметрам уравнений изотермы сорбции, несколько более эффективным сорбентом является сухая биомасса плодовых тел *R. atropurpurea*.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

Библиографический список

1. Химические основы токсического действия тяжелых металлов (обзор) / С. Г. Скугорева, Т. Я. Ашихмина, А. И. Фокина, Е. И. Лялина // Теоретическая и прикладная экология. 2016. № 1. С. 4–13. doi: 10.25750/1995-4301-2016-1-014-019
2. Скугорева С. Г., Кантор Г. Я., Домрачева Л. И. Биосорбция тяжелых металлов микромицетами: особенности процесса, механизмы, кинетика // Теоретическая и прикладная экология. 2019. № 2. С. 14–31. doi: 10.25750/1995-4301-2019-2-014-031
3. Gadd G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2009. Vol. 84. P. 13–28. doi: 10.1002/jctb.1999
4. Маркова М. Е. Сорбция тяжелых металлов высшими грибами и хитином разного происхождения в опытах *in vitro* // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2008. № 6. С. 118–124.
5. Горовой Л. Ф., Косяков В. Н. Сорбционные свойства хитина и его производных. Хитин и хитозан : Получение, свойства и применение / под ред. К. Г. Скрябина, Г. А. Вихоревой, В. П. Варламова. М. : Наука. 2002. С. 217–246.
6. Скугорева С. Г., Кантор Г. Я., Жукова А. В. Использование математических моделей для оценки сорбционных способностей высших грибов и активированного угля по отношению к ионам меди(II) // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 2. С. 44–50. doi: 10.25750/1995-4301-2020-2-044-050
7. Высшие грибы как сорбенты ионов кадмия / С. Г. Скугорева, Г. Я. Кантор, А. В. Жукова, Т. Я. Ашихмина // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 60, № 12. С. 140–145. doi: 10.37952/ROI-jbc-01/19-60-12-140
8. Сравнительный анализ эффективности использования сорбентов различной природы по отношению к ионам меди(II) / С. Г. Скугорева, Г. Я. Кантор, Л. И. Домрачева, Т. И. Кутявина // Теоретическая и прикладная экология. 2018. № 3. С. 12–18. doi: 10.25750/1995-4301-2018-3-012-018
9. Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // Separ. Purif. Methods. 2000. Vol. 29. No. 2. P. 189–232. doi: 10.1018/SPM-100100009
10. 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. Vol. 78. No. 5. P. 562–571. doi: 10.1002/jctb.836
11. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone / L. Mouni, D. Merabet, A. Bouzaza, B. Lazhar // Desalination. 2011. V. 276. P. 148–153. doi: 10.1016/j.desal.2011.03.038

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ КУРИНОГО ПОМЕТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ *HERMETIA ILLUCENS* В СТРУКТУРЕ ОБЩЕПРИНЯТЫХ МЕТОДОВ

Е. В. Коваль, А. А. Лящев, И. А. Прок, У. И. Маслова, Н. А. Валов
ФГБОУ ВО «Государственный аграрный университет Северного Зауралья»,
koval.ev@gausz.ru

В статье рассмотрены основные методы переработки куриного помёта, проведена оценка их эффективности. Проанализирована возможность применения энтомологического метода переработки органических отходов птицефабрик с помощью *Hermetia illucens*. Установлено, что он является одним из

наиболее эффективных, быстрых и экономически успешных (получение продуктов с добавленной стоимостью) методов.

Ключевые слова: переработка отходов, куриный помёт, черная львинка, *Hermetia illucens*, птицеводство, биотехнологии.

В России ежегодно накапливается около 50 млн т куриного помёта (КП) [1]. Сырой помёт токсичен, имеет пастообразную консистенцию и относится к III классу опасности (ФККО 1 12 711 01 33 3). Зачастую птицефабрики и птицеводческие хозяйства не занимаются полноценной переработкой органических отходов, что может приводить к крупным экологическим проблемам.

Большинство птицефабрик складировует сырой КП без переработки либо перерабатывает его частично. Под помётохранилища отчуждаются ценные земли сельскохозяйственного назначения часто вблизи населенных пунктов и аграрных объектов. В летний сезон в КП активно развиваются гельминты и патогенные микроорганизмы, а в холодное время года, разжижаясь осадками, они поступают в поверхностные водоемы и грунтовые воды – источники питьевой воды, что может привести к развитию инфекционных заболеваний у населения и домашнего скота. При хлорировании загрязненных помётом вод в ней образуются опасные канцерогенные хлорорганические соединения, делая воду опасной для потребления [2].

Нерациональное обращение с КП создает проблемы и самим птицефабрикам. Ежегодно крупные предприятия штрафуют на миллионы рублей за незаконное складирование помёта, что помимо убытков создает им негативный облик в СМИ. При нерегулярном вывозе в цехах и на территории предприятий скапливается большое количество разлагающегося КП – источника метана, оксидов и диоксидов азота, углерода, патогенных аэрозолей с клетками микроорганизмов, что является серьезным нарушением санитарно-гигиенических нормативов содержания птицы и безопасности труда работников. По мнению специалистов Управления Россельхознадзора по Тюменской области, ЯНАО и ХМАО одной из причин вспышки заболевания птичьим гриппом осенью 2021 года в Тюменской области, которая привела к введению карантина и режима чрезвычайной ситуации, стало складирование помёта [3]. Таким образом, утилизация КП является главной задачей промышленного птицеводства для решения экологических, санитарных и социальных проблем.

Целью работы было определить положение энтомологического метода (с использованием *Hermetia illucens*) в структуре существующих технологий переработки сырого куриного помёта, проанализировать сильные и слабые стороны этих методов.

Существует несколько способов снижения класса опасности сырого КП, кроме того, эти методы являются подготовительным этапом в производстве органического удобрения и биогаза.

1. *Сжигание*. Положительной стороной применения данного метода является выработка тепловой энергии, которая может быть затрачена для соб-

ственных нужд птицефабрик. В свою очередь, к основным рискам сжигания относятся: высокая стоимость оборудования (при высоких температурах (400 °С и более) в обычных твердотопливных котлах при сжигании сырого КП образуются конгломераты, способные вывести оборудование из строя [4]), сложные инженерные решения высококачественной системы фильтрации выработываемых в процессе горения газов, использование вспомогательных материалов (опилки, стружка).

2. *Сушка*. Данный метод применяется как подготовительный этап при производстве удобрений из КП, либо перед сжиганием, и основывается на различных техниках удаления излишней влаги из субстрата. Сушка бывает механическая (использование роторных камер, повышенных температур) или вакуумная (использование нагревания в вакууме) [5]. При механической сушке в КП сохраняется влажность 50–55%, что может приводить к нагреванию помёта при хранении. Комбинированный способ (термический и роторный) требует значительных энергозатрат, что, зачастую, экономически не выгодно.

3. *Компостирование (естественная биоферментация)*. Данный метод относится к наиболее экологичным, но имеет достаточно большое количество минусов. В первую очередь это использование вспомогательных материалов (солома, навоз, торф и другие влагопоглощающие материалы), длительность процесса (до 12 месяцев), невысокая стоимость конечного продукта, большое количество занимаемых под процесс площадей, а также выделение токсичных газов. Не исключено присутствие патогенной микрофлоры и семян сорных растений в компосте из-за разности температур внешнего и внутреннего слоя [6].

4. *Искусственная биоферментация*. Данный метод разнообразен, менее продолжителен и лишен множества рисков, которые характерны для естественной биоферментации:

а) *анаэробная ферментация* относится к способам переработки КП с целью получения тепловой энергии. Жидкий КП бродит в течение 10–30 суток в метантенках при температуре 35–55 °С, при этом происходит гибель гельминтов и прочей патогенной фауны и микроорганизмов, инактивация всхожести семян сорных растений, дезодорация продукта. Если при естественной биоферментации конечный продукт теряет 30–45% полезных компонентов, то искусственный способ позволяет получить экологически чистые продукты: биогумус – высококачественное удобрение, обогащенное минеральными и гумусоподобными веществами, и биогаз метан – топливо для котлов и двигателей внутреннего сгорания [4, 7]. Сложность данной технологии в том, что подобрать микроорганизмы – эффективные деструкторы КП довольно трудно, как и трудно создать стабильные параметры сырья и процесса переработки помёта (сложное оборудование, температурный режим, подача воды), оснастить птицефабрики очистными сооружениями для сточных вод.

б) *Вермикультура*. В массу отходов вводят компостных червей (красный калифорнийский червь, гибрид «Старатель» и др.) [7], способных достаточно быстро разлагать органическое вещество. Положительная сторона тех-

нологии – возможность быстро получать удобрение, а самих червей впоследствии использовать как источник кормового белка и биохимических веществ. Однако особенности технологии затрудняют ее применение в регионах, где среднемесячная температура большей части года ниже нуля градусов [8].

в) «*Мускультура*» – использование личинок домашней мухи (*Musca domestica* L.). Как и при использовании вермикультивирования, муха может стать источником кормового белка, однако сроки переработки при этом значительно ниже. Уже через 5–6 суток при переработке 1 т сырого КП можно получить 60–100 кг биомассы личинок мух и 640–700 кг биогумуса [9]. При этом технология имеет трудности реализации в промышленных масштабах из-за сложностей поддержания параметров жизнеспособности и контроля воспроизводства мух, а также отделения яиц от субстрата.

г) Ферментативные методы могут быть направлены на получение *ферментативных гидролизатов* КП, которые выступают в качестве источника азотистого и минерального питания микроорганизмов, насекомых, в том числе гидробионтов, в частности дафний, являющихся продуцентом кормового белка [6, 7]. Далее идет отделение выращенной биомассы от отходов культивирования, которые также используют в качестве удобрений. Кроме того, существуют данные о применении подсушенного КП в качестве добавки в корм самим сельскохозяйственным животным, что связано с высокой питательной ценностью КП (табл.) и присутствием в нем витаминов (В12, каротин, Д, Е, К, рибофлавин, пиридоксин, никотиновая кислота).

Таблица

Химический состав сухого куриного помёта [10]

Биохимический состав	Содержание, %	Биохимический состав	Содержание, %
Азотистые вещества, включая лизин и другие аминокислоты	26–38	Клетчатка	до 2
Фосфор	до 2,4	Калий	1,8–3,1
Натрий	0,5–1,5	Магний	0,8–1,4
Медь	0,003–0,009	Железо	0,01–0,04
Цинк	0,004–0,06	Марганец	0,005–0,01
Питательная ценность сухого КП		0,6–0,8 кормовой единицы	

В настоящее время активно развивается энтомологическая индустрия. *Hermetia illucens* начали культивировать в конце XX века в качестве перспективного способа переработки органических отходов. Однако сегодня в России в биотехнологических целях данный вид применяется редко.

Личинки мухи *H. illucens* (Черная львинка) (англ. Black Soldier Fly) неприхотливы, всеядны и способны поглощать большие количества органического вещества (от 25 до 500 мг в день), при этом увеличиваясь в размере в сотни раз за короткое время, достигая 2,7 см в длину и 0,6 см в ширину. Благодаря этой особенности, они перерабатывают различные органические отходы, в том числе и КП [11].

Биотехнологический метод переработки органических отходов с помощью *H. illucens* включает ряд процессов:

а) Биологические: разведение мухи и получение яиц в инсектарии, выход личинки из яиц в инкубаторе, кормление личинок, переработка отходов личинкой.

б) Технологические: измельчение отходов на корм, отделение взрослой личинки от зоогумуса, сушка личинок и перемалывание сухих личинок в муку.

в) Химические: выделение из личинок протеина, энтоможира, хитина и других биохимических компонентов.

К преимуществам метода относится то, что имаго мухи не требуют питания, маловосприимчивы к болезням, но требовательны к влажности в инсектарии и освещению. Личинки устойчивы к засухе, дефициту корма или кислорода, при этом обладают высокой питательной ценностью (высокое содержание протеина и кальция) [12]. При переработке сырого КП черной львинкой содержание питательных веществ в нем снижается на 50–60%, которые накапливаются в личинках, при этом отходы превращаются в сухую рассыпчатую массу, что упрощает процесс их транспортировки на большие расстояния. Зоогумус отличается от вермикомпоста повышенным содержанием органических веществ в 1,3 раза, общего азота в сухом веществе в 2 раза, общего фосфора (P_2O_5) и калия (K_2O) [13]. Кроме того, выживаемость патогенных бактерий в зоогумусе *H. illucens* снижается на 90 – 93% [14].

На сегодняшний день дефицит кормового белка в России составляет более 2 млн т в год, а в мире – 30 млн т в год. В качестве протеина животного происхождения преимущественно выступает рыбная мука, рост производства которой сдерживается ограниченностью ресурсов мирового океана. Именно поэтому технологии получения кормового энтомобелка особо перспективны. Личинки реализуются в качестве корма для домашних животных, наживки для рыбалки и имеют другие широкие горизонты применения.

Главным недостатком технологии применения *H. illucens* для переработки КП, особенно в условиях холодного климата, зачастую являются финансовые затраты на поддержание температурного режима, влажности и освещения [12].

Таким образом, установлено, что существует большое разнообразие методов переработки куриного помёта, отличающиеся по стоимости, длительности процесса (от нескольких дней до 2-х лет), по конечной цели (получение удобрений, биогаза, кормодобавки) и эффективности. Однако проблема складирования помёта на территории и вблизи птицеводческих хозяйств стоит по-прежнему остро, несмотря на экологическую необходимость и экономическую целесообразность. Технология переработки КП с помощью *H. Illucens* в структуре существующих методов утилизации органических отходов имеет высокий агропромышленный потенциал, но при наличии интереса среди представителей науки и бизнеса, рынок развивается медленно, хотя ежегодно растёт, в том числе в России. Привлекательность технологии обеспечивается возможностью создания замкнутого цикла переработки КП с получением вы-

сококачественной продукции с добавленной стоимостью (энтомобелок, хитин, энтоможир, зоогумус), что сократит расходы птицефабрик на корма и удобрения для собственных полей. Кроме того, личики черной львинки снижают класс опасности сырого КП с III до V, что позволит сократить штрафные издержки предприятий.

Библиографический список

1. Седых В. А. Экологическая оценка использования куриного помёта на почвах таежно-лесной зоны : дис. ... д-ра биол. наук : 03.02.00. М., 2013. 386 с.
2. Кузубова Л. И., Кобрин В. Н. Химические методы подготовки воды: (хлорирование, озонирование, фторирование) : аналит. обзор. Новосибирск : Новосиб. ин-т орган. химии. ГПНТБ, 1996. 131 с.
3. Одной из причин птичьего гриппа под Тюменью стал склад помёта [Электронный ресурс]. – URL: <https://t.rbc.ru/tyumen/18/10/2021/616d5e6e9a7947ef41692fbc> (дата обращения: 18.10.2021).
4. Иванов Ю. Г., Целиков В. В., Шафеев А. Ф. Особенности сжигания подстилочного помёта при термической утилизации // Вестник ФГОУ ВПО «МГАУ имени В. П. Горячкина». 2015. № 1 (65). С. 25–30.
5. Технологии утилизации помёта / Г. Е. Мерзлая, Н. Н. Корнева, В. Г. Тюрин, В. П. Лысенко // Птицеводство. 2009. № 1. С. 48–50.
6. Ковалев А. А., Ковалев Д. А., Филаретов А. И. Безотходная технология производства удобрений из подстилочного навоза // Экология и промышленность России. 2003. № 4. С. 8–10.
7. Шафеев А. Ф. Совершенствование технологии и установки для утилизации подстилочного помёта птицефабрик : дис. ... канд. тех. наук : 05.20.01. М., 2016. 230 с.
8. Стрежкова М. А. Эколого-экономические аспекты утилизации промышленных отходов города на основе технологии вермиккультивирования : дис. ... канд. экон. наук : 08.00.19. Ростов-на-Дону, 1999. 165 с.
9. Зверева Е. Л. Плотность популяции при культивировании личинок комнатной мухи *Musca domestica* в курином помёте // Первое всесоюзное совещание по проблемам зоокультуры : тезисы докладов. Часть третья. М., 1986. С. 153–156.
10. Алексеев Ф. Ф., Асриян М. А., Бельченко Н. Б. Промышленное птицеводство / Сост. В. И. Фисинин, Г. А. Тардатьян. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Агропромиздат, 1991. 543 с.
11. Марцев А. А., Подолец А. А. Перспективы разведения мухи *Hermetia illucens* в России для утилизации органических отходов сельскохозяйственных предприятий // Владимирский земледелец. 2017. № 4 (82). С. 36–38.
12. Адаптация и перспективы разведения мухи Черная львинка (*Hermetia illucens*) в циркумполярном регионе / А. М. Антонов, Е. Lutovinovas, Г. А. Иванов, Н. О. Пастухова // Принципы экологии. 2017. № 3. С. 4–19. doi: 10.15393/j1.art.2017.6302
13. Серебрянский Д. Н. Чем отличается биогукус личинок мух (зоогумус) от биогукуса червей (копролит) [Электронный ресурс]. – URL: http://www.nasadki.net/index/chem_otlichaetsja_biogumus_lichinok_mukh_zoogumus_ot_biogumus_chervej_koprolit/0-586 (дата обращения: 18.10.2021).
14. Manure pretreatments with black soldier fly *Hermetia illucens* L. (Diptera: Stratiomyidae): A study to reduce pathogen content / M. K. Awasthi, T. Liu, S. K. Awasthi, Y. Duan, A. Pandey, Z. Zhang // Science of the Total Environment. 2020. Vol. 737. 139842. Doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139842

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ КУРИНОГО ПОМЕТА

С. В. Азопков, С. Ф. Рублева

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
sergej.azopkov@mail.ru, sofarub@yandex.ru*

Рассмотрена возможность использования процессов центрифугирования и гидродинамической обработки для получения жидких удобрений. Установлены условия процесса позволяющие получать питательный раствор для использования в системах капельного полива и гидропоники.

Ключевые слова: сточные воды птицефабрик, центрифугирование, гидродинамическая обработка, удобрение

Рост городского населения и постепенное «угасание» деревни приводит к тому, что большая часть предприятий животноводческого комплекса агломерируется в крупные холдинги и базируются в непосредственной близости от потребителя.

Предприятия животноводческого комплекса характеризуются значительными объемами образования сточных вод и твердых отходов (помет/подстилка). Сточные воды процессов содержания птицы характеризуются крайне высоким содержанием взвешенных веществ и растворенных органических веществ, а также крайне высокой биологической загрязненностью [1].

Вопросам обезвреживания и переработки отходов и стоков посвящено значительное количество работ, однако основное направление использования подобных продуктов – производство удобрений [2]. Ключевым условием применения подобных удобрений является обеспечение бактериологической безопасности.

После обеззараживания и отделения нерастворимой фазы сточные воды направляются на биологическую очистку, а твёрдый осадок высушивают и используют в качестве богатого азотом удобрения.

Для обеззараживания сточных вод могут быть использованы процессы озонирования, обработки жидкими окислителями (гипохлорит/пероксид) [3]. Чуть реже встречаются процессы ультрафиолетовой обработки или использование различных реагентов, например, на основе полигексаметиленгидрохлорида.

Не менее важным вопросом является вопрос вторичного использования различных ресурсов и минимизации объемов сточных вод и отходов. С учетом специфики производства разумно предположить, что образующиеся стоки по своей природе ближе к отходам, которые, вероятно, могут быть эффективно переработаны во вторичные продукты (удобрения).

Основной целью данной работы является оценка возможности использования процесса центрифугирования для отделения дисперсной фазы из

предварительно обработанных гидродинамическим методом сточных вод птицефабрики с целью получения жидкого питательного субстрата для нужд агропромышленного комплекса.

Получаемый органический субстрат планируется использовать в качестве компонента гидропонических смесей или для установок капельного полива, ввиду чего первоочередной задачей работы становится отделение дисперсных частиц (предотвращение закупоривания каналов). К сожалению, традиционные средства разделения дисперсная фаза/жидкость такие как коагуляция, отстаивание или фильтрация не подходят для данного процесса ввиду низкой скорости агломерации частиц. Использование мембранных методов для решения поставленной задачи не только экономически нецелесообразно, но и приводит к удалению из воды ряда «полезных» органических соединений и снижению питательной ценности получаемого удобрения. Не менее актуальным будет вопрос с частотой промывок и необходимостью утилизации промывочных растворов.

В рамках предварительных исследований было установлено, что однократная обработка стоков в гидродинамическом реакторе в течение 10 минут позволяет полностью ингибировать биологические процессы, устранить неприятный запах и полностью обеззаразить сток.

Обработанные в гидродинамическом (кавитационном) реакторе сточные воды центрифугировали при различных скоростях в течение 5 минут (центрифуга ОНП 8).

Эффективность процесса оценивали по изменению содержания взвешенных веществ в обработанной воде. Содержание взвешенных веществ определяли гравиметрическим методом.

Внешний вид проб сточной воды, прошедших стадии кавитационной обработки и центрифугирования при различных скоростях вращения представлен на рисунке 1.

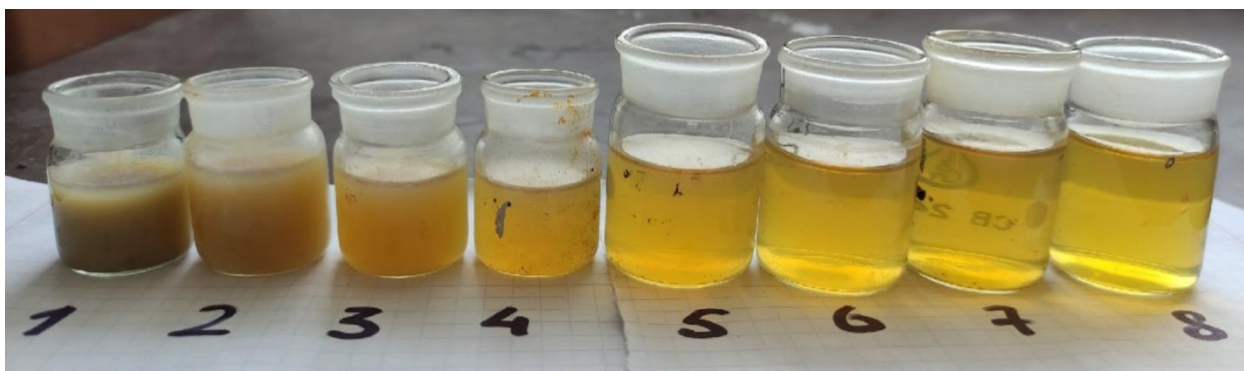


Рис. 1. Внешний вид проб сточной воды: 1 – исходная вода, 2 – 8 исходная вода после центрифугирования 1000 – 7000 об./мин., соответственно

Данные по изменению содержания взвешенных веществ в сточной воде в зависимости от скорости центрифугирования представлены на рисунке 2.

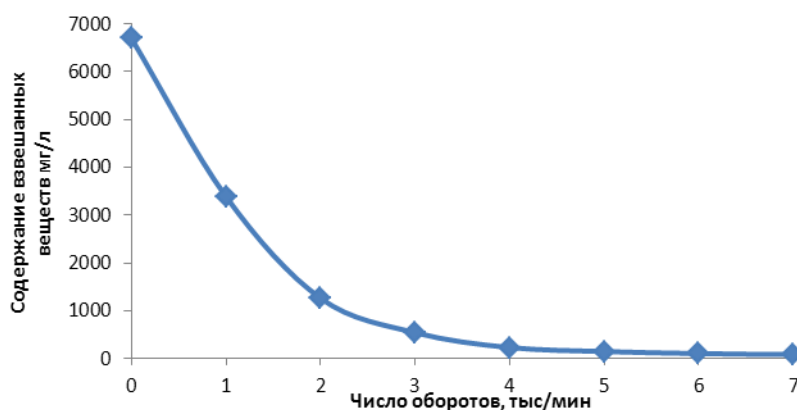


Рис. 2. Влияние скорости центрифугирования на содержание взвешенных веществ в воде

Как видно из графика (рис. 2), снижение концентрации взвешенных веществ «пропорционально» наращиванию числа оборотов до 4–5 тыс./мин., при этом дальнейшее увеличение скорости центрифугирования практически не влияет на эффективность отделения дисперсной фазы, однако существенно увеличивает энергозатраты.

Очищенный раствор с дисперсными частицами с размером менее 2–5 мкм может быть использован в качестве высокоэффективного удобрения для нужд агропромышленного комплекса [4].

Библиографический список

1. Gasification of Catalyst-Suspended Chicken Manure in Supercritical Water / A. Nakamura, E. Kiyonaga, Y. Yamamura, Y. Shimizu, T. Minowa, Y. Noda, Y. Matsumura // Journal of chemical engineering of Japan. 2008. Vol. 41. No. 5. P. 433–440. doi: 10.1252/jcej.07we289
2. Tagoe S. O., Horiuchi T., Matsui T. Effects of carbonized chicken manure on the growth, nodulation, yield, nitrogen and phosphorus contents of four grain legumes // Journal of Plant Nutrition. 2010. Vol. 33. No. 5. P. 684–700. doi: 10.1080/01904160903575915
3. A review on wastewater disinfection / M. M. Amin, H. Hashemi, A. M. Bovini, Y. T. Hung // Int. J. Env. Health Eng. 2013. Vol. 2. No. article 22.
4. Бузетти К. Д., Иванов М. В. Получение жидких и гранулированных органических удобрений из отходов птицефабрик // Аграрная наука. 2020. Т. 2. С. 61–63.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЕРМИКУЛЬТИВИРОВАНИЯ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО РЕШЕНИЯ КОММУНАЛЬНОЙ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ПАЛОЙ ЛИСТВЫ В УСЛОВИЯХ г. ДОНЕЦКА

И. И. Полохина¹, С. Д. Трискиба²

¹ ГО ВПО «Донецкий национальный университет», *Polohina.irina@mail.ru*

² ГУ «Донецкий ботанический сад»

Материалы исследования относятся к вопросам повышения экологической безопасности г. Донецка, комплексной переработки палой листвы и других органических отходов, в частности. Определены перспективы метода вермикультивирования для утилизации палой листвы и других органических от-

ходов. Проведена первичная апробация компостных пищевых смесей для вермикомпостирования с учетом природных и промышленных особенностей Донецкого региона.

Ключевые слова: палая листва, органические отходы, вермикомпостирование, биогумус, дождевые черви.

Жизнедеятельность человека, особенно в урбанизированной среде, неразрывно связана с образованием и накоплением отходов. При этом вопрос обращения с органическими отходами с каждым годом становится более актуальным.

Невозможно представить городские застройки без зеленых насаждений, которые выполняют многообразные полезные функции для благоустройства городских территорий: оптимизация температурно-влажного режима, ионизация воздуха, бактерицидное действие некоторых видов растений, пылеулавливающие способности, газоустойчивость и газоулавливание, улучшение эстетического восприятия городской среды [1].

Однако, зеленые насаждения несут в себе и создание экологической, санитарной и коммунальной сезонных проблем в виде палой листвы, что имеет аспект и организационных сложностей. С одной стороны, палая листва является единственным источником питательных веществ для растений, препятствует вымерзанию и высушиванию их корней. Так же она является местом обитания для представителей многих полезных видов фауны.

С другой стороны, листва аккумулирует соединения тяжелых металлов и другие поллютанты, которые при разложении неубранной листвы и вымывании осадками попадают в почву, пыль и др. Под палой листвой зачастую выпревает газонная трава. Палаая листва, попадая в большом количестве через решетки, может забивать систему сбора ливневых стоков. Примерзшая при заморозках к асфальту листва может создавать травмоопасные и аварийные ситуации для прохожих и автомобильного транспорта.

Согласно литературным данным, направлениями утилизации палой листвы могут быть ее пиролизическая переработка с получением сорбционных материалов, важнейшим из которых является активированный уголь и др. Однако, с уменьшением гумусного слоя планеты, перед человечеством стоит вопрос его сохранения и восстановления. Поэтому мировое сообщество склоняется к биологическим способам переработки органических отходов [2].

Законодательства практически всех стран запрещают сжигание растительных остатков по разным причинам [3–6]. Это не только предотвращение загрязнения атмосферы, вреда организму человека и животных, но и бережное отношение к органическим отходам как к возможности восстановить естественное плодородие почв, о чем говорит Декларация 1999/31 Европейского Союза.

Палаая листва является отходом IV класса опасности. До сих пор не решен вопрос обращения с этим отходом. Полигоны ТБО не принимают листо-

вой опад в силу опасности ее складирования – самовозгорания. Предлагаемое законодательством традиционное компостирование не решает вопрос с поллютантами и различными инфекциями в получаемом традиционном компосте. Вермикомпостирование решает эти вопросы и дает возможность получить качественное органоминеральное удобрение, которое можно использовать в различных сферах хозяйства: тепличное хозяйство, удобрение садов и кустарно-ягодных культур, и другие объекты агропромышленного комплекса, озеленение городских территорий, рекультивация нарушенных земель (согласно соответствующим Сан ПиН и разрешениям СЭС).

Решением данного вопроса может быть использование дождевых червей для переработки городского листового опада (вермикультивирование). Вермикультивирование предлагается многими авторами как способ решения вопроса переработки органических отходов. Технология экономична, не требует больших финансовых и трудовых затрат. В результате такой переработки, благодаря уникальной физиологии червей, из субстратов извлекаются поллютанты и получается органоминеральное удобрение, превращая, таким образом, отход в сырье.

При том, что технология вермикультивирования известна давно, ее внедрение не является повсеместным. Так как при использовании вермикультивирования должны выполняться две параллельные задачи: утилизация конкретного отхода и создание для червей жизненных условий, при которых эта утилизация будет осуществляться.

Многие авторы для создания модели вермикомпостера в лабораторных условиях в качестве наполнителя-поглотителя используют торф. В условиях Донецкого региона торф не добывается, он дорог в закупке и предлагать его предприятиям для вермикомпостирования не имеет смысла.

В рамках этого постулата была предпринята апробация возможности переработки листьев вермикультурой в лабораторных условиях с использованием местных суглинистых грунтов. С точки зрения существования червей и скорости переработки палой листвы (120 дней) местные суглинки не дали худших результатов, чем торф, однако полученный биогумус получился более тяжелым и глинистым.

Кислотность торфа, взятого нами для эксперимента была 3,3, суглинистого наполнителя 4,2. В результате вермикомпостирования произошло подщелачивание среды. В опытах со скошенной травой и пивной дробинкой кислотность торфа достигала 8–9,8.

Добавление пивной дробины в субстраты имело две предполагаемых цели: стимуляция роста и развития семей червей, а также утилизация органического отхода пивного производства. Однако, состояние этих семей ни в скорости развития, ни в скорости переработки отходов не отличалось от других вариантов опыта.

Авторами ранее предпринимались попытки комплексной утилизации органических отходов предприятия КП «Компания «Вода Донбасса»: утилизация осадка сточных вод, травяного обкоса, палой листвы, отходов санитар-

ных рубок водоканала, макулатуры и др., чем решались многие проблемы экологического менеджмента предприятия [7, 8]. Ими был разработан СОУ (система организационного управления) предприятия 16-04-2017, посвященная утилизации органических отходов данного предприятия вермикультивированием. Результаты комплексной переработки органических отходов позволяли и поддерживать поголовье червей в достаточном для предприятия количестве и сохранять скорость переработки отходов. Однако, перед предприятием не стояла задача утилизации только палой листвы.

Таким образом, необходима апробация осадка сточных вод в качестве наполнителя-поглотителя при организации вермикомпостеров с целью утилизации палой листвы Донецкого региона, что может быть адекватной заменой торфа в этой технологии.

Библиографический список

1. Харитонов Б. А., Старостенко М. Б., Хазипова В. В. Некоторые аспекты токсических свойств палой листвы и пути ее утилизации // Вестн. Академии гражданской защиты. Донецк. 2017. № 3(11). С. 10–19.

2. Директива Европейского парламента и Совета Европейского Союза 2008/98/ЕС от 19 ноября 2008 г. «Об отходах и признании утратившими силу некоторых распоряжений» – Рамочная Директива по Отходам (РДО, Waste Framework Directive). [Электронный ресурс]. – URL: <http://ec.europa.eu/environment/waste/legislation/a.htm> (дата обращения: 10.06.2021).

3. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення. ДСанПіН 2.2.7.029-99, затв. Пост. Гол. держ. сан. Лікаря України № 29 від 01.07.1999.

4. Правила создания, содержания и охраны зеленых насаждений и природных сообществ города Москвы». Постановление N 743-ПП от 10 сентября 2002 года.

5. «Про благоустрій населених пунктів». Закон України від № 509-VI від 16.09.2008, ВВР, 2008, № 48, [станом від 01.08.2012 – Закон України від 06.07.2012 № 5179-VI] // Відомості Верховної Ради України (ВВР). 2005. № 49. С. 517.

6. «Содержание зеленых насаждений в населенных пунктах Украины»: Приказ №105 от 10.09.2006 г. министерства строительства, архитектуры и жилищно-коммунального хозяйства Украины.

7. Полохина И. И., Трискиба С. Д. Биотехнологический способ переработки (вермикомпостирование) осадков сточных вод // Промышленная ботаника: состояние и перспективы развития : материалы VII Междунар. науч. конф. Донецк, 2017. С. 340–343.

8. Трискиба С. Д., Полохина И. И., Широкоступ Е. А. Утилизация осадка сточных вод канализационных очистных сооружений Донецкой области» // Восстановление нарушенных природных экосистем : материалы V междунар. науч. конф. Донецк, 2014. С. 409–410.

ФИТОРЕМЕДИАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ВОДЯНОГО ОРЕХА *TRAPA NATANS* L.

А. Е. Артюхин¹, Т. Р. Хисматов², Е. В. Михайлова³

¹ ООО «РН-БашНИПИнефть»,

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,

³ Институт биохимии и генетики УФИЦ РАН, mikhele@list.ru

В статье представлен обзор мировой практики применения водяного ореха *Trapa natans* L. в фиторемедиации водоемов. Оценен фиторемедиационный потенциал водяного ореха на территории Республики Башкортостан на основе данных анализов состава воды его природных местообитаний и водоемов, где он был успешно интродуцирован. Выявлены виды загрязнений, устойчивость водяного ореха к которым требует дополнительных исследований.

Ключевые слова: фиторемедиация, водяной орех, рогульник, чилим, *Trapa natans*.

Trapa natans (водяной орех, рогульник плавающий, или чилим) – теплолюбивое высшее водное растение. Его корни крепятся ко дну, розетки листьев располагаются на поверхности, а стебли – в толще воды. На территории России чилим находится под угрозой вымирания и занесен в Красные книги 36 регионов. В ряде стран плоды этого растения употребляются в пищу на протяжении тысяч лет [1]. Водяной орех обладает инвазивным потенциалом, и при благоприятных температурных условиях и высокой эвтрофицированности водоема способен наращивать большую биомассу (рис.). Одно растение может давать 10 и более розеток листьев, размер которых определяется факторами среды [2].

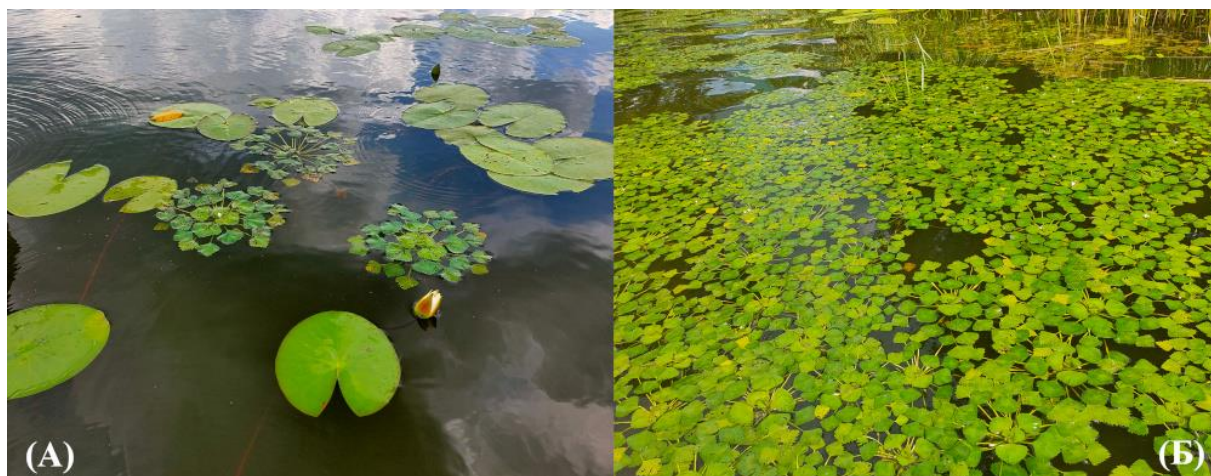


Рис. Единичные растения (А) и заросли (Б) водяного ореха в оз. Упканкуль, Республика Башкортостан

Известна устойчивость водяного ореха к различным поллютантам, а также способность их накапливать, что позволяет использовать это растение в фиторемедиации водоемов и очистке сточных вод. Показана способность *T. natans* поглощать из воды соединения азота, фосфора, кальция, магния, калия, кадмия, меди, железа, никеля, хрома, свинца и цинка [3, 4], мышьяка [5], марганца [6].

Практически все естественные местообитания водяного ореха отличаются повышенным содержанием тяжелых металлов (табл.), что обусловлено в том числе заболоченностью территорий. Также они характеризуются высоким уровнем эвтрофикации, однако состав органических веществ в воде и донных отложениях не определен.

Таблица

Распространенные поллютанты местообитаний водяного ореха

Водоем	Тип произрастания	Расположение	Вид загрязнения
Упканкуль [2]	естественный	Башкортостан	железо, марганец, сульфаты
Бильгиляр [2]	интродуцированный	Башкортостан	железо, марганец
Медвежье [2]	естественный	Оренбургская область	железо, марганец, стронций, сульфаты
Лебяжье [2]	естественный	Оренбургская область	железо, марганец, стронций, сульфаты
Канонерское [2]	естественный	Республика Алтай	железо, марганец, сульфаты
Манжерокское [7]	естественный	Республика Алтай	марганец, медь, ртуть, цинк, литий, никель, алюминий, железо, фосфаты, нефтепродукты
Долгое [2]	интродуцированный	Башкортостан	железо, марганец
Теплое [8]	интродуцированный	Башкортостан	тепловое
Река Гомти [9]	естественный	Индия	нитраты, фосфаты
Десять озер района Уннао [4]	естественный	Индия	кадмий, медь
Скадарское [10, 11]	естественный	Черногория	кадмий, хром, свинец, медь, никель, полициклические ароматические углеводороды, полихлорбифенилы
Киевское водохранилище [12]	естественный	Украина	радионуклидное, аммонийное, медь, цинк, марганец, хром

Таким образом, водяной орех может использоваться для фиторемедиации водоемов и сточных вод с широким спектром поллютантов. Убедительно доказана устойчивость водяного ореха к тяжелым металлам и способность их аккумулировать. Своевременный сбор биомассы может способствовать сни-

жению концентрации тяжелых металлов как в воде, так и в донных отложениях.

В целом, экологические проблемы местообитаний водяного ореха изучены слабо. Исследованные нами ранее водоемы Упканкуль, Бильгиляр, Лебязье, Манжерокское, Теплое [2] расположены вблизи автомагистралей и являются местами массового отдыха людей. В озере Упканкуль наиболее крупная популяция водяного ореха располагается вблизи базы отдыха, где рекреационная нагрузка и эвтрофикация наиболее выражены [1]. Для озера Манжерокского после проведения очистки показано превышение ПДК по нефтепродуктам [7], что может быть последствием работы тяжелой техники и извлечения донных отложений, а также использования автотранспорта и моторных лодок. В 2019 г. водяной орех был единственным высшим растением, обнаруженным нами на озере Манжерокское [2]. Нефтяное загрязнение и превышение ПДК различных органических веществ может наблюдаться и в других местообитаниях водяного ореха, поэтому чрезвычайно важным и актуальным является исследование его устойчивости к органическим загрязнителям и фиторемедиационного потенциала в условиях урбанизированных территорий.

Работа выполняется в рамках Евразийского карбонового полигона на территории Республики Башкортостан.

Библиографический список

1. Водяной орех плавающий *Trapa L.*: биология, ареал распространения и исследование его изолированных популяций в озерах Нуримановского района Республики Башкортостан / Б. Р. Кулуев, А. Е. Артюхин, А. М. Шевченко, Е. В. Михайлова // Биомика. 2017. Т. 9, № 2. С. 101–118.
2. Особенности произрастания водяного ореха *Trapa natans* на северной границе ареала / Е. В. Михайлова, А. Е. Артюхин, М. А. Панфилова, Б. Р. Кулуев // Биология внутренних вод. 2021. № 1. С. 85–90. doi: 10.31857/S0320965221010083
3. Kumar V., Chopra A. K. Reduction of pollution load of paper mill effluent by phytoremediation technique using water caltrop (*Trapa natans* L.) // Cogent Environmental Science. 2016. Vol. 2(1). 1153216. doi: 10.1080/23311843.2016.1153216
4. Baudhdh K., Singh R., Singh R. P. The suitability of *Trapa natans* for phytoremediation of inorganic contaminants from the aquatic ecosystems // Ecological Engineering. 2015. Vol. 83. P. 39–42. doi: 10.1016/j.ecoleng.2015.06.003
5. Baruah S., Borgohain J., Sarma K. P. Phytoremediation of Arsenic by *Trapa natans* in a Hydroponic System // Water Environment Research. 2014. Vol. 86. No. 5. P. 422–432. doi: 10.2175/106143013X13807328849972
6. Responses of *Trapa natans* L. floating laminae to high concentrations of manganese / C. Baldisserotto, L. Ferroni, E. Anfuso, A. Pagnoni, M. P. Fasulo, S. Pancaldi // Protoplasma. 2007. Vol. 231. No. 1. P. 65–82. doi: 10.1007/s00709-007-0242-2
7. Влияние дноуглубительных работ на морфометрические характеристики, показатели качества воды и донных отложений озера Манжерокское (Республика Алтай) / Д. М. Безматерных, В. В. Кириллов, С. Н. Балыкин, М. И. Ковешников, А. В. Дьяченко, Г. М. Медникова // Водное хозяйство России. 2020. № 1. С. 6–18. doi: 10.35567/1999-4508-2020-1-1
8. Зарипова Ф. Ф., Юмагулова Г. Р., Файзулин А. И. Характеристика состояния популяции озерной лягушки *Rana ridibunda* Pallas, 1771 (Anura, Amphibia) в Республике

Башкортостан по полиморфизму рисунка окраски спины // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 1, № 1. С. 78–82.

9. Responses of *Trapa natans* against the soaring concentrations of nitrate and phosphate in a tropical river Gomti in Lucknow city, India / S. Chandra, S. K. Rawat, S. K. Garg, R. P. Singh // Journal of Recent Advances in Applied Sciences. 2013. Vol. 28. P. 78–81. doi: 10.13140/RG.2.2.22019.35365

10. Pešić V., Karaman G. Kostianoy A. G. The Skadar/Shkodra Lake Environment. Springer International Publishing. 2018. 508 p. doi: 10.1007/978-3-319-99250-1

11. Petrovic D., Krivokapic S. The effect of Cu, Zn, Cd, and Pb accumulation on biochemical parameters (proline, chlorophyll) in the water caltrop (*Trapa natans* L.), Lake Skadar, Montenegro // Plants. 2020. Vol. 9, No.10. 1287. doi: 10.3390/plants9101287

12. Василенко Л. А., Жукова Е. Г., Самусенко В. В. Анализ качества вод для централизованного водоснабжения г. Киев (Украина) // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. 2018. Т. 2. С. 76–84.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОУДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДА КОФЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА – КОФЕЙНОЙ ШЕЛУХИ

Т. Н. Щемелинина

Сыктывкарский лесной институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова», tatyana.koti@mail.ru

В статье представлен опыт использования отхода кофейного производства – кофейной шелухи в составе биоудобрения. Представлен оптимальный состав гранул биоудобрения, включающий кофейную шелуху, микроводоросль хлореллу и глауконит.

Ключевые слова: кофейная шелуха, биоудобрение, *Chlorella vulgaris*, глауконит.

В процессе производства обжарки кофе на предприятии ООО «Кофе Плюс» (г. Сыктывкар) получают отходы, в частности кофейная шелуха (КШ). Кофейная шелуха – это пергаментная оболочка, отделяющаяся от зерна в процессе обжарки кофе. В настоящее время не существует приемлемой технологической схемы по переработке КШ, и она необоснованно выкидывается на склад ТПО. Следует отметить, что присутствие аминокислот, жирных кислот, сахаров и неорганических веществ в КШ является благоприятным для создания вторичных продуктов – органических удобрений (агробιοпродуктов).

Целью работы является оценка состава кофейной шелухи – отхода кофейного производства ООО «Кофе Плюс» и разработка биоудобрения на ее основе.

На основании проведенного литературного обзора по составу удобрений в качестве добавочных компонентов предварительно были выбраны: бен-

тонит, глауконит и крахмал. Для улучшения качеств биоудобрения также использовали микроводоросли *Chlorella vulgaris*.

Содержание в кофейной шелухе кальция, фосфора (490 мг/кг), магния (3000 мг/кг), калия (21 000 мг/кг) достаточно высокое, что благотворно влияет на урожайность сельскохозяйственных культур и плодородие почвы.

Углерод – это самый главный индикатор качества почвы, поскольку он играет важную роль в биологических, химических и физических процессах. Если рассматривать кофейную шелуху в качестве органического удобрения, то можно сказать, что уровень содержания углерода – высокий (47,4 г/кг), азота (2,38 г/кг) низкий. Водород (6,1 г/кг) необходим почвенным микроорганизмам.

Наличие жирных кислот (табл.) в составе КШ благотворно повлияет на активность почвенных микроорганизмов, находящихся в симбиозе с растениями и как результат может повысить урожайность.

Таблица

Содержание жирных кислот в кофейной шелухе

ЖК	Название кислоты	Содержание, мкг/г	Содержание, %
C _{12:0}	Лауриновая	< 5,0	0,1
C _{14:0}	Миристиновая	279,5	4,07
C _{14:1}	Миристоолеиновая	< 5,0	0,1
C _{16:0}	Пальмитиновая	2294,6	33,44
C _{16:1}	Пальмитоолеиновая	13,9	0,2
C _{18:0}	Стеариновая	428,1	6,2
C _{18:1(9)}	Олеиновая	109,7	1,59
C _{18:1(11)}	Вакценовая	339,0	4,9
C _{18:2}	Линолевая	1528,2	22,27
C _{18:3}	Линоленовая	73,3	1,06
C _{20:0}	Арахиновая	794,7	11,58
C _{22:0}	Бегеновая	999,8	14,57

Для выбора оптимального состава гранул были проведены технологические испытания их получения с разными связующими – глауконитом, крахмалом, бентонитом, а также живой суспензией микроводорослей *Chlorella vulgaris*.

Микроводоросли *Chlorella vulgaris* выбрана в качестве добавочного компонента, поскольку по содержанию витаминов она превосходит все растительные корма и культуры сельскохозяйственного производства, в ней имеются все необходимые аминокислоты, в том числе незаменимые. Так же в их состав входят фитогормоны, влияющие на развитие растений. Суспензия хлореллы обогащает почву органическими веществами, улучшающими ее структуру, стимулирует рост полезных почвенных микроорганизмов, способствует накоплению гумусовых веществ, повышает подвижность микроэлементов и содержание свободных аминокислот, улучшает ферментативную активность почвы и коэффициент использования азотных удобрений, утилизи-

рует оксиды тяжелых металлов, радионуклиды, пестициды, сокращает расход воды для полива, снижает заболеваемость растений.

Первый этап работы заключался в определении оптимального соотношения компонентов смеси: микроводорослей и КШ, поскольку при слишком большом или недостаточном количестве жидкости формирование гранул становилось невозможным. При недостаточном: гранулы не формировались и рассыпались, при слишком большом: склеивались, и при высушивании образовывали гранулы неправильной формы. Было определено, что для формирования гранулы правильной формы, оптимальным соотношением будет являться 1,7 дм³ суспензии микроводорослей на 1 кг КШ.

Вторым этапом работы являлся выбор компонента, способствующего связыванию компонентов удобрения для формирования более плотной, несypучей гранулы. Выбор осуществлялся между глауконитом, бентонитом и крахмалом.

Всего было изготовлено 4 образца гранул, различавшихся по составу:

№1 – КШ и суспензия микроводоросли *Chlorella vulgaris*;

№2 – КШ, крахмал и суспензия микроводоросли *Chlorella vulgaris*;

№ 3 – КШ, бентонит и суспензия микроводоросли *Chlorella vulgaris*;

№ 4 – КШ, глауконит и суспензия микроводоросли *Chlorella vulgaris*.

Гранулы образца № 4 получились наиболее удачными, длиной 5–7 мм, твердые, правильной формы и меньше других рассыпались при полном высушивании, поэтому третьим компонентом смеси был выбран глауконит.

Глауконит – это минерал, водный алюмосиликат железа, кремнезема и оксида калия непостоянного состава. Относится к группе гидрослюд. Хорошим удобрением его делает большое содержание оксида калия и способность легко поддаваться выветриванию. Используется в качестве сырья для производства комплексных калийно-фосфорных удобрений.

Глауконитовые пески следует рассматривать как многофакторное удобрение, позволяющее не только обогащать почву калием, фосфором, магнием и микроэлементами: марганец, медь, цинк, бор, но и улучшать ее структуру, препятствовать выносу питательных веществ, сохранять влагу, стимулировать рост, снижать заболеваемость растений.

Выводы: 1. Оценка питательности кофейной шелухи показала наличие большого количества жирных кислот, высокого содержания калия, магния, фосфора, углерода и сухого вещества необходимых для формирования сельскохозяйственных продуктов.

2. Получен оптимальный состав гранул: кофейная шелуха: микроводоросли *Chlorella vulgaris* : глауконитовая глина (1кг : 1,7 дм³ : 0,33 кг).

Рекомендовано использовать отход производства – кофейную шелуху в качестве вторичного сырья для получения биоудобрения.

ГРИБНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК С ПОЛУЧЕНИЕМ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ

А. В. Чайка, Д. Ю. Михайлова

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
alexander.v.chaika@gmail.com

В статье представлен опыт применения продукта трансформации древесных опилок штаммом дереворазрушающего гриба *Trametes hirsuta* Th-11, обогащенного биологически активными метаболитами грибного происхождения, в качестве стимулятора роста *Cucumis sativus* Ласточка F1. Подобраны оптимальные дозировки и способы использования культурального фильтрата штамма-деструктора.

Ключевые слова: утилизация древесных отходов, дереворазрушающие грибы, стимуляторы роста растений.

Проблема утилизации древесных отходов является актуальной и требующей решения. Потребительские свойства древесины обуславливают ее широкое применение человеком, но при этом образуется большое количество отходов лесозаготовительной и деревообрабатывающей промышленности. Так, в Российской Федерации ежегодно образуется порядка 35,5 млн м³ древесных отходов [1]. Переработка таких отходов должна быть экологически и экономически выгодной и направленной на решение таких задач, как получение биотоплива, удобрений, стимуляторов роста и урожайности сельскохозяйственных растений и пр. Для этого целесообразно применение процессов биоконверсии с использованием дереворазрушающих грибов белой гнили, обладающих уникальной системой ферментов лигноцеллюлозного действия [2]. Эти грибы трансформируют труднорасщепляемые инертные биополимеры древесины в разнообразные гидрофильные продукты, обладающие биологической активностью [3], которые могут быть использованы как стимуляторы роста растений. Обогащение продуктов деструкции биомассой и биологически активными веществами грибного происхождения может значительно усилить их воздействие на растения, как прямое, так и опосредованное – через повышение биологической активности почвы.

Цель наших исследований – изучить возможность применения продукта трансформации древесных отходов штаммом дереворазрушающего гриба *Trametes hirsuta* (Wulfen) Lloyd Th-11, обогащенного биологически активными метаболитами грибного происхождения, в качестве стимулятора роста растений.

Материалом исследования были проростки огурца посевного *Cucumis sativus* L. Ласточка F1. Растения выращивали в течение 30 суток в полиэтиленовых сосудах объемом 500 мл с 350 г почвы при продолжительности светового дня 14 часов (освещенность 12000 люкс), температуре 25–27 °С и влаж-

ности грунта около 70%. Определяли такие биометрические показатели проростков, как длина побеговой и корневой систем, ассимиляционная поверхность, количество настоящих листьев, абсолютно сухая масса. Обработку полученных результатов проводили общепринятыми методами статистической обработки результатов биологических экспериментов.

Для грибной трансформации древесных отходов (опилок) использовали штамм базидиального ксилотрофа *Trametes hirsuta* (Wulfen) Lloyd Th-11, который культивировали глубинным методом на протяжении 30 суток на жидкой среде с опилками в качестве единственного источника углеродного и азотного питания. Данный штамм был выделен в чистую культуру в 2011 г. на территории г. Донецка и депонирован в Коллекции культур шляпочных грибов (ИБК) Института ботаники им. Н. Г. Холодного НАН Украины под номером 2429. По результатам ряда предшествующих исследований штамм *T. hirsuta* Th-11 был отмечен как перспективный деструктор загрязнителей окружающей среды [4]. Полученный в конце срока культивирования фильтрат культуральной жидкости (КФ) штамма использовали для полива при посеве семян цельным (1 вариант) и разбавленным в 50 раз (2); предпосевного замачивания семян на 30 минут цельным (3), на 24 часа цельным (4) и разбавленным в 50 раз (5); полива цельным (6) и разбавленным в 10 (6), 50 (7) или 100 раз (8); опрыскивания растений во время культивирования разбавленным в 50 (9) или 100 раз (10).

Результаты предварительных исследований показали, что штамм *T. hirsuta* Th-11 активно утилизирует исследуемые органические отходы в течение всего срока культивирования [5].

Продукт трансформации древесных отходов исследуемым штаммом, обогащенный грибами биологически активными веществами, оказывал выраженное воздействие на огурец посевной *C. sativus* L. Ласточка F1. Так, установлено увеличение длины побеговой системы исследуемого растения в вариантах 1, 8 и 9 от 13 до 15%, а максимальное – в варианте 2 – на 20% по сравнению с контролем. Негативное влияние КФ установлено в варианте 10, где данный показатель снизился на 14%. В остальных вариантах достоверно значимых различий отмечено не было.

Стимулирующее действие на рост корневой системы огурца посевного Ласточка F1 установлено в вариантах № 1, 2 и 8 также стимулирующих и рост побеговой системы. Наибольшее положительное влияние было характерно для варианта 2 (33%). При этом возросло количество вариантов, оказывающих негативное влияние (4, 5 и 10). Вариант 10 здесь также показал наибольшее негативное воздействие – на 43%.

Отмечено опережение формирования настоящих листьев у растений, обработанных КФ штамма *T. hirsuta* Th-11 в вариантах 4 и 8. В 4 варианте превышение составило 36%, а в 8 варианте – 48% по отношению к контролю. Угнетения процесса роста листьев КФ штамма *T. hirsuta* Th-11 не установлено.

Обнаружено существенное влияние обработок исследуемого растения КФ на площадь ассимиляционной поверхности. Максимальная ассимиляционная поверхность формировалась в варианте 8 и была практически в 2 раза выше контроля. Также значительный положительный эффект был замечен в вариантах 1 (66%) и 2 (78%). Снижение площади ассимиляционной поверхности происходило в 10 варианте – на 27%.

Статистическая обработка результатов показала, что абсолютно сухая биомасса растения *C. sativus* Ласточка F1 значительно зависит от способа обработки КФ. Так, существенное увеличение биомассы отмечено в вариантах 1 (50%) и 2 (57%), а максимальное увеличение биомассы наблюдалось в варианте 8 (68% по сравнению с контролем). Незначительное отрицательное воздействие на накопление сухой массы растений было установлено в 10 варианте опыта.

Таким образом, использование продукта трансформации древесных опилок штаммом *T. hirsuta* Th-11, обогащенного биологически активными метаболитами грибного происхождения, которым является фильтрат культуральной жидкости, оказывает существенное влияние на рост растений огурца посевного Ласточка F1. В вегетационном эксперименте наибольший положительный эффект был обнаружен при поливе семян КФ при посеве (не разбавленным и разбавленным в 50 раз), а также при поливе растений в течение вегетации разбавленным КФ в 100 раз.

Результаты исследования дают основание для дальнейшей работы по разработке технологии получения удобрений путем грибной биоконверсии растительных отходов.

Библиографический список

1. Колесникова А. В. Анализ образования и использования древесных отходов на предприятиях лесопромышленного комплекса России // Актуальные вопросы экономических наук. 2013. № 33. С. 116–120.
2. Production of laccase, lignin peroxidase and manganese-dependent peroxidase by various strains of *Trametes versicolor* depending on culture conditions / J. Rogalski, T. Lundell, A. Leonowicz, A. Hattaka // Acta Microbiol. Polon. 1991. Vol. 40. P. 221–234.
3. Гришина Л. А., Копчик Г. Н., Макаров М. И. Трансформация органического вещества почвы. М. : Изд-во МГУ, 1990. 88 с.
4. Чайка А. В., Шершень Д. В. Эффективность деструкции красителя methyl orange штаммами ксилотрофных грибов при глубинном культивировании // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. 2017. № 1–2. С. 101–107.
5. Уразова А. Н., Чайка А. В. Динамика полифенолоксидазной активности штамма дереворазрушающего гриба *Trametes hirsuta* Th-11 // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов : сб. докладов XV Междунар. науч. конф. аспирантов и обучающихся (Донецк, 13–15 апреля 2021 года). Донецк : ГОУ ВПО «ДОН-НТУ», 2021. С. 252–253.

ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ВОДНОГО ЭКСТРАКТА ИЗ ХВОИ ЕЛИ

Н. А. Кириллова¹, Е. Г. Ханжина¹, С. Ю. Огородникова^{1,2}

¹ *Вятский государственный университет, stud098343@vyatsu.ru*

² *Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, svetao_05@mail.ru*

В статье рассмотрено влияние водных экстрактов из хвои ели на показатели всхожести семян и рост проростков ячменя. Показано стимулирующее действие водных экстрактов из хвои ели на всхожесть семян и рост проростков ячменя.

Ключевые слова: хвоя ели, водный экстракт, ячмень, всхожесть семян, рост проростков.

Согласно данным Рослесхоза, в 2020 г. объем заготовки древесины в России достиг отметки в 220 млн м³. В ходе заготовки древесины образуется большое количество технической зелени, сучьев и коры, которые практически не используются. При этом в общей биомассе ели масса хвои составляет 8% [1].

Древесная зелень хвойных пород является доступным растительным сырьем, которое в свежем виде можно перерабатывать в течение всего года. Из хвои могут быть получены провитамины и витамины, хлорофилл, фитонциды, стерины, липиды, терпены, пектиновые вещества, эфирное масло и другие препараты, обладающие большой биологической активностью. Техническая зелень древесной растительности также является сырьем для изготовления хвойной муки и ряда лекарственных препаратов.

Препараты, полученный из древесной зелени хвойных пород оказывают положительное влияние на рост растений, приживаемость саженцев, противодействует насекомым и вредителям, обладают антимикробным действием (Росток, СИЛК, Вэрва, НВ-101) [2, 3].

Целью работы было изучить влияние водных экстрактов, полученных из хвои ели, на всхожесть семян и рост проростков ячменя.

Для получения водного экстракта ели применяли экстрактор Сокслета. Свежую хвою ели (*Picea obovata* L.) массой 50 г. помещали в экстрактор, в качестве экстракционной жидкости использовали воду объемом 150 мл, экстрагировали в течение 1 часа.

Изучение биологической активности хвойного экстракта проводили на ячмене двурядном сорта Новичок (*Hordeum distichum* L.). Определяли влияние хвойного экстракта на показатели всхожести семян и роста проростков.

Для оценки эффективности разных способов инокуляции семян хвойными экстрактами было проведено две серии опытов. В первой серии опытов семена ячменя проращивали фильтровальной бумаге в чашках Петри в течение 7 суток. Фильтровальную бумагу смачивали водными экстрактами из

хвои ели в разных разбавлениях (экстракт : вода) – 1:10; 1:50; 1:100, контроль – дистиллированная вода.

Во второй серии опытов семена ячменя выдерживали в течение суток на тестируемых растворах экстрактов из ели в разбавлении (экстракт : вода) – 1:10; 1:50; 1:100, контроль – дистиллированная вода. Далее семена увлажняли дистиллированной водой. Продолжительность опыта – 7 суток.

Было изучено влияние экстрактов на прорастание семян. Энергию прорастания и всхожесть семян ячменя и оценивали на 3 и 7 сутки соответственно согласно ГОСТ 12038-84 и ГОСТ 10968-88.

Для оценки влияния экстрактов из хвои на ростовые показатели на 7 сутки отбирали по 30 растений каждого варианта, разделяли по органам, измеряли длину корней и побегов.

Изучено влияние длительности действия хвойных экстрактов на динамику прорастания семян ячменя. В опыте с продолжительным действием хвойных экстрактов установлено влияние на прорастание семян, которое особенно проявилось в период 1–4 суток. В варианте с самой высокой концентрацией экстрактивных веществ (разбавление 1:10) количество проросших семян было выше, чем в контроле (рис. 1). В вариантах опыта с действием более разбавленных растворов экстрактов хвойных число проросших семян было снижено в 1–4 сутки, по сравнению с контролем.

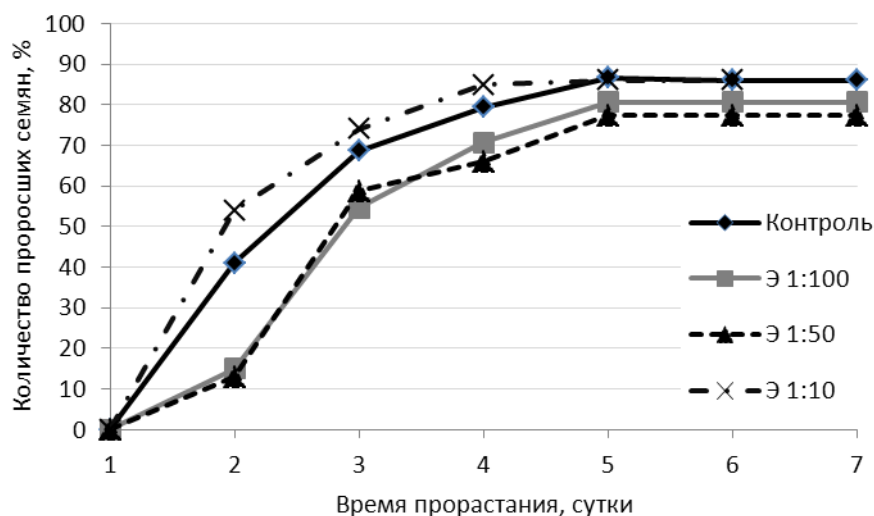


Рис. 1. Динамика прорастания семян ячменя при длительной инкубации (7 сут.) на экстрактах из хвои ели в разных разбавлениях

При кратковременном действии хвойных экстрактов на семена влияние экстрактивных веществ на прорастание было менее выражено (рис. 2). Зависимости между концентрацией экстрактивных веществ и количеством проросших семян не выявлено.

На 5-е сутки опыта отмечали максимальное количество проросших семян во всех вариантах опыта.

На основании полученных данных можно заключить, что продолжительное действие хвойных экстрактов (7 сут.) в большей степени стимулирует

прорастания семян, чем кратковременное (инкубация в течение суток). Что, по-видимому, обусловлено большим поглощением экстрактивных веществ семенем во время прорастания. Значимых отличий по показателю всхожести семян между разными вариантами опыта и контролем не выявлено. Следует отметить, что семена ячменя, которые проращивали в присутствии хвойных экстрактов, в меньшей степени поражались плесневелыми грибами.

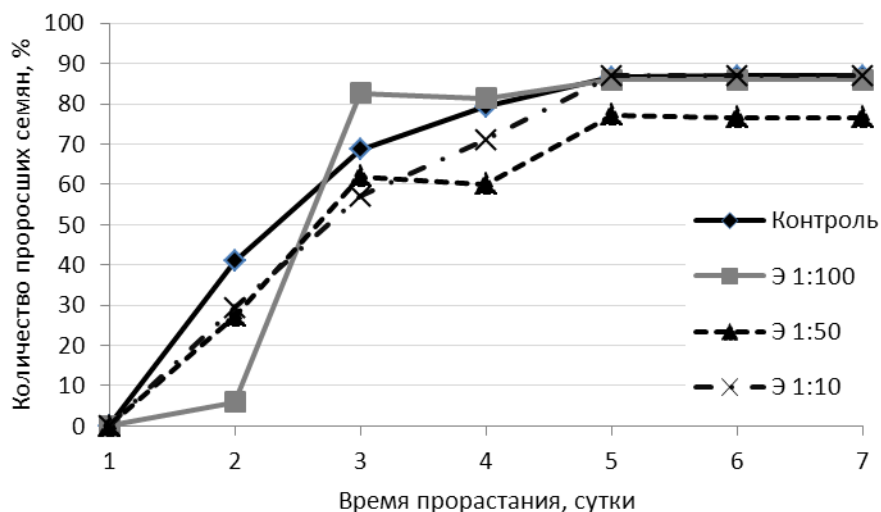


Рис. 2. Динамика прорастания семян ячменя при кратковременной инкубации (1 сут.) на экстрактах из хвои ели в разных разбавлениях

Изучено влияние хвойных экстрактов на линейные показатели роста ячменя. Отмечено ростостимулирующее действие экстрактивных веществ на проростки ячменя (рис. 3). В большей степени ростактивирующее действие отмечено в вариантах с продолжительным (7 сут.) действием хвойных экстрактов. С возрастанием концентрации экстрактивных веществ ростостимулирующее действие хвойных экстрактов увеличивалось. В большей степени водные экстракты из хвои вызывали активацию роста побегов. Длина побегов опытных проростков была на 5–30% больше по сравнению с контролем.

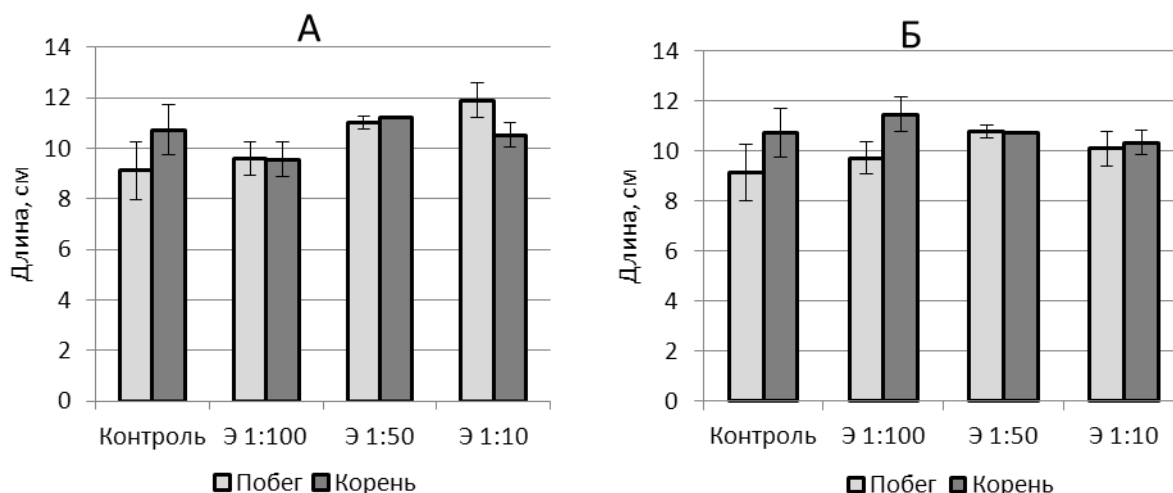


Рис. 3. Влияние хвойных экстрактов при действии 7 суток (А) и 1 сутки (Б) на показатели линейного роста ячменя

В опытах с краткосрочным (1 сут.) действием хвойных экстрактов также отмечено ростстимулирующее действие на побеги, но оно проявлялось в меньшей степени, по сравнению с опытами с длительным действием экстрактов. Длина корней опытных растений была близка к контрольным.

Таким образом, в ходе лабораторных опытов изучено влияние водных экстрактов из хвои ели на всхожесть семян и рост проростков ячменя. Показано, что проращивание семян в присутствии хвойных экстрактов стимулирует прорастание семян. Выявлено растактивирующее действие водных экстрактов из хвои ели на проростки ячменя. Древесные отходы, а именно хвоя, является ценным ресурсом биологически активных веществ, которые стимулируют всхожесть семян, снижают поражение семян при прорастании плесневыми грибами и оказывают растактивирующее действие на растения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

Библиографический список

1. Биопродукционный процесс в лесных экосистемах Севера / Отв. ред. К. С. Бобкова, Э. П. Галенко. СПб. : Наука, 2001. 280 с.
2. Экстракция водным раствором оснований как основа новой технологии получения фунгицидов и стимуляторов роста растений / Л. И. Карманова, А. В. Кучин, А. А. Королева, Т. В. Хуршкайнен, В. А. Кучин // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. № 7. С. 61–64.
3. Биологическая активность терпеноидов, полученных по инновационной технологии из древесной зелени ели (*Picea obovata* L.), пихты (*Abies sibirica* L.) и березы (*Betula pendula* R.) / И. Г. Широких, С. Ю. Огородникова, А. А. Широких, Е. М. Карпова, Т. В. Хуршкайнен // Агрехимия. 2008. № 10. С. 10–17.

ВЛИЯНИЕ ЭФФЛЮЕНТА НАВОЗА КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА НА ЯРОВОЙ ЯЧМЕНЬ РОДНИК ПРИКАМЬЯ

*С. А. Емелев, Е. С. Лыбенко, А. А. Созонтов
ФГБОУ ВО Вятский ГАТУ,
k-selex@vgsha.info, k-ozir@vgsha.info, k-ermt@vgsha.info*

В статье представлен опыт применения эффлюента навоза крупного рогатого скота в качестве удобрения ярового ячменя. Определены наиболее эффективные варианты применения эффлюента, повышающие урожайность ячменя.

Ключевые слова: эффлюент навоза, яровой ячмень, Родник Прикамья, урожайность.

Производство продуктов питания животного происхождения неразрывно связано с формированием отходов с различными свойствами, наибольшим объемом обладает навоз, помет и др.

Во всем мире, в том числе и в России в последнее время значительно вырос интерес к проблемам рециклинга (глубокой переработки отходов) в сельском хозяйстве. Особое внимание привлекают отходы жизнедеятельности животных и птицы (в виде навоза и т.п.), так их длительное складирование и последующее внесение в почву дальше определенного расстояния (5–7 км) экономически не выгодно, а также создает угрозу загрязнения окружающей среды. Основой переработки навоза служат живые культуры микроорганизмов и продукты их метаболизма в специальных устройствах – реакторах, получаемый при этом метан идет на нужды предприятия. Эффлюент получают на основе анаэробно переработанных методом метангенерации отходов животноводства и растениеводства –подстилочного и бесподстилочного навоза крупного рогатого скота (КРС), свиней, лошадей, птичьего помета, а также компостных смесей на их основе с растительной биомассой. Оставшиеся отходы после метангенерации (производства биогаза – метана) должны быть утилизированы. Обеззараживание и обезвреживание эффлюента осуществляется непосредственно в процессе метангенерации [1, 2].

Обеспечение экологической безопасности включает систему мер и действий по предотвращению возникновения и развития экологически опасных ситуаций и ликвидации их последствий, в том числе и отдаленных, по защите жизни и здоровья граждан, а также окружающей природной среды. К числу приоритетных направлений обеспечения экологической безопасности относятся: борьба с загрязнениями природной среды за счет повышения степени безопасности технологий, связанных с захоронением и утилизацией промышленных и бытовых отходов; создание экологически чистых технологий, транспорта и энергетики; рациональное использование природных ресурсов и др. [1]. С этой целью и производится изучение различных способов применения (использования) эффлюента в сельскохозяйственном производстве.

Для всех веществ, применяемых в производстве продуктов питания, производится всесторонняя оценка на аллергенность, тератогенность, мутагенность и т.д. В ФГБОУ ВО Вятский ГАТУ выявлено мутагенное [3], росторегулирующее и фунгицидное действие на ячмене агрохимикатов и биопрепаратов на основе ризосферных бактерий из рода *Pseudomonas* и *Bacillus* [3–8], и слабо изучено влияние на растения ячменя новых штаммов микробиологических жидких удобрений на основе бактерий из различных родов микроорганизмов.

В ООО «СельхозБиоГаз» Кировской области в процессе переработки отходов крупного рогатого скота (навоз) и получения биогаза – метана, формируется жидкий остаток эффлюент, соответствующий по характеристикам ГОСТ 33380-2015 [2].

Цель исследования – изучить влияние эффлюента в жидкой препаративной форме на рост и развитие растений, урожайность ярового ячменя.

Варианты опыта представлены в таблице 1. Эффлюент вносился при посеве в дозе 32 т/га. Концентрация эффлюента в рабочем растворе при обработке семян 5%, что было определено ранее проведенными исследованиями. Псевдобактерин применялся при обработке семян перед посевом в норме рекомендованной в производстве 1 л/т [9].

Расход рабочей жидкости при обработке семян перед посевом эффлюентом и псевдобактерином – 20 л/т семян.

Таблица 1

Схема вариантов опыта изучения влияния эффлюента на семена и растения ярового ячменя

№ варианта	Обозначение варианта	Факторы
1	Контроль (К)	без обработки семян и внесения эффлюента
2	Э ^п	внесение при посеве эффлюента
3	Семена ^{Эф}	обработка семян эффлюентом
4	Семена ^{Эф + Э^п}	обработка семян эффлюентом с внесением его при посеве
5	Семена ^{Эф+ПС}	обработка семян эффлюентом и псевдобактерином
6	Семена ^{Эф+ПС + Э^п}	обработка семян эффлюентом и псевдобактерином с внесением эффлюента при посеве

Сорт Родник Прикамья, созданный в ГУ Зональный НИИСХ Северо-Востока им. Н. В. Рудницкого и Пермским НИИСХ, является одним из самых востребованных и распространенных в посевах ярового ячменя в Кировской области. Среднеспелый, характеризуется высокой урожайностью, хорошими качественными показателями и средней засухоустойчивостью. Сорт Родник Прикамья включен в список ценных по качеству сортов.

Полевые эксперименты проводились в 2021 г. на опытном поле Агротехнопарка Вятского ГАТУ. Почвы участка, на котором проводились исследования, дерново-подзолистые среднесуглинистые.

В каждом варианте обрабатывалось и высевалось из расчета нормы высева ярового ячменя 6 млн всхожих семян на га. Варианты размещены в 4-х кратной повторности. Посев проводился на деланки площадью 12 м². Размещение деланок систематическое (ступенчатое) в два яруса.

Для оценки изменчивости количественных признаков определяли основные статистические характеристики, существенность различий между вариантом и стандартом устанавливали с помощью критерия Стьюдента и НСР (наименьшая существенная разница) [10].

Результаты исследований показали, что изучаемые препараты оказали стимулирующее действие на полевую всхожесть семян и начальное развитие растений сорта Родник Прикамья (табл. 2).

Повышение показателя отмечено во всех вариантах опыта (табл. 2), достоверная прибавка получена во всех совместных вариантах обработки семян и посевов эффлюентом (4,7–6,4%). Максимальная полевая всхожесть семян

ярового ячменя отмечена при использовании в совместных вариантах обработки семян и посевов эффлюентом и псевдобактерином – 69,8%.

Таблица 2

**Показатели опыта на сорте Родник Прикамья
(2021 г., средние по повторениям)**

Вариант	Полевая всхожесть семян				Выживаемость растений			
	шт/м ²	±	%	± к К	шт/м ²	±	%	± к К
Контроль (К)	427,5	0,0	65,6	100,0	365,0	0,0	85,4	100,0
Э ^п	435,0	7,5	66,7	101,8	370,0	5,0	85,1	101,4
Семена ^{Эф}	450,0	22,5	69,0	105,3	380,0	15,0	84,4	104,1
Семена ^{Эф + Э^п}	447,5	20,0	68,6	104,7	380,0	15,0	84,9	104,1
Семена ^{Эф+ПС}	455,0	27,5	69,8	106,4	385,0	20,0	84,6	105,5
Семена ^{Эф+ПС + Э^п}	455,0	27,5	69,8	106,4	387,5	22,5	85,2	106,2
НСР _{0,95}		12,6				17,0		

Показатель выживаемости растений зачастую зависит от полевой всхожести семян – больше всходов на учетных делянках равно большей сохранности растений к концу вегетации относительно контроля.

Положительное влияние на данный показатель отмечено во всех вариантах опыта. Но достоверная прибавка относительно контроля сохранилась только в совместных вариантах обработанных эффлюентом и псевдобактерином с последующим внесением эффлюента при посеве – 385 – 387,5 растений/м², по сравнению с контролем 365 шт/м² (НСР_{0,95} = 17 шт/м²), что соответствует прибавке в 5,5 и 6,2%.

Таким образом, использование препаратов приводит к стимуляции ростовых процессов как на начальном этапе развития так и сохранения данного эффекта на протяжении всего цикла развития растений, что очень важно, когда условия для формирования семян неблагоприятны [11], это проявилось в период вегетации 2021 года (недостатка влаги в период интенсивного развития растений).

Проводя анализ данных по урожайности семян сорта Родник Прикамья (табл. 3) можно отметить положительное влияние во всех вариантах опыта.

Таблица 3

Урожайность Родник Прикамья (2021 г.), ц/га

Вариант	Урожайность	± к К _{сз}
Контроль (К)	25,34	0,00
Э ^п	28,09	2,75
Семена ^{Эф}	25,95	0,62
Семена ^{Эф + Э^п}	29,87	4,54
Семена ^{Эф+ПС}	31,16	5,83
Семена ^{Эф+ПС + Э^п}	32,90	7,56
НСР _{0,95}		1,64

В 2021 г. урожайность в контрольном варианте составила 25,34 ц/га. Почти во всех вариантах опыта отмечена достоверная прибавка урожайности, но максимальная получена при совместной обработке семян и посева эф-

флюентом: от 4,54 до 7,56 ц/га. Наибольшая урожайность получена при обработке семян эффлюентом и псевдобактерином с внесением эффлюента при посеве 32,90 т/га (НСР_{0,95} – 1,64 ц/га).

Использование биопрепарата псевдобактерин стимулирует увеличение полевой всхожести семян, выживаемости растений и урожайности ячменя. На сорте Родник Прикамья следует отдавать предпочтение совместной обработке семян и внесению эффлюента при посеве (средняя стимуляция более 5–6%), так как они способствуют на начальных этапах развития ярового ячменя лучшему формированию растений (рост надземной системы), что способствует формированию большего урожая ячменя.

Применение всех воздействий положительно сказывается на урожайности; максимальную прибавку дает сочетание семена^{Эф+ПС} + Э^п (прибавка 7,56 ц/га).

Для получения высокой урожайности и снижения пестицидной и химической нагрузки необходимо использование биопрепаратов, но их большая эффективность проявиться при восполнении основных элементов питания из рекомендованных доз минеральных удобрений.

Библиографический список

1. Кривошеин Д. А., Дмитренко В. П., Федотова Н. В. Основы экологической безопасности производств: учебное пособие. СПб. : Лань, 2021. 336 с.
2. ГОСТ 33380-2015 Удобрения органические ЭФФЛЮЭНТ. Технические условия. Дата введения 2017-01-01. М. : Стандартинформ, 2020. 15 с.
3. Емелев С. А. Создание исходного материала для селекции ярового ячменя под действием мочевины, лазерного излучения и дальнего красного света : автореф. ... канд. с/х наук. Киров, 2008. 18 с.
4. Тихонович И. А., Кожемяков А. П., Чеботарь В. К. Биопрепараты в сельском хозяйстве (Методология и практика применения микроорганизмов в растениеводстве и кормопроизводстве). М. : Россельхозакадемия, 2005. 154 с.
5. Емелев С. А., Дудин Г. П. Влияние мочевины на рост и развитие растений ячменя сорта Биос-1 в М1 // XIX науч.-практ. конф. Ижевской государственной сельскохозяйственной академии : материалы. Ижевск : Шеп, 1999. С. 17–18.
6. Помелов А. В., Дудин Г. П. Защитное и неспецифическое действие биофунгицидов на яровом ячмене // Агро XXI. 2009. № 7–9. С. 35–36.
7. Патент Ru 2166847 С 2 Способ мутагенной обработки семян зерновых культур: № 99115369/13 : заявл. от 12.07.1999. Дата опубл. 20.05.2001 RU / Г. П. Дудин, С. А. Емелев. 14 с.
8. Емелев С. А., Помелов А. В., Новоселов А. В. Влияние микробиологических препаратов на развитие ярового ячменя сорта Нур // Экология родного края: проблемы и пути решения : материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Книга 1. Киров : Изд-во ООО «Радуга-ПРЕСС», 2016. С. 179–183.
9. Информационный листок Россельхозцентра № 11/2020 г. Исх. № 1070 от 19.10.2020 г. [Электронный ресурс]. – URL: <https://rosselhocenter.com/index.php/otdel-zashchity-rastenij-15> (дата обращения: 20.10.2021).
10. Моисейченко В. Ф., Трифонова М. В., Заверюха А. Х. Основы научных исследований в агрономии. М. : Колос, 1996. 336 с.
11. Завалин А. А. Применение биопрепаратов при возделывании полевых культур // Достижения науки и техники АПК. 2011. № 8. С. 9–11.

ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА ДЛЯ РЕКУЛЬТИВАЦИИ НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

А. С. Харыбина¹, А. К. Юмашева²

¹ *ИПНГ РАН, anfisa.haribina@yandex.ru*

² *РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,
anastasiayumasheva@yandex.ru*

В статье проанализирована актуальность использования соломы для производства биоматов с точки зрения рекультивации нарушенных территорий и утилизации отходов сельского хозяйства. Изучена конфигурация биоматов, производимых из соломы, а также их наполнение. Приведены данные по количеству ресурсов, которые могут быть использованы для производства биотекстиля. Сделаны выводы о перспективности применения биоматов из соломы для рекультивации природно-территориальных комплексов.

Ключевые слова: рекультивация, нарушенные территории, сельское хозяйство, утилизация сельскохозяйственных отходов, природно-территориальный комплекс.

Солома является не только отходом выращивания сельскохозяйственных зерновых культур, но и важным ресурсом, применяемым для производства комбинированных кормов для животных, подстилок, в качестве субстрата при приготовлении органических удобрений, для утепления буртов картофеля и свеклы при зимнем хранении в полевых условиях и других целей [1]. Наиболее перспективные в наши дни области применения – это производство биотоплива как альтернативы углеводородному топливу и биоматов для рекультивации нарушенных территорий (рис. 1).

Рекультивации подлежат территории, на которых ведется строительство зданий, сооружений, линейных объектов – автомобильных дорог, нефте- и газопроводов в горных условиях, на территориях с крутыми склонами, подверженными эрозионным процессам.



Рис. 1. Биомат из растительных волокон

Биоматы применяются на этапе биологической рекультивации земель и служат для временного связывания склона и последующего его зарастания травянистыми сообществами. Биомат представляет из себя полотно, состоящее из растительных волокон (соломы, кокосового волокна или их смеси), укрепленное полипропиленовой или джутовой нитью [2].

В первое время, в период развития растений, биомат выполняет защитные функции, в том числе предотвращает эрозионные процессы. После укладки биомат по технологии присыпают местным или привозным песчаным или мелкокомковатым суглинистым грунтом (рис. 2). Толщина слоя не должна превышать 3–4 см. При соблюдении правил укладки рулонов биомата озеленение территории происходит в течение одного – двух месяцев.



Рис. 2. Технология укладки биомата

В течение 2–3 лет, к моменту образования равномерного травостоя с обильной корневой системой, которая проникает глубоко в почву, он связывает грунт и образует дернину. Образующий дерновый покров обладает высокой механической прочностью, кроме того, за счет влагоудерживающих компонентов улучшается водный режим почвенного слоя [3].

Данный материал имеет двухслойную, полностью биологически разлагающуюся основу (солома), между слоями которой уложена рекультивационная смесь, включающая семена многолетних растений, питательные вещества (минеральные и органические удобрения, стимуляторы роста растений, почвообразующие бактерии) и влагоудерживающие компоненты (в виде синтетических полимеров), которые улучшают способность почвы к удержанию влаги [4].

При этом в нашей стране ежегодно образуются большие количества необходимого ресурса для изготовления биоматов. По данным Российского статистического ведомства за 2019 год площадь, занятая посевами яровой и озимой пшеницы, составляет 12,56 и 16,86 млн га соответственно. При урожайности 40 ц/га зерна на 1 га остается 40 – 60 ц соломы. Соответственно с данных посевных территорий остается 147,1 млн тонн соломы, которая идет на различные нужды.

Биоматы из соломы могут применяться в различных климатических условиях, включая территории Крайнего Севера и приравненные к ним. Био-

текстиль отлично показал себя при рекультивации нарушенного участка площадки геологоразведочной скважины Р-2012 ЗАО «Арктикгазстрой» Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО), где прорастание семян было отмечено в течение первой недели после укладки [4].

На данном примере можно сделать вывод о том, что технологии производства рекультивационных материалов не стоят на месте, в связи с чем при соблюдении условий хранения и укладки биомата, а также при правильном подборе травосмесей в зависимости от особенностей местной флоры и климата, можно добиться полного или почти полного восстановления территорий в более краткие сроки, чем в естественных условиях. Особенно это актуально для тех районов, в которых интенсивность самовосстановления невелика, например, это касается территорий, занятых многолетней мерзлотой.

Применение биоматов способно снизить затраты компании на осуществление рекультивационных мероприятий, в отличие от той же технологии гидропосева, при которой необходимо регулярно осуществлять подсев новых семян, что существенно увеличивает смету на осуществление восстановительных работ. Также при производстве материалов для рекультивации имеет значение доступность сырья. Как было сказано ранее, в Российской Федерации ежегодно образуются миллионы тонн соломы, за счет чего технология производства и использования биоматов из данного материала является перспективной.

Библиографический список

1. Родькин О. И. Экологическая оценка и потенциал использования соломы зерновых культур в качестве биотоплива // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Экономика и экологический менеджмент». 2013. № 3. С. 15.
2. Аистова И. П., Гаглоева А. Е. Перспективы использования биоматов при проведении рекультивации нарушенных земель в районах Крайнего Севера // Системы. Методы. Технологии. 2013. № 4 (20). С. 188–191.
3. Халиулина Л. Э. Применение биоматов в районах Крайнего Севера // Наука, образование и культура. № 10 (34). 2018. С. 14–15.
4. Сметанин В.И. Рекультивация и обустройство нарушенных земель. М. : Колос, 2000. 96 с.

СЕКЦИЯ 4 ПОИСК И ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ТЕХНОГЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СИСТЕМЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИНДИКАТОРОВ, ОТРАЖАЮЩИХ ВОДОХОЗЯЙСТВЕННЫЕ АСПЕКТЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРЕДПРИЯТИЯ В СВЕТЕ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ

С. А. Двинских, О. В. Ларченко, М. А. Оськина

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
dvins@mail.ru, larhchenko@yandex.ru, sky_mari@mail.ru*

В статье представлен выбор системы экологических индикаторов, отражающих водохозяйственные аспекты промышленного предприятия в свете устойчивого развития, а так же предложена методика для расчета возможного водного дефицита на территории его влияния.

Ключевые слова: экологические индикаторы, водный дефицит, водопользование, водные ресурсы, водообеспеченность, устойчивое развитие, экологизация производства, индикаторы и индексы устойчивого развития.

В условиях глобализации и повышении роли корпораций в устойчивости национальной экономики, проблема анализа и управления предприятиями приобретает особую актуальность. Согласно опросу руководителей компаний – участников Глобального договора ООН, 93% директоров компаний считают именно устойчивое развитие (далее – УР) ключевым фактором успешного бизнеса. Сама же концепция УР была принята на Конференции ООН по развитию и окружающей среде в городе Рио-де-Жанейро в 1992 году. На сегодняшний день данная концепция является самой распространенной и нередко именуется «всемирной моделью будущего цивилизации». Современная компания – сложное корпоративное образование, использующее для достижения своих целей значительные природные ресурсы, в том числе и водные [1].

В декабре 2016 года Генеральная Ассамблея ООН приняла резолюцию 71/222, провозглашающую период 2018–2028 годов Международным десятилетием действий «Вода для устойчивого развития», которое начинается во Всемирный день водных ресурсов 22 марта 2018 года и закончится во Всемирный день водных ресурсов 22 марта 2028 года. В резолюции подчеркивается важность пропаганды эффективного водопользования на всех уровнях, принимая во внимание взаимосвязи между водными ресурсами и окружающей средой. Цель Десятилетия – повышенное внимание к устойчивому разви-

тию и комплексному управлению водными ресурсами, осуществление и пропаганде соответствующих программ и проектов на период до 2030 года [1, 2]

В последние десятилетия все чаще дефицит пресной воды возникает в регионах, где его раньше не было, и повсеместно усиливается. Причина – расширение водопотребления как населением, так и растущей экономикой. Но ухудшаются не только относительные показатели водообеспеченности (объем водных ресурсов на душу населения и на единицу производимого продукта) становится меньше пресной воды удовлетворительного качества. Это обстоятельство позволяет понять сущность процесса нарастания вододефицита. Для его анализа необходимо начать с естественнонаучного аспекта, чтобы затем перейти к экономическому и политическому аспектам.

Существует две причины возникновения дефицита воды: 1) прямые потери – уменьшение количества водных ресурсов из-за потребления воды в промышленных и хозяйственных целях; косвенные потери воды – вырубка лесов, осушения водоемов и болот; 2) загрязнение воды, связанное с сточными водами, твердыми отходами, утечкой нефти и другими причинами. Причем загрязнение воды по результату равнозначно потере запасов пресной воды, а загрязнение воды по объемам может существенно превосходить объем воды, непосредственно используемой в производстве и быту. Это более опасный и менее контролируемый процесс, чем прямое использование воды [3].

Путей решения проблем тоже несколько: экстенсивный либо интенсивный. Экстенсивный путь подразумевает увеличение забора воды из естественных источников, «из-за этого превышает допустимая нагрузка на водные источники, а это превышение инициирует деградиционные процессы в гидро- и экосистемах, в результате которых происходит истощение водных источников и ухудшение качества воды в них, так что в результате дефицит растет, и т. д.». Интенсивный путь основан на изменении самого отношения человека к воде: нормализация антропогенного воздействия на окружающую среду, экологизация производства и потребления, сохранение и восстановление необходимого для экологического баланса количества неугнетенных экосистем; экономия воды при производстве; установка новых очистных сооружений [4, 5].

В мире активно идет разработка критериев и индикаторов устойчивого развития, содержащих нередко весьма сложную систему показателей. Этим занимаются ведущие международные организации: ООН, Всемирный Банк, ОЭСР, Европейское сообщество и др. В частности, Статистическим отделом ООН предложена система интегрированных экологических и экономических национальных счетов (a System for Integrated Environmental and Economic Accounting), направленная на учет экологического фактора в национальных статистиках. Следует также отметить систему индикаторов устойчивого развития, предложенную Комиссией ООН по устойчивому развитию. Заслуживает внимания разработанный и рассчитанный Всемирным Банком для стран мира показатель «истинных сбережений» [6,7]

Индикатор устойчивого развития, как упоминалось выше, это показатель (выводимый из первичных данных, которые обычно нельзя использовать для интерпретации изменений), позволяющий судить о состоянии или изменении экономических, социальных или экологических переменных [4]. В данном исследовании под индикатором будем понимать показатель, позволяющий судить о состоянии или изменении характеристик экологической составляющей (количество и качество водных ресурсов) УР предприятия. Используемые для водных ресурсов индикаторы должны отвечать ряду требований, среди которых можно выделить следующие:

- релевантность, т.е. соответствие задачам, которые призван решать определенный показатель;

- доступность для восприятия – индикатор должен быть понятным;
- обоснованность и легкость интерпретации;

- пространственно-временная изменчивость – индикаторы должны обладать достаточным диапазоном измерения параметров, характеризующих водные ресурсы, и тенденций их изменения во времени;

- достоверность – индикаторы должны быть основаны на реальных фактах [4].

Для эффективного управления состоянием всей системы необходимы не только отдельные показатели, но и оценки взаимных связей между отдельными факторами состояния системы. Роль таких оценок выполняют интегральные показатели, содержащие обобщающие характеристики состояния всей системы – индексы. Они рассчитываются на основе частных показателей – индикаторов. Основной целью введения индексов является оценка ситуации или события для прогноза развития сложившейся ситуации и разработки решений существующих проблем. В РФ для пресной воды, согласно краткого «зеленого» справочника Всемирного Банка (2006 г.), предлагается использовать несколько групп индикаторов [6]. При характеристике количества воды – две группы индикаторов: а) годовой забор подземных и поверхностных вод, в % от общих запасов имеющейся воды и б) объем оборотной воды в процентах к ее забору из водных источников. Для характеристики качества воды рекомендуется также две группы индикаторов: а) сброс загрязненных сточных вод в поверхностные водоемы; б) сброс загрязняющих веществ в поверхностные водоем [5].

Природной единицей с точки зрения управления водными ресурсами является речной водосбор, так как именно в его пределах формируются водные ресурсы. Промышленное предприятие не вписывается в рамки одного водосбора, поэтому необходимо рассчитать его водопотребление таким образом, чтобы административные территории изучаемого водосбора не были вододефицитными. Необходимо опираться на суммарное водопотребление всех, находящихся в пределах водосбора, предприятий. Затем судить о вкладе изучаемого предприятия в формирование (или не формировании) водного дефицита территории. При этом мы исходим из того, что, если объем стока, формирующийся в пределах изучаемого водосбора (W), полностью тратится на

хозяйственные и промышленные нужды (R), то имеется напряженная ситуация, близкая к вододефициту:

$W = R = R_1 + R_2$, где R_1 – часть водных ресурсов, потребляемых изучаемым предприятием, R_2 – объем водных ресурсов, потребляемых остальными предприятиями в пределах водосбора. W – объем водных ресурсов, формирующихся в течение одного маловодного года 95% обеспеченности.

Естественно, если большая часть водных ресурсов потребляется изучаемым предприятием (R_1), то последнее является причиной водного дефицита.

По сопоставлению значений R_1 и R_2 можно судить о вкладе изучаемого предприятия в формирование (или не формирования) водного дефицита территории. В этом случае местоположение водозаборов не играет роли, а индикатор водопользования ($I_{вод}$) рассчитывается как:

$$I_{вод} = R_1 : (W - R_2),$$

чем меньше величина индикатора, тем лучше. При $I_{вод} = 1$ – кризисное состояние, водный дефицит, обусловленный изучаемым предприятием.

Состояние водных ресурсов зависит не только от количества забираемой предприятием воды, но и от сбросов сточных вод в поверхностные водоемы.

Для индикатора сбросов предприятием сточных вод в водоемы предлагаем использовать уравнение

$$I_{сбр} = C_f / C_n,$$

где C_f – фактическое количество сбрасываемых предприятием загрязняющих веществ в водоемы. Эти данные приводятся в протоколах лаборатории предприятия по каждому загрязняющему веществу (нормируемому веществу), отбираемому в соответствии с программой экологического мониторинга предприятия. Чаще всего, такой отбор производится по каждому «официальному» источнику сброса, функционирующим в соответствии с Разрешением на сбросы веществ (за исключением радиоактивных веществ) и микроорганизмов водные объекты. Размерность – мг/л или т/год; C_n – нормативное количество сбросов предприятия загрязняющих веществ в водоемы. Это число норматива допустимого сброса (НДС). Данное значение определяется для каждого нормируемого вещества, по каждому источнику сброса отдельно, в соответствии с Методикой разработки НДС веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей. Размерность – мг/л или т/год.

При $C_f = C_n$ величина $I_{сбр} = 1$, это допустимый предел значения индикатора. Такой подход можно использовать, если нет необходимости в учете химического состава сбрасываемых сточных вод. Если необходимо учитывать химический состав, то

$$I_{сбр_i} = C_{fi} / C_{ni}.$$

Здесь i – элемент химического состава сточных вод. Тогда

$$I_{сбр} = \sum C_{fi} / C_{ni}$$

Интегральный показатель (или индекс I) – среднегеометрическая величина из индикаторов количества и качества водных ресурсов:

$$I = \sqrt{I_{сбр} I_{вод}}$$

Метод оценки экологической устойчивости развития предприятия дает возможность определить его место в развитии, а, следовательно, и предотвращении водного дефицита в пределах водосборной территории, в которой оно расположено. Использование интегрального показателя может использоваться лицами, принимающими решения от предприятия. Он может служить показателем оценки для исходного этапа планирования дальнейшего развития предприятия, как более эффективного в плане экологической политики. В том числе и расчета вложения средств на модернизацию производства, переоборудования и внедрения технологических решений, соответствующих наилучшим доступным технологиям. Тем самым предприятие может следовать реализации общемировой тенденции перехода к устойчивому развитию.

На основе предложенной методики проведен анализ возможного возникновения водного дефицита на территории влияния крупного добывающего предприятия Пермского края.

Библиографический список

1. Бобылев С. Н. Индикаторы устойчивого развития: региональное измерение. Пособие по региональной экологической политике. М. : Акрополь, ЦЭПР, 2007. 60 с.
2. Бобылев С. Н. Индикаторы устойчивого развития: региональное измерение. Пособие по региональной политике. М. : Акрополь, ЦЭПР, 2007. С.13–14.
3. Данилов-Данильян В. И. Глобальная проблема дефицита пресной воды // Век глобализации. 2008. № 1. С. 45–56.
4. Тарасова Н. П., Кручина Е. Б. Индексы и индикаторы устойчивого развития // Устойчивое развитие: природа-общество-человек : материалы междунар. конф. М. 2006. Т. II. С. 127–144.
5. Руководство по гидрологической практике. Управление водными ресурсами и практика применения гидрологических методов. Т. II. Изд-е 6. Всемирная метеорологическая организация. 2012. С. 39–42. [Электронный ресурс]. – URL: http://hydrology.ru/sites/default/files/docs/Publicacii_i_knigi/168_Vol_II_ru.pdf (дата обращения: 20.10.2021).
6. Expanding the Measure of Wealth: Indicators of Environmentally Sustainable Development. Environmentally Sustainable Development Studies and Monographs Series №. 17. The World Bank: Washington, d C. 1997. [Электронный ресурс]. – URL: <https://digitallibrary.un.org/record/250418?ln=ru> (дата обращения: 20.10.2021).
7. Indicators of Sustainable Development: Framework and Methodologies. Background Paper no.3. United Nation Commission on Sustainable Development. New York, 2001. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.un.org/esa/sustdev/csd/csd9_indi_bp3.pdf (дата обращения: 20.10.2021).

КОМПЛЕКСНЫЙ МОНИТОРИНГ НАЗЕМНЫХ И ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ В ЗОНЕ АЭРОТЕХНОГЕННОГО ВЛИЯНИЯ АО «МОНДИ СЛПК»: ИТОГИ, ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ

С. В. Дёгтева, Б. М. Кондратенко, Е. М. Лаптева, Е. А. Робакидзе, М. И. Василевич, А. А. Колесникова, Т. Н. Пыстина, Е. Н. Патова, М. А. Батурина, Р. Р. Рафиков

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, laptevaa@ib.komisc.ru

В статье представлены результаты многолетнего мониторинга в районе целлюлозно-бумажного производства. Выявлена специфика распределения поллютантов в снежном покрове, оценены закономерности изменения состояния хвойных древостоев, напочвенного покрова, свойств почв и состава почвенной биоты в зависимости от уровня воздействия газопылевых выбросов предприятия. Рассмотрено влияние предприятия на водные экосистемы – химический состав поверхностных вод, бентос и ихтиофауну.

Ключевые слова: целлюлозно-бумажное производство, комплексный мониторинг, экосистемы, загрязнение, зонирование территории.

Целлюлозно-бумажное производство (ЦБП) относится к числу отраслей промышленности негативно воздействующих на природные экосистемы [1]. В результате деятельности предприятий ЦБП в атмосферу поступают различные поллютанты, включая оксиды серы, метилмеркаптан, сероводород, диметилсульфид, оксиды азота, минеральную пыль, содержащую карбонаты и сульфаты кальция и натрия, макро- и микроэлементы и др. [2, 3]. Это требует организации и проведения мониторинга за состоянием природных экосистем в зоне влияния ЦБП и оценки ответного отклика со стороны их основных компонентов на уровне поступления поллютантов с газопылевыми выбросами предприятия в окружающую среду.

В рамках комплексных исследований, проведенных при поддержке АО «Монди СЛПК» – одного из крупнейших, динамично развивающихся предприятий на территории Республики Коми, выполнена оценка экологического состояния наземных (сосняки лишайниковые, сосняки черничные, ельники черничные) и водных экосистем, расположенных в градиенте аэротехногенного воздействия АО «Монди СЛПК». Наблюдения проводили на 26 постоянных пробных площадях (ППП), 20 из них заложены в 1998–2000 гг., шесть – в 2018–2020 гг. Все ППП расположены к северу, северо-востоку и юго-востоку от АО «Монди СЛПК» на различном расстоянии от источника эмиссии. Почвенно-растительный покров территории в значительной мере трансформирован в процессе ее освоения (развитие городской инфраструктуры, наличие поселений, сельскохозяйственных и промышленных комплексов, авто- и ж/д магистралей, трубопроводов, ЛЭП, мелиорированных земель,

участков разновозрастных вырубок лесов и пр.), что существенно усложняет оценку полученных данных.

Мониторинг химического состава снежного покрова, выполненный в разные годы (2002–2007, 2016, 2019 гг.) свидетельствует о том, что рассеивание выбросов АО «Монди СЛПК» происходит на расстояние до 18 км. На основе полученных данных составлены карты распределения выбросов макро- и микрокомпонентов в снежном покрове исследованной территории, рассчитаны суммарные индексы загрязнения, выполнено зонирование территории по уровню аэротехногенного воздействия [4]. Выделено четыре зоны – очень высокого, высокого, среднего и слабого воздействия. Корректность зонирования подтверждена результатами оценки состояния эпифитного лишайникового покрова и хвойных древостоев. Выявлен тренд к снижению аэротехногенного воздействия предприятия на современном этапе, что связано с проведением масштабных работ по его реконструкции и уменьшением объемов газопылевых выбросов [4].

Обобщение данных мониторинга жизненного состояния и экологической структуры сосняков и ельников в зоне воздействия АО «Монди СЛПК» за 20-летний период [5, 6] позволило отметить улучшение жизненного состояния хвойных древостоев при слабом лесовозобновлении, недостаточном для замены материнского древостоя. Эти выводы подтверждены результатами анализа данных дистанционного зондирования с применением методов SMA (Spectral Mixed Analysis) и моделирования. На жизненное состояние растений-доминантов напочвенного покрова – черники и брусники преимущественное влияние оказывают естественные факторы. Ограничений для сбора ягод на территории исследований не выявлено.

Оценка экологического состояния почв наземных экосистем позволила выявить особенности изменения их физико-химических и микробиологических показателей в зависимости от типовой принадлежности почв и уровня воздействия газопылевых выбросов предприятия. Установлено, что на современном этапе влияние АО «Монди СЛПК» на почвы наземных экосистем прослеживается в основном в зоне очень высокого воздействия. Оно связано с поступлением на поверхность почв в составе газопылевых выбросов карбонатов, а также соединений кальция и магния, определяющих нейтрализацию кислых подзолистых почв. Аккумуляции в почвах водорастворимых компонентов (сульфаты, нитраты, хлориды) не происходит, в биоклиматических условиях таежной зоны они легко вымываются из автоморфных почв легкого гранулометрического состава. Проявляется влияние газопылевых выбросов предприятия в: (а) изменении кислотно-основного состояния почв в сторону подщелачивания; (б) повышении, по сравнению с почвами фоновых участков, концентрации железа и углеводов; (в) превышении в отдельных образцах почв значений ПДК и ОДК для марганца и мышьяка; (г) перестройке в структуре почвенных микробных сообществ.

Максимальные перестройки в структуре почвенных микробных сообществ отмечены только в зоне очень высокого воздействия. В качестве диа-

гностических критериев аэротехногенного воздействия на наземные экосистемы можно выделить: стимуляцию численности бактерий в почвах, снижение в них длины мицелия грибов и микробной биомассы, возрастание в структуре последней доли прокариот и спор грибов, снижение численности и видового разнообразия культивируемых микромицетов.

Грубых нарушений почвенных зооценозов, происходящих под влиянием выбросов АО «Монди СЛПК», в настоящее время не зарегистрировано. Сообщества почвообитающих нематод, коллембол и крупных беспозвоночных в зонах умеренного и высокого уровней загрязнения относятся к стадии слабой деградации, в зоне очень высокого воздействия – средней деградации. Предложены индикаторные группы беспозвоночных для мониторинга состояния почвенной биоты в зоне воздействия лесопромышленного комплекса.

На исследованном в период с 2018 по 2020 годы отрезке р. Вычегда выявлены достаточно высокие значения биологического разнообразия. Это указывает на относительную устойчивость сообществ водных организмов низших трофических уровней и рыбного населения. Зарегистрировано 135 видов с разновидностями водорослей в фитопланктоне, 116 видов и форм в зоопланктоне, 26 таксономических групп в бентосе, 17 видов рыбообразных и рыб в составе рыбного населения. Обнаружены новые и редкие виды водных беспозвоночных. В зоне влияния сточных вод (пункты I и IV) отмечены более высокие, по сравнению с фоновыми, количественные показатели численности и биомассы зообентоса, водорослей фитопланктона. Установлено сходство показателей видового разнообразия, относительного обилия рыбного населения вдоль продольного профиля реки. Незначительные отклонения от нормы в раннем онтогенетическом развитии (флуктуирующая асимметрия) отмечены для особей рыб, обитающих как в районе производства АО «Монди СЛПК», так и на фоновом участке. По структуре индикаторных видов водных организмов воды р. Вычегда в районе исследованных пунктов отнесены к условно чистым (по зоопланктону) или слабо загрязненным (по фитопланктону и зообентосу). В зоне непосредственного влияния сточных вод установлены наименьшие значения индексов и метрик, соответствующие более высокому уровню загрязнения вод.

Полученные результаты являются необходимой основой для разработки научно обоснованной программы и организации долгосрочного комплексного мониторинга экологического состояния и биоразнообразия наземных и водных экосистем в зоне аэротехногенного воздействия предприятий целлюлозно-бумажного производства на территории таежной зоны.

Исследование выполнено в рамках тем госзадания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и при финансовой поддержке проекта «Оценка долговременного влияния АО «Монди СЛПК» на биологическое разнообразие в районе производства» (договор № 45-2018/180405).

Библиографический список

1. Кожемяко Н. П. Состояние развития и концентрация производства целлюлозно-бумажной промышленности Российской Федерации // Лесной вестник. 2008. Вып № 4. С. 124–129.
2. Environmental impact of pulp and paper mills / D. Gavrilescu, A. C. Puitel, Gh. Dutuc, G. Craciun // Environmental Engineering and Management Journal. 2012. Vol. 11, № 1. P. 81–85. doi: 10.30638/eemj.2012.012
3. Оценка загрязнения снежного покрова органическими соединениями в зоне воздействия выбросов целлюлозно-бумажного комбината / М. И. Василевич, Д. Н. Габов, В. А. Безносиков, Б. М. Кондратенко // Теоретическая и прикладная экология. 2007. № 3. С. 43–49. doi: 10.25750/1995-4301-2007-3-043-049
4. Мониторинг аэротехногенного воздействия Сыктывкарского лесопромышленного комплекса / М. И. Василевич, Б. М. Кондратенко, Д. П. Очеретенко, Р. С. Василевич, Д. Н. Габов, Е. Д. Лодыгин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 10. 33–44. doi: 10.18799/24131830/2021/10/3395
5. Торлопова Н. В., Робакидзе Е. А. Влияние поллютантов на хвойные фитоценозы (на примере Сыктывкарского лесопромышленного комплекса). Екатеринбург, 2003. 146 с.
6. Робакидзе Е. А., Торлопова Н. В. Мониторинг состояния ельников в условиях загрязнения целлюлозно-бумажного производства // Растительные ресурсы. Антропогенное воздействие на растительные ресурсы. 2018. Т. 54. Вып. 1. С. 42–58.

МОНИТОРИНГ ПОТОКОВ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ В ПРИРОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ ТАЕЖНОЙ ЗОНЫ

С. В. Загирова

*Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук, zagirova@ib.komisc.ru*

В статье обсуждаются возможности использования современных эколого-климатических комплексов в мониторинге парниковых газов в лесных и болотных экосистемах таежной зоны. Приведены сведения о суточной и сезонной динамике концентрации диоксида углерода в атмосферном воздухе. Выявлены факторы, контролирующие нетто-обмен диоксида углерода и эмиссию метана.

Ключевые слова: метод микровихревых пульсаций, диоксид углерода, метан, лес, болото.

Снижение концентрации диоксида углерода и метана в атмосферном воздухе рассматривается международными экспертами по изменению климата как необходимое условие для сдерживания глобального потепления. Использование поглотительной способности природных экосистем, прежде всего лесов, в целях выполнения национальных обязательств по снижению антропогенных выбросов парниковых газов официально подтверждено Российской Федерацией. Сток углерода в российских лесах оценивается в 206–650 Мт С/год, такой разброс значений объясняется использованием различных методик [1]. В соответствии с международными обязательствами, бюджет уг-

лерода в лесах региона рассчитывают на основании данных Государственного лесного реестра. Однако для прогнозной оценки изменения углеродного цикла природных ландшафтов в связи с климатическими событиями в текущем столетии требуются знания о механизмах, регулирующих процессы экосистемного обмена парниковых газов. Возможности изучения потоков $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ между экосистемой и приземной атмосферой значительно расширились с появлением во второй половине прошлого века эколого-климатических комплексов, которые позволяют синхронизировать газометрические измерения с микроклиматическими показателями в разном временном интервале. В практике мониторинга парниковых газов широкое применение нашли системы эдди-коварианс (метод микровихревых пульсаций), более 200 подобных систем действуют в разных географических точках мира [2]. Полученные этим методом данные востребованы для верификации глобальных и региональных климатических моделей.

В Республике Коми леса занимают более 70% площади, 10% территории представлены болотами. Республика остается пока единственным субъектом на Европейском Севере России, где проводятся исследования потоков парниковых газов в лесных насаждениях и болотах с использованием системы эдди-коварианс. Этот метод позволяет измерять экосистемный обмен диоксида углерода (нетто-обмен) и оценивать его составляющие – gross-фотосинтез и экосистемное дыхание, суточный и сезонный цикл которых в свою очередь зависит от экологических факторов. Влияние леса на газовый состав воздуха в приземной атмосфере может проявляться на высоте до полутора километров от поверхности [3]. Согласно результатам наблюдений в среднетаёжном ельнике, сезонная вариабельность концентрации диоксида углерода в атмосферном воздухе над лесом и в пространстве лесного полога определяется функциональным состоянием растений. Максимальные концентрации CO_2 в приземной атмосфере отмечены весной, а минимальные – в конце июля-начале августа, как результат изменения фотосинтетической активности растительного покрова (рис. 1). На это указывает динамика скорости нетто-обмена диоксида углерода в лесной экосистеме в бесснежный период года (рис. 2). В свою очередь, сезонный ход обмена CO_2 между лесом и атмосферой зависит от температуры и количества поступающей в фитоценоз солнечной радиации.

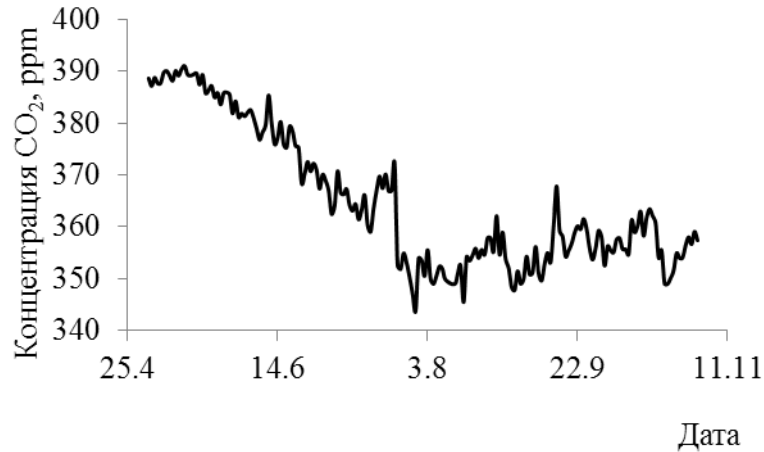


Рис. 1. Сезонный ход среднесуточной концентрации диоксида углерода над пологом елового насаждения (30 м)

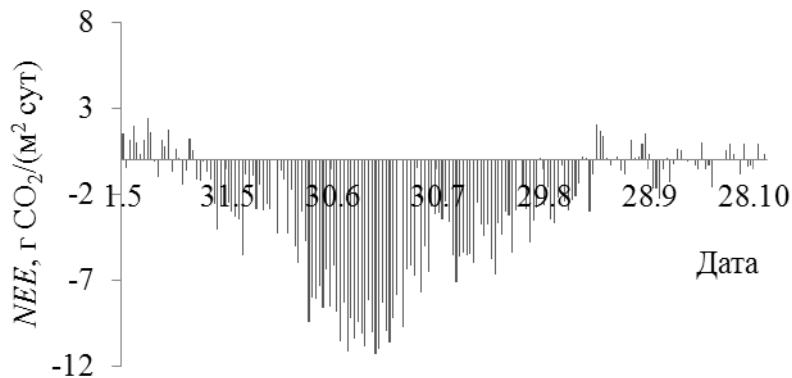


Рис. 2. Сезонный ход нетто-обмена CO_2 (NEE) в экосистеме среднетаёжного ельника черничного. Отрицательные значения соответствуют направленности потока из атмосферы в экосистему, положительные – из экосистемы в атмосферу

Баланс нетто-обмена CO_2 хвойного леса в период вегетации снижается при неблагоприятных погодных явлениях, например при высокой температуре в сочетании с длительным отсутствием осадков, а также при частом выпадении обильных дождей. Использование высокоточных измерительных комплексов позволило сравнить обмен CO_2 в разных типах экосистем. Так скорость потоков CO_2 между лесом и атмосферой зависела от ботанического состава и индекса листовой поверхности, более продуктивное хвойное насаждение характеризовалось более высокими значениями нетто-обмена. В среднетаёжном ельнике обмен диоксида углерода в два раза выше, чем на мезоолиготрофном болоте, что обусловлено различиями в структуре теплового баланса экосистем.

Основными природными источниками метана на Европейском Севере являются болота. Измерения методом микровихревых пульсаций показали, что на мезоолиготрофном болоте средней тайги сезонная вариабельность ско-

рости его поступления в атмосферу зависит от уровня грунтовых вод и температуры торфяной залежи. В болотах криолитозоны важным фактором, сдерживающим эмиссию метана, является сохранение многолетнемерзлых пород. Следует отметить, что в национальном кадастре парниковых газов пока не учитывается вклад ненарушенных болот в поглощение и эмиссию метана и диоксида углерода.

Полученные результаты мониторинга потоков парниковых газов в хвойных насаждениях и болотах Европейского Севера согласуются с мнением международных экспертов, что в условиях современного климата ненарушенные бореальные экосистемы выполняют функцию стока атмосферного углерода. Однако существует большая опасность, что в связи с климатическими событиями в текущем столетии они могут превратиться в мощный источник парниковых газов, прежде всего в криолитозоне [4]. Реакция углеродного обмена на изменение климатических факторов может отличаться в разных по типу природных ландшафтах, поэтому для снижения неопределенности в прогнозировании поглотительной способности российских лесов и болот необходимо развивать сеть мониторинга парниковых газов. На это нацелена программа по созданию на территории России карбоновых полигонов на базе образовательных и научных учреждений.

Библиографический список

1. What Science Can Tell Us 11. Russian forests and climate change / P. Leskinen, M. Lindner, P. J. Verkerk, G. J. Nabuurs, J. Van Brusselen, E. Kulikova, M. Hasegawa, B. Lering. European Forest Institute, 2020. doi:10.36333/wsctu11
2. Baldocchi D., Chu H., Reichstein M. Inter-annual variability of net and gross ecosystem carbon fluxes: A review // *Agricultural and Forest Meteorology*. 2018. Vol. 249. P. 520–533. doi: 10.1016/j.agrformet.2017.05.015
3. Chen B., Chen J. M., Worthy D. E. R. Interannual variability in the atmospheric CO₂ rectification over a boreal forest region // *Journal of Geophysical Research*. 2005. Vol. 110. D16301. P. 1–12. doi: 10.1029/2004JD005546.
4. Boreal forest health and global change / S. Gauthier, P. Bernier, T. Kuuluvainen, A. Z. Shvidenko, D. G. Schepaschenko // *Science*. 2015. Vol. 349. P. 819–822. doi: 10.1126/science.aaa9092

УСТАНОВЛЕНИЕ ПЕРЕЧНЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ МОНИТОРИНГА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В РАЙОНЕ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ

Т. Я. Ашихмина^{1,2}, А. С. Тимонов^{1,2}, В. Н. Кулаков¹

¹ Вятский государственный университет, ecolab2@gmail.com

*² Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук*

По данным проектной документации, с целью обеспечения экологического мониторинга атмосферного воздуха на предприятиях по утилизации отходов I и II классов опасности, для разработки программы мониторинга проведено ранжирование перечня загрязняющих веществ, с учётом их объёмного валового выброса и критерия опасности загрязняющих веществ. Из 49 ЗВ, вероятность которых прописана в документации, к приоритетным по данным двум факторам отнесено 18 показателей.

Ключевые слова: мониторинг, атмосферный воздух, приоритетные показатели, отходы.

Важной составляющей системы комплексного экологического мониторинга является оптимизация и установление приоритетных показателей контроля загрязняющих веществ (ЗВ) во всех природных средах. Дело в том, что на каждом проектируемом производственно-техническом комплексе (ПТК) планируется перерабатывать порядка 350 видов отходов. Из этого следует представить, какой спектр загрязняющих веществ может поступать в сбросах и выбросах в окружающую среду. В проектной документации ПТК «Марадыковский» спроектирована замкнутая схема оборотной воды всего технологического процесса, без сброса сточных вод в системы очистных сооружений. В связи с этим следует ожидать, что основная техногенная нагрузка на природный комплекс в районе проектируемых и, в дальнейшем эксплуатируемых ПТК, будет приходиться на атмосферный воздух и почвенный покров.

Поэтому главной целью мониторинга атмосферного воздуха должно стать обеспечение оперативного контроля за деятельностью предприятия, оценка воздействия всех его источников на окружающую среду, прогноз и самое главное принятие превентивных управленческих решений по снижению техногенной нагрузки путём внедрения наилучших доступных технологий очистки выбросов от общепромышленных и специфических загрязнений", в том числе и по сокращению и улавливанию выбросов CO₂, что крайне актуально в свете решения проблемы по обеспечению климатической устойчивости планеты, уменьшению углеродного вклада промышленного сектора [1].

На каждом проектируемом ПТК технологический процесс планируется обеспечить по трём направлениям: физико-химическая обработка, демеркури-

зация и высокотемпературное обезвреживание [2]. К специфическому загрязнению при физико-химической переработке отходов относятся, прежде всего, соединения гальванических шламов, содержащие тяжёлые металлы (ТМ), а при высокотемпературном обезвреживании стойкие органические соединения, которые могут мигрировать и накапливаться в биосфере, представляя серьёзную угрозу для здоровья человека и окружающей среды. Наиболее известными из них представителями являются соединения мышьяка, фтора, ртути, цианиды, фураны, диоксины, фенолы, бензол, гексафторбензол, бенз(а)пирены, меркаптаны, СПАВы, нефтепродукты, керосин, сероводород, которые выбрасываются в атмосферный воздух при термической переработке отходов на мусоросжигательных установках.

Для выбора и оптимизации перечня загрязняющих веществ, которые могут поступить в ходе деятельности ПТК в атмосферный воздух нами проведена статистическая обработка всего массива данных, полученного в ходе инженерно-экологических изысканий и по результатам исследований выполненных в рамках ОВОС проектной документации на создание производственно-технического комплекса по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов опасности (ПТК) «Марадыковский» [3]. По материалам инженерно-экологических изысканий при деятельности ПТК «Марадыковский» в атмосферный воздух может поступить 49 веществ различной химической природы и степени опасности. Из них на общепромышленные загрязняющие вещества III–IV классов опасности приходится около 90% от общей массы планируемых годовых выбросов.

К загрязняющим веществам I класса опасности в составе выбросов при эксплуатации ПТК относятся: оксиды кадмия, ртути, свинца, хрома, мышьяка и их неорганические соединения, а также органические соединения: бенз(а)пирен), диоксины. Значительно большее представительство ЗВ в составе выбросов будут составлять соединения II класса опасности. К ним относятся: оксиды (никеля, алюминия, меди, фосфора, марганца и их неорганические соединения); кислоты (серная, азотная, соляная); газообразные соединения фтора, сероводород, циановодород, хлороводород, бромоводород; соли – хлорид железа (III). Из органических соединений к этой группе ЗВ относятся: бензол, гексафторбензол, фенол и аминоэтанол.

Нами проведено ранжирование перечней показателей по убыванию рассчитанных значений показателей эффективного объёмного валового выброса (ЭОВВ) веществ, для которых установлены ПДК_{мр.}, а также с учётом критерия опасности веществ. По данным положительных значений эффективного объёмного валового выброса ЗВ в эту категорию могут быть включены 8 веществ – оксиды азота, серы, углерода на лидирующих позициях, а к специфическим веществам с положительным показателем ЭОВВ сюда отнесены свинец и его соединения (I класс опасности), хлороводород и газообразные соединения фтора (II класс опасности) и взвешенные вещества. Из 49 показателей ЗВ, которые могут поступать в атмосферный воздух в выбросах от дея-

тельности ПТК, к приоритетным ЗВ по убыванию степени опасности отнесено 18 показателей (табл.).

Таблица

**Перечень приоритетных показателей ЗВ в выбросах ПТК
по убыванию значений критерия опасности**

№ по КОВ	Наименование вредного (загрязняющего) вещества	Класс опасности ЗВ	Выбросы, т/г	ПДКсс*, мг/м ³ (ОБУВ)	КОВ	Log (10) КОВ
1	2	3	4	5	6	7
1	Азота диоксид	III	34,088	0,04	852,21	2,93
2	Сера диоксид	III	24,548	0,05	490,96	2,69
3	Свинец и его соединения	I	9,86E-03	0,0003	378,67	2,58
4	Кадмий оксид	I	7,63E-03	0,0003	245,23	2,39
5	Азота оксид	III	5,54E+00	0,06	92,32	1,97
6	Фтора газообразные соединения	II	1,51E-01	0,005	84,23	1,93
7	Медь оксид	II	5,51E-02	0,002	74,45	1,87
8	Никель оксид	II	2,00E-02	0,001	48,99	1,69
9	Гидрохлорид	II	1,5811	0,1	36,19	1,56
10	Диоксины	I	1,51E-08	5,00E-09	5,13	0,71
11	Взвешенные вещества	III	6,81E-01	0,15	4,54	0,66
12	Аммиак	IV	1,96E-01	0,04	4,17	0,62
13	Гидроцианид	II	2,97E-02	0,01	4,11	0,61
14	Углерод оксид	IV	13,68	3	3,92	0,59
15	диЖелезотриоксид	III	1,57E-01	0,04	3,92	0,59
16	диАлюминийтриоксид	II	2,45E-02	0,01	3,21	0,51
17	Ртуть	I	5,23E-04	0,0003	2,57	0,41
18	Цинка оксид	III	7,43E-02	0,05	1,47	0,17
19	Хром	I	9,40E-03	0,01	0,9	-0,05
20	Сажа	III	5,27E-03	0,15	0,62	-0,21
21	Бенз/а/пирен	I	3,16E-06	0,00001	0,14	-0,85
22	Гексафторбензол	II	1,46E-02	0,1	8,16E-02	-1,09
23	Бензол	II	9,34E-03	0,1	4,59E-02	-1,34
24	диФосфорпентаоксид	II	4,54E-04	0,005	4,42E-02	-1,35
25	Марганец и его соединения	II	6,50E-05	0,001	2,86E-02	-1,54
26	2-Аминоэтанол	II	6,98E-04	0,02	1,28E-02	-1,89
27	Азотная кислота	II	4,78E-03	0,15	1,13E-02	-1,95
28	Цирконий и его соединения	III	6,50E-05	0,01	6,50E-03	-2,19
29	Фенол	II	4,70E-05	0,003	1,80E-03	-2,74
30	Мышьяк, неорганич. соединения	I	6,50E-05	0,003	1,48E-03	-2,83
31	Кальций дигидрооксид	III	1,38E-06	0,01	1,38E-04	-3,86

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7
32	Кальций дихлорид	III	6,80E-07	0,03	6,80E-05	-4,17
33	Серная кислота	II	2,73E-05	0,1	2,33E-05	-4,63
34	Калий хлорид	IV	1,00E-08	0,01	3,98E-06	-5,40
35	Гидробромид	II	6,10E-06	0,1	3,32E-06	-5,48
36	Пыль неорганическая: SiO ₂ >70%	III	9,52E-08	0,06	1,59E-06	-5,80
37	Железа трихлорид	II	9,00E-05	0,04	3,61E-08	-7,44
38	диНатрий сульфат	III	1,65E-09	0,1	1,65E-08	-7,78

Примечание: в таблицу не включено 11 показателей, имеющих очень низкие значения.

При этом следует отметить, что в данный перечень входят все 8 перечисленных, отмеченных выше выявленных по значениям объёмного валового выброса показателей. Кроме такого подхода, планируется в дальнейшем отранжировать данный перечень с учётом ещё других факторов, а также включить в данный перечень мониторинга атмосферного воздуха биологические показатели по отклику биоты на загрязняющие вещества.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

Библиографический список

1. Гордеева Е. М., Пугач В. Н. Парижское соглашение и «климатическая нейтральность»: роль сектора «Землепользование» // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 3. С. 219–227. doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-219-227
2. Корольков М. В. Основы государственной политики Российской Федерации по созданию новой отрасли переработки промышленных отходов // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 6–12. doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-006-012
3. Проектная документация «Производственно-технический комплекс по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов I и II классов опасности «Марадыковский». М. : Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом», Акционерное общество «государственный специализированный проектный институт», 2020.

МЕЖДУНАРОДНО-ПРАВОВОЙ СТАТУС ОЗЕРА БАЙКАЛ И ПРОБЛЕМА РЕКУЛЬТИВАЦИИ ОТХОДОВ БАЙКАЛЬСКОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО КОМБИНАТА

Е. М. Гордеева^{1, 2, 3}, А. Л. Чекирда², Н. Г. Зубарева²

¹ Волго-Вятский институт Университета им. О. Е. Кутафина (МГЮА)

² Вятский государственный университет, *em_gordeeva@vyatsu.ru*

³ Университет Хасселт (Бельгия), *yelena.gordeeva@uhasselt.be*

В статье рассматривается крайне острая проблема рекультивации отходов бывшего Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК). Эта

проблема отражена в решении по результатам 44ой сессии Комитета Всемирного наследия, которая состоялась в период с 16 по 31 июля 2021 года в Фучжоу (Китай). В статье анализируются международно-правовые последствия в случае отсутствия существенного прогресса со стороны РФ в решении проблемы рекультивации отходов БЦБК.

Ключевые слова: экологическое право, озеро Байкал, Всемирное природное наследие, рекультивация отходов Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК).

В 2021 году с момента включения озера Байкал в список Всемирного наследия исполняется 25 лет [1]. Список Всемирного наследия формируется в соответствии с положениями Конвенции об охране Всемирного культурного и природного наследия 1972 года [2]. Статья 2 Конвенции 1972 года определяет, что «природное наследие» это:

«природные памятники, [...] имеющие выдающуюся универсальную ценность с точки зрения эстетики или науки;

геологические и физиографические образования и строго ограниченные зоны, представляющие ареал подвергающихся угрозе видов животных и растений, имеющих выдающуюся универсальную ценность с точки зрения науки или сохранения;

природные достопримечательные места или строго ограниченные природные зоны, имеющие выдающуюся универсальную ценность с точки зрения науки, сохранения или природной красоты» [2].

Что касается понятия «выдающаяся универсальная ценность», оперативное руководство по выполнению Конвенции 1972 года (ст. 49-53) устанавливает, что «выдающаяся универсальная ценность» означает: « [...] природную значимость, которая настолько исключительна, что превосходит пределы национальных границ и имеет общее значение для настоящих и будущих поколений Человечества. Бессрочная охрана такого наследия имеет важнейшее значение для международного сообщества в целом» [3]. Критерии оценки выдающейся универсальной ценности определяются отдельно [2, 3].

Конвенция о Всемирном наследии 1972 года в статье 11 устанавливает два списка наследия: «Список Всемирного наследия» и «Список Всемирного наследия, находящегося в опасности» [2]. Процедура регистрации объектов в списке Всемирного наследия устанавливается Конвенцией 1972 года [2], и далее определяется оперативным руководством по выполнению Конвенции 1972 года [3]. Обязательства в отношении выявления, охраны, сохранения, а также популяризации природных объектов Всемирного наследия лежат на государствах-участниках Конвенции 1972 года. Обязательства сторон Конвенции различаются в зависимости от статуса рассматриваемого наследия – культурное или природное, но не зависят от того, включено ли наследие в первый или второй список. Основные обязательства, возникающие для государств в отношении их культурного и природного наследия, независимо от их

включения в список, содержатся в статьях 4 и 5 Конвенции. Так, согласно статье 4 Конвенции, каждое государство признает, что обязательство обеспечивать выявление, охрану, сохранение, популяризацию и передачу будущим поколениям природного наследия, расположенного на его территории, возлагается, прежде всего, на него. С этой целью государство стремится действовать как путем собственных усилий, максимально использующих наличные ресурсы, так и, в случае необходимости, посредством международной помощи и сотрудничества [2]. Учёные, специалисты в области экологического права отмечают, что «обязанности государств-членов, связанные с включением культурного или природного наследия в списки Всемирного наследия, кажется, не создают особых стимулов для участия в Конвенции» [4]. Но, тем не менее, стоит отметить, что Конвенция 1972 года предусматривает и выгодные права для государств-участников в целях защиты Всемирного наследия, расположенного на их территориях. В частности, в ст. 15-16 Конвенции предусматривается международная помощь, которая в основном финансируется из Фонда Всемирного наследия [2]. Однако эта помощь является лишь «дополнительной» к усилиям, применяемым на национальном уровне.

Что касается нарушений государствами-участниками своих обязательств в рамках Конвенции, существует лишь ограниченный арсенал для обеспечения соблюдения положений Конвенции. Так, в качестве меры ответственности Комитет Конвенции может либо занести такое наследие в «Список всемирного наследия, находящегося под угрозой», либо пригрозить и во все удалить объект из «Списка Всемирного наследия». Такие меры призваны стимулировать мотивацию государства-участника предпринять необходимые шаги для предотвращения угрозы объекту выдающейся универсальной ценности.

Уже в 1996 году, когда озеро Байкал было рекомендовано международным союзом охраны природы и природных ресурсов (МСОП, IUCN) для включения в «Список Всемирного наследия», Российской Федерации было рекомендовано перепрофилировать БЦБК так, чтобы он перестал быть источником загрязнения [5]. Спустя 25 лет с момента включения озера Байкал в список Всемирного наследия и, несмотря на то, что БЦБК был закрыт в 2013 г., вопрос рекультивации отходов БЦБК остаётся актуальным. И на 44-ой сессии Комитета Всемирного наследия, которая состоялась в период с 16 по 31 июля 2021 года в городе Фучжоу (Китай), данный вопрос был также отмечен Комитетом Всемирного наследия [6]. Так, Комитет «сожалеет о том, что государство-участник не предоставило информацию ни о рекультивации территории БЦБК, ни о запланированной оценке воздействия на окружающую среду (ОВОС) для этого процесса». Комитет повторил свой запрос к России о разработке и представлении на рассмотрение МСОП такой ОВОС, включая оценку возможных вариантов будущего использования участка (промышленной площадки) и потенциального воздействия этих вариантов на выдающуюся универсальную ценность объекта. Комитет также настоятельно

призывает РФ обеспечить выбор наилучших возможных вариантов при выборе технологий и организаций-исполнителей.

Российские учёные оценивают проблему утилизации отходов деятельности бывшего БЦБК как одну из самых серьёзных угроз озеру Байкал [7]. Так, по разным оценкам, при прорыве дамб карт-шламонакопителей бывшего БЦБК (землетрясение, сель, неудовлетворительное состояние ёмкостей) возможно попадание такого количества загрязнений в озеро Байкал, которое при нормальной работе комбината поступило бы в озеро за 700 лет [8]. Проведённые в ходе первой «Менделеевской экологической экспедиции» на Байкал в 2021 году анализы воды и оценка влияния воздействия бывшего БЦБК на окружающую среду также показали, что «как исследуемая сточная вода, так и произрастающая вблизи БЦБК и полигона растительность, свидетельствуют о серьёзном техногенном загрязнении территории бывшего БЦБК» [9]. Отсутствие существенного прогресса со стороны РФ в решении проблемы рекультивации отходов БЦБК может стать одной из причин внесения Комитетом Всемирного наследия озера Байкал в список Всемирного наследия, находящегося под угрозой, уже в 2022 году [6]. Вместе с тем, учёные отмечают, что привлечение внимания международного сообщества к проблеме рекультивации отходов бывшего БЦБК через институты Конвенции 1972 г. может стать одним из стимулов для скорейшего разрешения этой крайне острой проблемы [7].

Библиографический список

1. UNESCO. WHC-96/Conf.201/21, 1997 [Internet resource] <https://whc.unesco.org/archive/1996/whc-96-conf201-21e.pdf> (Accessed 18.10.2021).
2. UNESCO. Convention concerning the protection of the World cultural and natural heritage [Internet resource] <https://whc.unesco.org/archive/convention-en.pdf> (Accessed 22.10.2021).
3. UNESCO. Operational guidelines [Internet resource] <https://whc.unesco.org/en/guidelines/> (Accessed 23.10.2021).
4. Eikermann A. Forests in international law, is there really a need for an international forest convention? Switzerland.: Springer International Publishing, 2015. p. 94.
5. IUCN. Summary. Lake Baikal basin. [Internet resource] <file:///C:/Users/GigaByte/Downloads/754-IUCN-889-en.pdf> (Accessed 23.10.2021).
6. UNESCO. WHC/21/44.COM/7B, 2021 [Internet resource] <https://fundsolovki.ru/wp-content/uploads/2021/06/whc21-44com-7B-en.pdf> (Accessed 24.10.2021).
7. Gordeeva Y. M. Lake Baikal as a natural World Heritage site: recent issues of protection under international law // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 4. (In Russian).
8. Bogdanov A., Shatrova A., Kachor O. Use of the Accumulated Waste of the Pulp and Paper Industry as a Component Raw Material for the Production of Cements // Ecology and Industry of Russia. 2017. № 21(11). P. 15-19. (In Russian). doi:10.18412/1816-0395-2017-11-15-19
9. Ashikhmina T. Ya. About the results of the first Mendeleev environmental expedition [Internet resource] <http://opko43.ru/news/26393/> (Accessed 24.10.2021). (In Russian).

БОЛОТНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ И ИХ «ПАРНИКОВЫЙ ЭФФЕКТ»

Т. Я. Ашихмина^{1,2}, Д. С. Трефилова¹, Н. В. Сырчина¹, Е. В. Рябова¹

¹ *Вятский государственный университет,*

² *Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, ecolab2@gmail.com*

Одной из глобальных проблем исследования круговорота углерода является оценка баланса углерода в различных экосистемах, в том числе лесных, болотных и водных. Болота, обладающие огромным запасом пресной воды, являются единственными в наземной биоте экосистемами, которые обеспечивают постоянный и долговременный сток в них углерода, они смягчают «парниковый эффект» за счет накопления углерода в виде органического вещества торфа. Подобная консервация углерода обеспечивается специфическими условиями: высокой влажностью, низкими температурами и кислой реакцией среды. Глобальное изменение климата делает районы распространения болот в высоких широтах все более сухими и теплыми, что потенциально может привести к нарушению устойчивости болотных экосистем и высвобождению большого количества парниковых газов в атмосферу. В процессе осушения болот, при мелиоративных работах, увеличивается интенсивность процессов разрушения всего болотного биоценоза. При повышении температуры воздуха болота вместо накопления углерода могут стать источником его эмиссии в атмосферу. На территории Кировской области сосредоточено 53% болот всего Волго-Вятского региона. Они занимают примерно 4% территории региона, что составляет 500 тыс. га. К настоящему времени в области разведано 1734 болота. Болота Кировской области имеют большое гидрологическое и в целом экологическое значение. Изучение углеродного баланса болотных экосистем региона является важной и необходимой задачей научных исследований.

Ключевые слова: болота, экосистемы, углеродный след, парниковые газы, продуктивность, минерализация органического вещества.

Проблема глобальных климатических изменений входит в число наиболее острых проблем современности. Согласно парниковой теории, основной вклад в нарушение сложившегося теплового баланса планеты вносят парниковые газы (ПГ), поступающие в атмосферу в результате хозяйственной деятельности человека. Совокупность всех выбросов парниковых газов, произведённых человеком, предприятием или страной, называют углеродным следом. Парниковые свойства проявляют пары H_2O , O_3 , CH_4 , CO_2 , N_2O , перфторуглероды (ПФУ), гидрофторуглероды (ГФУ), SF_6 , NF_3 . Согласно распоряжению Правительства РФ №2979-р от 22 октября 2021 г., государственному учету подлежат выбросы всех указанных ПГ за исключением H_2O и O_3 .

Парниковые свойства содержащихся в атмосфере газов зависят от их природы. Наиболее значимыми ПГ считаются CO_2 и CH_4 . Для оценки сум-

марного парникового эффекта, парниковое действие различных ПГ принято выражать в эквивалентах CO_2 . Эквивалент диоксида углерода (CO_2 -экв.) – единица, используемая для сравнения излучающей способности ПГ с диоксидом углерода (ГОСТ Р ИСО 14064-1-2007, пункт 2.19).

Парниковые газы, включая диоксид углерода (CO_2) и метан (CH_4), выбрасываются в окружающую среду при расчистке земель, производстве и потреблении продуктов питания, топлива, производстве и использовании промышленных товаров, материалов, древесины, строительстве дорог, зданий, использовании транспорта и оказании различных услуг. Среднее значение углеродного следа (УС) может существенно изменяться в зависимости от особенностей регионов, городов и муниципальных поселений, достигая максимальных значений для территорий, характеризующихся высоким уровнем жизни населения, суровыми климатическими условиями и широким использованием работающих на угле и углеводородах котельных и электростанций.

Прогнозы о том, что температура Земли будет расти, если выбросы ПГ не уменьшатся, были сделаны еще в 70-х годах прошлого века [1]. Последующие наблюдения эти прогнозы подтвердили. В конце 90-х годов XX-го века рядом стран был подписан Киотский протокол о сокращении выбросов парниковых газов в атмосферу Земли [2]. В 2015 г. было заключено Парижское соглашение, регулирующее меры по снижению содержания CO_2 в атмосфере [3]. В соответствующих документах было зафиксировано стремление различных стран остановить рост глобальной температуры. По мнению учёных, повышение средней температуры поверхности планеты на 2 градуса, может привести к катастрофическим экологическим последствиям. Для предотвращения климатической катастрофы, экологически ответственные страны, к числу которых относится РФ, взяли на себя обязательства по сокращению выбросов CO_2 и постепенному выходу на уровень углеродной нейтральности. Углеродная нейтральность может быть достигнута тогда, когда уровень антропогенных выбросов ПГ будет полностью компенсирован поглощением этих газов в углерод-отрицательных проектах, или образование ПГ будет сведено к нулю.

Чтобы быть корректными и последовательными в решении соответствующей проблемы необходимо учитывать её комплексный характер и то, в какой степени различные экосистемы способны поддерживать углеродный баланс. Следует признать, что экспериментальных данных, необходимых для расчета углеродного баланса различных экосистем в настоящее время крайне недостаточно. К примеру, согласно расчётам, болота на территории Финляндии поглощают парниковых газов больше, чем выделяют, то есть обеспечивают сток CO_2 и декарбонизацию атмосферы. Для болот расположенных в Карелии рассчитан обратный эффект [4]. Приведенный пример свидетельствует о несовершенстве методической базы, на основании которой выполняются расчеты стока и эмиссии ПГ. В связи с этим одной из глобальных проблем исследования круговорота углерода является разработка методологии и накопление экспериментальных данных, позволяющих не только кор-

ректно оценить баланса углерода в различных экосистемах, но и верифицировать полученные результаты.

В феврале 2021 г. Минобрнауки РФ запустило пилотный проект по созданию на территории регионов России карбоновых полигонов для разработки и испытаний технологий контроля углеродного баланса. Создание углеродных полигонов в нашей стране позволит проводить научные исследования, оценивать насколько природные экосистемы в разных регионах способны поглощать углекислый газ. Первые углеродные полигоны должны появиться уже в этом году в семи регионах России, а в будущем планируется создать более 80 таких объектов.

Цель работы состояла в оценке вклада болотных экосистем в баланс углерода.

Болота входят в число важнейших экосистем суши, способных обеспечивать эффективный сток и долговременное депонирование CO_2 в форме торфа. На долю торфяных болот приходится около 3,5 % поверхности земли, что составляет $5 \cdot 10^6$ км², а мировые запасы торфа в углеродном эквиваленте составляют 120–455 млрд т [5–7]. Болотные экосистемы представляют один из главных пулов органического углерода биоты России – 113,5–118,9 млрд т [8, 9]. На территории Западной Сибири болотные экосистемы занимают почти 50% площади, и в них содержится около 36 % общего пула почвенного углерода России [10].

Болотные экосистемы наиболее детально изучены в США, Канаде, Финляндии, Белоруссии, Карелии, Западной Сибири и на территории Дальнего Востока. Выполнена оценка биологической продуктивности травяно-кустарничкового и мохового ярусов, в то время как продуктивность древесного яруса болотных экосистем до настоящего времени изучена недостаточно [11]. Отмечается, что на верховых болотах продукция древесного яруса не велика, а сами деревья не представляют ценности для хозяйственных нужд. В то время как для оценки баланса углерода в болотных экосистемах, исследование продукции и запасов биомассы именно древесного яруса, является актуальной задачей.

Болотные экосистемы характеризуются более низкой, по сравнению с лесами, скоростью минерализации органического вещества, синтезированного растениями, за счет чего и происходит постоянное накопление связанного углерода в виде торфа. Основная масса углерода, связанного в органическом веществе растений, освобождается в аэробных условиях микроорганизмами, образующими главный поток CO_2 , идущий с поверхности болот. В анаэробных условиях при разложении органического вещества образуется метан, который является вторым по значимости после CO_2 парниковым газом. По экспертным оценкам 0,57% ежегодной первичной продукции болотного биогеоценоза преобразуется в CH_4 [5].

Формирование залежей торфа позволяет выводить CO_2 из биологического круговорота на тысячи лет, однако подобная «консервация» возможна только в специфических условиях: высокая влажность, низкие температуры,

кислая реакция среды. Глобальное изменение климата делает районы распространения болот в высоких широтах все более сухими и теплыми, что потенциально может привести к нарушению устойчивости болотных экосистем и высвобождению большого количества ПГ в атмосферу. В процессе осушения болот увеличивается интенсивность процессов разрушения всего болотного биоценоза. При повышении температуры воздуха болота вместо накопления углерода становятся источником его эмиссии в атмосферу.

Следует отметить, что результаты экспериментальных исследований эмиссии и поглощения CO₂ и CH₄ болотными экосистемами существенно зависят от складывающегося в разные годы погодного режима, что существенно затрудняет получение необходимых данных для достоверной оценки углеродного баланса. Ситуация осложняется отсутствием надежной общепринятой методической основы для проведения исследований на территории болот, и сложностью самих болот, как объектов выполнения исследований. Накопленный опыт показывает, что при оценке углеродного баланса болотных экосистем наряду с многолетними полевыми обследованиями площадей, определения типов болотных экосистем, запасов торфа, крайне целесообразно использовать космоснимки, а также снимки, сделанные беспилотными летательными аппаратами (дронами или квадрокоптерами).

На территории Кировской области сосредоточено 53% болот всего Волго-Вятского региона. Они составляют примерно 4% территории региона и занимают 500 тыс. га. К настоящему времени в области разведано 1734 болота. Глубина торфа в большинстве болот колеблется в пределах 2–6 метров. Преобладает в основном низинный процесс заболачивания: низинные и близкие к ним переходные и смешанные болота занимают более 72 %, а верховые – менее 28% площадей, причем, последние расположены в основном в северных, более заболоченных районах области. Особенностью болот региона является высокая степень разложения торфа: 40–50% для низинных и переходных и 30–40% для верховых болот. 84 % территории болот заняты древостоями сосны, ели и берёзы. Болота Кировской области имеют большое гидрологическое и в целом экологическое значение. Образование всех болот на территории региона связывают с большим количеством осадков. Для Кировской области коэффициент прихода-расхода влаги только для северных и центральных районов составляет 1,2–1,0, а для южных районов он значительно ниже – 0,8–0,7. Заболачиванию способствует высокий уровень грунтовых вод и характерный рельеф поверхности, ограничивающий возможность стока. В отдельных случаях образование болот происходит путём зарастания водоёмов, особенно стариц рек, при устройстве дорог (железнодорожного полотна и автомобильных) без создания водоотводящих сооружений, при создании пахотных угодий на более повышенных участках водосборов.

В Кировской области распространены два направления хозяйственного использования болот: осушение и добыча торфа (на топливо, удобрения и т. д.), а также осушение и использование этих земель для выращивания сельскохозяйственных культур и лесонасаждений. Выработанные торфяники

представляют собой специфические природные и антропогенные образования, на которых создаются особые гидрологические, температурные и почвенные условия. Они зарастают обычно сосной, лиственницей, елью, естественно возобновляется здесь берёза. Подлесок чаще всего формируется из малины, смородины, рябины. Лесной опад образует лесную подстилку. В научной литературе опубликованы результаты исследований, характеризующие биоразнообразие и структурную организацию болотных экосистем региона [12–15], однако опубликованных данных недостаточно для выполнения корректной оценки вклада болотных экосистем в общий углеродный баланс территории Кировской области. Для восполнения соответствующего пробела необходимо проведение комплекса специальных исследований, направленных на изучение круговорота углерода в болотных экосистемах, включая оценку содержания ПГ в атмосферном воздухе, аккумуляцию углерода в живой фитомассе и мортмассе, определение интенсивности фотосинтеза и дыхания болотных экосистем, вынос CO₂ болотными водами и др. Для изучения долговременных изменений в болотных экосистемах необходима количественная оценка годовых потоков углерода, а также потоков углерода в сезонной динамике. Результаты выполненных исследований позволят определить скорость депонирования углерода в торфяных залежах в зависимости от различных сценариев изменения климата, а также оценить вероятность и направление деградации органического вещества болот. Соответствующие оценки представляют большой практический интерес в плане расчета углеродного следа продукции, производимой на основе торфа – основного полезного ископаемого Кировской области.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

Библиографический список

1. Панченко М. В. Как сибирские леса и болота могут помочь в наблюдении за климатом, интернет-редакция «Вести-Томск» 13.09.2021. [Электронный ресурс]. – URL: <https://news.myseldon.com/ru/news/index/258627842> (дата обращения: 20.10.2021).
2. Киотский протокол о сокращении выбросов парниковых газов в атмосферу Земли, подписан в декабре 1997. Киото (Япония), 159 с.
3. Парижское соглашение, регулирующие меры по снижению углекислого газа в атмосфере, принято 12 декабря 2015 г.
4. Кутузов С. С. Углеродный след может обойтись России в 4-5 миллиардов долларов ежегодно // Российская газета. 6 апреля 2021.
5. Вомперский С. Э. Роль болот в круговороте углерода // XI Биогеоэкологические особенности болот и их рациональное использование. М. : Наука, 1994. 37 с.
6. Болин Б. Какое количество CO₂ остается в атмосфере // Парниковый эффект изменения климата и экосистемы. Л. : Агропромиздат, 1986. 264 с.
7. Лапшина Е. Д. Болота юго-востока Западной Сибири : автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Томск, 2004. 23 с.

8. Бирюкова О. Н., Орлов Д. С. Запасы углерода органических соединений в почвах РФ : тезисы докладов II съезда общества почвоведов. Кн. 1. СПб. : ВНИИЦлесресурс, 1996. С. 170–171.
9. Головацкая Е. А. Потоки углерода в болотных экосистемах южной тайги Западной Сибири : автореф. дис. ... д-ра биол. наук : 03.02.08. Красноярск, 2013. 33 с.
10. Никонова Л. Г. Продукционно-деструкционные процессы в олиготрофных болотных экосистемах южно-таёжной подзоны Западной Сибири : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Красноярск, 2021. 24 с.
11. Махатков И. Д. Антропогенная динамика болотной экосистемы на ДДЗ // Гео-Сибирь, Новосибирск. 2007. Т. 2, № 2. С. 278–280.
12. Рябов В. М., Рябова Е. В., Ашихмина Т. Я. Оценка биоразнообразия как механизм изменения статуса особо охраняемых природных территорий // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 3. С. 111–117. doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-111-117
13. Рябов В. М., Ашихмина Т. Я. Фаунистическая характеристика и данные мониторинга позвоночных животных на территории государственного природного заказника Былина // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 1. С. 79–84. doi: 10.25750/1995-4301-2021-1-079-084
14. Тарасова Е. М. Флора Кировской области. Киров : ОАО Кировская областная типография, 2007. 440 с.
15. Красная книга Кировской области: животные, растения, грибы / под ред. О. Г. Барановой, Е. П. Лачохи, В. М. Рябова, В. Н. Сотникова, Е. М. Тарасовой, Л. Г. Целищевой. Изд. 2-е. Киров : Кировская областная типография, 2014. 336 с.

ОПЫТ КОМПЛЕКСИРОВАНИЯ НАЗЕМНЫХ МЕТОДОВ И МАЛОВЫСОТНЫХ ДИСТАНЦИОННЫХ ЗОНДИРОВАНИЙ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ТЕХНОГЕННО НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

О. Л. Качор, А. В. Паршин

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
olgakachor@gmail.com, sarhin@geo.istu.edu*

В статье представлен опыт комплексной оценки геоэкологического состояния промышленной площадки бывшего завода «Востсибэлемент» (Иркутская область) с применением методов экспрессной геохимии, беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) и наземной геофизики, БПЛА-дистанционных зондирований, малоглубинного бурения и геоинформатики. Показано, что такой комплекс методов позволяет оперативно и с низкими затратами оценить состояние больших техногенно нарушенных территорий.

Ключевые слова: экологический мониторинг, накопленный вред, почва, загрязнение, БПЛА-технологии, геохимия окружающей среды, Прибайкалье.

Последние годы в нашей стране много внимания уделяется проблеме накопленного экологического вреда. В указе Президента Российской Федерации «О Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года» № 176 от 19.04.2017 г., отмечается, что ежегодно на тер-

ритории РФ образуется порядка 4 млрд т отходов, из них перерабатывается лишь около 40%, при этом свыше 30 млрд тонн отходов накоплено в результате прошлой хозяйственной деятельности. Государственный реестр объектов накопленного вреда окружающей среде (ГРОНВОС) ежегодно пополняется новыми выявленными опасными очагами, ожидающими своей очереди на государственное финансирование с целью их дальнейшей ликвидации. Однако, для подготовки заявления о включении объекта накопленного вреда окружающей среде в ГРОНВОС муниципалитетам, в которых территориально расположен потенциальный объект накопленного вреда, необходимо предоставить в региональные министерства информацию по первоначальной оценке экологического состояния исследуемой техногенно нарушенной территории, включающую уровень и объем негативного воздействия на окружающую среду (по компонентам природной среды), способность загрязняющих веществ к миграции в иные компоненты природной среды, возможность загрязнения водных объектов и возникновения экологических рисков. Такие объемы работ требуют значительных сил и вложений, не всегда доступных органам местного самоуправления.

В связи с этим возникла необходимость разработки современного подхода к вопросу комплексной геоэкологической оценки значительных по площади участков, позволяющего быстро, относительно недорого, но максимально детально и достоверно установить масштабы негативного воздействия на объекты окружающей среды от источника негативного вреда [1].

Предлагаемый комплексный подход был применен нами для оценки экологического состояния промплощадки бывшего завода по производству аккумуляторов – ОАО «Востсибэлемент» (ВСЭ) в городе Свирск Иркутской области (Россия) по запросу местной администрации.

Исследуемая территория представляет собой заброшенную промышленную площадку площадью 32 га, на которой расположены полуразрушенные цеха завода, природно-техногенный грунт и отходы неустановленного происхождения (рис. 1). Кроме того, на данной промплощадке и в настоящее время находятся несколько работающих предприятий, в связи с чем установление ее опасности для населения является сверхактуальной задачей.

В связи с предполагаемым крайне неравномерным уровнем загрязнения всей территории было принято решение в проведении детального обследования промплощадки с применением рентгено-флуоресцентного анализатора (РФА) SciAps X200 (рис. 2). В виду низкой стоимости метода мы смогли получить гораздо более точную картину загрязнения, увеличив объем исследуемых проб грунта в 5 раз по сравнению с традиционным подходом, основанным на требованиях ГОСТов.



Рис. 1. Промплощадка бывшего завода «Востсибэлемент»



Рис. 2. Пробоподготовка и химический анализ портативным РФА

В ходе исследований были выявлены значительные превышения в грунте промплощадки нормативных и фоновых значений по тяжелым металлам: по свинцу (в отдельных пробах достигающие нескольких тысяч раз), в сотни раз по мышьяку, цинку, меди, никелю. На основании полученных результатов анализов были созданы электронные карты распределения загрязняющих веществ на территории бывшего завода и по ним выявлены зоны значительных техногенных аномалий (рис. 3). Оказалось, что не все установленные в результате работы над электронными картами зоны распределения техногенных аномалий расположены в ожидаемых участках промплощадки в границах наиболее опасных производственных цехов. Если бы пробы отбирались по стандартной методике 1 проба/5 Га, как это обычно делается в связи с ограниченными затратами на химический анализ, места наиболее контрастных аномалий практически наверняка были бы пропущены, и итоговая оценка опасности объекта была бы заниженной.

Пробы с зон техногенных аномалий с выявленным наибольшим содержанием приоритетных загрязняющих веществ, а также фоновые пробы были направлены в аккредитованную лабораторию для запротоколированного подтверждения высоких концентраций токсикантов в соответствии с требованиями правил внесения объектов в ГРОНВОС и установления методом биотестирования их класса опасности. В результате этих исследований были подтверждены полученные нами ранее экспрессным РФА методом высокие валовые содержания тяжелых металлов, а также обнаружены места складирования отходов II класса опасности.

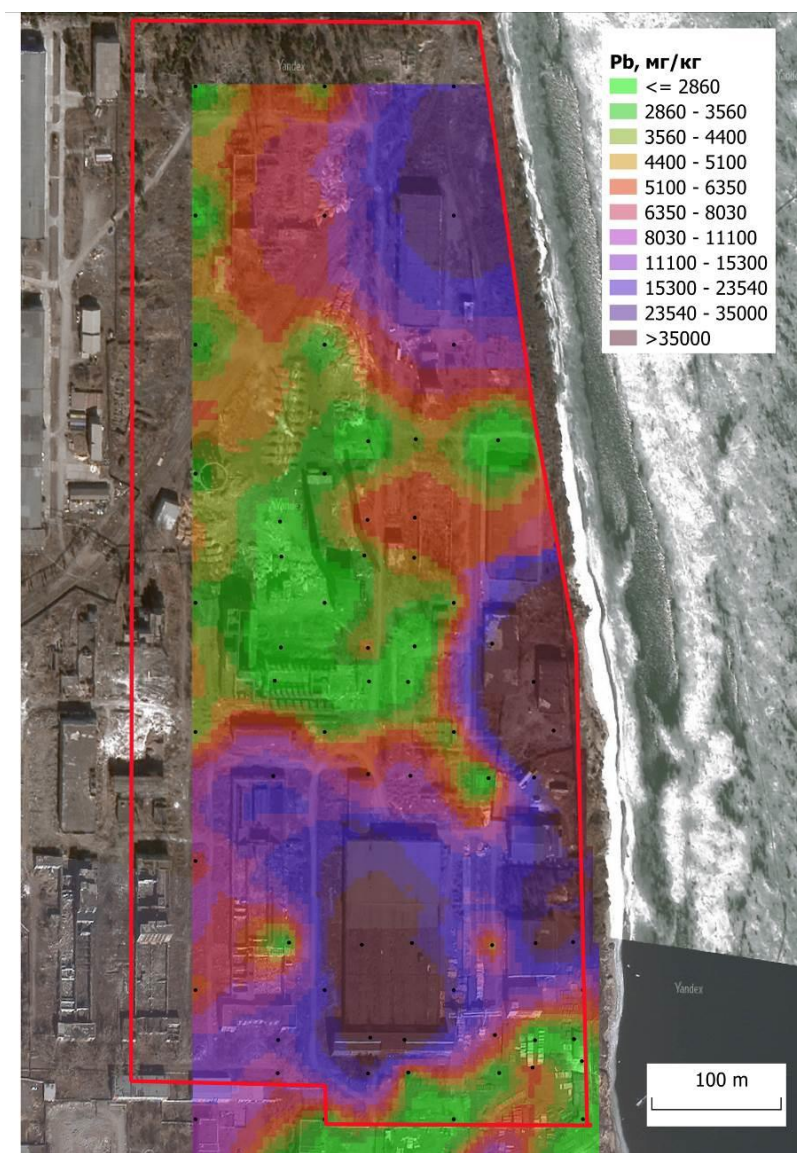


Рис. 3. Распределение свинца в поверхностном слое грунта промплощадки ВСЭ

Кроме того, на основании электронных карт распределения загрязняющих веществ, в зонах максимальных техногенных аномалий были намечены площади и проведено уточняющее бурение оригинальной портативной установкой (рис. 4) для подтверждения вертикальной миграции токсикантов вглубь почвенного профиля, которое показало, что они проникли в грунт на

глубину до 1,5 метров и начали концентрироваться на природном геохимическом барьере – глинистых отложениях. В отдельных скважинах установлены значения концентраций, существенно большие, чем на поверхности.

Параллельно с геохимическими исследованиями были проведены мало-высотные дистанционные зондирования с помощью БПЛА методами гамма-радиометрии, воздушных лидарных сканирований и мультиспектральной фотogramметрии (рис. 4) [2, 3].



Рис. 4. БПЛА с гамма-спектрометром (слева) и малоглубинное колонковое бурение (справа) на промплощадке ВСЭ

Они позволили получить геостатистическую модель гамма-фона территории, оценить объемы отходов пока неустановленной природы, находящиеся на поверхности (рис. 1), а также оценить объемы зданий и сооружений. Последнее является особенно важным, поскольку гамма-радиометрические исследования показали, что повышенной до 30 мкр/ч радиоактивностью характеризуются строительные материалы некоторых строений, причем как находящихся в пределах промплощадки, так и на данный момент обитаемых зданий неподалеку. Эту информацию удалось оперативно получить именно за счет площадных съемок с БПЛА.

Таким образом только полный комплекс примененных на территории промплощадки бывшего завода «Востсибэлемент» геохимических, геофизических, геоинформационных и БПЛА методов позволил в кратчайшие сроки (менее, чем за 1 неделю полевых работ) выявить на территории муниципального образования «город Свирск» объект накопленного вреда окружающей среде, содержащий отходы II класса опасности, и получить необходимый объем информации о его экологическом состоянии, достаточный для составления заявки по внесению его в ГРОНВОС.

Библиографический список

1. Качор О. Л. Геоэкологическая оценка влияния накопленных отходов бывшего мышьяковистого завода поселка Вершино-Дарасунский на объекты окружающей среды // Наука о Земле и недропользование. 2019. Т. 42, № 3 (68). С. 279–286.
2. Advantages of Gamma-Radiometric and Spectrometric Low-Altitude Geophysical Surveys by Unmanned Aerial Systems with Small Scintillation Detectors / A. Parshin, V. Morozov,

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ НАНОЧАСТИЦ НА ПРИМЕРЕ МАГНЕТИТА

Е. Н. Максимова¹, Н. П. Щипцова¹, С. В. Столяр², Р. Н. Ярославцев²

¹ Иркутский государственный университет,
evgen_max@list.ru, bezuglova-1997@mail.ru

² ФИЦ КНЦ СО РАН, stol@iph.krasn.ru, yar-man@bk.ru

В работе исследуется действие наночастиц магнетита на зеленые микроводоросли. Действие наночастиц оценивается по степени подавления удельной скорости роста культуры относительно контроля в конце опыта. Демонстрируется эффект действия магнетита, магнетита с покрытием хитозаном и арабиногалактаном при концентрациях 0,5–50 мг/л.

Ключевые слова: экологическая безопасность, магнитные наночастицы, токсичность, магнетит, микроводоросли, биотестирование.

На сегодняшний день общеизвестно, что наночастицы (НЧ) относятся к новому классу продукции с широкими перспективами использования [1]. Однако до сих пор не проведена полноценная оценка биологических рисков их использования [2–4].

Проблема безопасного внедрения нанопродукции в биологию, медицину, фармакологию и другие отрасли остается все еще открытой. Собрано не так много данных о воздействии наночастиц на живые организмы, относящиеся к разным систематическим категориям. Установление допустимых диапазонов концентраций, проведение полной оценки рисков применения НЧ, а также выяснение биологической безопасности наночастиц, с учетом всех их физико-химических свойств и иных характеристик в настоящее время актуальная и необходимая работа [5–7].

Микроводоросли являются доступными тест-объектами в биотестировании. Они обладают коротким жизненным циклом, что позволяет за небольшой срок оценить эффект действия токсических веществ [8].

Использование микроводорослей в системе биотестирования дает возможность проследить влияние неблагоприятных факторов на популяцию в целом, а также выявить отдаленные последствия [9]. В России, в качестве тест-объекта, при проведении стандартной процедуры биотестирования рекомендован вид *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Gréb. [10].

Магнитные частицы были получены методом соосаждения из раствора солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и FeSO_4 в молярном соотношении 2:1 при комнатной темпера-

туре. Навески растворяли в дистиллированной воде и при перемешивании вводили в раствор NH_4OH (25%) до достижения $\text{pH} = 10$. Продолжали перемешивание в течение 30 минут. По окончании реакции магнитные наночастицы собирали при помощи магнита и отмывали несколько раз в дистиллированной воде до установления $\text{pH} = 7,0$.

Для приготовления наночастиц магнетита покрытых арабиногалактаном и хитозаном после синтеза наночастиц магнетита добавляли 1 г арабиногалактана (или 0,1 г хитозана) и обрабатывали суспензию ультразвуком в течение 10 минут (22 кГц, 50 Вт/см²).

Исследование полученных наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показало, что средний размер частиц составляет ~ 10 нм, а на дифракционных изображениях определяются все отражения характерные для магнетита.

Биологическая активность наночастиц проверялась на лабораторных штаммах зеленых микроводорослей *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Vreb., введенных в интенсивную культуру.

Метод. ГОСТ Р 54496-2011 (ИСО 8692:2004) на основе *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Vreb. с условиями: среда Прата, $t = (23 \pm 2) ^\circ\text{C}$, 24-часовой световой режим с освещенностью 3000 лк, начальная плотность посадки около 100 тыс. кл./мл, 72 часовой острый опыт. Экспериментальные концентрации железа варьировали от 0 (контроль) до 50,0 мг/л. Плотность клеток измеряли каждые сутки, с помощью спектрофотометра ПЭ-5300ВИ. Длина волны измерения оптической плотности составляла 450 нм. Действие НЧ оценивали по степени подавления удельной скорости роста культуры μ (¹/сут) в опыте по сравнению с контролем (% от контроля) на момент окончания опыта.

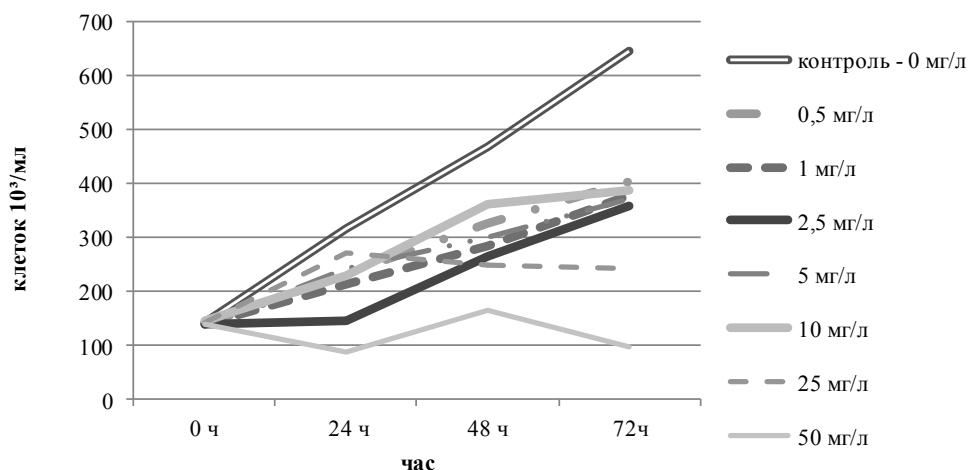
Предварительные эксперименты по выращиванию накопительных культур микроводорослей в условиях варьирования концентраций оксида железа Fe_3O_4 , проведены в трех биологических повторностях.

Как было показано, в опыте по выращиванию микроводорослей с суспензиями МНЧ магнетита в концентрациях от 0 (контроль) до 50 мг/л, что при концентрациях 0,5 – 10 мг/л при экспозиции от 0 до 72 часов, динамика роста микроводорослей примерно одинакова.

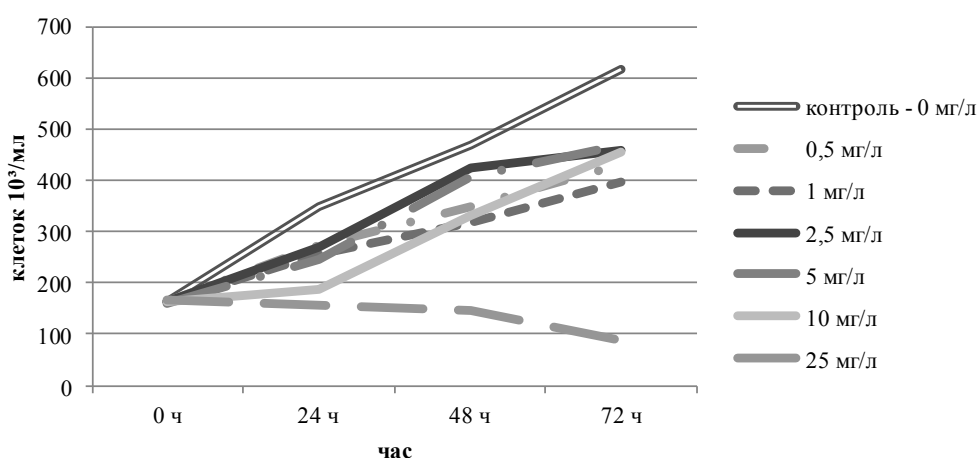
После 48 часов во всех вариантах зафиксирован выход в стадию роста. Это больше видно в вариантах с концентрацией токсиканта 0 мг/л (контроль). Стимулирующий эффект демонстрируют концентрации железа в 0,5–1 мг/л. Через сутки после начала обработки культуры обнаруживается увеличение концентрация клеток. Это действие сохраняется до 72 часов от начала наблюдения. Тогда, как при той же экспозиции в суспензии 25 и 50 мг/л рассматривалась тенденция перехода культуры в стадию гибели после 24 час (рис. 1.).

Второй эксперимент состоял из оценки токсичности наночастиц магнетита покрытых хитозаном, на рост культуры микроводорослей.

Установлено, что при концентрациях 0,5-5 мг/л при экспозиции в первые сутки, динамика роста культуры примерно одинакова (рис.2.). Выражено, что после 24 часов во всех вариантах, кроме 25 мг/л общего железа, зафиксированы тенденции выхода в стадию роста. Показано, что эти концентрации оказывают стимулирующий эффект. Через сутки после начала обработки культуры обнаруживается увеличение концентрация клеток. Это действие сохраняется до 72 часов от начала наблюдения.



с суспензиями НЧ магнетита

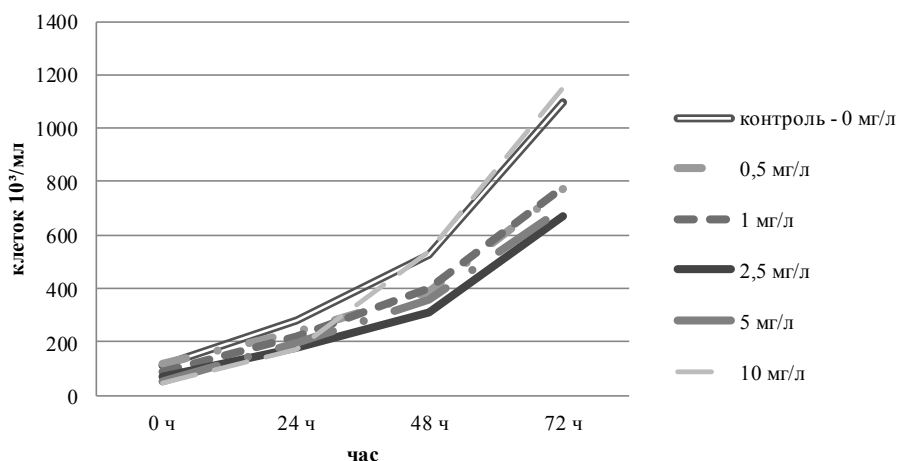


в опыте с суспензиями МНЧ магнетита покрытых хитозаном

Третий эксперимент состоял из оценки токсичности наночастиц магнетита покрытых арабиногалактаном, на рост культуры микроводорослей.

Установлено, что при концентрациях 0,5–10 мг/л при экспозиции первые сутки, динамика роста культуры примерно одинакова (рис. 3). Выражено, что после 24 часов во всех вариантах зафиксированы тенденции выхода в стадию роста, так как данные концентрации оказывают стимулирующий эффект на рост культуры. Через сутки после начала обработки культуры обна-

руживается увеличение концентрация клеток. Это действие сохраняется до 72 часов от начала наблюдения.



Р_Г

опыте

с суспензиями МНЧ магнетита с арабиногалактаном

Повторение экспериментов и усреднение показателей, и последующий расчет удельной скорости роста (μ , 1/сут) водорослей в контроле составили $0,21 \pm 0,03$, $0,19 \pm 0,03$ и $0,32 \pm 0,3$ соответственно, что так же хорошо согласуется с приведенными в унифицированных руководствах величинами.

Усредненные результаты серии опытов действия магнетита в указанных концентрациях на μ (1/сут) водорослей (% от контроля) показаны в таблице.

Таблица

Влияние МНЧ (μ , 1/сут) на микроводоросли в (% от контроля)

Концентрация (мг/л)	Магнетит (72 часа)	Магнетит с хитозаном (72 часа)	Магнетит с арабиногалактаном (72 часа)
0,5	38	30	30
1	42	35	29
2.5	45	26	39
5	43	24	37
10	40	26	—
25	62	86	—
50	85	—	—

Примечание: «—» – измерения не проводились.

Увеличение концентрации наночастиц магнетита более 50 мг/л, как было показано ранее, приводит к ярко выраженному подавлению роста культуры микроводорослей, который обусловлен, в первую очередь, эффектом затенения [7]. Поэтому мы посчитали нецелесообразным работать с концентрациями более 50 мг/л МНЧ, из-за высокой оптической плотности суспензии, что делает измерение тестовых показателей практически невозможным, как было показано ранее на других тест-объектах [11].

Таким образом, использованная стандартизированная методика биотестирования не показала достоверно токсического действия для исследуемых концентраций магнитных наночастиц оксида железа Fe₃O₄ (магнетит) в

остром опыте. Однако имеет место факт проникновения и накопления частиц в организмах, при этом сам механизм проникновения неизвестен. Неизвестно также и дальнейшее поведение накопившихся наночастиц, что, несомненно, требует дальнейшего изучения.

Полученные результаты следует считать предварительными, так как для их подтверждения требуется продолжение экспериментальных исследований с большей статистикой при расширенной вариабельности параметров.

Библиографический список

1. Свойства наночастиц оксидов железа и проблемы их применения в сельском хозяйстве / Т. О. Анохина, Т. В. Сиунова, О. И. Сизова // *Агрохимия*. 2017. № 11. С. 74–96. doi: 10.7868/S0002188117110096
2. Синтез суперпарамагнитных наночастиц магнетита / А. Ю. Гервальд, Н. И. Прокопов, Ю. М. Ширякина // *Вестник МИТХТ*. 2010. № 3. С. 45–49.
3. Дерябина Т. Д. Оценка безопасности ионов, нано и микрочастиц железа и меди в тесте прорастания семян *Triticum aestivum* L. // *ВЕСТНИК ОГУ*. 2011. № 12. С. 82–84.
4. Сизова Е. А. Сравнительная характеристика биологических эффектов разноразмерных наночастиц меди и железа // *Вестник Российской сельскохозяйственной науки*. 2017. № 3. С. 13–17.
5. Анциферова И. В. Источники поступления наночастиц в окружающую среду Пермь : Пермский национальный исследовательский политехнический, 2012. С. 54–66.
6. Проблемы безопасности наноматериалов : нанобезопасность, нанотоксикология, наноинформатика / Н. Ю. Ковалева, Е. Г. Раевская, А. В. Рощин // *Химическая безопасность*. 2017. № 2. С. 44–87.
7. Основы безопасности при обращении с наноматериалами / Ю.Н. Моргалёв, Т. Г. Моргалёва, Н. С. Хоч. Томск : Изд-во Томского гос. ун-та, 2010. С. 10–48.
8. Биотестирование: методические указания по выполнению лабораторных работ / сост.: С. Д. Борисова. Казань : Казан. гос. энерг. ун-т, 2015. С. 25–31.
9. Абраменко Н. Б. Исследование и моделирование токсического действия наночастиц серебра на гидробионтах : дис. канд. хим. наук: 02.00.04. М., 2017. 122 с.
10. ГОСТ Р 54496-2011. Национальный стандарт Российской Федерации. Вода. Определение токсичности с использованием зеленых пресноводных одноклеточных водорослей. Введ. 2013-01-01. М. : Изд-во стандартов, 2013.
11. Влияние магнитных наночастиц оксида железа γ -Fe₂O₃ на рост культур водорослей и дрожжей / Е. Н. Максимова, Т. П. Денисова, Е. В. Симонова, А. П. Сафронов, В. И. Педранова, И. Н. Егорова, О. М. Соматов, Г. В. Курляндская // *Материаловедение*. 2019. № 9. С. 26–30. doi: 10.31044/1684-579X-2019-0-9-26-30

ИНТЕГРИРОВАНИЕ ДАННЫХ БИОМОНИТОРИНГА В СИСТЕМУ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

А. Н. Журавлева, И. Л. Бухарина, А. П. Корепанова

Удмуртский государственный университет,

zhuravleva_anastasija@mail.ru, buharin@udmlink.ru, ak0453743@gmail.com

В статье приводятся данные по использованию результатов биомониторинговых исследований накопления в биомассе мхов химических элементов из атмосферного воздуха в качестве данных для программы экологического мониторинга с использованием возможностей геоинформационных технологий и ГИС.

Ключевые слова: биомониторинг, биоиндикация, нейтронно-активационный анализ, статистический анализ, геоинформационная система, геоинформационное картирование.

Эффективный контроль за состоянием атмосферного воздуха не может быть осуществлен без достоверной информации о концентрации того или иного загрязнителя в любой точке пространства в любой момент времени. Однако, организация физического мониторинга в реальном времени либо невозможна, либо очень дорога. Получение информации о загрязнении атмосферного воздуха в сети Росгидромета РФ ориентировано на отбор проб воздуха с использованием ручных методов анализа состава атмосферного воздуха (поглотительные приборы, аэрозольные фильтры) или с использованием автоматических пробоотборных устройств, газоанализаторов, автоматизированных станций и систем. Данные наблюдательной сети постов инструментального мониторинга атмосферного воздуха Росгидромета позволяют идентифицировать уровень загрязнения в конкретном месте, но не могут охарактеризовать распределение концентраций загрязняющих веществ по территории или местности.

Общие принципы построения системы мониторинга и методы наблюдений регламентированы. Однако возникают сложности при разработке конкретных рекомендаций для отдельных населенных пунктов или промышленных зон, так как пространственное распределение приземных концентраций на различных территориях может существенно отличаться для различных примесей. Станции мониторинга качества атмосферного воздуха должны давать максимально достоверную информацию об уровне концентраций на репрезентативных участках в местах максимально возможного загрязнения атмосферного воздуха.

В связи, с чем в систему экологического мониторинга активно внедряются и используются данные системы биомониторинга и биотестирования.

Исследования атмосферных выпадений химических элементов и их аккумуляция в биомассе отдельных видов мхов (*Hylocomium splendens* и

Pleurozium schreberi) востребованы в странах Европы, а также на территории России. Этот способ положен в основу Международной Кооперативной Программы мониторинга и оценки воздействия загрязнителей воздуха на растительность в рамках Конвенции ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния Европейской экономической комиссии ООН.

Мхи, накапливающие токсиканты в побегах, широко распространены и имеют достаточно продолжительный жизненный цикл и часто используются для биоиндикации химического загрязнения атмосферного воздуха. К особенностям различных видов мхов используемых при мониторинге загрязнения атмосферы, относят: высокоразвитую поверхность мохового покрова, которая является хорошим сорбентом, наряду с этим низкий уровень метаболизма позволяет им накапливать в биомассе многие мутагенные вещества.

Программа биомониторинга атмосферного воздуха, реализуемая в рамках программы «Воздух Европы», на территории Удмуртской Республики включала в себя проведение отборов проб мха *Hylocomium splendens* и *Pleurozium schreberi* согласно методике [1] с фиксацией точек отбора с помощью GPS навигатора, затем отобранные образцы проб подвергались очистке ручным способом и высушиванию до воздушно-сухого состояния. Определение количества загрязнений атмосферного воздуха в биомассе мхов проводилось в Секторе нейтронно-активационного анализа и прикладных исследований в Лаборатории нейтронной физики имени И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований г. Дубна, Московская область.

В ходе проведения аналитических исследований была составлена таблица с результатами определения значения концентраций 35 химических элементов в каждой из 54 точек отбора проб. К их дальнейшей обработке была применена описательная статистика. Для этой цели использовалась интегрированная система, предназначенная для статистического анализа и визуализации данных Statistica. Для обработки обширного объема цифровых результатов использование метода статистической обработки является наиболее подходящим и приводит к значительному сокращению количества показателей. Для визуализации полученных данных были смоделированы карты распределения концентрации химических элементов с помощью геоинформационной системы Quantum GIS (QGIS).

ГИС – это набор компьютерного оборудования, географических данных и программного обеспечения для сбора, обработки, хранения, моделирования, анализа и отображения всех видов пространственно привязанной информации. В ГИС предусмотрена возможность объединить однородные пространственные объекты в виде различных тематических слоев и в любой момент можно включить или отключить отображение любого из слоев. При этом можно контролировать полноту отображаемой на карте информации. В результате можно оперативно оценить ближайшие и будущие последствия экстремальных и аварийных ситуаций, как разлив нефти, залповый выброс и других последствий, а также влияние постоянно действующих точечных и площадных загрязнителей [2].

Основными блоками геоинформационной системы являются:

– блок анализа данных. Настоящий блок представлен комплексом количественных и качественных оценок, (в нашем случае результатами определения концентраций содержания химических элементов в биомассе мхов-биомониторов) обеспечивающих выработку совокупности критериев и показателей, используемых в последующем для выработки управленческих решений либо для представления ясной картины выполнения технологического процесса оператору.

– блок визуализации данных. Обеспечивает интерактивное взаимодействие с оператором. Интерактивность является отличительной чертой современных технологий в области визуализации данных. Возможность обратной связи позволяет визуализировать группы данных, наиболее критичных в плане мониторинга, выработки и принятия управленческих решений. В нашем случае для визуализации и построения тематических карт применялся метод интерполяции IDW.

Ниже приведена карта визуализации геопространственной информации результатов определения содержания в биомассе мхов мышьяка на основе нейтронно-активационного анализа (рис.).

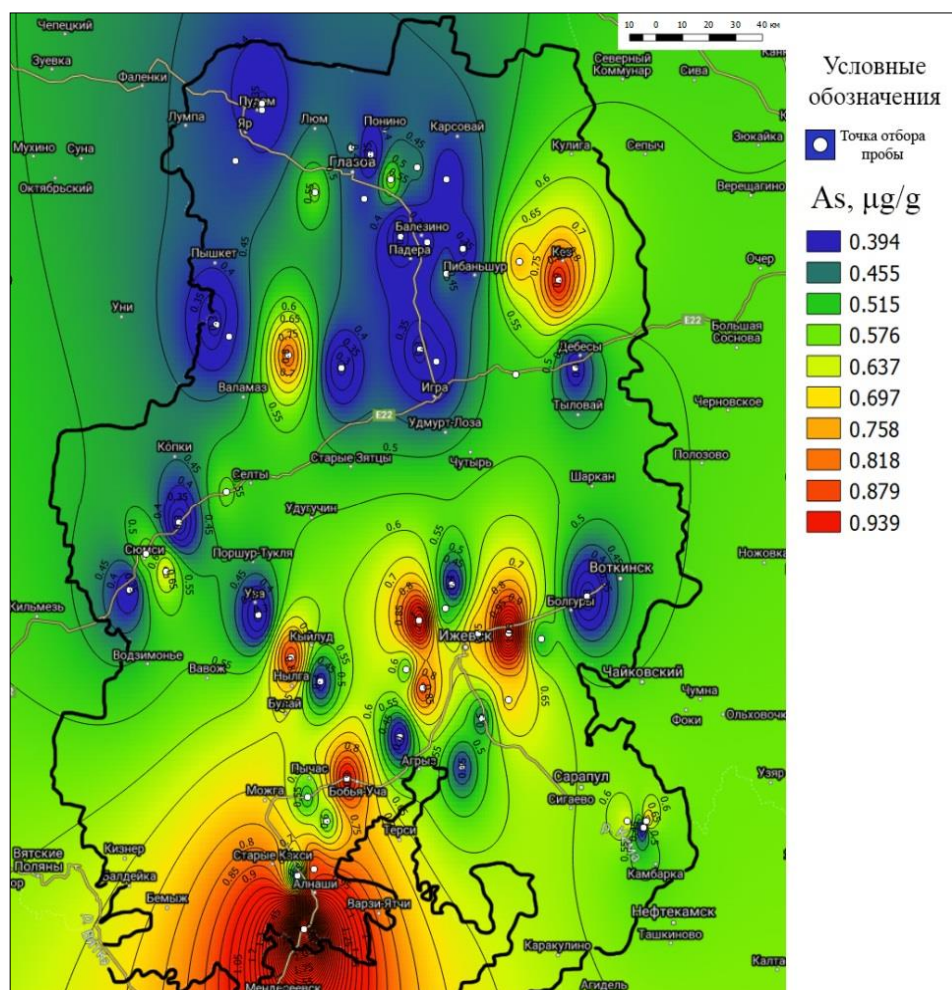


Рис. Карта распределения концентраций мышьяка, в биомассе мхов, мг/г

Использование не только цифровых, табличных, но и графических способов представления данных облегчает своей наглядностью и выразительностью рассмотрение и анализ массива данных. Можно сразу увидеть границы колебаний отдельных показателей, проследить динамику процессов. Геоинформационная система стала незаменимым средством сбора, хранения, обработки и наглядного отображения статистических данных. Кроме того, возможности ГИС позволяют объединять данные математического моделирования рассеивания загрязняющих веществ (ЗВ) в атмосферном воздухе с фактическими замерами концентрации ЗВ, а также результаты накопления химических элементов организмами биоиндикаторами. При этом увеличивается полнота и охват проводимых наблюдений, повышается точность прогнозов и принятия управленческих решений.

Библиографический список

1. Monitoring of atmospheric deposition of heavy metals, nitrogen and pops in Europe using [Электронный ресурс]. – URL: <https://icpvegetation.ceh.ac.uk/sites/default/files/Moss%20protocol%20manual.pdf> (дата обращения: 20.10.2021).
2. Никитин А. И., Абрамов М. К. Использование системы ГИС в экологии // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2019. Т. 2. С. 263–264.

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ р. ЯНГЕЛЬКА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Г. Ш. Кужина

*Сибайский институт (филиал) Башкирский государственный университет,
kuzhina_gsh77@mail.ru*

В статье изучена пространственная изменчивость содержания тяжелых металлов (Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Cd, Co, Pb) в воде р. Янгелька, протекающей по территории Абзелиловского района Республики Башкортостан и Челябинской области Российской Федерации. Данные элементы, за исключением свинца, следует отнести к металлам-индикаторам напряженности экологической ситуации для поверхностной природной воды исследуемого водотока.

Ключевые слова: река, Янгелька, поверхностная вода, тяжелые металлы, показатель вредности.

Южный Урал относится к региону с низкой обеспеченностью водными ресурсами. Особенно это отмечено в бассейне р. Урал и правых его притоков. Абзелиловский район Республики Башкортостан (РБ) славится огромным числом озёр. При этом на его территории берут начало притоки Урала, одним из которых является р. Янгелька. Длина реки составляет 73 км, площадь водосбора – 1120 км². Она вытекает из оз. Банное (Яктыкуль) (53°47'СШ, 58°68'ВД) и течет на юго-восток. Через 25 км водоток впадает в оз. Чебаркуль. Для потребностей сельскохозяйственных объектов сток реки зарегули-

рован с помощью 2 прудов, расположенных у д. Давлетово и пос. Янгелька, год ввода эксплуатации которых 1984 г. и 1965 г., соответственно [1]. В нижнем течении река протекает по Агаповскому району Челябинской области Российской Федерации (РФ). Янгелька впадает в р. Урал на 2091 км от его устья [2].

В районе исследования сосредоточены рудопроявления смешанного полиметаллического состава [3]. Близкое расположение аэропорта г. Магнитогорск, предприятий металлургического и горнодобывающего комплексов привело к формированию техногенного ландшафта, объединяющего различные компоненты окружающей среды, в том числе и поверхностные водные объекты. Приоритетными загрязнителями водотоков являются тяжелые металлы (ТМ) [4].

Целью исследования являлось изучение пространственной изменчивости содержания металлов (Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Cd, Co, Pb) в воде р. Янгелька, протекающей по территории Абзелиловского района РБ и Челябинской области РФ.

Материалом для работы послужили результаты полевых и лабораторных исследований, проведенных в районе исследования в летний период 2021 г. По всей длине реки были выбраны следующие точки отбора проб воды (створы): 1 – исток реки (оз. Банное); 2 – д. Таштимерово (12 км от истока); 3 – д. Давлетово (29 км); 4 – после д. Гусево (45 км) и 5 – устье реки выше пос. Янгельский (73 км).

Отбор проб воды осуществляли общепринятыми методами с приповерхностного горизонта. Содержание ТМ в пробах воды определяли методом атомной абсорбции [5].

Для оценки качества воды использовали кратность превышения предельно допустимых концентраций исследуемых металлов для водоемов рыбохозяйственного назначения (ПДК) [6] (табл.).

Таблица

**Предельно допустимая концентрация тяжелых металлов
для водоемов рыбохозяйственного назначения**

Металл	Cu	Zn	Fe	Mn	Co	Ni	Pb	Cd
ПДК, мг/дм ³	0,001	0,01	0,1	0,01	0,01	0,01	0,006	0,005

Изученные металлы в воде, за исключением Mn, оказывают токсичное воздействие на живые организмы водоема, проявляя токсикологический показатель вредности. Для марганца используют санитарно-токсикологический показатель вредности, характеризующий влияние его соединений на организм человека и лабораторных животных [7].

Установлено, что содержание Pb в воде р. Янгелька изменялось в пределах от 0,0001 до 0,0009 мг/дм³, что значительно ниже допустимой нормы.

Превышение ПДК по Cu, составившее от 3 до 7 раз, выявлено во всех точках отбора, за исключением точки 4 (рис. 1А). Концентрация Fe в воде зарегистрирована на допустимом уровне в точках 3 и 5, а в остальных – выше

нормы в 1,3–8,9 раз (рис. 1В). Содержание цинка и кобальта в воде превышало ПДК по всей длине реки (рис. 1Б, 1Г). Концентрация Zn варьировала в широком диапазоне от 3 до 207 ПДК, а Co – от 1,1 до 2,9 ПДК. Максимальное содержание данных металлов наблюдалось в образцах воды, отобранных в точке 2. По-видимому, это связано не только с природными условиями Абзелиловского района РБ, но и с дополнительным поступлением их соединений с водами правых притоков р. Янгелька – рек Мусык и Каран, вытекающих со склон хребта Крыктытау [3]. Следует отметить, что концентрация Zn в пробе воды точки 2 соответствовала критерию экстремально-высокого загрязнения поверхностных вод (более $0,05 \text{ мг/дм}^3$) [8].

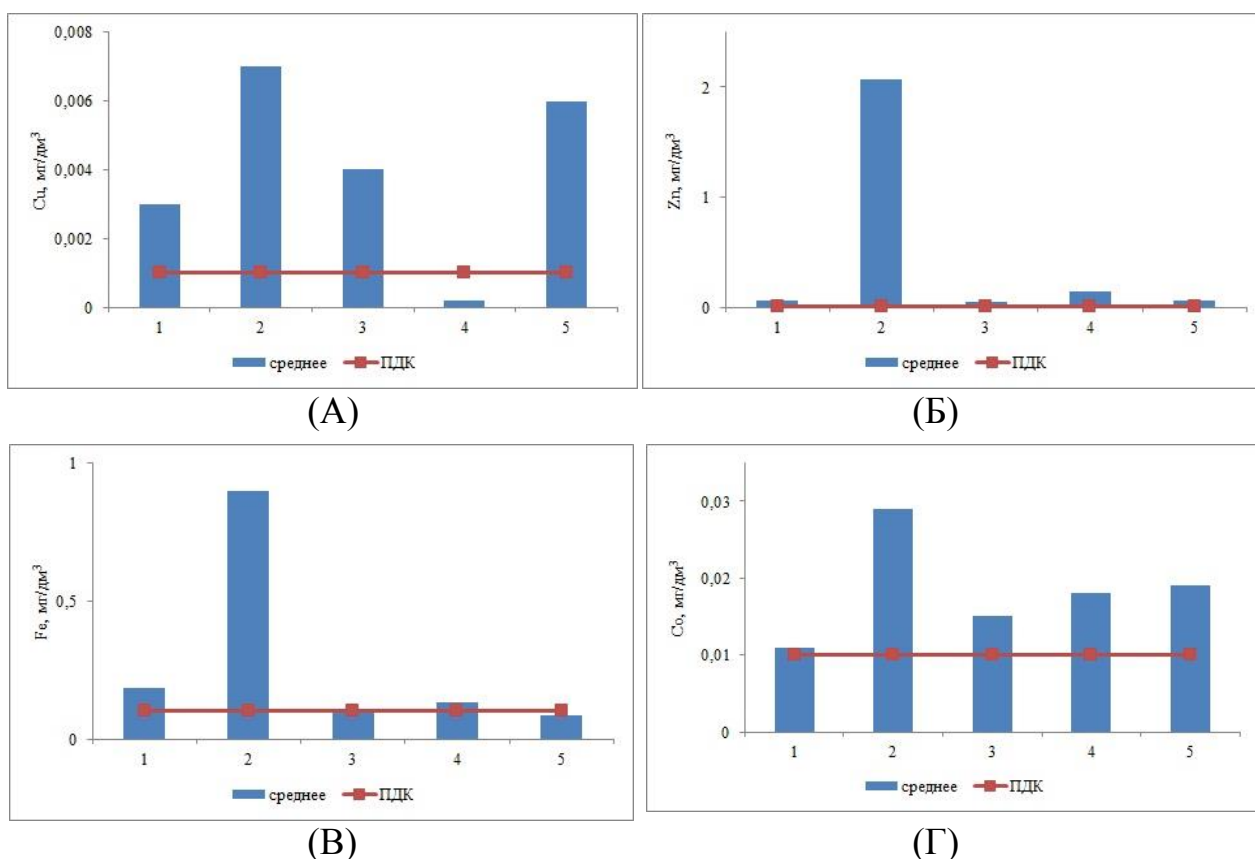


Рис. 1. Пространственная изменчивость содержания меди (А), цинка (Б), железа (В) и кобальта (Г) в водах р. Янгелька

В то же время содержание марганца (рис. 2А) и никеля (рис. 2Б) в воде исследуемого водотока превышало норму во всех точках отбора. Максимальное превышение зарегистрировано в точке 4, которое составило для Mn в 19,7 раз, Ni – в 2,4 раза. При этом концентрация кадмия (рис. 2В) на участке реки 3–5 закономерно увеличивалась с одновременным превышением ПДК от 1,8 до 2,4 раза. Максимальное содержание Cd в воде зафиксировано перед впадением в р. Урал, связанное с геохимическими условиями Челябинской области РФ.

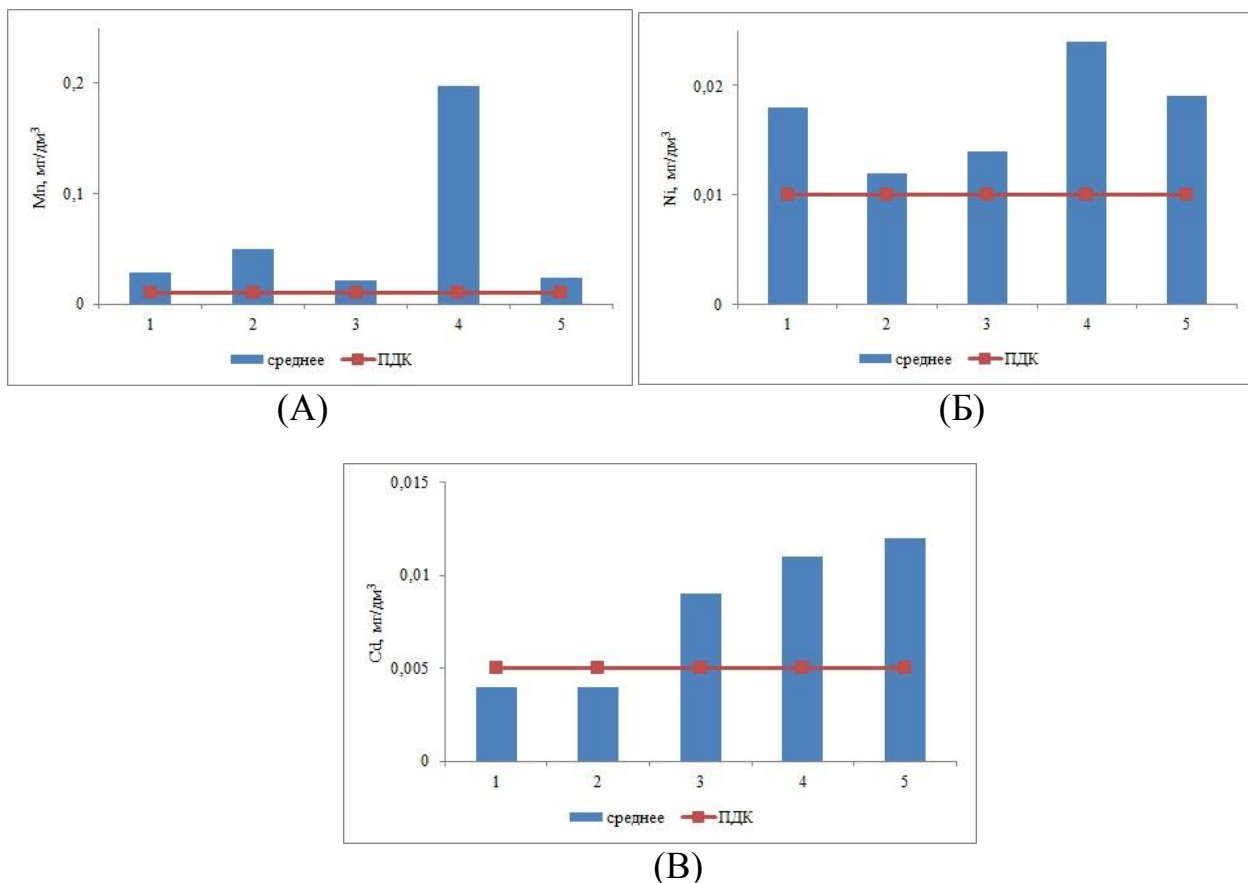


Рис. 2. Пространственная изменчивость содержания марганца (А), никеля (Б) и кадмия (В) в водах р. Янгелька

Пространственное распределение изученных металлов, за исключением Рb, можно считать неравномерным, что позволило использовать их содержания в воде в качестве критерия зонирования всей длины р. Янгелька. Исследованные элементы следует отнести к металлам-индикаторам напряженности экологической ситуации для поверхностной природной воды данного водотока.

В условиях района исследования металлы образовали убывающий ряд по их среднему содержанию в воде р. Янгелька: $Zn > Fe > Mn > Co > Ni > Cd > Cu > Pb$. Поверхностные воды реки загрязнены данными элементами, за исключением свинца. Превышение допустимой нормы составило в среднем для Cu в 4 раза, Zn – 5 раз, Fe – 3 раза, Mn – 6 раз, Co, Ni, Cd – 2 раз.

Библиографический список

1. Гареев А. М. Реки и озера Башкортостана. Уфа : Китап, 2001. 260 с.
2. Башкортостан: Краткая энциклопедия. Уфа : Научное изд-во «Башкирская энциклопедия», 1996. 672 с.
3. Фаткуллин Р. А. Природные ресурсы Республики Башкортостан и рациональное их использование. Уфа. Китап, 1996. 176 с.
4. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л. : Гидрометеиздат, 1986. 272 с.

5. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа, кобальта, марганца, меди, никеля, серебра, хрома и цинка в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии. М., 1998. 20 с.

6. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ, для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Приказ Госкомрыболовства России от 28.04.1999. г. № 96. М. : Изд-во ВНИРО, 1999. 304 с.

7. Пименова Е. В. Нормирование качества окружающей среды и сельскохозяйственной продукции. Пермь : Изд-во ФГОУ ВПО Пермская ГСХА, 2009. 74 с.

8. Колесникова А. М. Тяжелые металлы в реках Башкирского Зауралья в условиях добычи и переработки медно-колчеданных руд : автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16. Тольятти, 2004. 18 с.

АНТРОПОГЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕК ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

*А. А. Бабина, Ю. Н. Зыкина, С. Л. Фукс
Вятский государственный университет,
stud105996@vyatsu.ru, stud106000@vyatsu.ru, tzb_fuks@vyatsu.ru*

Тяжелые металлы являются главными загрязнителями окружающей среды. Главный источник загрязнения тяжелыми металлами – промышленность. Соединения тяжелых металлов относятся к I – III классам опасности, обладают высокой токсичностью и способностью консервироваться в различных компонентах экосистем.

Ключевые слова: тяжелые металлы, донные отложения, ртуть, медь.

Соединения тяжелых металлов (ТМ) активно мигрируют между отдельными звеньями системы вода – взвешенные наносы – донные отложения и накапливаются в основном в донных отложениях [1]. Донные отложения – это донные наносы и твердые частицы, образовавшиеся и осевшие на дно водного объекта в результате внутриводоемных физико-химических и биохимических процессов, происходящих с веществами как естественного, так и техногенного происхождения [2].

Исследования концентрации соединений ТМ в различных звеньях водных объектов показали, что за счёт перехода из растворенного состояния во взвеси, являющиеся активными сорбентами по отношению к любым формам компонентов их содержание в воде ниже, чем в донных отложениях. В связи с этим донные отложения в русле реки накапливают практически весь комплекс химических веществ, присутствующих в воде в виде малорастворимых соединений [3]. Изменение физических, химических и физико-химических условий приводит к накоплению ТМ в донных отложениях, что может вызвать миграцию металлов из толщи отложений в воду и вторичное загрязнение [4].

В настоящее время в России современное состояние большинства водных объектов и прибрежных территорий не соответствует действующим экологическим и градостроительным требованиям. Анализ качества воды малых рек Европейской части, где исторически сложился комплекс предприятий металлургии, машиностроения и других отраслей, свидетельствует о том, что содержание ряда загрязняющих веществ (ЗВ), в том числе металлов группы железа, цинка, ртути, меди, кадмия стабильно на 1–2 порядка превышает предельно допустимые концентрации для рыбохозяйственных или хозяйственно-питьевых водоёмов.

Оценка содержания элементов в водных системах производится на основании анализа образцов воды. Однако в большинстве водных систем концентрации ЗВ во взвешенных веществах и в верхних слоях донных отложений намного выше, чем концентрации растворённых веществ. Донные отложения являются наиболее консервативным компонентом природных водных объектов, содержащих информацию о загрязнённости водосборного бассейна. Они принимают участие в формировании гидрохимического режима водных масс и функционировании экосистем водоемов и водотоков. Таким образом, донные отложения могут выступать в качестве индикатора для выявления состава, интенсивности и масштаба техногенного загрязнения. Донные отложения являются главным источником вторичного загрязнения водной среды, в связи с этим их необходимо исследовать для определения путей потенциальной геохимической миграции ЗВ. Под влиянием изменения гидрологических условий вероятность загрязнения водного объекта за счет аккумулированных в донных отложениях соединений может увеличиться. Определение содержания веществ в растворенной и взвешенной формах необходимо для установления источников поступления ЗВ для моделирования процессов их переноса в водных системах и окружающей среде.

Исходя из этого оценка загрязнения донных отложений малых рек, подверженных различной степени антропогенной нагрузки, является актуальной задачей.

Целью работы являлось выявление условий накопления, оценка формирования и распространения антропогенных загрязнений тяжёлыми металлами донных отложений водных объектов, расположенных вблизи производств.

Радиусы частиц донных осадков определяются методом Геллера [5]. Определение содержания ТМ в донных отложениях, отбираемых грунтоотборником, проводится в среднем течении реки. Их высушивают, после чего сжигают и подвергают кислотной экстракции для изучения состава методом атомной абсорбции при атомизации в пламени и контролируемом температурном режиме. Используется атомно-абсорбционный спектр ААС-30, ГОСТ 26929-94. Массовые концентрации металлов сравниваются со значением величины кларка и допустимыми уровнями. Об уровне загрязнённости судят по коэффициенту обогащения (КО), показывающему во сколько раз содержание ТМ превышает фоновые значения [6 – 9], который рассчитывается по формуле:

$$KO_{(Hg)} = C(Hg)_{\text{точка } n} / C(Hg)_{\text{точка фон}}$$

где $C(Hg)_{\text{точка } n}$ – концентрация ртути в донных отложениях в исследуемой точке (n), $C(Hg)_{\text{точка фон}}$ – концентрация ртути в донных отложениях на фоновом участке.

Расчеты коэффициента донной аккумуляции ртути $KDA_{(Hg)}$ проводятся по формуле [9]:

$$KDA_{(Hg)} = C(Hg)_{\text{до}} / C_{\text{вода}},$$

где $C(Hg)_{\text{до}}$ – концентрация ртути в донных отложениях (мг/кг), $C_{\text{вода}}$ – концентрация ртути в воде (мг/л), отобранных в той же точке.

Оценка качества донных отложений осуществляется при последовательном химическом экстрагировании [10].

К основным факторам, определяющим количественные и качественные характеристики металла, присутствующего в водном потоке реки в устойчивых растворенных формах, относят тип источника поступления (точечный или диффузный), гидрологический режим реки, химический состав воды (концентрацию ТМ, рН, наличие комплексообразователей), физико-химический состав взвешенных веществ (ВВ) и донных осадков. Перечисленные факторы являются взаимосвязанными. Гидрологический режим реки, соответствующий погодным условиям, влияет на физико-химический состав ВВ, который взаимосвязан с химическим составом воды [9].

Анализ влияния ТМ на состав донных отложений водоёмов и водотоков рассмотрен на примере меди и ртути.

Изучение процесса образования взвешенных веществ в водоемах и водотоках проводилось на модельной сточной воде (СВ) с концентрацией ионов меди 40 г/л. Для исследований проводилось разбавление СВ до концентраций, поступающих на локальную очистку, где проводилось осаждение в виде гидроксида меди, который при выпуске частично очищенных СВ поступал в коллектор. Размеры частиц гидроксида меди, от которых зависит скорость образования донных отложений, различны. В связи с этим проводилось изучение радиуса частиц гидроксида меди в зависимости от концентрации её ионов в растворе.

Изучение влияния количества гидроксида натрия на размеры частиц формирующегося осадка приведены на рисунке 1.

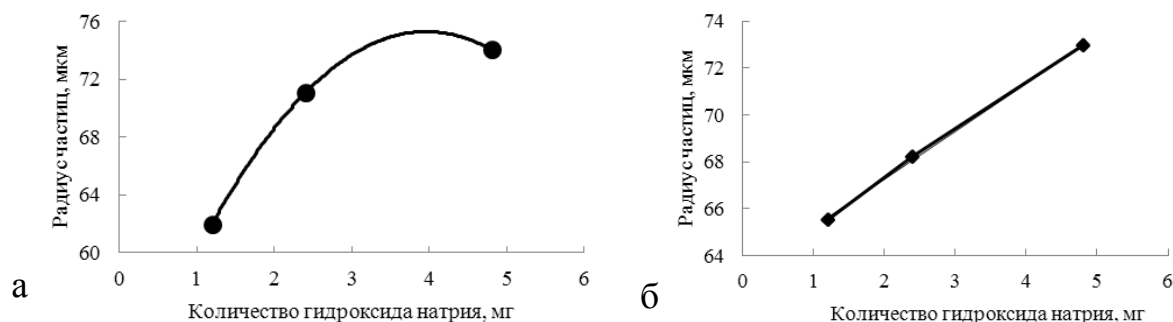


Рис. 1. Зависимость радиуса частиц осадка от подщелачивания сточных вод гидроксидом натрия при концентрации ионов меди 8 мг/мл (а) и 13,3 мг/мл (б)

Оказалось, что частицы гидроксида меди, попадающего после локальной очистки СВ в водный объект, имеют размеры от 60 до 75 мкм.

Исследования содержания ртути в донных осадках малых рек проводилось на примере реки, протекающей вблизи ртутного производства. По измерениям концентраций ртути на глубине колонок 0,5 м рассчитаны коэффициенты обогащения донных осадков КО, показывающие во сколько раз содержание тяжёлых металлов в донных отложениях превышает их фоновые значения и коэффициенты донной аккумуляции ртути КДА(Hg).

Результаты приведены на рисунке 2.

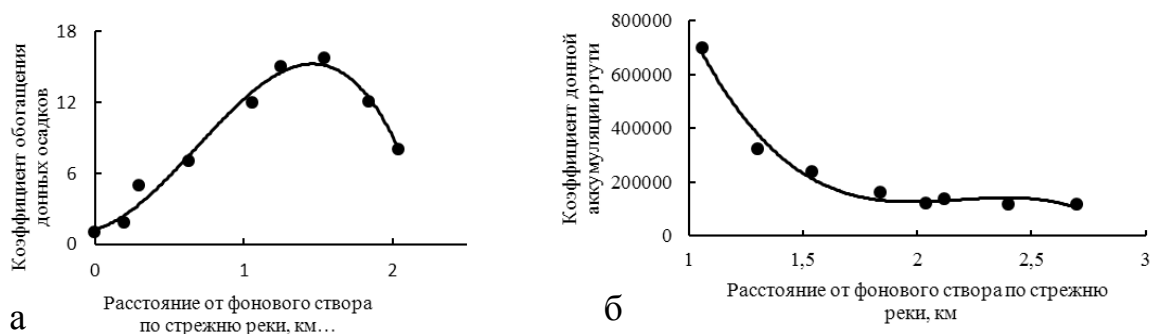


Рис. 2. Зависимость коэффициента обогащения (а) и коэффициента донной аккумуляции (б) ртути от расстояния до фонового створа

Оказалось, что в донных отложениях реки на расстоянии более 1,0–1,7 км от места сброса очищенных сточных и ливневых вод КО_(Hg) в среднем в 15 раз превышает фоновое значение, что может быть связано накоплением илистых отложений, имеющих повышенную сорбционную ёмкость к соединениям ртути. На расстоянии 2,0 км ниже впадения потока сточных вод происходит резкое снижение содержания ртути в донных отложениях, что объясняется промывным режимом реки.

Оказалось, что максимальная аккумуляция ртути донными осадками наблюдается на расстоянии не более 1,5 км от фонового створа. Далее аккумуляция постоянна и не зависит от расстояния до выпуска сточных вод. Несмотря на постоянное поступление в водный объект сточных и ливневых вод с промышленной территории повышение концентрации ртути наблюдается только в воде без изменения её содержания в донных отложениях, что обусловлено эффективностью их очистки от нерастворимых форм в результате горизонтального (в придонном пространстве) и вертикального (в объёме речных вод) перемещений.

Выводы: 1. Размеры частиц гидроксида меди, от которых зависит скорость образования донных отложений составляют 60–75 мкм.

2. Коэффициент обогащения донных осадков ртутью в 15 раз превышает фоновое значение в донных отложениях реки на расстоянии более 1,0–1,7 км от места сброса очищенных сточных и ливневых вод за счёт накопления илистых отложений с повышенной сорбционной ёмкостью к соединениям ртути.

3. Установлено, что снижение содержания ртути в донных отложениях происходит на расстоянии 2,0 км ниже впадения потока сточных вод.

4. Показано, что максимальная аккумуляция ртути донными осадками наблюдается на расстоянии не более 1,5 км от фонового створа.

Библиографический список

1. Иванов М. В. Ртуть в донных осадках Чукотского моря и примыкающих районов Арктики // Геология и геоэкология континентальных окраин Евразии. Вып. 4. М. : ГЕОС, 2012. С. 81–87.

2. ГОСТ 17.1.5.01.-80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24 июня 1980 г. N 3009 дата введения 01.01.82.

3. Кужина Г. Ш., Янтурин С. И. Исследования загрязнений тяжёлыми металлами донных отложений верхнего течения р. Урал // Вестник ОГУ. 2009. № 6(100) С. 582–584.

4. Тихомиров О. А., Марков М. В. Накопление тяжелых металлов в донных отложениях аквальных комплексов водохранилища сезонного регулирования стока // Ученые записки Казанского государственного университета естественные науки. 2009. Т. 151. Кн. 3. С. 143–152.

5. Савицкая Т. А., Черепенников М. Б., Шевелева М. П. Коллоидная химия: лаб. практикум для студентов, обучающихся по спец. 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)». В 2 ч. Ч. 2. Дисперсные системы. Минск : БГУ, 2012. 200 с.

6. Басс-Бекинг Л. Т. М., Каплан И. Ф., Мур Дж. Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительных потенциалов среды // Геохимия литогенеза. М. : Изд-во иностр. лит. 1963. С. 11–84.

7. Белоконь В. М., Басс Я. И. Содержание тяжёлых металлов, органических соединений биогенных элементов в донных отложениях Дуная // Водные ресурсы. 1993. Т. 20. С. 469–478.

8. Галатова Е. А. Содержание тяжёлых металлов в донных отложениях // Аграрный вестник Урала. 2008. № 8 (50). С. 82–84.

9. Распределение ртути в донных отложениях объектов в зоне влияния Урского хвостохранилища (Кемеровская область) / М. А. Густайтис, И. Н. Мягкая, Б. Ю. Сарыг-оол, Е. В. Лазарева // Вестник ВГУ. Серия: геология. 2017. № 116. С. 114–122.

10. Папина Т. С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем: Аналит. обзор // ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, 2001. 58 с. (Сер. Экология. Вып. 62).

ПРАВОВЫЕ АСПЕКТЫ УТИЛИЗАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННОГО СНЕГА, ВЫВОЗИМОГО С ГОРОДСКИХ ТЕРРИТОРИЙ

Т. А. Мусихина, О. О. Ходырева, И. И. Башарин, Ю. А. Гарюгин
Вятский государственный университет,
usr04011@vyatsu.ru, stud123976@vyatsu.ru, basharin97@gmail.com,
eco4389@mail.ru

Вывозимый загрязненный снег с проезжей части городов на не обустроенные должным образом снежные свалки при таянии оказывает влияние как на почву в районе их размещения, так и на качество воды ближайших водных объектов. Поэтому требуется разработка способов утилизации вывозимого снега с учетом соблюдения природоохранного законодательства.

Ключевые слова: загрязненный снег, талые воды, загрязнение почвы, загрязнение водных объектов.

В соответствии с Федеральным законом «Об отходах производства и потребления» отходы производства и потребления – вещества или предметы, которые образованы в процессе производства, выполнения работ, оказания услуг или в процессе потребления, которые удаляются, предназначены для удаления или подлежат удалению. Необходимо при этом отметить, что отходы являются объектом права собственности, что регулируется в соответствии с гражданским законодательством. Не образованные в процессе производства, выполнения работ, оказания услуг или в процессе потребления материальные вещи отходами производства и потребления не являются.

В соответствии со статьей 4.1 ФЗ «Об отходах производства и потребления» отходы в зависимости от степени негативного воздействия на окружающую среду подразделяются в соответствии с критериями, установленными федеральным органом исполнительной власти, осуществляющим государственное регулирование в области охраны окружающей среды, на пять классов опасности. В соответствии с пунктом 1 статьи 20 ФЗ «Об отходах производства и потребления» государственный кадастр отходов включает в себя федеральный классификационный каталог отходов (ФККО), государственный реестр объектов размещения отходов, а также банк данных об отходах и о технологиях использования и обезвреживания отходов различных видов. ФККО включает перечень видов отходов, находящихся в обращении в Российской Федерации и систематизированных по совокупности классификационных признаков: происхождению, условиям образования (принадлежности к определенному производству, технологии), химическому и (или) компонентному составу, агрегатному состоянию и физической форме. Наименование конкретного вида отходов при включении в ФККО присваивается на основе

его происхождения, химического и (или) компонентного состава, агрегатного состояния и физической формы.

ФККО имеет шесть уровней классификации отходов, расположенных по иерархическому принципу (в порядке убывания) и отражающих:

– происхождение отходов по исходному сырью и по принадлежности к определенному производству, технологическому процессу (блок, тип, подтип, группа),

– химический и (или) компонентный состав отходов (подгруппа),

– агрегатное состояние и физическая форма отходов (позиция).

В блоки включаются типы отходов, обобщенные по классификационному признаку происхождения: отходы органические природного происхождения (животного и растительного); отходы минерального происхождения; отходы химического происхождения; отходы коммунальные.

В нашем случае, с одной стороны, загрязненный снег в твердом агрегатном состоянии образуется при выполнении коммунальных работ и услуг по расчистке дорог и тротуаров и вывозится на окраины города с образованием снежных свалок, поэтому его можно приравнять к коммунальным отходам. Однако в ФККО загрязненный снег не включен, при этом в нем предусмотрены отходы от зимней уборки улиц (код 7 31 210 00 00 0), однако его точная расшифровка отсутствует.

С другой стороны, при переходе загрязненного снега при положительных температурах в жидкое состояние – загрязненные талые воды, происходит инфильтрация в почвы и нерегулируемое стекание в водные объекты с территории ненадлежащего складирования убираемого с улиц снега. Загрязненные талые воды могут быть приравнены к сточным водам, которые, согласно водоохранному законодательству, требуют очистки перед сбросом в водный объект. Такие нормы содержит Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и Водный кодекс Российской Федерации.

Таким образом, снег нельзя в полной мере называть твердым отходом, поскольку его особенность заключается в том, что его агрегатное состояние связано с климатическими факторами – при повышении температуры снег тает и переходит в жидкое состояние, превращаясь в загрязненные сточные воды, обращение с которыми, в частности сброс в водные объекты, регулируется водным законодательством. Таким образом, складирование снега на снежных свалках, не оборудованных водоприемными емкостями и очистными сооружениями загрязненных талых вод, может считаться деятельностью вне так называемого «экологического правового поля».

В крупных городах России проблема утилизации загрязненного на территории городов снега решается с помощью использования снегоплавильных станций с регламентированным сбросом талых вод в системы канализации, что регламентируется Федеральным законом «О водоснабжении и водоотведении», Правилами холодного водоснабжения и водоотведения, утвержденными постановлением Правительства Российской Федерации от 29 июля 2013 г. N 644 и правилами приема сточных вод в конкретные системы канализации.

ции. При этом необходимо разобраться с вопросом к какой категории сточных вод отнести талые воды – к коммунально-бытовым, производственным или поверхностным сточным водам, принимаемым в централизованную систему водоотведения (дождевые, талые, инфильтрационные, поливомоечные и дренажные). Образующиеся при очистке на снегоплавильных станциях отходы относятся к группе «отходы станций снеготаяния – код 7 31 211 00 00».

Внимания также требует легитимность подключения сброса талых вод к канализационным системам. Правилами холодного водоснабжения и водоотведения введены следующие понятия, которые характеризуют следующие противоправные действия:

- самовольное пользование централизованной системой холодного водоснабжения и (или) водоотведения – пользование централизованной системой холодного водоснабжения и (или) централизованной системой водоотведения либо при отсутствии договора холодного водоснабжения, договора водоотведения или единого договора холодного водоснабжения и водоотведения, либо при нарушении сохранности контрольных пломб на задвижках, пожарных гидрантах или обводных линиях, находящихся в границах эксплуатационной ответственности абонента (при отсутствии на них приборов учета), либо при врезке абонента в водопроводную сеть до установленного прибора учета;

- самовольное подключение (технологическое присоединение) к централизованной системе холодного водоснабжения и (или) водоотведения – присоединение к централизованной системе холодного водоснабжения и (или) централизованной системе водоотведения, произведенное при отсутствии договора о подключении (технологическом присоединении) к централизованной системе холодного водоснабжения и (или) водоотведения (далее – договор о подключении (технологическом присоединении) или с нарушением его условий.

При решении конкретных вопросов об объемах и организации систем утилизации загрязненного снега в городе необходимо выявить и обосновать приоритетные территории, снег с которых должен быть утилизирован по причине значительного загрязнения. К таким территориям, безусловно, в первую очередь относятся особо нагруженные автотранспортом и обрабатываемые реагентами автодороги [1]. Для других городских территорий (дворовые территории, притротуарные газоны, санитарно-защитные зоны, зоны санитарной охраны водоемисточников и т.д.), которые загрязнены в меньшей степени, должны быть проведены соответствующие исследования по уровню загрязнения для утилизации на снегоплавильных станциях со сбросом в системы канализации.

Таким образом, с целью управления качеством окружающей среды в сфере снижения уровня негативного влияния при таянии складированного загрязненного снега представляется целесообразным провести его классифика-

цию с позиций представления о загрязненном снеге, как коммунальном отходе и образующихся при его таянии загрязненных сточных вод.

Библиографический список

1. Экологические проблемы использования реагентов на автодорогах и тротуарах / И. И. Башарин, Т. А. Мусихина, О. О. Ходырева, Е. В. Возженников // Экология родного края: проблемы и пути их решения : материалы XVI Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Книга 1. Киров : ВятГУ, 2021. С. 89–94.

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПОСАДОК *PINUS SYLVESTRIS* L. НА ОТВАЛЕ ПОСЛЕ ЗОЛОТОДОБЫЧИ

Е. И. Филимонова, Н. В. Лукина, Е. А. Чувашева, Д. С. Бажин
Уральский федеральный университет, elena.filimonova@urfu.ru

Приведена оценка 20-летних посадок *Pinus sylvestris* L. на гидроотвале после золотодобычи. Показано, что на морфометрические показатели *Pinus sylvestris* L. (высоту деревьев, диаметр ствола, длину хвои) существенное влияние оказывает гранулометрический состав субстрата, обуславливающий его водоудерживающую способность.

Ключевые слова: посадки *Pinus sylvestris* L., морфометрия, промышленные отвалы

Урал является важнейшей минерально-сырьевой базой России. Здесь имеются месторождения цветных, черных, редких и благородных металлов и пр. В Свердловской области разрабатываются 3 месторождения коренного золота, более 80 золотоносных и 10 платиновых россыпей [1]. Интенсивное освоение месторождений золота, особенно россыпного, приводит к увеличению площадей открытых разработок, которые находятся в основном в долинных ландшафтах, выполняющих важные средорегулирующие функции.

При решении проблемы восстановления нарушенных земель на Урале часто рекомендуется лесохозяйственное направление биологической рекультивации промышленных отвалов. К сожалению, в научной литературе работ по анализу опыта лесной рекультивации на техногенных объектах, крайне мало [2–6].

Целью данной работы являлась оценка состояния посадок *Pinus sylvestris* L. на гидроотвале после золотодобычи.

Район исследования относится к подзоне южной тайги, к низкогорной полосе восточного макросклона Среднего Урала, характеризуется континентальным, умеренно холодным климатом, среднегодовая температура составляет 1,6°C, среднегодовое количество осадков – 450–500 мм.

Объектом исследования являлись культуры *Pinus sylvestris*, высаженные на гидроотвале после золотодобычи (г. Невьянск, Свердловская обл.). Посадки были проведены в 2003 г. 2-летними сеянцами. Расстояние между сажен-

цами в ряду составляло 0,5–0,6 м, между рядами – 2 м. Общая площадь посадок на отвале – 3,8 га. Поверхность отвала имела всхолмленное возвышение в центральной части. Отвал окружен дамбой из глинистых пород. Высота откосов составляла от 1,5–2 м. Отвалы гидравлической промывки представлены песчано-гравийно-галечным материалом желтовато-серого цвета, местами с отчетливой слоистостью. Отвал окружен зарослями ивняка и облепихи.

Исследования проводили в 2021 г. По результатам визуального зонирования на территории отвала были выделены и обследованы 3 участка, отличающихся по состоянию и развитию высаженных культур. На каждом участке были взяты по 3 образца субстрата для анализа гранулометрического состава весовым методом, проведено общее геоботаническое описание по общепринятой методике: определялись общее проективное покрытие (ОПП), видовой состав внедрившихся растений и др.

У *Pinus sylvestris* определяли высоту, диаметр ствола, величину ежегодного прироста, длину хвои. Проводили оценку дефолиации хвои.

Результаты исследования показали, что выделенные участки отличались по гранулометрическому составу субстратов: по доле фракций камней (> 3 мм) и гравия (> 1 мм) (рис.); по проективному покрытию возобновляющейся в пространствах между рядами травянистой растительности.

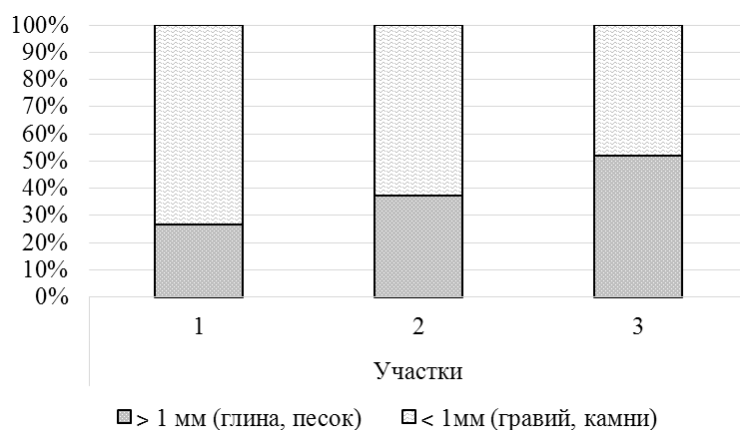


Рис. Соотношение фракций механических элементов в образцах субстрата

Участок 1 занимал центральную возвышенную часть отвала, характеризовался сильной каменистостью субстрата. Растительный покров в междурядьях посадок на участке 1 крайне разрежен. Отмечались единичные особи подроста *Salix caprea* L. и *Salix rosmarinifolia* L. (часто в виде сухостоя), из травянистых растений встречались единичные особи *Lathyrus pratensis* L., *Trifolium pratense* L., *Trifolium repens* L., *Trifolium medium* L. Общее проективное покрытие растениями (ОПП) от 1 до 3%.

Участок 2 располагался в восточной части отвала. Субстрат каменистый, ОПП возобновляющейся под посадками растительности составляло 10–20%. Встречался подрост из единичных особей кустарников: *S. caprea* и *Chamaecytisus ruthenicus* (Fisch. Ex Woloszcz.) Klaskova. В травяно-

кустарничковом ярусе встречались единичные особи *T. pratense*, *T. repens*, *T. medium*, *L. pratensis*, *Tussilago farfara* L.

Участок 3 располагался на дамбе отвала. ОПП возобновляющейся между посадками растительности достигало 45 %. Встречался подрост *Populus tremula* L., *S. caprea*, *Betula pendula* Roth., из кустарников – *Rubus idaeus* L., *Ch. ruthenicus*. В травяно-кустарничковом ярусе встречался полукустарничек *Orthilia secunda* (L.) House, из травянистых видов преобладали *Equisetum sylvaticum* L., *Vicia cracca* L., *T. repens*, *L. pratensis*, *Carex cespitosa* L. и др. Рядом с дамбой на глинистом субстрате обнаружена восстанавливающая на Урале численность орхидея *Platantera bifolia* (L.) Rish. [7].

Морфологические показатели *Pinus sylvestris*, развивающихся на участках гидроотвала значительно различаются. Самые низкие показатели высоты деревьев, диаметра ствола, прироста ствола, длины хвои, охвоенности ветвей 3-го и 4-го года жизни на участке 1; самые высокие – на участке 3 (табл.).

Таблица

Морфометрические показатели *Pinus sylvestris* на участках гидроотвала

Параметры		Участок 1	Участок 2	Участок 3
Высота дерева, см	Хср. ± m	163,7±16,5	431,0±10,5	837,0±5,9
	lim	82–230	370–470	800–870
	Cv, %	32,0	7,7	2,3
Диаметр ствола, см	Хср. ± m	1,9±0,3	6,2±0,4	11,8±1,1
	lim	0,5–3,5	4,0–7,5	7,5–15
	Cv, %	47,5	18,6	23,1
Прирост ствола, см	Хср. ± m	9,9±0,6	30,6±1,3	42,3±2,8
	lim	3,0–24,0	5,0–47,0	25–53
	Cv, %	57,5	33,4	24,2
Длина хвои, см	Хср. ± m	2,3±0,02	3,7±0,03	5,2±0,03
	lim	1,8–3,0	3,0–4,4	4,3–5,8
	Cv, %	10,2	8,3	6,8
Охвоенность ветвей, %	2-й год	100	100	100
	3-й год	76	95	100
	4-й год	28	58	61

Таким образом, оценка высаженных на отвале после золотодобычи 20-летних культур *Pinus sylvestris* выявила резкие различия в развитии деревьев на участках с разным по гранулометрическому составу субстратом. Возвышенные элементы рельефа, сложенные сильнокаменистым материалом, по условиям жизни для растений оказались наименее благоприятны из-за плохой водоудерживающей способности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения государственного задания УрФУ FEUZ-2020-0057 и при частичной финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области в рамках научного проекта № 20-44-660011.

Библиографический список

1. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды и влиянии факторов среды обитания на здоровье населения Свердловской области в 1995 г. Екатеринбург, 1996. 218 с.
2. Экологические основы и методы биологической рекультивации золоотвалов тепловых электростанций на Урале / А. К. Махнев, Т. С. Чибрик, М. Р. Трубина, Н. В. Лукина, Н. Э. Гебель, А. А. Терин, Ю. И. Еловигов, Н. В. Топорков. Екатеринбург : УрО РАН, 2002. 356 с.
3. Войтенко И. В. Структурная организация лесных фитоценозов Южно-Веселовского отвала Карпинско-Волчанского бурогоугольного бассейна // Биологическая рекультивация и мониторинг нарушенных земель : материалы междунар. науч. конф. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2007. С. 104–114.
4. Залесов С. В., Зарипов Е. С., Залесова Е. С. Естественная рекультивация отвала вскрышных пород и отходов обогащения асбестовой руды // Аграрный вестник Урала. 2017. № 3(157). С. 35–38.
5. Опыт рекультивации отвалов хризотил-асбеста / Е. С. Зарипов, С. В. Залесов, Е. С. Залесова, В. И. Крюк, И. А. Фрейберг // Биологическая рекультивация нарушенных земель : материалы всерос. науч. конф. с междунар. участием. Екатеринбург: Изд-во УГЛТУ, 2017. С. 124–131.
6. Культуры сосны обыкновенной на деградированных и техногенно нарушенных землях ЦЧР / Э. И. Трещевская, Я. В. Панков, С. В. Трещевская, Е. Н. Тихонова. Воронеж : Изд-во ВГЛТУ, 2017. 131 с.
7. Красная книга Свердловской области: животные, растения, грибы / отв. ред. Н. С. Корытин. Екатеринбург : ООО «Мир», 2018. 450 с.

Научное издание

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ
С ПОЛУЧЕНИЕМ НОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Материалы

III Всероссийской научно-практической конференции

с международным участием

24 ноября 2021 г.

Компьютерная верстка: Е. М. Кардакова

Дизайн обложки: Ю. Д. Иванова

Подписано в печать 18.11.2021 г. Печать цифровая.

Бумага для офисной техники.

Усл. печ. л. 14,03. Тираж 50 экз. Заказ № 76.

Отпечатано с готового оригинал-макета

в центре полиграфических услуг

Вятского государственного университета.

610000, г. Киров, ул. Московская, 36.