



# ЭКОЛОГИЯ И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ РОССИИ

ISSN 1816-0395 (Print)  
ISSN 2413-6042 (Online)

Ежемесячный научно-технический журнал

**ECOLOGY & INDUSTRY OF RUSSIA**

Monthly scientific and technical journal

**Асфальтобетоны из отходов  
машиностроительных производств**

**Эффективная регенерация  
санитарно-бытовой воды  
для оборотного водоснабжения**

**Методика контроля  
качества родниковых вод**



**2021**

**Т. 25. № 4**







# ЭКОЛОГИЯ И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ РОССИИ

ISSN 1816-0395 (Print)  
ISSN 2413-6042 (Online)

Ежемесячный научно-технический журнал

*Нам 300 месяцев всего,  
Но это четверть века!  
Что в дате сей заключено?  
Томов библиотека!*

*Нам 25 лет!*

*Журнал ЭКиП – интеллектуальное лекарство от «плохой» экологии*



Адрес: 119049, г. Москва, а/я 28 для ООО "Калвис"  
В редакцию журнала "Экология и промышленность России"  
Тел.: (495) 913-22-16. Эл. почта: [ecip1996@yandex.ru](mailto:ecip1996@yandex.ru)  
<http://www.ecology-kalvis.ru>

# ПАНДЕМИЧЕСКАЯ КОРРЕКЦИЯ "КОНЦЕПЦИИ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ"

## Pandemic Correction of "the Concept of Sustainable Development"

Африканские и азиатские эпидемии начала 21 в. и их краткосрочные волны вирусных заболеваний в других странах: эбола, свиной и птичий гриппы, лихорадка денге и другие оставались вне проблемы экологической безопасности и внимания к ним зеленых общественных движений, сторонников реализации Концепции устойчивого развития (КУР), принятой ООН по докладу Римского клуба более 40 лет тому назад.

Однако пандемический шок COVID-19, практически одновременно появившийся на разных континентах планеты, с массовыми заболеваниями и смертями населения в целом и особенно в среде нищих, голодных и малообеспеченных семей показал неподготовленность действующих властей и уровня медицинских возможностей к противостоянию новому планетарному экологическому бедствию. Экстренно принятые властями ограничительные меры в жизнедеятельности и общении людей вынудили население поднять новую волну протестных акций.

Пандемия COVID-19 и все формы ее проявления напомнили всему человечеству и борцам за экологическую безопасность планеты, что окружающая среда обитания людей включает не только его контакты с макромиром, но и микромиром биосферы Земли. Проблема оказалась существенно шире забот о вредных выбросах и сбросах, способов утилизации промышленных и бытовых отходов.

Последние исследования ученых показывают, что только в каждом человеке около 380 триллионов вирусных частиц. Но микромир — это не только вирусы, это бактерии, грибы и другие живые организмы во всем многообразии окружающей нас природной среды.

История возникновения микромира живых организмов на многие временные порядки превосходит историю человечества. Трудности его изучения вызваны высокой динамикой различных трансформаций и мутаций живых организмов микромира. Эта особенность микромира как среды обитания, как показала Пандемия-2020, требует подходов в выработке сосуществования с ним человека. В период здорового состояния у каждого человека устанавливается внутренний компромисс с микромиром, благоприятный для обеих сторон. Этот компромисс крайне динамичен и разнообразен у каждого носителя микромира. Последнее определяется возрастными, половыми, генетическими и другими особенностями каждого человека и находящихся внутри него живых организмов микромира.

Даже столь краткое и весьма поверхностное упоминание о значимости микромира в жизнедеятельности человечества и обеспечении экологической безопасности жизнедеятельности позволяет считать это направление одной из важнейших проблем КУР окружающей природной среды нашей планеты, выделив его в самостоятельную рабочую программу.

Общество, увлеченное современной "зомбиэкономикой" в необходимости здорового образа жизни, должно помимо доброкачественного питания и умеренных физических нагрузок предусмотреть мероприятия по выработке параметров согласия сосуществования каждого организма со своим микромиром. Возможно, что понимание необходимости и неизбежности поиска такого компромисса станут объективной причиной для каждого человека в принятии решений по самоограничениям ради устойчивого согласия не только с внутренним миром вирусов и бактерий, а как части реализации общей "Концепции устойчивого развития".



**Главный редактор**  
**В.Д. Кальнер**  
Editor-in-Chief **V.D. Kal'ner**



## Учредители:

Сибирское отделение Российской академии наук,  
Федеральный исследовательский центр  
"Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН",  
Национальный исследовательский технологический  
университет "МИСиС",  
Общество с ограниченной ответственностью "Калвис"

## Редакционный совет

Председатель **В.И. Осипов** – д-р геол.-минерал. наук, профессор, академик РАН, науч. руководитель Института геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН (инженерно-геологические и геоэкологические проблемы городов и промышленных центров, опасные природные и техногенно-природные процессы и оценка их рисков)

Члены редакционного совета

**Ю.А. Золотов** – д-р хим. наук, профессор, академик РАН, советник РАН, зав. кафедрой аналитической химии МГУ имени М.В. Ломоносова (аналитическая химия);

**З.Р. Исмагилов** – д-р хим. наук, профессор, академик РАН, директор Института углеродной и химической материаловедения СО РАН (химия углеродных материалов и гетерогенный катализ, охрана окружающей среды, переработка радиоактивных отходов, наноматериалы);

**В.Д. Кальнер** – д-р техн. наук, профессор, гл. редактор журнала "Экология и промышленность России", президент издательства ООО "Калвис" (физическая химия, материаловедение, охрана окружающей среды);

**Л.И. Леонтьев** – д-р техн. наук, профессор, академик РАН, председатель научного совета по металлургии и металловедению ОХНМ РАН (научные основы и технологии комплексной переработки природного сырья и техногенных отходов, экологические проблемы металлургии);

**А.С. Носков** (зам. гл. редактора) – д-р техн. наук, профессор, зам. директора Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (гетерогенный катализ, процессы аппаратной химической технологии, каталитические методы очистки окружающей среды);

**Т.И. Овчинникова** – д-р техн. наук, зав. кафедрой, Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (прогнозирование и оценка техногенных рисков);

**Е.И. Пупырев** – д-р техн. наук, профессор, президент НП "Меж-региональный союз проектировщиков" (исследование экологического состояния территорий и процессов управления инженерной инфраструктурой городов, утилизация отходов, комплексное благоустройство территорий городов и регионов)

## Редакционная коллегия

**И.А. Архипченко** (зам. гл. редактора) – д-р биол. наук, зав. лабораторией, ГНУ ВНИИСХ Микробиологии (г. Санкт-Петербург);

**А.В. Васильев** – д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой, СамГТУ (Самара); **Я.Д. Вишняков** – д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой, ГУУ (Москва); **А.М. Гонопольский** – д-р техн. наук, профессор, Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина (Москва);

**Л.А. Грибов** – д-р физ.-мат. наук, член-кор. РАН, советник РАН (Москва);

**Кайла Юха** – профессор, School of Science and Technology, Lahti Center (Финляндия); **В.Н. Коротаев** – д-р техн. наук, профессор, проректор по науке и инновациям, ПНИПУ (Пермь); **Е.Ю. Куликова** – д-р техн. наук, профессор, НИТУ "МИСиС", Горный институт (Москва); **Н.А. Махутов** – д-р техн. наук, член-кор. РАН, гл. науч. сотрудник, ИМАШ РАН (Москва); **Метц Йос Х.М.** – профессор, Wageningen University & Research Center (Голландия); **Г.С. Нечитайло** – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник, Институт биохимической физики РАН (Москва), профессор Института Шеньжоу Китайской Академии космических технологий;

**В.С. Петросян** – д-р хим. наук, заслуженный профессор, МГУ имени М.В. Ломоносова (Москва); **Г.С. Подгородецкий** (зам. гл. редактора) – канд. техн. наук, директор, НОЦ "Инновационные металлургические технологии" НИТУ "МИСиС" (Москва); **Серджи Сибилло** – профессор, Второй Неаполитанский университет (Италия); **С.Г. Харченко** – д-р физ.-мат. наук, профессор, РАНХиГС при президенте РФ (Москва); **Л.Э. Шейнкман** – д-р техн. наук, профессор, ТГУ (Тула)

## Редакция

Главный редактор **В.Д. Кальнер**

Зам. главного редактора **Н.Г. Сальникова**

Телефон: (495) 913-22-16

Сайт: [www.ecology-kalvis.ru](http://www.ecology-kalvis.ru); эл. почта: [ecip1996@yandex.ru](mailto:ecip1996@yandex.ru)

Ведущий редактор **И.В. Доброгорский**

Отдел подписки и рекламы **Е.Д. Николаева**

Компьютерная верстка **Е.Р. Аронова**

Корректор **Е.Р. Аронова**

Переводчик **А.Г. Юдин**



Издатель ООО "Калвис"

Адрес: 119049, Москва, а/я 28.

Телефон: (495) 913-80-94; (963) 664-77-65

Сайт: [www.kalvis.ru](http://www.kalvis.ru); эл. почта: [info@kalvis.ru](mailto:info@kalvis.ru); [podpiska@kalvis.ru](mailto:podpiska@kalvis.ru)



Соиздатель Российский университет дружбы народов (РУДН)

Адрес: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

Телефон: +7 (499) 936-87-87

Сайт: <http://www.rudn.ru>; эл. почта: [information@rudn.ru](mailto:information@rudn.ru)

Ответственность за содержание статей несут авторы

Редакция не имеет возможности возвращать присылаемые материалы

За сведения в рекламных материалах редакция ответственности не несет

Журнал входит в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК РФ для опубликования результатов диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук

Журнал включен в базу данных SCOPUS, Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science и GeoRef

Перепечатка допускается только с разрешения редакции и с обязательной ссылкой на журнал "Экология и промышленность России"

Журнал зарегистрирован в Министерстве Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-78656

Издаётся с 1996 г.

Формат 60×84 1/8. Уч.-изд. л. 9,96





# ЭКОЛОГИЯ И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ РОССИИ

Ежемесячный научно-технический журнал

## Содержание

### Инженерные решения

- 4** Л.А. Николаева, Э.М. Хуснутдинова. Научные подходы в технологии очистки газовых выбросов от оксида серы на промышленных предприятиях
- 10** Б.С. Ксенофонов, А.С. Козодаев, Р.А. Таранов, М.С. Виноградов. Усовершенствование технологической схемы физико-химической очистки сточных вод

### Научные разработки

- 14** Н.А. Сальников, Н.Е. Николайкина, Л.С. Бобе. Применение низконапорного обратного осмоса для организации оборотного водоснабжения
- 21** Э.А. Закарин, Т.В. Дедова, Л.А. Балакай, К.А. Бостанбеков. Технология картирования рисков загрязнения атмосферы предприятиями теплоэнергетики на примере города Алматы
- 28** Е.А. Красавцева, В.В. Максимова, В.А. Маслобоев, Д.В. Макаров, Т.Т. Горбачева. Моделирование взаимодействия тонкой фракции хвостов обогащения лопаритовых руд с почвенными водами

- 34** О.П. Филиппова, С.З. Калаева, Н.С. Яманина, Н.Л. Маркелова. Исследование возможности получения асфальтобетонов с использованием отходов машиностроительных производств

- 38** Ф.Ф. Умуров, М.М. Амонова, М.Р. Амонов. Комбинированный способ очистки сточных вод шелкомотальных производств

### Анализ. Методики. Прогнозы

- 44** З.А. Темердашев, С.П. Воловик, И.Г. Корпакова, Л.Ф. Павленко, Б.Д. Елецкий. О природе происхождения алканов в продуктивном водном слое открытых районов восточной части Черного моря
- 50** Д.М. Хомяков, Д.А. Азиков. Эколого-почвенные аспекты земледелия России
- 56** С.Н. Никулина, Т.А. Чудакова, К.К. Суринова, Е.А. Ларионов, А.Е. Васюков, Е.А. Чериканова. Экологически чистая кондуктометрическая методика контроля стабильности минерального состава родниковых вод
- 61** А.Н. Тимошенко, С.И. Колесников, В.М. Вардуни, Т.А. Тер-Мисакянц, Е.Н. Неведомая, К.Ш. Казеев. Оценка экотоксичности наночастиц меди
- 66** П.М. Гуреев, А.А. Фаюстов, И.С. Прохорова. К вопросу о теневой утилизации электронных отходов





# НАУЧНЫЕ ПОДХОДЫ В ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ОКСИДА СЕРЫ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

**<sup>1</sup>Л.А. Николаева, <sup>1</sup>Э.М. Хуснутдинова**

**<sup>1</sup>Казанский государственный энергетический университет**

Предложен адсорбционный метод очистки газовых выбросов промышленных предприятий. В качестве сорбционного материала использован отход энергетики – шлам химводоочистки (ХВО) Набережночелнинской ТЭЦ, образующийся при коагуляции и известковании природной воды. Представлен химический состав шлама, его технологические характеристики, построена изотерма адсорбции оксида серы модифицированным шламом, определены его суммарный объем пор, удельная поверхность и сорбционная емкость. Представлен расчет параметров модернизации технологической схемы очистки газовых выбросов от оксида серы линии производства бисульфита натрия на АО "Химический завод им. Л.Я. Карпова".

**Ключевые слова:** газовые выбросы, оксид серы, гранулированный сорбционный материал, бисульфит натрия, адсорбер

Статья поступила в редакцию 13.10.2020, доработана 11.11.2020, принята к публикации 18.12.2020

## Scientific Approaches in the Technology of Purification of Gas Emissions from Sulfur Oxide at Industrial Enterprises

**<sup>1</sup>L.A. Nikolaeva, <sup>1</sup>E.M. Khusnutdinova**

**<sup>1</sup>Kazan State Power Engineering University, 420066 Kazan, Russia**

An adsorption method for purification of gas emissions at industrial enterprises is proposed. Waste from the power industry – chemical water treatment sludge (CWO) of Naberezhnochninskaya CHPP, formed during coagulation and liming of natural water was used as a sorption material. The chemical composition of the sludge and its technological characteristics are presented, an isotherm of the sulfur oxide adsorption by the modified sludge is constructed, its total pore volume, specific surface area and sorption capacity are determined. The calculation of the parameters of the modernization of the technological scheme for the purification of gas emissions from sulfur oxide of the line for the production of sodium bisulfite at JSC "Chemical Plant named after L.Ya. Karpov" is presented.

**Keywords:** gas emissions, sulfur oxide, granular sorption material, sodium bisulfite, adsorber

Received 13.10.2020, revised 11.11.2020, accepted for publication 18.12.2020

DOI: 10.18412/1816-0395-2021-4-4-9

Источниками загрязнения атмосферы и биосферы являются следующие производства: нефтехимические и нефтеперерабатывающие заводы, тепловые электростанции и металлургические комбинаты [1]. В процессе работы данных производств в атмосферу выделяется большое количество оксидов азота и серы, сероводорода, углекислого газа и многих других соединений. Наибольшую опасность представляют собой соединения серы, которые обра-

зуются при сжигании серосодержащего топлива, а также в результате химических превращений. Оксид серы токсичен и входит в Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды (Распоряжение № 1316-р от 8.07.2015г.).

Поступающий в атмосферу оксид серы окисляется до серного ангидрида, который, взаимодействуя с парами воды, об-

разует капельки серной кислоты. Сернистый ангидрид участвует в формировании кислотных дождей. Общемировой выброс  $\text{SO}_2$  оценивается в 190 млн т в год [2].

Методы очистки промышленных газовых выбросов (ГВ) от  $\text{SO}_2$  подразделяются на абсорбционный, каталитический, биохимический и адсорбционный [3]. Одним из эффективных способов очистки газовых выбросов от  $\text{SO}_2$  является адсорбция на пористых материалах.

Данный способ — один из самых распространенных методов защиты воздушного бассейна от загрязнений. Он экономически выгоден при концентрациях примесей в газах более 2–5 мг/м<sup>3</sup> [4]. Наиболее распространены адсорберы с неподвижным слоем гранулированного или сотового адсорбента.

Современные адсорбенты, выпускаемые промышленностью, характеризуются высокой стоимостью. Поэтому применение новых сорбционных материалов на основе отходов производства для очистки газовых выбросов является актуальной задачей.

Цель работы — исследование адсорбционной очистки газовых выбросов промышленных предприятий от оксида серы гранулированным карбонатным шламом.

### Методы исследований

В ходе исследований использованы методы фотометрического, фотоколориметрического и йодометрического анализа. Для определения удельной поверхности гранул ГРСМ использовался порометр "Сорби-М".

### Результаты и их обсуждение

В России ежегодно образуется около 6 млрд т отходов производства и потребления. Увеличивается количество отходов, которые не вовлекаются во вторичный хозяйственный оборот, а размещаются на полигонах и свалках, что приводит к выводу продуктивных сельскохозяйственных угодий из оборота. В настоящее время активно проводится разработка методов снижения экологической нагрузки на окружающую среду с помощью вторичного использования отходов производства. Организация упорядоченного обращения отходов производства и потребления превратилась в последние годы в одну из наиболее острых экологических проблем России, как следует из Указа Президента РФ № 176 от 19.04.2017 г. "Стратегия экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025", Распоряжению Правительства РФ № 84-р от 25.01.2018 г. "Стратегия развития промышленности по обработке,

утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года" и проекта ФЗ "О вторичных материальных ресурсах".

Рассмотрим возможность адсорбционной очистки карбонатным шламом химводоочистки (ХВО) природной воды Набережночелнинской ТЭЦ (предприятие энергетики г. Набережные Челны Республики Татарстан, входит в состав АО "Татэнерго").

Исследования показали, что карбонатный шлак ХВО и его модификации могут использоваться в качестве адсорбционного материала для удаления различных вредных примесей из ГВ промышленных предприятий, поэтому использование его в технологиях очистки ГВ может быть одним из приоритетных направлений, поскольку ежегодно происходит увеличение объемов карбонатных шламов, требующих утилизации. Рентгенографический качественный анализ на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker показал следующий химический состав шлама: кальцит  $\text{CaCO}_3$  — 71 %; брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  — 8,5 %; портландит  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  < 1 %; кварц  $\text{SiO}_2$  — 0,6 %; прочие вещества — 19 %. Технические характеристики шлама: насыпная плотность — 560 кг/м<sup>3</sup>; суммарный объем пор — 0,375 см<sup>3</sup>/г; диаметр рабочей фракции 0,5–1,40 мм; содержание органического углерода — 11 %; гуминовые вещества — 15 % от общей массы образца, которые выявлены методом газовой хромато-масс-спектрометрии [5]; влажность шлама — 3 %, зольность — 88 %.

Для модификации карбонатного шлама ХВО Набережночелнинской ТЭЦ использовались частицы размером 0,01–0,09 мм, которые смешивали с жидким натриевым стеклом (ЖНС) и методом ручного окатывания получали гранулированный сорбционный материал (ГРСМ). При изготовлении гранул с использованием ЖНС весьма важен темп нагревания. Если давление насыщенного пара в глубинных слоях ЖНС окажется выше атмосферного давления, то произойдет вспучивание материала. Данным явлением пользуются для

получения пористых материалов, резко снижая внешнее давление в нагретой системе в той стадии, когда жидкое стекло еще сохраняет пластичность. Такой же результат достигается при быстром повышении температуры после гранулирования жидкого стекла, так как существует значительный градиент влажности материала от поверхности к центру гранулы.

Чтобы получить сорбционный материал, обладающий наибольшей сорбционной емкостью, необходимо определить условия формования гранул. Экспериментальным путем подобрано соотношение шлама и ЖНС при массовой и объемной доле компонентов 2:1, соответственно [8]. При меньшем соотношении происходит неполное пропитывание шлама ЖНС, при последующем обжиге гранулы осыпаются. При большем соотношении происходит перерасход связующего.

Температура обработки гранул ГРСМ при их изготовлении влияет на значения суммарного объема пор  $V_p$  и удельную поверхность  $S_{уд}$ . Для проведения эксперимента в тарельчатом грануляторе изготавливали гранулы ГРСМ размером 0,5–2,5 мм. Условия нагревания изменяли в пределах 200–500 °С с шагом 50 °С. Термообработку проводили в муфельной печи "МФ-10" (Россия) с электронным блоком управления. При времени термообработки 3 ч получили следующие результаты:

|                                       |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $T, ^\circ\text{C}$ .....             | 200  | 250  | 300  | 350  | 400  | 450  | 500  |
| $S_{уд}, \text{м}^2/\text{м}^3$ ..... | 392  | 470  | 560  | 667  | 720  | 725  | 725  |
| $V_p, \text{см}^3/\text{г}$ .....     | 0,21 | 0,27 | 0,38 | 0,42 | 0,45 | 0,46 | 0,46 |

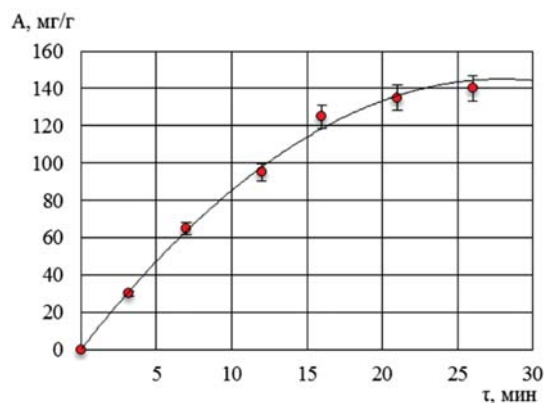


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости ГРСМ от времени

Fig. 1. Dependence of the GRSM sorption capacity on then time

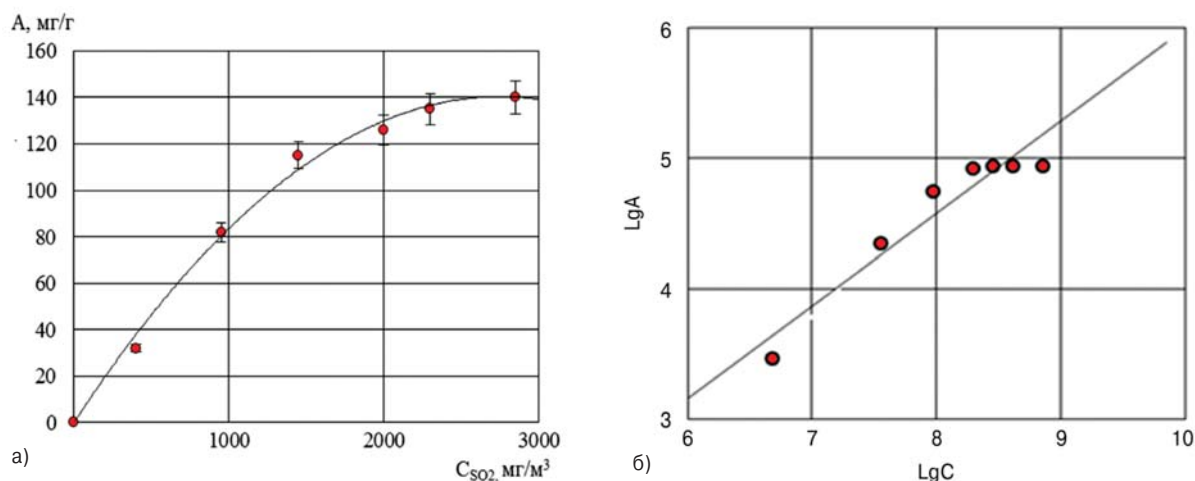


Рис. 2. Изотерма адсорбции  $\text{SO}_2$  ГPCM (а) и ее вид в логарифмических координатах (б)

Fig. 2. GRSM (a)  $\text{SO}_2$  adsorption isotherm and its logarithmic coordinates (b)

В ходе исследований было определено, что при температуре  $500^\circ\text{C}$  достигаются максимальные значения суммарного объема пор и удельной поверхности. Для определения удельной поверхности гранул ГPCM использовался порометр "Сорби-М". С его помощью определяется удельная поверхность сорбционного материала путем сравнения объемов газа азота (адсорбата), сорбируемого гранулами ГPCM, со стандартным материалом — силикагелем.

Для исследования сорбционных свойств ГPCM в газовой среде, приближенной по составу к газовым выбросам предприятий, использовалась созданная на кафедре "Технология воды и топлива" Казанского государственного энергетического университета модельная установка с неподвижным слоем ГPCM.

Результаты исследования сорбционных свойств ГPCM по отношению к оксиду серы показали, что адсорбционная емкость шлама реализуется в течение первых минут контакта и по истечении 16 мин достигает  $140\text{ мг/г}$  по оксиду серы. Адсорбционная емкость составляет 14 % по массе. На рис. 1 представлена кинетическая зависимость изменения сорбционной емкости ГPCM от времени.

Основные результаты исследований ГPCM, а также оптимальные параметры промышленных установок очистки могут быть получены с помощью изотермы сорбции (зависимости сорбционной емкости  $A$  от изменения концентрации  $\text{SO}_2$ ), которая представлена на рис. 2, а.

Изотерма адсорбции соответствует изотерме Ленгмюра L-типа. Выпуклая форма изотермы

подтверждает эффективную физическую адсорбцию. На рис. 2, б представлена изотерма адсорбции  $\text{SO}_2$  в логарифмических координатах.

На рис. 3 приведены результаты экспериментальных исследований сорбционных свойств ГPCM при разных соотношениях карбонатного шлама и ЖНС. Жидкое стекло соответствует ТУ 20.13.62-001-01775192-2018 и изготавливается по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке. Раствор приготавливали автоклавным растворением стекловидного силиката соответствующего щелочного металла (силикат-глыбы). Основные физико-химические показатели ЖНС: плотность при температуре  $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  —  $1,25\text{ г/см}^3$ , условная вязкость по вискозиметру В 3-4 —  $100\text{ с}$ , динами-

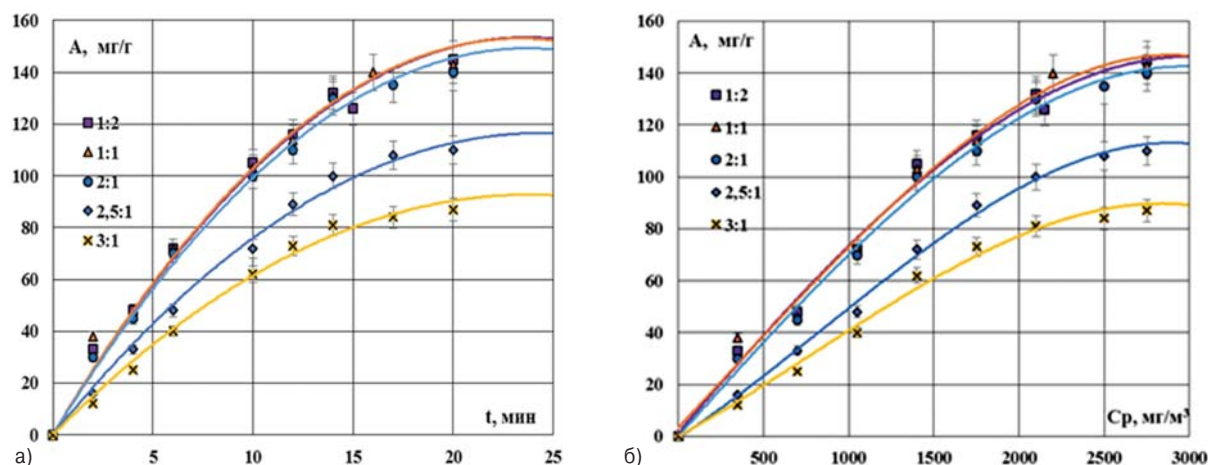


Рис. 3. Зависимость адсорбционной емкости ГPCM по  $\text{SO}_2$  от времени  $t$  (а) и равновесной концентрации  $C_p$  (б) при разных соотношениях шлама и ЖНС

Fig. 3. Dependence of the  $\text{SO}_2$  GRSM adsorption capacity on the time  $t$  (a) and the equilibrium concentration  $C_p$  (b) at different ratios of sludge and LHS



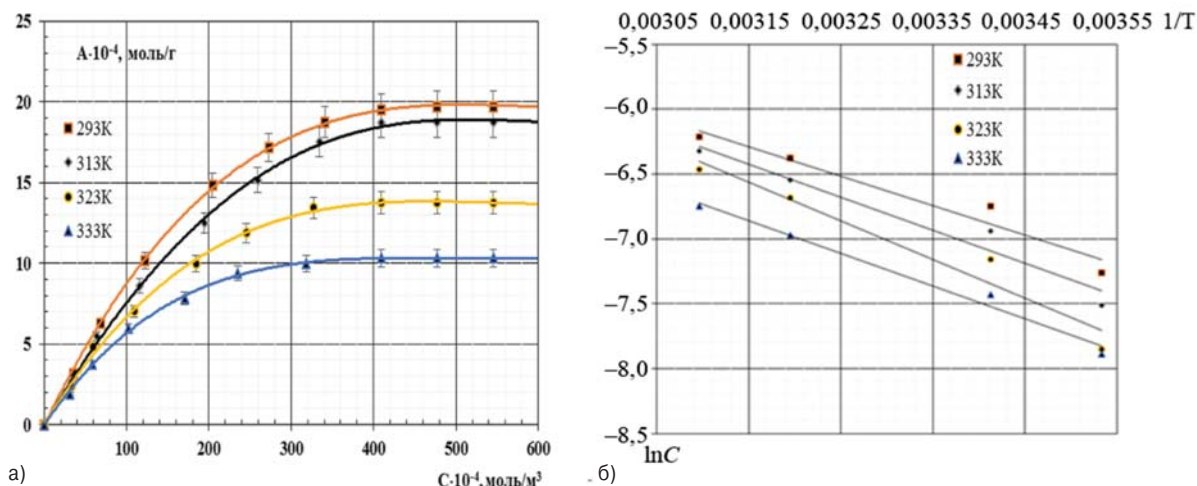


Рис. 4. Изотермы (а) и изостеры (б) адсорбции SO<sub>2</sub> ГPCM при разных температурах  
Fig. 4. SO<sub>2</sub> HRMS adsorption isotherms (a) and isosteres (b) at different temperatures

ческая вязкость — 15 Па·с, силикатный модуль — 2,1.

Для изучения механизма процесса адсорбции SO<sub>2</sub> ГPCM был исследован процесс в статических условиях при разных температурах (293 К, 313 К, 323 К, 333 К). На рис. 4, а, б показаны соответственно изотермы и изостеры адсорбции по SO<sub>2</sub> (при сорбции оксида серы, концентрация изменялась в диапазоне 0–3000 мг/м³).

Изостеры показывают взаимосвязь равновесных температур и концентраций при постоянной емкости сорбента. При увеличении температуры величина дифференциальной теплоты уменьшается.

Повышение температуры приводит к уменьшению адсорбционной емкости  $A \cdot 10^{-4}$  по SO<sub>2</sub>, что характерно для экзотермического процесса и свидетельствует о физической природе сил. По уравнению Клаузиуса-Клайперона определена дифференциальная теплота адсорбции

$$\Delta \ln C / \Delta (1/T) = -Q/R, \quad (1)$$

где  $C$  — концентрация оксида серы в газе, моль/м³;  $T$  — температура, К;  $Q$  — дифференциальная теплота изостеры адсорбции, Дж/моль;  $R$  — молярная газовая постоянная 8,341 Дж/моль·К.

Дифференциальная теплота изостеры адсорбции определяется по уравнению:

$$Q = -R[\Delta \ln C / \Delta (1/T)]. \quad (2)$$

По углам наклона изостер в соответствии с уравнением (2) рассчитывали дифференциальную теплоту адсорбции SO<sub>2</sub> гранулами ГPCM. Результаты рас-

четов приведены ниже. Их анализ показывает, что с увеличением адсорбционной емкости  $A \cdot 10^{-4}$  оксида серы величина дифференциальной теплоты адсорбции увеличивается:

|                               |       |       |       |       |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $A \cdot 10^{-4}$ , моль/г... | 17,19 | 21,88 | 22,97 | 23,44 |
| $Q$ , кДж/моль .....          | 9,31  | 12,17 | 13,64 | 14,22 |

Энергия Гиббса процесса адсорбции определяется по уравнению

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad (3)$$

где  $\Delta G$  — энергия Гиббса, Дж/моль;  $T$  — температура, К;  $K_p$  — константа адсорбционного равновесия.

Полученные значения свободной энергии Гиббса (–25,17––26,39 кДж/моль) с повышением температуры изменяются незначительно и подтверждают самопроизвольное протекание адсорбции SO<sub>2</sub> на ГPCM.

Изучена кинетика процесса адсорбции SO<sub>2</sub> ГPCM и получены кинетические кривые при разных температурах в зависимости от времени адсорбции  $t$  (рис. 5).

Для определения констант скорости адсорбции использованы кинетические уравнения. Установлено, что с повышением температуры константы скорости адсорбции уменьшаются, что характерно для неактивированной адсорбции:

|                                                         |      |      |      |      |
|---------------------------------------------------------|------|------|------|------|
| Температура, К.....                                     | 293  | 313  | 323  | 333  |
| Константа скорости $K \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup> ... | 9,54 | 8,93 | 8,17 | 5,74 |

При адсорбции не все молекулы SO<sub>2</sub> могут проникнуть в поры и адсорбироваться, а только

те, которые обладают избытком энергии активации, поэтому при высоких температурах скорость адсорбции увеличивается. Рассчитана энергия активации адсорбции по уравнению Аррениуса. Значение кажущейся энергии активации (14,7 кДж/моль) свидетельствует о протекании физической адсорбции.

Проведенные исследования позволили получить следующие технологические характеристики ГPCM: адсорбционная емкость по SO<sub>2</sub> — 140 мг/г; суммарный объем пор — 0,450 см³/г; удельная поверхность — 725 м²/кг; прочность на истирание — 79 %. Эффективность очистки газа от SO<sub>2</sub> ГPCM составила 99,9 %.

Полученные экспериментальные данные по исследованию зависимостей были аппроксимированы, а также выполнен их корреляционный анализ. Резуль-

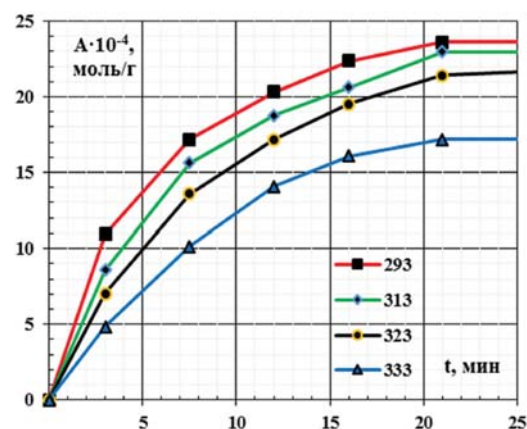
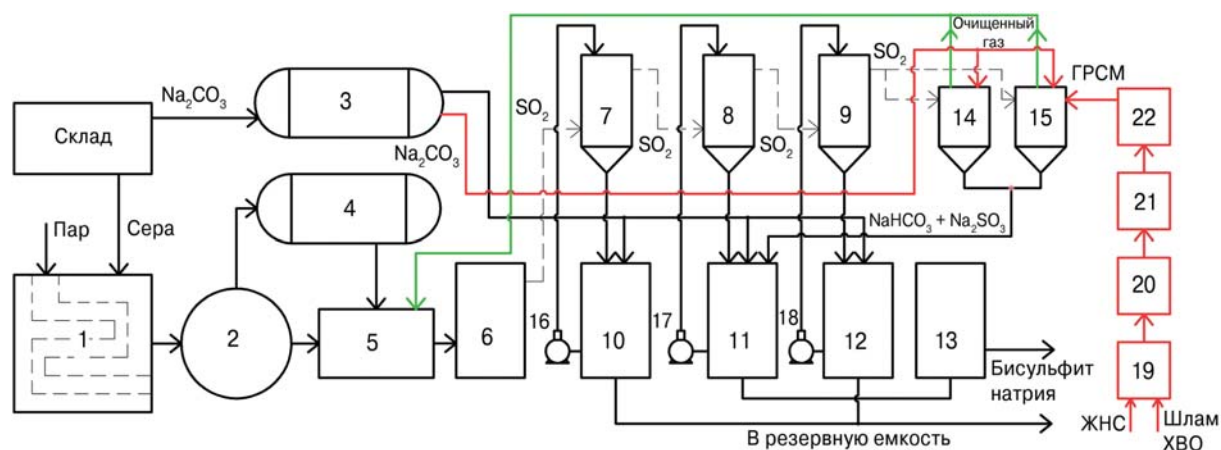


Рис. 5. Кинетические зависимости адсорбции SO<sub>2</sub> ГPCM при разных температурах

Fig. 5. Kinetic dependences of SO<sub>2</sub> HRMS adsorption at different temperatures





**Рис. 6. Модернизированная технологическая схема процесса производства бисульфита натрия:**

1 – плавилка серы; 2 – отстойник; 3 – напорная емкость содового раствора; 4 – напорная ёмкость серы; 5 – циклонная печь; 6 – башня охлаждения; 7 – абсорбер I ступени; 8 – абсорбер II ступени; 9 – абсорбер III ступени; 10 – циркуляционный сборник; 11 – циркуляционный бисульфитный сборник; 12 – санитарный сборник; 13 – сборник готовой продукции; 14, 15 – брызгоуловитель; 16–18 – центробежный насос; 19 – тарельчатый гранулятор; 20 – муфельная печь; 21 – бункер охлаждения и хранения готового сорбента; 22 – бункер подачи сорбента

**Fig. 6. Modernized sodium bisulfite production process flow diagram:**

1 – sulfur smelter; 2 – sump; 3 – soda solution gravity tank; 4 – sulfur gravity tank; 5 – cyclone furnace; 6 – cooling tower; 7 – first stage absorber; 8 – II stage absorber; 9 – III stage absorber; 10 – circulation collector; 11 – circulating bisulfite collector; 12 – sanitary collector; 13 – finished products collector; 14, 15 – spray trap; 16–18 – centrifugal pump; 19 – disc granulator; 20 – muffle furnace; 21 – bunker for cooling and storage of the finished sorbent; 22 – sorbent feed hopper

**Таблица 1. Сравнение моделей изотерм адсорбции SO<sub>2</sub> ГPCM**

**Table 1. Comparison of SO<sub>2</sub> GRSM adsorption isotherm models**

| Параметры модели                                                            |           | Значение |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|----------|
| Уравнение                                                                   | Константа |          |
| Модель Ленгмюра                                                             |           |          |
| $A = a_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$                                           | $K_L$     | 0,0089   |
|                                                                             | $a_m$     | 46,95    |
|                                                                             | $R^2$     | 0,954    |
| Модель Фрейндлиха                                                           |           |          |
| $A = K_F C_e^{1/n}$                                                         | $K_F$     | 1,71     |
|                                                                             | $1/n$     | 0,518    |
|                                                                             | $R^2$     | 0,992    |
| Модель БЭТ                                                                  |           |          |
| $C_e/[A(C_s - C_e)] = 1/(a_m K_{БЭТ}) + (K_{БЭТ} - 1)C_e/(a_m K_{БЭТ} C_s)$ | $K_{БЭТ}$ | -0,095   |
|                                                                             | $a_m$     | 9,52     |
|                                                                             | $R^2$     | 0,894    |
| Модель Редлиха-Петерсона                                                    |           |          |
| $A = K_R C_e / (1 + \alpha C_e^\beta)$                                      | $K_R$     | 8,55     |
|                                                                             | $\alpha$  | 0,327    |
|                                                                             | $\beta$   | 0,976    |
|                                                                             | $R^2$     | 0,948    |

таты модельного опыта описываются уравнениями регрессии, которые были получены методом наименьших квадратов.

Уравнения регрессии сведены в табл. 1, в которой приведены значения показателей достоверности аппроксимации, показывающие соответствие теоретической зависимости реальному распределению.

На основании величины коэффициента корреляции ( $R^2$ ) был сделан вывод, что описание опытных результатов по адсорбции оксида серы гранулированным сорбционным материалом наиболее адекватно описывается моделью сорбции Фрейндлиха.

Гранулированный шлам имеет высокую пористость, что особенно важно при использовании его адсорбционных свойств в режиме пропускания газа. В табл. 2 представлена сравни-

тельная характеристика ГPCM с промышленными адсорбентами, применяемыми в технологиях газоочистки.

Низкая стоимость адсорбционного материала на основе шлама химводоочистки, доступность, возможность регенерации позволяют использовать его для очистки газовых выбросов с минимальными затратами и наибольшей эффективностью.

На базе проведенных исследований предложена модернизация существующей технологической схемы очистки газовых выбросов в производстве бисульфита натрия на АО "Химический завод им. Л.Я. Карпова" в г. Менделеевске. Технология производства бисульфита натрия ( $\text{NaHSO}_3$ ) оказывает неблагоприятное воздействие на окружающую среду, так как при его производстве выбросы в атмосферу  $\text{SO}_2$  составляют порядка 18,5 т/год. Объем выпускаемого бисульфита натрия составляет около 3700 т/год.

Для снижения концентрации оксида серы в газовых выбросах технологической схемы производства бисульфита натрия предлагается брызгоуловитель модернизировать в абсорбер с загрузкой в него ГPCM. Для непрерывной работы системы очистки газовых выбросов в производстве бисульфита нат-

**Таблица 2. Характеристика промышленных адсорбентов и ГPCM**

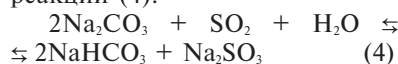
**Table 2. Characteristics of industrial adsorbents and GRSM**

| Характеристика                                   | Активированный уголь (СКТ-1) | Силикагель (ШСМГ) | Цеолит (NaA) | ГPCM      |
|--------------------------------------------------|------------------------------|-------------------|--------------|-----------|
| Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г          | 600–1700                     | 400–770           | 750–800      | 700–750   |
| Размер гранул, мм                                | 1,0–5,0                      | 2,0–7,0           | 2,0–5,0      | 0,5–2,5   |
| Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>            | 420                          | 400–500           | 650          | 560       |
| Адсорбционная емкость по SO <sub>2</sub> , кг/кг | 0,30–0,60                    | 0,20–0,35         | 0,25–0,45    | 0,12–0,20 |
| Эффективность адсорбции по SO <sub>2</sub> , %   | до 99,9                      | до 99,7           | до 99,4      | до 99,9   |
| Прочность на истирание, %                        | 70                           | 80                | 98           | 79        |
| Стоимость 1 кг сорбента, руб.                    | 100                          | 60                | 150          | 13,2      |

рия АО "Химический завод им. Л.Я. Карпова" предлагается включить в неё схему производства ГПСМ с загрузкой его в адсорбер (рис. 6).

Для схемы производства ГПСМ подобрано стандартное технологическое оборудование.

Регенерация адсорбента осуществляется в замкнутом цикле с возвратом  $\text{SO}_2$  в схему производства бисульфита натрия. Очищенные газы возвращаются в циклонную печь. Расплавленная сера самотеком подается в пневматическую серную форсунку, где происходит распыление расплавленной серы горячим сжатым воздухом. Регенерация начинается с подачи в адсорбер кальцинированной соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) из напорной емкости содового раствора. Концентрация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  составляет 250–280 г/дм<sup>3</sup>. Время промывания составляет 0,5 ч. Кальцинированная сода реагирует с оксидом серы с образованием бикарбоната и сульфита натрия по реакции (4):



Полученный раствор направляется в циркуляционный бисульфитный сборник, где осуществляется последующее

образование бисульфита натрия. ГПСМ просушивают подаваемым в адсорбер свежим газом.

Таким образом, при регенерации ГПСМ  $\text{SO}_2$  из адсорбера возвращается в цикл производства бисульфита натрия. Количество оксида серы составляет около 18,5 т/год, что может привести к экономии материальных ресурсов при производстве бисульфита натрия.

Модернизация схемы очистки отходящих газов позволяет довести очистку газовых выбросов от  $\text{SO}_2$  до 99,9 % и решает частично проблему утилизации многотоннажного отхода энергетики — карбонатного шлама химводоочистки Набережночелнинской ТЭЦ.

Выполнен расчет экономического эффекта и предотвращенного экологического ущерба в результате природоохранной деятельности от деградации почв, земель и снижения выбросов  $\text{SO}_2$  в атмосферный воздух на рассматриваемой территории. Общий предотвращенный экологический ущерб составит 248,407 тыс. руб./год. Экономический эффект составит 162,4 тыс. руб./год, срок окупаемости 4,5 года.

## Выводы

Изучен процесс адсорбции модельной газовой смеси, содержащей  $\text{SO}_2$  ГПСМ. Представлена кинетическая зависимость процесса адсорбции оксида серы ГПСМ. Показано изменение сорбционной емкости ГПСМ по отношению к оксиду серы в зависимости от размера частиц его фракций. Построена изотерма адсорбции  $\text{SO}_2$  ГПСМ.

Рассчитаны оптимальные характеристики адсорбера периодического действия с неподвижным слоем гранулированного сорбционного материала.

На базе проведенных исследований предложено усовершенствование существующей технологической схемы очистки газовых выбросов на АО "Химический завод им. Л.Я. Карпова".

Выполнен расчет экономического и экологического эффекта модернизации технологической схемы очистки газовых выбросов от оксида серы в производстве бисульфита натрия АО "Химический завод им. Л.Я. Карпова". Общий предотвращенный экологический ущерб составит 248,407 тыс. руб./год, а экономический эффект составит 162,4 тыс. руб./год.

## Литература

1. Белов П.С., Голубева И.А., Низова С.А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа. Учебник для вузов. М., Химия, 1991. 256 с.
2. Денисова В.В. Промышленная экология. Учеб. пособие. Ростов-на-Дону, Феникс, 2011. 720 с.
3. Альтшулер В.С., Гаврилова А.А. Высокотемпературная очистка газов сернистых соединений. М., Наука, 1969. 151 с.
4. Николаева Л.А. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод модифицированным карбонатным шламом. Дисс. ... д-ра техн. наук: 03.02.08. Казань, 2016. 267 с.
5. Nikolaeva L.A., Khusnutdinov A.N. A study of the absorption of nitrogen oxides from the boiler flue gases. Thermal Engineering. 2018. Vol. 65. Iss. 8. P. 575–579.
6. Пат. 117420 РФ. Система очистки сточных вод от нефтепродуктов. Л.А. Николаева, Е.Н. Бородай. Заявлено 10.01.2012. Опубликовано. 27.06.2012. Бюл. № 18.
7. Nikolaeva L.A., Khusnutdinov A.N. Purification of gas emissions of chemical industry enterprises by carbonaceous cutting. Ecology and Industry of Russia. 2018. Vol. 22. No 8. P. 14–18.
8. Семакина О.К., Якушева Ю.С., Шевченко А.А. Выбор способа гранулирования адсорбентов из отходов производства. Фундаментальные исследования. 2013. № 8–3. С. 720–725.

## References

1. Belov P.S., Golubeva I.A., Nizova S.A. Ekologiya proizvodstva khimicheskikh produktov iz uglevodorodov nefiti i gaza. Uchebnik dlya vuzov. M., Khimiya, 1991. 256 s.
2. Denisova V.V. Promyshlennaya ekologiya. Ucheb. posobie. Rostov-na-Donu, Feniks, 2011. 720 s.
3. Al'tshuler V.S., Gavrilova A.A. Vysokotemperaturnaya oshistka gazov sernistykh soedinenii. M., Nauka, 1969. 151 s.
4. Nikolaeva L.A. Adsorbtsionnaya oshistka promyshlennykh stochnykh vod modifitsirovannym karbonatnym shlamom. Diss. ... d-ra tekhn. nauk: 03.02.08. Kazan', 2016. 267 s.
5. Nikolaeva L.A., Khusnutdinov A.N. A study of the absorption of nitrogen oxides from the boiler flue gases. Thermal Engineering. 2018. Vol. 65. Iss. 8. P. 575–579.
6. Pat. 117420 RF. Sistema oshistki stochnykh vod ot nefteproduktov. L.A. Nikolaeva, E.N. Borodai. Zayavleno 10.01.2012. Opublikovano. 27.06.2012. Byul. № 18.
7. Nikolaeva L.A., Khusnutdinov A.N. Purification of gas emissions of chemical industry enterprises by carbonaceous cutting. Ecology and Industry of Russia. 2018. Vol. 22. No 8. P. 14–18.
8. Semakina O.K., Yakusheva Yu.S., Shevchenko A.A. Vybor sposoba granulirovaniya adsorbentov iz otkhodov proizvodstva. Fundamental'nye issledovaniya. 2013. № 8–3. S. 720–725.

Л.А. Николаева – д-р техн. наук, профессор, Казанский государственный энергетический университет, e-mail: larisarik16@mail.ru • Э.М. Хуснутдинова – соискатель, КГЭУ, e-mail: rr-088@mail.ru

L.A. Nikolaeva – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Kazan State Power Engineering University (KSPEU), e-mail: larisarik16@mail.ru • E.M. Khusnutdinova – Applicant, KSPEU, e-mail: rr-088@mail.ru



# УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

<sup>1</sup>Б.С. Ксенофонов, <sup>1</sup>А.С. Козодаев, <sup>1</sup>Р.А. Таранов,  
<sup>1</sup>М.С. Виноградов

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Представлена усовершенствованная схема физико-химической очистки сточных вод. Показано, что использование в основе технологии очистки сточных вод реагентной флотации с финишной ультрафиолетовой обработкой дает возможность достигать нормативного качества очищенных сточных вод, допускающего сброс их в канализацию. Важное значение при этом имеет эффективность и доза используемых реагентов. Сформулированы рекомендации использования предлагаемой технологии.

*Ключевые слова:* физико-химическая очистка сточных вод, реагентная флотация, ультрафиолетовая обработка, реагенты, озонирование

Статья поступила в редакцию 25.10.2020, доработана 26.11.2020, принята к публикации 04.03.2021

## Improvement of the Technological Scheme of Physical and Chemical Wastewater Treatment

<sup>1</sup>B.S. Ksenofontov, <sup>1</sup>A.S. Kozodaev, <sup>1</sup>R.A. Taranov, <sup>1</sup>M.S. Vinogradov

<sup>1</sup>Bauman Moscow State Technical University, 105005 Moscow, Russia

An improved scheme of physical and chemical wastewater treatment is considered. It is shown that the use of reagent flotation with final ultraviolet treatment as the basis for the physicochemical technology of wastewater treatment makes it possible to achieve the standard quality of treated wastewater, which allows it to be discharged into the sewer. In this case, the efficiency and dose of the reagents used are of great importance. Recommendations for the use of the proposed technology are formulated.

*Keywords:* physicochemical wastewater treatment, reagent flotation, ultraviolet treatment, reagents, ozonation

Received 25.10.2020, revised 26.11.2020, accepted for publication 04.03.2021

DOI: 10.18412/1816-0395-2021-4-10-13

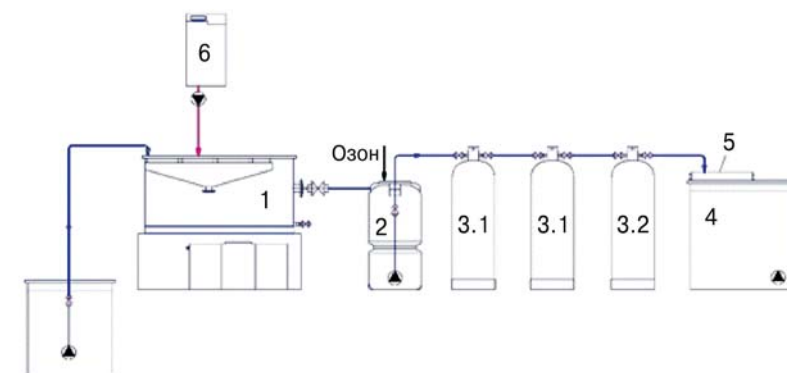
**А**нализ работы очистных сооружений сточных вод показывает, что современные технологии, обеспечивающие удаление азота и фосфора, применяются только на небольшом количестве объектов России. При переходе на технологическое нормирование перед многими водоканалами встает вопрос не только модернизации очистных сооружений для внедрения современных технологий,

но и эффективности этих мероприятий для обеспечения достижения нормативов. При этом под эгидой государства повышены требования к сточным водам, сбрасываемым в канализацию (Постановление Правительства РФ от 22.05.2020 №728). Особенно ужесточение требований касается сложных органических веществ, в том числе полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

Многими разработчиками показано, что адаптированные бактериоценозы способны утилизировать до безопасных соединений нефть и нефтепродукты, ПАУ — нафталин, фенантрен, бифенил, фенол и его производные, цианиды. Эффективность использования традиционных очистных сооружений для удаления органических поллютантов напрямую связана с возможностью адаптации к ним сообщества

активного ила (АИ). На сооружениях биологической очистки происходит автоселекция бактериоценоза под влиянием поступающих стоков. Адаптация микробных ценозов к органическим поллютантам может происходить в течение длительного времени. Так, время адаптации к разным концентрациям фенола бактериоценоза АИ очистных сооружений, на которые поступали фенолсодержащие промышленные отходы, составило не менее 40 суток. Вопрос изменения структуры бактериального сообщества в процессе разложения ксенобиотиков становится важной научной проблемой, так как позволяет оценить функционирование сообщества как единой системы.

Следует отметить, что хотя принципиально сложные органические вещества в ряде случаев и могут быть окислены биохимическим путем, но в настоящее время требования к качеству сточных вод, сбрасываемых в канализацию, ужесточаются. Это приводит к необходимости использования новых технологий, преимущественно физико-химического направления [1–10], в частности с использованием озонирования.



**Рис. 1. Принципиальная схема физико-химической очистки сточных вод с озонированием:**

1 – флотокомбайн; 2 – промежуточный резервуар; 3.1 – зернистые фильтры; 3.2 – угольные фильтры; 4 – резервуар с очищенной водой; 5 – ультрафиолетовый обеззараживатель; 6 – узел приготовления и подачи раствора реагента

**Fig. 1. Schematic diagram of physical and chemical wastewater treatment with ozonation:**

1 – flotation harvester; 2 – intermediate tank; 3.1 – granular filters; 3.2 – carbon filters; 4 – reservoir with purified water; 5 – ultraviolet disinfectant; 6 – unit for reagent solution preparation and supply

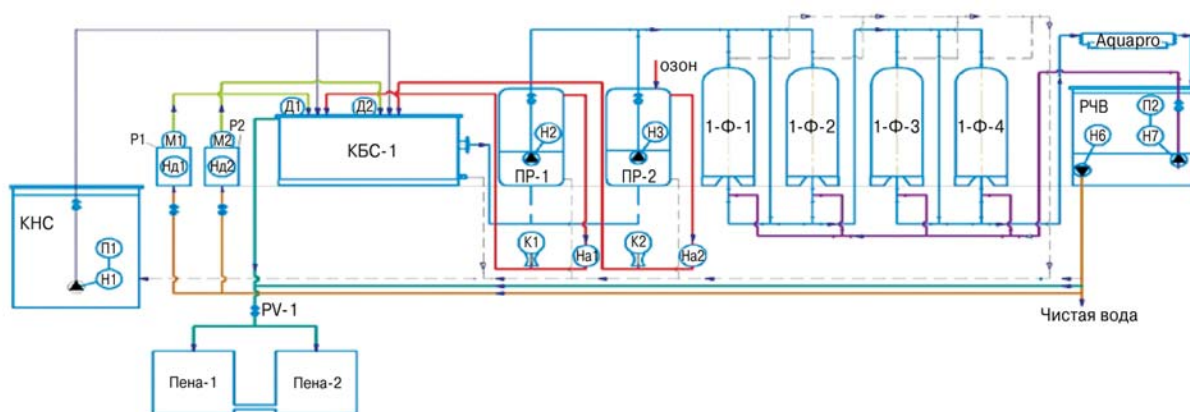
Схема физико-химической очистки сточных вод с использованием озонирования, разработанная авторами, представлена на рис. 1 (принципиальная) и на рис. 2 (аппаратурно-технологическая).

Достоинствами предлагаемой схемы являются высокая эффективность при достаточно простом аппаратурном оформлении.

Аппаратурно-технологическая схема предлагаемой технологии, представленная на

рис. 2, включает резервуар для приема сточных вод, флотокомбайн типа "КБС", резервуары промежуточные, фильтры механические и сорбционные для очистки сточных вод и резервуар для накопления очищенной воды (РЧВ).

По мере наполнения водой канализационной насосной станции (КНС) автоматически включается погружной насос Н1, который перекачивает стоки в здание очистных сооружений. При этом в резервуаре за-



**Рис. 2. Усовершенствованная схема физико-химической очистки сточных вод с озонированием:**

КНС – канализационно-насосная станция; Н1 – насос; П1 – датчик уровня; Нд1 и Нд2 – насосы-дозаторы; 11 и 12 – линии подачи коагулянта и флокулянта; P1 и P2 – регуляторы потока; Д1 и Д2 – дозаторы; КБС-1 – флотокомбайн типа КБС; ПР-1 и ПР-2 – промежуточные резервуары; Н2 и Н3 – насосы; На1 и На2 – насосы аэрации; К1 и К2 – регуляторы уровня; 1-Ф-1 и 1-Ф-2 – механические фильтры; 1-Ф-3 и 1-Ф-4 – сорбционные фильтры; Н6 и Н7 – насосы; П2 – датчик уровня; РЧВ – резервуар чистой воды; Пена-1 и Пена-2 – сборники флотопены

**Fig. 2. Improved scheme of physical and chemical wastewater treatment with ozonation:**

SPS – sewerage pump station; H1 – pump; P1 – level sensor; DP1 and DP2 – dosing pumps; 11 and 12 – coagulant and flocculant supply lines; P1 and P2 – flow regulators; D1 and D2 – dispensers; KBS-1 – KBS type flotation combine; PR-1 and PR-2 – intermediate tanks; H2 and H3 – pumps; Pa1 and Pa2 – aeration pumps; K1 and K2 – level regulators; 1-F-1 and 1-F-2 – mechanical filters; 1-F-3 and 1-F-4 – sorption filters; H6 and H7 – pumps; P2 – level sensor; PWR – pure water reservoir; Foam-1 and Foam-2 – flotation foam collections



**Результаты экспериментальных испытаний физико-химической очистки сточных вод****Results of experimental testings of physical and chemical wastewater treatment**

| Показатель                                                                          | Концентрация, при превышении которой сброс запрещен, мг/дм <sup>3</sup> | Фактические концентрации, мг/дм <sup>3</sup> |                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------|
|                                                                                     |                                                                         | в исходной (грязной) воде                    | в очищенной воде |
| pH                                                                                  | Менее 4,5 или более 12                                                  | 7,94                                         | 8,55             |
| Нитробензол                                                                         | 0,04                                                                    | 0,06                                         | <0,0002          |
| Анилин (аминобензол, фениламин)                                                     | 0,0004                                                                  | 0,0009                                       | <0,0002          |
| Бенз(а)пирен                                                                        | 0,00002                                                                 | 0,011                                        | <0,004           |
| Нафталин                                                                            | 0,016                                                                   | 0,19                                         | <0,1             |
| 1,1,2,2-тетрахлорэтан                                                               | 0,2                                                                     | 0,05                                         | <0,003           |
| Тетрахлорэтилен (перхлорэтилен)                                                     | 0,02                                                                    | 0,07                                         | <0,001           |
| 2-дихлорпропан                                                                      | 0,08                                                                    | 0,12                                         | <0,01            |
| 2-дихлорэтан                                                                        | 0,012                                                                   | 0,11                                         | <0,01            |
| Бромдихлорметан                                                                     | 0,12                                                                    | 0,18                                         | <0,001           |
| Тетрахлорметан (четырёххлористый углерод)                                           | 0,004                                                                   | 0,021                                        | <0,0002          |
| Трихлорэтилен                                                                       | 0,02                                                                    | 0,16                                         | <0,001           |
| Цис-1,3-дихлорпропен, транс-1,3дихлорпропен                                         | 0,02                                                                    | 0,17                                         | <0,0001          |
| Трихлорбензол (сумма изомеров)                                                      | 0,004                                                                   | 0,22                                         | <0,0002          |
| Метилакрилат                                                                        | Отсутствие                                                              | 0,015                                        | 0,001            |
| Дибутилфталат                                                                       | 0,004                                                                   | 0,01                                         | <0,0002          |
| О-диметилфталат (диметилбензол-1,2дикарбонат)                                       | 1,2                                                                     | 0,023                                        | <0,0002          |
| Метил-третбутиловый эфир                                                            | Отсутствие                                                              | 0,011                                        | <0,0001          |
| *Вещества, определяемые в целях проведения контроля за сбросом запрещенных веществ. |                                                                         |                                              |                  |

держивается песок и крупные включения. По трубопроводу сточные воды подаются во флотатор комбинированного типа флотокомбайн "КБС-1". Сюда же дозируется коагулянт из бака "Реагент" с помощью насосов-дозаторов Нд.1 и Нд.2. На данной стадии из воды извлекаются взвешенные вещества, СПАВ и нефтепродукты, органические вещества, жиры и другие вещества, в том числе частично ПАУ.

Для реализации процесса флотационного разделения во флотокомбайн с помощью насосов аэрации На.1 и На.2 подается рабочая жидкость (смесь воздуха и очищенной воды из промежуточных резервуаров "ПР-1" и "ПР-2" соответственно). Воздух в рабочую жидкость подается во всасывающую магистраль насосов аэрации.

В результате флотационного разделения в верхней части аппаратов скапливается флотошлам, который периодически

ски сбрасывается в баки для сбора шлама (Пена-1 и Пена-2). Из флотокомбайна вода самотеком поступает в промежуточные резервуары "ПР-1" и "ПР-2", куда также подается озон в количестве поддержания его концентрации в воде порядка 1 мг/л. Когда уровень воды в промежуточных резервуарах достигает максимального значения, автоматически включаются погружные насосы Н2 и Н3, перекачивающие воду на механические ("1-Ф-1" и "1-Ф-2") и сорбционные ("1-Ф-3" и "1-Ф-4") фильтры. В качестве загрузки механических фильтров используется зернистый материал "Сорбент АС", а в качестве загрузки сорбционного фильтра — активированный уголь марки АГ-3. Эти фильтры предназначены для доочистки воды от взвешенных веществ и растворенных примесей. Все фильтры могут быть подключены как параллельно, так и последовательно.

Очищенная после фильтров вода поступает на ультрафиолетовый стерилизатор "Aquapro", где происходит обеззараживание воды и разрушение органических соединений, в том числе ПАУ. После ультрафиолетового стерилизатора вода собирается в резервуаре чистой воды "РЧВ", откуда самотеком отводится в канализацию или откачивается насосами Н6 и Н7 для специального использования.

Очистные сооружения работают в полуавтоматическом режиме. Погружной насос Н1 в КНС оснащен поплавковым датчиком уровня П1. По мере наполнения водой канализационной насосной станции по сигналу поплавкового датчика уровня П1 автоматически включается погружной насос Н1. На трубопроводе подачи сточных вод во флотокомбайн "КБС-1" установлен датчик протока Д-1. Когда вода начинает подаваться во флотокомбайн "КБС-1", то датчик протока Д-1 дает сигнал на включение насоса аэрации На.1, а также на насос-дозатор коагулянта Нд.1, установленный на емкости "Реагент". После отключения насоса Н1 и, соответственно, прекращения подачи воды во флотаторы насосы аэрации, компрессоры и насосы-дозаторы также отключаются в автоматическом режиме.

Из флотокомбайна КБС-1 вода самотеком поступает в промежуточные резервуары "ПР-1" и "ПР-2". В промежуточных резервуарах установлены погружные насосы Н2 и Н3, оснащенные поплавковыми датчиками уровня. Когда уровень воды в промежуточных резервуарах достигает максимального значения, по сигналу поплавковых датчиков уровня автоматически включаются эти погружные насосы, перекачивающие воду на стадию фильтрации.

Очищенная после фильтров вода поступает на ультрафиолетовый стерилизатор "Aquapro", где происходит обеззара-

живание воды и разрушение органических соединений, в том числе ПАУ. После ультрафиолетового стерилизатора вода собирается в резервуаре чистой воды "РЧВ", откуда самооттеком отводится в заводскую систему канализации.

Приготовление реагентов и промывка фильтров ведется оператором в ручном режиме.

Эффективность работы очистных сооружений подтверждается данными анализа проб (см. таблицу). Полученные данные свидетельствуют о вы-

полнении нормативов качества очистки сточных вод.

Отсутствуют какие-либо серьезные замечания, касающиеся эксплуатации очистных сооружений.

В таблице указаны фактические концентрации загрязнений в исходной (грязной) и очищенной воде.

Анализ представленных в таблице данных показывает, что по всем параметрам качества очищенной воды практически достигаются нормативные значения. Это свидетельствует об

эффективности предлагаемой технологии доочистки сточных вод и позволяет рекомендовать разработанную схему очистки для широкого использования в промышленной практике.

Следует также отметить, что представленные данные указывают на высокую эффективность использования физико-химических методов, заложенных в предложенную технологическую схему на основе флоатомбайнов типа КБС, озонирования и ультрафиолетовой обработки.

## Литература

1. Разумовский Э.С., Медриш Г.Л., Казарян В.А. Очистка и обеззараживание сточных вод малых населенных пунктов. 2-е изд., перераб. и доп. М., Стройиздат, 1986. 174 с.
2. Серебряков Д.В. Почему не работают комплекты установки для очистки сточных вод. Вода и экология: Водоотведение. 2014. № 2. С. 45–55.
3. [Электронный ресурс] URL: <https://www.mk.ru/social/2019/08/20/chernomorskiy-otdykh-rossiyan-tonet-v-fekaliyakh-kupanie-v-zagazhennoy-vode.html> (дата обращения 07.03.2021).
4. Колесников В.П., Ксенофонтов Б.С., Худокормов А.А., Кочетов А.Н. Технологические процессы очистки сточных вод, получения кормовых белков, химического синтеза: монография. Новочеркасск, Лик, 2016. 198 с.
5. Вильсон Е.В. Исследования в области удаления восстановленных соединений серы из сточных вод. Институт Государственного управления, права и инновационных технологий (ИГУПИТ) Интернет-журнал "Науковедение". № 3. 2013. [Электронный ресурс]. URL: <https://naukovedenie.ru/?p=issue-3-13-RGSU> (дата обращения 21.03.2021).
6. Вильсон Е.В., Полякова А.В., Исмаилова Д.Н., Серпокрьлов Е.Н. Особенности формирования биопленки в сооружениях биологической очистки сточных вод, содержащих высокие концентрации азота аммонийного и восстановленных соединений серы. Научное обозрение. 2014. № 8. С. 896–905.
7. Хенце М., Армоэс Л., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы. Пер. с англ. М., Мир, 2006. 480 с.
8. Сироткин А.С., Семенова Е.Н., Шагинурова Г.И. Биологическая трансформация соединений азота в процессе биофильтрации сточных вод. Биотехнология. 2008. №3. С. 77–85.
9. Ксенофонтов Б.С. Биологическая очистка сточных вод. М., Инфра-М, 2020. 255 с.
10. Ксенофонтов Б.С. Охрана окружающей среды: биотехнологические основы. М., ИД "Форум" – Инфра-М., 2016. 200 с.

## References

1. Razumovskii E.S., Medrish G.L., Kazaryan V.A. Ochistka i obezzarazhivanie stochnykh vod malyykh naselennykh punktov. 2-e izd., pererab. i dop. M., Stroizdat, 1986. 174 s.
2. Serebryakov D.V. Pochemu ne rabotayut komplektnye ustanovki dlya ochistki stochnykh vod. Voda i ekologiya: Vodootvedenie. 2014. № 2. S. 45–55.
3. [Elektronnyi resurs] URL: <https://www.mk.ru/social/2019/08/20/chernomorskiy-otdykh-rossiyan-tonet-v-fekaliyakh-kupanie-v-zagazhennoy-vode.html> (data obrashcheniya 07.03.2021).
4. Kolesnikov V.P., Ksenofontov B.S., Khudokormov A.A., Kochetov A.N. Tekhnologicheskie protsessy ochistki stochnykh vod, polucheniya kormovykh belkov, khimicheskogo sinteza: monografiya. Novocherkassk, Lik, 2016. 198 s.
5. Vil'son E.V. Issledovaniya v oblasti udaleniya vosstanovlennykh soedinenii sery iz stochnykh vod. Institut Gosudarstvennogo upravleniya, prava i innovatsionnykh tekhnologii (IGUPIT) Internet-zhurnal "Naukovedenie". № 3. 2013. [Elektronnyi resurs]. URL: <https://naukovedenie.ru/?p=issue-3-13-RGSU> (data obrashcheniya 21.03.2021).
6. Vil'son E.V., Polyakova A.V., Ismailova D.N., Serpokrylov E.N. Osobennosti formirovaniya biotsenoza v sooruzheniyakh biologicheskoi ochistki stochnykh vod, soderzhashchikh vysokie kontsentratsii azota ammoniynogo i vosstanovlennykh soedinenii sery. Nauchnoe obozrenie. 2014. № 8. S. 896–905.
7. Khentse M., Armoes L., Lya-Kur-Yansen I., Arvan E. Ochistka stochnykh vod. Biologicheskie i khimicheskie protsessy. Per. s angl. M., Mir, 2006. 480 s.
8. Sirotkin A.S., Semenova E.N., Shaginurova G.I. Biologicheskaya transformatsiya soedinenii azota v protsesse biofiltratsii stochnykh vod. Biotekhnologiya. 2008. №3. S. 77–85.
9. Ksenofontov B.S. Biologicheskaya ochistka stochnykh vod. M., Infra-M, 2020. 255 s.
10. Ksenofontov B.S. Okhrana okruzhayushchei sredy: biotekhnologicheskie osnovy. M., ID "Forum" – Infra-M., 2016. 200 s.

Б.С. Ксенофонтов – д-р техн. наук, профессор, МГТУ им. Н.Э. Баумана, e-mail: kbsflot@mail.ru • А.С. Козодаев – канд. техн. наук, доцент, МГТУ им. Н.Э. Баумана • Р.А. Таранов – канд. техн. наук, доцент, МГТУ им. Н.Э. Баумана • М.С. Виноградов – канд. техн. наук, ассистент, МГТУ им. Н.Э. Баумана

B.S. Ksenofontov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Bauman Moscow State Technical University, e-mail: kbsflot@mail.ru • A.S. Kozodayev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, BMSTU • R.A. Taranov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, BMSTU • M.S. Vinogradov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant, BMSTU



# ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОДАВЛЯЮЩЕГО ОБРАТНОГО ОСМОСА ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

**<sup>1</sup>Н.А. Сальников, <sup>1</sup>Н.Е. Николайкина, <sup>2</sup>Л.С. Бобе**

**<sup>1</sup>Московский политехнический университет,**

**<sup>2</sup>АО "НИИхиммаш", г. Москва**

Рассмотрены возможности применения опыта разработки и апробации химико-технологического процесса обратноосмотической регенерации санитарно-бытовой воды для космической станции для организации оборотного водоснабжения промышленных предприятий и в быту. Экспериментально подтверждена высокая эффективность регенерации санитарно-бытовой воды с селективностью очистки до 99,7 %, степенью замкнутости по воде 97–98 % и соответствием качества очищенной воды требованиям нормативов. Рассмотрены особенности обратноосмотического разделения смесей низкомолекулярных органических веществ при ламинарном режиме течения в аппарате. Предложено рассчитывать производительность обратноосмотической аппаратуры с использованием аналогии между массообменом и теплообменом, применимость которой подтверждена экспериментально. Предложены эмпирическое соотношение и методика расчета производительности обратноосмотической аппаратуры. Полученные данные могут быть масштабированы на промышленные производства и обеспечить повышение степени замкнутости оборотного водоснабжения широкого профиля промышленных предприятий, объектов специального назначения, на транспорте и в быту.

*Ключевые слова:* оборотное водоснабжение, обратный осмос, многокомпонентные смеси, низкомолекулярные органические вещества

Статья поступила в редакцию 19.11.2020, доработана 25.11.2020, принята к публикации 26.12.2020

## The Use of Low-Pressure Reverse Osmosis for the Organization of Recycling Water Supply

**<sup>1</sup>N.A. Salnikov, <sup>1</sup>N.E. Nikolaykina, <sup>2</sup>L.S. Bobe**

**<sup>1</sup>Moscow Polytechnic University, 107023 Moscow, Russia,**

**<sup>2</sup>AO "NIIkhimmash", 127015 Moscow, Russia**

The possibilities of using the experience in the development and testing of the chemical-technological process of reverse osmosis regeneration of sanitary wastewater for the space station aimed at the organization of circulating water supply to industrial enterprises and in everyday life are considered. The high efficiency of sanitary wastewater regeneration with a purification selectivity of up to 99.7 %, a degree of water isolation of 97–98 % and compliance of the purified water quality with standard requirements has been experimentally confirmed. The features of reverse osmosis separation of mixtures of low-molecular-weight organic substances in a laminar flow regime in the apparatus are considered. It is proposed to calculate the performance of reverse osmosis equipment using the analogy between mass transfer and heat transfer, the applicability of which has been confirmed experimentally. An empirical relationship and a method for calculating the performance of reverse osmosis equipment are proposed. The data obtained can be scaled up to industrial production and provide an increase in the degree of closeness of the circulating water supply for a wide range of industrial enterprises, special-purpose facilities, in transport and in everyday life.

*Keywords:* circulating water supply, reverse osmosis, multicomponent mixtures, low molecular weight organic substances

Received 19.11.2020, revised 25.11.2020, accepted for publication 26.12.2020

DOI: 10.18412/1816-0395-2021-4-14-20

**В** настоящее время наблюдается массовое внедрение мембранных методов очистки воды в промышленности, например в технологические процессы предприятий химии и нефтехимии, на полигонах бытовых и промышленных отходов, на автобазах, автомойках [1, 2] и для индивидуального пользования в быту.

При современной экологической обстановке, особенно в за-

сушливых районах, а также в условиях ужесточения экологических требований к количеству и составу сточных вод все большую актуальность приобретает организация максимально возможного возврата и повторного использования воды, обеспечивающая минимизацию сточных вод. В этом плане целесообразно использовать опыт разработки процесса и испытаний системы (установки)

регенерации санитарно-бытовой воды, получаемой после водных процедур экипажа и стирки одежды, для замкнутой эколого-технологической среды космической станции, обеспечивающей возврат до 98 % воды для повторного использования.

Для решения этой проблемы использован процесс "низкодавления" обратного осмоса с селективностью по компонентам

общепринятых моющих средств более 99 %, который позволяет осуществлять регенерацию воды с минимальной предварительной и финишной очисткой.

В составе санитарно-бытовых вод, образующихся после водных процедур и стирки при использовании общепринятых моющих средств, содержится значительное количество органических и минеральных загрязнений, таких как белковые компоненты, механические частицы, крахмал, жирные кислоты, глицерин, воск, углеводороды, другие вещества "жирового характера", соли и другие минеральные составляющие [3]. Значительную долю загрязнений составляют компоненты моющих средств, которые представляют собой преимущественно низкомолекулярные органические вещества, в том числе ПАВ, и при использовании классических методов требуют применения многостадийной очистки для их удаления из воды. Показатели загрязненных санитарно-бытовых вод представлены в табл. 1. В табл. 2 в качестве примера представлено содержание в сточных санитарно-бытовых водах компонентов наиболее распространенных общепринятых жидких моющих средств. Для регенерации санитарно-бытовых вод перспективны баромембранные процессы, при этом удаление низкомолекулярных органических веществ может обеспечить только обратный осмос. Низкомолекулярные органические вещества обладают низким осмотическим давлением, что дает возможность проводить значительное концентрирование загрязнений при рабочем давлении в аппарате до 1 МПа, т.е. применять "низконапорный" обратный осмос. Современные композитные мембраны обладают значительной селективностью к нелетучим органическим веществам и солям, которая превышает 99 %. В настоящем исследовании подтверждена возможность применения обратного осмоса для организации оборотного санитарно-бытового водоснабжения при высоких коэффициентах возврата воды для обеспечения минимизации образования сточных вод, исследованы массообменные процессы в напорных каналах обратноосмотической аппаратуры и выявлены

**Таблица 1. Характеристики загрязненных санитарно-бытовых вод (по данным [3, 4] и экспериментальным данным, полученным авторами) и требования к регенерированной воде**

**Table 1. Characteristics of contaminated sanitary water (according to [3, 4] and experimental data obtained by the authors) and requirements for regenerated water**

| Показатель                              | Вода, подлежащая очистке    |                                  | Норматив<br>ГОСТ Р<br>50804-95 |
|-----------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|                                         | в промышленных<br>прачечных | на борту космической станции     |                                |
| Цвет                                    | мутный, серый               | мутный, серый                    | –                              |
| Запах при температуре 20 °С, баллы      | 0–1                         | 2–3                              | 3                              |
| pH, ед.                                 | 8–10                        | 6–7                              | 5–9                            |
| Прозрачность, см                        | 6,5–8,0                     | 1                                | 30                             |
| Взвешенные вещества, мг/л               | 150–300                     | 150–200                          | –                              |
| ХПК, мгО <sub>2</sub> /л                | 1200–2200                   | 900–1700                         | 150                            |
| Содержание, мг/л:                       |                             |                                  |                                |
| азота аммиака                           | –                           | 6–23                             | 10                             |
| хлоридов                                | 2,5–5,0                     | 80                               | 350                            |
| сульфатов                               | 15–40                       | 3                                | –                              |
| Общая жесткость, мг-экв/л               | –                           | 0,6–1,0                          | 7,0                            |
| Бактерии (количество микробных тел, мл) | –                           | 10 <sup>4</sup> –10 <sup>5</sup> | 100 (1000)                     |

особенности обратноосмотического разделения.

### *Способ и устройство регенерации воды*

Предложены способ и устройство обратноосмотической регенерации воды, образующейся в результате водных процедур и стирки, обеспечивающие замкнутость контура по воде до 98 % [5, 6]. Технологическая схема предложенной системы для применения на космической станции, основанная на использовании современной общепромышленной обратноосмотической аппаратуры, представлена на рис. 1.

Загрязненная вода после водных процедур и стирки транспортируется потоком воздуха, отделяется от воздуха в центробежном сепараторе и направляется в емкость для хранения. Отделенный воздух проходит через фильтр Ф2 и отводится в атмосферу гермообъекта. Для обеспечения функционирования системы в условиях микрогравитации для загрязненной и регенерированной воды используются емкости переменного объема, которые представляют собой фторопластовые мешки, помещенные в жесткую силовую оболочку. В циркуляционный контур введена емкость постоянного объема, в которой происходит концентрирование загрязняющих компонентов до предельно допустимой концентрации, после чего эта емкость заменяется на емкость с чистой водой. По мере отбора воды через мем-

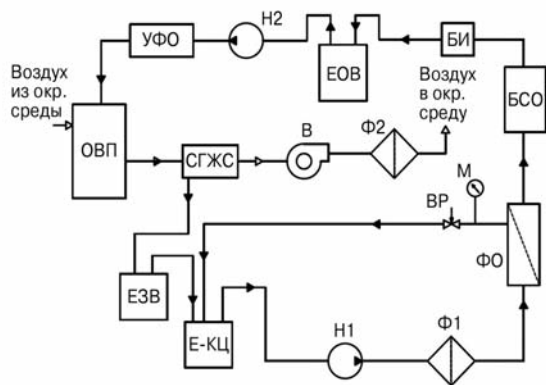
брану циркуляционный контур подпитывается исходной очищаемой водой. Перед подачей в обратноосмотический аппарат выполняется предварительная фильтрация воды от взвешенных частиц. Полученный обратноосмотический фильтрат проходит сорбционно-каталитическую доочистку и дезодорирование, консервируется ионным серебром и отправляется на хранение. Перед выдачей на потребление вода проходит финишное обеззараживание ультрафиолетом. По мере концентрирования загрязнений в контуре повышается осмотическое давление разделяемого раствора и снижается движущая сила процесса, поэтому степень концентрирования является определяющей для процесса регенерации. Предложено проводить концентрирование исходного раствора по моющему средству от 2–8

**Таблица 2. Содержание компонентов наиболее распространенных жидких моющих средств в сточных санитарно-бытовых водах**

**Table 2. Content of the components of the most common liquid detergents in sanitary waste water**

| Компоненты                                  | Содержание, г/л |
|---------------------------------------------|-----------------|
| Лауретсульфат натрия                        | 0,140–0,490     |
| Хлорид натрия                               | 0,016–0,056     |
| Диэтаноламид жирных кислот кокосового масла | 0,080–0,280     |
| Бетаин                                      | 0,040–0,140     |
| Глицерин                                    | 0,030–0,105     |
| Цитрат натрия                               | 0,050–0,175     |
| Лимонная кислота                            | 0,006–0,021     |
| Триклозан                                   | 0,004–0,014     |





**Рис. 1. Принципиальная схема системы регенерации санитарно-бытовой воды для условий космической станции, обеспечивающей замкнутость контура по воде 97–98 %:**

ОВП – отсек водных процедур; СГЖС – сепаратор газожидкостной смеси; В – вентилятор; ЕЗВ, ЕОВ – емкость загрязненной и очищенной воды ( $V = 22$  л) соответственно; Е-КЦ – концентрационная емкость постоянного объема ( $V = 22$  л); Н1, Н2 – насосы; Ф1 – фильтр предварительной очистки; ФО – фильтр (аппарат) обратного осмоса; ВР – вентиль регулировочный; М – манометр; БСО – блок сорбционной очистки (доочистки); БИ – блок ионатора серебра; УФО – ультрафиолетовый стерилизатор

**Fig. 1. Schematic diagram of the sanitary water regeneration system for the conditions of the space station, providing a water circuit closeness of 97–98 %:**

CWP – compartment for water procedures; GLMS – gas-liquid mixture separator; B – fan; E3B, CPTW – capacity of polluted and treated water ( $V = 22$  l), respectively; CCCV – concentration capacity of constant volume ( $V = 22$  l); H1, H2 – pumps; F1 – pre-filter; RO – reverse osmosis filter (apparatus); VR – control valve; M – pressure gauge; SPU – sorption purification (post-treatment) unit; BI – block of silver ionizer; UVS – ultraviolet sterilizer

до 250 г/л (при использовании общепринятых моющих средств, содержащих компоненты в соответствии с табл. 2) при рабочем давлении в обратноосмотическом аппарате до 1 МПа. Средняя концентрация моющего средства в загрязненных санитарно-бытовых водах составляет 5 г/л. При объеме концентрационной емкости (постоянного объема) в циркуляционном контуре, равном 22 л, в установившемся режиме регенерации происходит концентрирование загрязнений в 50 раз до предельно допустимой концентрации по моющему средству (250 г/л при  $P_{\text{раб}} = 0,8$  МПа). Предельно допустимая концентрация определяется осмотическим давлением концентрата в циркуляционном контуре и рабочим давлением в аппарате.

Степень концентрации:

$$CK = C_{\text{консч}}/C_{\text{нач}} = 250/5 =$$

$$= V_{\Phi}/V_{\text{конт}} = 1200/24 = 50,$$

где  $C_{\text{нач}}$  и  $C_{\text{конеч}}$  — начальная и конечная концентрации растворенных веществ в контуре, г/л, соответственно;  $V_{\text{ф}}$  и  $V_{\text{конт}}$  — объем ре-

генерированной воды (фильтрата) и объем циркуляционного контура (с емкостью постоянного объема), л, соответственно.

Степень извлечения (возврата) воды рассчитывается по формуле:

$$K_{\text{извл}} = V_{\text{ф}}/V_{\text{з.в.}} = 1200/1224 = 1 - C_{\text{нач}}/C_{\text{конеч}} = 1 - 5/250 = 0,98,$$

где  $V_{\text{з.в.}}$  — объем исходной загрязненной воды, л.

В обратноосмотическом аппарате предполагается использование промышленно выпускаемых рулонных модулей, которые предназначены для работы в проточном режиме [7]. При работе таких модулей, даже на водопроводной воде, степень отбора фильтрата за один проход раствора устанавливается не выше 50 % [8]. В нашем случае рассмотрим проточно-рециркуляционный режим работы, при котором степень отбора фильтрата за один проход через аппарат не превышает 50 %, но происходит значительное концентрирование растворенных компонентов за счет рециркуляции и малого осмотического давления растворенных веществ, при котором итоговая степень извлечения воды составляет 97–98 %. В настоящее время не имеется информации о характеристиках обратноосмотического разделения многокомпонентных низкомолекулярных систем при степенях извлечения воды 97–98 % и рабочем давлении до 1 МПа. Поэтому были проведены экспериментальные исследования "низконапорного" обратноосмотического разделения растворов, содержащих низкомолекулярные органические вещества (общепринятые моющие средства) и минеральные составляющие. Экспериментально исследовалось обратноосмотическое разделение растворов моющего средства в воде, компонентный состав которого приведен в табл. 2, и реальной санитарно-бытовой воды, полученной после мытья тела и после стирки одежды. В реальной санитарно-бытовой воде помимо компонентов моющих средств добавляются загрязнения, переходящие с тела человека и одежды. В ходе предварительных исследований испытывались импортные (Vonttron ULP 21-2521) и российские (NanoRO KCH 2521T) рулонные обратноосмотические модули. Данные исследования показали идентичность их характеристик. Дальнейшим испытанием

подвергались российские модули NanoRO KCH 2521T с композитной полиамидной мембраной PM33K.

*Результаты экспериментальных исследований и рекомендации для расчета*

Экспериментальные исследования показали, что селективность мембраны РМЗЗК к компонентам моющих средств превышает 99 %. Подтверждена возможность возврата в систему водоснабжения 97 % воды при обработке реальных санитарно-бытовых вод, полученных после водных процедур и стирки, и 98 % воды при обработке растворов низкомолекулярных органических веществ (типа моющего средства), содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ). При этом обеспечивалось требуемое качество очищенной воды. Полученные результаты открывают перспективы извлечения низкомолекулярных органических веществ, в том числе ПАВ, и прочих загрязнений из сточных вод широкого набора предприятий и в быту при организации замкнутого цикла водоснабжения.

Важным аспектом применения обратноосмотической аппаратуры для достижения высоких степеней концентрирования и извлечения целевых компонентов является возможность проведения расчета производительности и ресурса мембран. Поток отбираемого через мембрану компонента (как правило воды) может быть определен по феноменологическому уравнению

$$j_1 = K_1(\Delta P - \pi_{\text{rp}} + \pi_{\phi}), \quad (1)$$

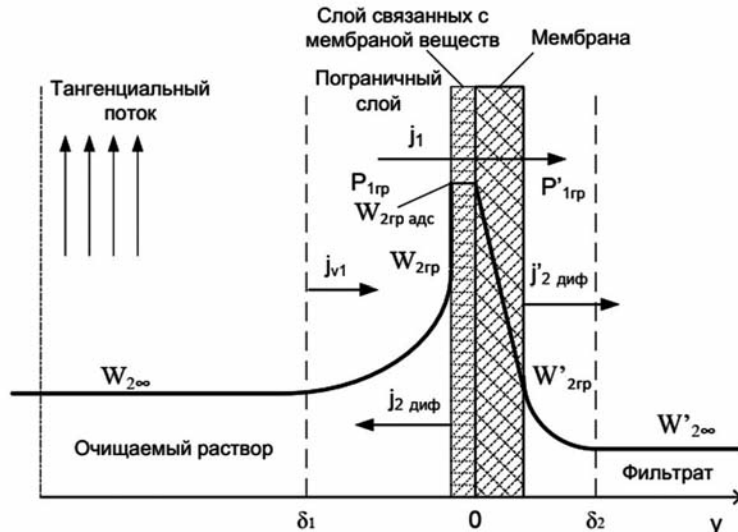
здесь  $j_1$  — поток воды через единицу площади мембраны;  $K_1$  — коэффициент проницаемости по воде для мембраны (указан в паспорте мембраны или определяется экспериментально при работе на воде без примесей из уравнения  $j_0 = K_1 P_{\text{раб}}$ , где  $j_0$  — поток воды через единицу площади мембраны при работе на воде без примесей;  $P_{\text{раб}}$  — рабочее давление в аппарате);  $\Delta P$  — разность давлений в напорном канале и канале фильтра;  $\pi_{\text{п}}$  — осмотическое давление разделяемого раствора у поверхности мембраны;  $\pi_{\text{ф}}$  — осмотическое давление фильтрата (пермеата).

Осмотическое давление зависит от концентрации компонентов в растворе и находится из экс-

периментальных или справочных данных. Коэффициент проницаемости мембраны по воде  $K_i$  изменяется со временем по соответствующему закону фильтрования.

Во всех мембранных процессах в той или иной степени наблюдается проявление концентрационной поляризации — явления повышения концентрации растворенных веществ у поверхности мембраны, снижающего движущую силу процесса мембранного разделения [9]. В зависимости от условий проведения процесса и природы растворенных веществ концентрационная поляризация проявляется в большей или меньшей степени. Повышенная концентрация растворенных веществ у поверхности мембраны создает разность осмотических давлений около мембраны и в ядре потока канала ( $\pi_{гр}$  —  $\pi_{\infty}$ ) и приводит к образованию внешнего диффузионного сопротивления массопереносу через мембрану.

Для наших условий физическая модель процесса массопереноса в напорном канале мембранного аппарата представлена на рис. 2. Поток отбираемого через мембрану компонента ( $j_i$ ) за счет перепада давления ( $\Delta P$ ) за вычетом осмотического давления раствора ( $\Delta\pi$ ) равен поперечному потоку данного компонента в напорном канале к поверхности мембраны ( $j_{v1}$ ). Отвод растворенных веществ от поверхности мембраны в напорном канале ( $j_{2диф}$ ) и канале фильтрата ( $j'_{2диф}$ ) происходит в результате молекулярно-конвективной диффузии. При наличии органических компонентов в разделяемом растворе на поверхности мембраны образуется слой связанных с мембраной органических веществ, который создает дополнительное сопротивление переносу растворителя (воды) через мембрану и проявляется в виде повышенной концентрации растворенных веществ ( $W_{2гр адс}$ ) по сравнению с концентрацией у поверхности мембраны ( $W_{2гр}$ ), обусловленной концентрационной поляризацией. Штриховая линия на рис. 2 обозначает условную границу диффузионного пограничного слоя; индексами "гр" и "∞" обозначены среды внутри и вне пограничного слоя соответственно; 1 — вода (компонент, проходящий через мембрану); 2 — растворенные ве-



**Рис. 2. Физическая картина массопереноса в напорном канале мембранного аппарата:**

$W_2, W'_2$  — массовая доля задерживаемого компонента в разделяемом растворе и фильтрате, соответственно;  $P_{1гр}, P'_{1гр}$  — давление в напорном канале и канале фильтрата, соответственно

**Fig. 2. Physical picture of mass transfer in the pressure channel of the membrane apparatus:**

$W_2, W'_2$  — mass fraction of the retained component in the separated solution and filtrate, respectively;  $P_{1гр}, P'_{1гр}$  — pressure in the pressure channel and filtrate channel, respectively

щества (компонент, не проходящий через мембрану).

Для оценки внешнего диффузионного сопротивления необходимо знать коэффициент массоотдачи растворенных веществ, отводимых от поверхности мембраны в ядро потока. Часто определение данного коэффициента весьма затруднительно. Авторами предложен способ оценки внешнего диффузионного сопротивления массопереносу через мембрану с использованием аналогии между массообменом и теплообменом, который позволяет рассчитывать массообмен по теоретическим или экспериментальным данным для теплообмена [4].

Расчет ведется по ключевому компоненту многокомпонентной смеси. При таком подходе уравнение подобия для определения коэффициента массоотдачи для двухкомпонентной смеси имеет вид:

$$Sh^* = Sh W_{2гр} = (\beta d_s / D) W_{2гр} = Sh_0 f_1(B) f_2(\rho_s / \rho_p) f_3(Le), \quad (2)$$

где  $Sh = \beta d_s / D$  — число Шервуда, построенное по общему потоку массы;  $Sh_0 = Nu_0 (Sc / Pr)^n$  — число Шервуда при очень малом потоке массы растворенного компонента ( $j \rightarrow 0, B \rightarrow 0$ );  $n$  — показатель степени в уравнении подобия для теплообмена;  $Nu_0$  — число Нуссельта, определяемое критериальными уравнениями для теплообмена

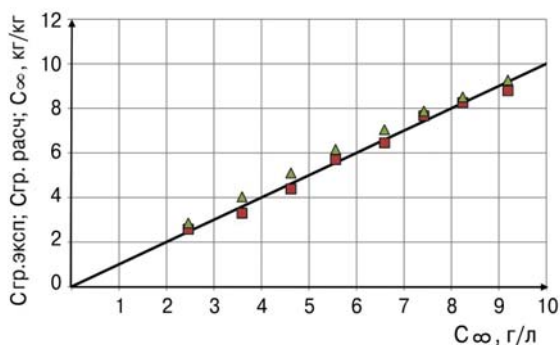
без массообмена;  $Le = Sc / Pr$  — число Льюиса;  $Sc$  — число Шмидта;  $Pr$  — число Прандтля;  $d_s$  — эквивалентный диаметр канала;  $D$  — коэффициент диффузии растворенного вещества (ключевого компонента);  $f_1(B)$  — функция от фактора проницаемости, определяемая по выражению:  $f_1(B) = [(\sqrt{1+B} - 1) / 0,5B]^2$ ;  $B$  — фактор проницаемости, определяемый по выражению  $B = (W_{1гр} - W_{1\infty}) / (1 - W_{1гр})$ ;  $f_2$  — функция, учитывающая свойства разделяемого раствора у поверхности мембраны и в ядре потока, определяемая по выражению

$$f_2(\rho_s / \rho_p) = [2 / (1 + (\rho_s / \rho_p)^{0.5})]^2; \\ f_3(Le) = (Sc / Pr)^{0.33} \text{ — эмпирическая поправка в виде функции от числа Льюиса, работающая в том числе в области постоянных значений числа } Nu \text{ при } Re d_s / l < 12; Re \text{ — число Пекле; } \rho \text{ — плотность.}$$

Принципиальным в соотношении (2) является то, что аналогия справедлива только для молекулярной составляющей потока массы:  $Sh^* = \beta d_s W_{2гр} / D$ . Эксперименты показали, что в автомодельной ламинарной области необходимо дополнительно учитывать число Льюиса в виде  $f_3(Le)$ . Поток массы находится из основного уравнения массопереноса, которое в нашем случае имеет вид:

$$j_2 = \beta \rho (W_{2гр} - W_{2\infty}) \quad (3)$$





**Рис. 3. Концентрация NaCl в разделяемом растворе напорного канала рулонного обратноосмотического модуля типоразмера 2521 при  $Re = 60$  и рабочем давлении 0,8 МПа:**

— — расчетная концентрация NaCl в ядре потока напорного канала аппарата ( $C_\infty$ ); ■ — экспериментальная концентрация NaCl у поверхности мембраны ( $C_{гр.эксп}$ ); ▲ — расчетная концентрации NaCl у поверхности мембраны, полученная с применением аналогии между массообменом и теплообменом методом последовательных приближений ( $C_{гр.расч}$ )

**Fig. 3. Concentration of NaCl in the separated solution of the pressure channel of the rolled reverse osmosis module of standard size 2521 at  $Re = 60$  and operating pressure of 0.8 MPa:**  
— — the estimated concentration of NaCl in the core of the flow of the pressure channel of the apparatus ( $C_\infty$ ); ■ — experimental concentration of NaCl at the membrane surface ( $C_{гр.эксп}$ ); ▲ — the calculated concentration of NaCl at the membrane surface, obtained using the analogy between mass transfer and heat transfer by the method of successive approximations ( $C_{гр.расч}$ )

В рулонных модулях высота напорных каналов не превышает 1 мм, причем в данных каналах расположена сепарирующая сетка, которая создает возмущения. Но вследствие малого эквивалентного диаметра турбулентность в каналах не развивается и аппарат работает в ламинарном режиме.

Тем не менее эксперименты на модельных растворах NaCl подтвердили (рис. 3), что в диапазоне чисел Рейнольдса от 3 до 130 проявление концентрационной поляризации незначительно и при проведении расчетов ею можно пренебречь. Из рис. 3 видно, что по экспериментальным и расчетным данным концентрации растворенных веществ в ядре потока ( $C_\infty$ ) и у поверхности мембраны ( $C_{гр.эксп}$ ;  $C_{гр.расч}$ ) практически совпадают. Таким образом, даже при ламинарном режиме течения жидкости через аппарат в диапазоне чисел Рейнольдса от 3 до 130 имеет место интенсивный отвод растворенных веществ от поверхности мембраны, а осмотическое давление разделяемого раствора в ядре потока и у поверхности мембраны практически не отличается ( $\pi_{гр} - \pi_\infty \rightarrow 0$ ). Степень концентрирования раствора в контуре ограничена его осмотическим давлением. Сравнение расчетных и экспериментальных значений коэффициента массоотдачи показало необходимость дополнительного учета числа Льюиса при расчетах в виде функции  $(Le)^n$ , где  $n = 0,33$ .

Эксперименты по обратноосмотическому разделению водных растворов моющих средств с составом в соответствии с табл. 2 показали некоторую слабую зависимость производительности от числа Рейнольдса

в диапазоне проведения экспериментов ( $Re = 3 \div 300$ ;  $C_{мс} = 10 \div 250$  г/л;  $P = 0,6 \div 0,8$  МПа), как показано на рис. 4.

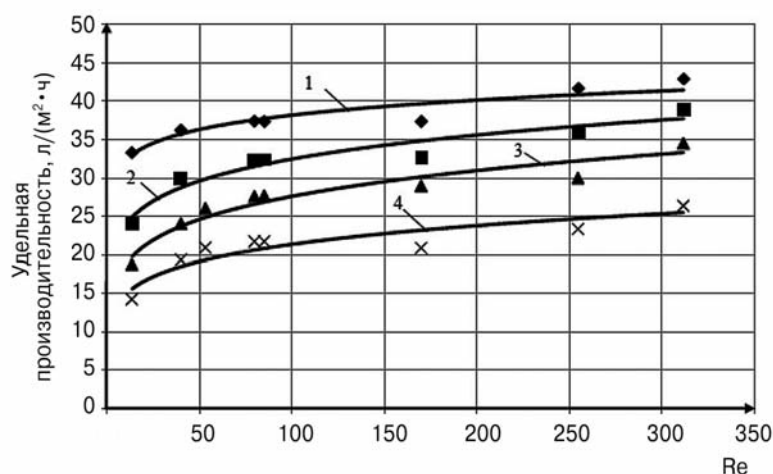
Экспериментально найденные значения концентрации растворенных веществ у поверхности мембраны более чем в 2 раза превышают расчетные (рис. 5). Так как адекватность способа расчета концентрации у поверхности мембраны была подтверждена на модельных растворах NaCl, согласно предложенной модели сделано предположение о связывании компонентов моющего средства с материалом мембраны, которое также подтверждается более чем двукратным снижением производительности мембраны по воде без примесей сразу после контакта с моющим средством. При этом слой связанных с мембраной веществ оказывает значительно большее сопротивление массопереносу через мембрану, чем явление концентрационной поляризации. Сопротивление слоя может быть выражено через снижение коэффициента проницаемости мембраны по воде. Таким образом, в диапазоне параметров процесса разделения  $Re = 3 \div 300$ ;  $C_{мс} = 10 \div 250$  г/л;  $P = 0,6 \div 0,8$  МПа при проведении оценочных расчетов обратноосмотического разделения концентрационную поляризацию можно не учитывать.

Предложено эмпирическое выражение для учета сопротивления массопереносу мембраны и слоя связанных с мембраной компонентов моющего средства в коэффициенте проницаемости мембраны.

$$K_{мс} = K_0 - 0,015C_{вх}, \quad (4)$$

где  $K_0 = 5$  — коэффициент проницаемости мембраны по воде после связывания компонентов моющего средства (имеющего состав в соответствии с табл. 2) с материалом мембраны (определяется экспериментально для конкретного моющего средства или вещества и мембраны);  $C_{вх}$  — концентрация на входе в аппарат.

В коэффициенте  $K_0$  учтено начальное сопротивление слоя связанных с мембраной органических веществ. Второй член в правой части выражения (4) учитывает влияние концентрации растворенных веществ на формирование связанного с мембраной динамического слоя.



**Рис. 4. Зависимость удельной производительности мембраны PM33K для водного раствора моющего средства (МС) от числа Рейнольдса ( $u = 0,01 \div 0,24$  м/с) и концентрации очищаемой жидкости на входе в аппарат ( $P_{раб} = 0,8$  МПа)  $C_{мс}$ :**

1 — 10 г/л; 2 — 30 г/л; 3 — 40 г/л; 4 — 60 г/л

**Fig. 4. Dependence of the specific performance of the PM33K membrane for an aqueous solution of a detergent (D) on the Reynolds number ( $u = 0.01 \div 0.24$  m/s) and the concentration of the liquid to be purified at the inlet to the apparatus ( $P_{work} = 0.8$  MPa)  $C_D$ :**  
1 — 10 g/l; 2 — 30 g/l; 3 — 40 g/l; 4 — 60 g/l

### Методика расчета производительности аппарата

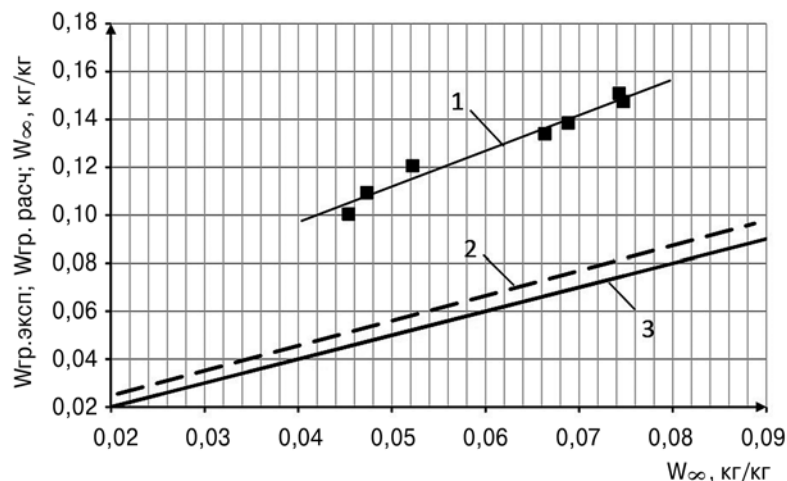
Разработана методика расчета производительности обратного осмотического аппарата методом последовательных приближений, основанная на использовании аналогии между массообменом и теплообменом и учитывающая слой связанных с мембраной веществ. Расчеты по данной методике заключаются в следующем. Задают параметры процесса: среднюю концентрацию растворенных веществ в аппарате; интенсивность циркуляции в контуре; значение функции от фактора проницаемости  $f(V)$ . Определяется движущая сила процесса ( $\Delta P$ ) и производительность мембраны по осмотическому давлению в ядре потока:  $j_i = K_i(\Delta P - \pi_c)$ . Уточняется скорость движения жидкости в аппарате. По соотношению (2) с учетом (3) и (4) определяется коэффициент массоотдачи и разность концентраций в ядре потока и у поверхности мембраны. Уточняется движущая сила процесса ( $\Delta P$ ) и производительность мембраны по выражению (1). Далее расчет ведется методом последовательных приближений до тех пор, пока разность в значениях производительности мембраны двух последних приближений не будет ниже 5 %.

Экспериментальные исследования обратного осмотического разделения подтвердили закон "фильтрации" через мембрану с образованием осадка, который выражается соотношением.

$$1/j - 1/j_{\text{нач}} = K_{\text{ф}}(V - V_0), \quad (5)$$

где  $j$  — удельная производительность мембраны, л/(см<sup>2</sup>·ч);  $j_{\text{нач}}$  — начальная удельная производительность мембраны, л/(см<sup>2</sup>·ч);  $K_{\text{ф}}$  — константа фильтрации, см<sup>2</sup>·ч/л<sup>2</sup>;  $V_0$ ,  $V$  — объем полученного фильтрата в начале эксперимента (при первом измерении) и суммарно, л, соответственно.

В результате экспериментов определены константы фильтрации, которые составили  $K_{\text{ф1}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>·ч/л<sup>2</sup> для раствора органических веществ типа моющего средства, имеющего состав в соответствии с табл. 2, и  $K_{\text{ф2}} = 2,8 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>·ч/л<sup>2</sup> для реальной санитарно-бытовой воды (см. табл. 1), содержащей в своем составе моющее средство (см. табл. 2) и загрязнения. Оценен ресурс



**Рис. 5. Концентрация моющего средства (МС) в разделяемом растворе напорного канала рулонного обратного осмотического модуля при разделении растворов МС в воде:**

1 — экспериментальная концентрация МС у поверхности мембраны ( $W_{\text{гр.эксп}}$ ); 2 — расчетная концентрация МС у поверхности мембраны, полученная с применением аналогии между массообменом и теплообменом ( $W_{\text{гр.расч}}$ ); 3 — расчетная концентрация МС в ядре потока ( $W_{\infty}$ )

**Fig. 5. Concentration of the detergent in the separated solution of the pressure channel of the rolled reverse osmosis module when separating the solutions of the detergent in water:**

1 — experimental concentration of detergent (D) at the membrane surface ( $W_{\text{gr.exp}}$ ); 2 — calculated concentration of D at the membrane surface, obtained using the analogy between mass transfer and heat transfer ( $W_{\text{gr.calc}}$ ); 3 — calculated concentration of D in the flow core ( $W_{\infty}$ )

обратного осмотического модуля при регенерации воды исследованной загрязненности, который составил 10 тыс. л для раствора моющего средства и 3,6 тыс. л для реальных санитарно-бытовых вод при достижении коэффициента возврата воды 97–98 %. Для определения ресурса мембраны необходимо проведение эксперимента по фильтрованию воды заданной загрязненности. Расчетные значения ресурса мембраны соответствуют ресурсу, заявленному производителем, который составляет 4–7 тыс. л [8] при степени отбора фильтрата за один проход раствора до 50 %. Важную роль играет предварительное фильтрование регенерируемой жидкости от твердых взвешенных частиц, которое напрямую определяет ресурс обратного осмотической мембраны.

### Области применения мембранного концентрирования

Результаты проведенных исследований уточнили некоторые закономерности обратного осмотического концентрирования низкомолекулярных органических веществ, что дает возможность повышения степени замкнутости производственных циклов на предприятиях химической, фар-

мацевтической, пищевой промышленности, где необходимы концентрирование и очистка органических компонентов (разделение продуктов химического синтеза и азеотропных смесей) и возврат воды в систему оборотного водоснабжения с обеспечением минимизации образующихся сточных вод. Полученные данные по массопереносу в напорных каналах мембранной аппаратуры при работе в автомодельном ламинарном режиме концентрирования могут быть масштабированы на промышленные производства. При расчете производительности аппаратуры необходимо учитывать влияние числа Льюиса и проводить оценку остаточного ресурса мембран.

Появляется возможность организации оборотного водоснабжения с высокой степенью замкнутости в частных домовладениях, где имеется острая нехватка воды, в индивидуальных бункерах и бомбоубежищах, на транспорте, например в вагонах поездов дальнего следования и на борту самолетов.

### Выводы

1. Предложены и экспериментально обоснованы способ и устройство обратного осмотической



очистки сточной санитарно-бытовой воды, обеспечивающие степень возврата 97–98 % воды для повторного использования и минимизацию сточных вод. Результаты натурных испытаний подтвердили высокую эффективность регенерации реальных санитарно-бытовых вод с селективностью очистки до 99,7 % и соответствием качества очищенной воды требованиям нормативов при соответствующей предварительной и финишной очистке.

2. Разработана и подтверждена расчетами и экспериментами физическая модель процесса переноса растворенных веществ от поверхности мембраны в напорном канале обратноосмотического аппарата. В диапазоне проведения экспериментов при значениях числа Рейнольдса от 3 до 130 и давлении процесса до 1 МПа про-

явление концентрационной поляризации в каналах рулонного модуля при движущемся потоке жидкости незначительно вследствие интенсивного молекулярно-конвективного отвода растворенных веществ от поверхности мембраны. При проведении оценочных расчетов концентрационную поляризацию можно не учитывать.

3. Обнаружено, что слой связанных с мембраной компонентов моющего средства, определяющий осмотическое давление раствора и концентрацию моющего средства у поверхности мембраны, оказывает основное сопротивление транспорту воды через мембрану. Для определения и учета данного слоя получены расчетные соотношения.

4. Подтверждена возможность применения аналогии между мас-

сообменом и теплообменом для расчета внешнего массопереноса в каналах мембранной аппаратуры при использовании дополнительной поправки в виде функции от числа Льюиса.

5. Полученные данные по работе обратноосмотических модулей при высокой степени циркуляционного концентрирования низкомолекулярных органических веществ и 97–98 %-ном извлечении воды могут быть масштабированы на промышленные производства и обеспечить повышение степени замкнутости оборотного водоснабжения широкого профиля промышленных предприятий, объектов специального назначения, на транспорте и в быту, обеспечивая экономии ресурсов и снижая негативное воздействие на окружающую среду.

#### Литература

1. Свитцов А.А. Мембранные технологии в России. Химический журнал. 2010. № 10. С. 22–26.
2. Баландина А.Г., Хангильдин Р.И., Ибрагимов И.Г., Мартышева В.А. Развитие мембранных технологий и возможность их применения для очистки сточных вод предприятий химии и нефтехимии. Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело". 2015. № 5. С. 336–375.
3. Стариков С.Е., Синяк Ю.Е., Стариков Е.Н. Об изменении качества пермеата после длительных простоев мембранных аппаратов в замкнутых системах оборотного водоснабжения. Критические технологии. Мембраны. 2008. № 4 (40). С. 20–24.
4. Бобе Л.С., Сальников Н.А. Анализ и расчет процесса низконапорного обратного осмоса при регенерации санитарно-гигиенической воды. Космическая техника и технологии. 2019. № 2 (25). С. 28–36.
5. Пат. 2625247 РФ, МПК C02F 1/44. Способ обратноосмотической очистки санитарно-гигиенической воды в замкнутом контуре в условиях невесомости. Л.С. Бобе, А.А. Кочетков, Н.В. Рыхлов, Н.А. Сальников, А.Е. Коробков, А.С. Цыганков, Х.Ш. Халилуллина, С.Н. Рукавицын. Заявитель и патентообладатель АО "НИИХиммаш". № 2015137625; заявл. 04.09.2015; приоритет 04.09.2015; опубл. 12.07.2017.
6. Пат. 174887 РФ, МПК C02F 9/02, 1/44, 1/32, 1/38, 1/50. Устройство обратноосмотической очистки санитарно-гигиенической воды в замкнутом контуре в условиях невесомости. Л.С. Бобе, А.А. Кочетков, Н.В. Рыхлов, Н.А. Сальников, А.Е. Коробков, А.С. Цыганков, Х.Ш. Халилуллина, С.Н. Рукавицын. Заявитель и патентообладатель АО "НИИХиммаш". № 2016134638; заявл. 25.08.2016; приоритет 25.08.2016; опубл. 09.11.2017.
7. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. Элементы мембранные обратноосмотические серии NanoRO: нормативно-технический материал. Владимир, 2014. 13 с.
8. Обратный осмос. АО "РМ-Нанотех". [Электронный ресурс]. URL: <https://www.membranium.com/ru/about-us/articles/obratnyj-osmos/> (дата обращения: 12.12.2020).
9. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. М., ДеЛи принт, 2008. 208 с.

#### References

1. Svitsov A.A. Membrannye tekhnologii v Rossii. Khimicheskii zhurnal. 2010. № 10. S. 22–26.
2. Balandina A.G., Khangil'din R.I., Ibragimov I.G., Martysheva V.A. Razvitie membrannykh tekhnologii i vozmozhnost' ikh primeneniya dlya ochistki stochnykh vod predpriyatii khimii i neftekhimii. Elektronnyi nauchnyi zhurnal "Neftegazovoe delo". 2015. № 5. S. 336–375.
3. Starikov S.E., Sinyak Yu.E., Starikov E.N. Ob izmenenii kachestva permeata posle dlitel'nykh prostoev membrannykh apparatov v zamknytykh sistemakh oborotnogo vododnabzheniya. Kriticheskie tekhnologii. Membrany. 2008. № 4 (40). S. 20–24.
4. Bobe L.S., Sal'nikov N.A. Analiz i raschet protsessa nizkonapornogo obratnogo osmosa pri regeneratsii sanitarnogigienicheskoi vody. Kosmicheskaya tekhnika i tekhnologii. 2019. № 2 (25). S. 28–36.
5. Pat. 2625247 RF, MPK S02F 1/44. Sposob obratnoosmoticheskoi ochistki sanitarno-gigienicheskoi vody v zamknutom konture v usloviyakh nevesomosti. L.S. Bobe, A.A. Kochetkov, N.V. Rykhlov, N.A. Sal'nikov, A.E. Korobkov, A.S. Tsygankov, Kh.Sh. Khalilullina, S.N. Rukavitsin. Zayavitel' i patentoobladatel' AO "NIikhimmash". № 2015137625; zayavl. 04.09.2015; prioritet 04.09.2015; opubl. 12.07.2017.
6. Pat. 174887 RF, MPK S02F 9/02, 1/44, 1/32, 1/38, 1/50. Ustroistvo obratnoosmoticheskoi ochistki sanitarnogigienicheskoi vody v zamknutom konture v usloviyakh nevesomosti. L.S. Bobe, A.A. Kochetkov, N.V. Rykhlov, N.A. Sal'nikov, A.E. Korobkov, A.S. Tsygankov, Kh.Sh. Khalilullina, S.N. Rukavitsin. Zayavitel' i patentoobladatel' AO "NIikhimmash". № 2016134638; zayavl. 25.08.2016; prioritet 25.08.2016; opubl. 09.11.2017.
7. Tekhnicheskoe opisanie i instruksiya po ekspluatatsii. Elementy membrannye obratnoosmoticheskie serii NanoRO: normativno-tekhnicheskii material. Vladimir, 2014. 13 s.
8. Obratnyi osmos. AO "RM-Nanotekh". [Elektronnyi resurs]. URL: <https://www.membranium.com/ru/about-us/articles/obratnyj-osmos/> (data obrashcheniya: 12.12.2020).
9. Svitsov A.A. Vvedenie v membrannuyu tekhnologiyu. M., DeLi print, 2008. 208 s.

# ТЕХНОЛОГИЯ КАРТИРОВАНИЯ РИСКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ ПРЕДПРИЯТИЯМИ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ НА ПРИМЕРЕ ГОРОДА АЛМАТЫ



**<sup>1</sup>Э.А. Закарин, <sup>1</sup>Т.В. Дедова, <sup>1</sup>Л.А. Балакай, <sup>1</sup>К.А. Бостанбеков**

**<sup>1</sup>ТОО "EcoRisk", Алматы, Республика Казахстан**

Рассмотрена технология картирования экологических рисков при переносе и трансформации загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу города стационарными источниками. Технология реализована на примере загрязнения воздушного бассейна города Алматы диоксидом серы  $SO_2$  предприятиями теплоэнергетики. Расчеты выполнены с помощью модели WRF-Chem, предварительно настроенной на условия атмосферы города путем параметризации микрофизических процессов и сопоставления с данными наблюдений на метеостанциях города и окрестностей. Построены карты риска на основе множества концентраций примеси для различных метеоситуаций. При этом использованы следующие меры риска: математическое ожидание с исключением маловероятных (менее 1%) всплесков высоких концентраций и повторяемость случаев превышения максимально разовой ПДК. Технология может служить основой информационно-аналитической системы решения различных задач по размещению предприятий и анализу планов воздухоохраных мероприятий.

**Ключевые слова:** экологические риски, воздушный бассейн, модель WRF-Chem, воздухоохраные мероприятия

Статья поступила в редакцию 13.11.2020, доработана 13.01.2021, принята к публикации 20.01.2021

## The Technology of Mapping the Risks of Atmospheric Pollution by Heat and Power Enterprises on the Example of the City of Almaty

**<sup>1</sup>E.A. Zakarin, <sup>1</sup>T.V. Dedova, <sup>1</sup>L.A. Balakay, <sup>1</sup>K.A. Bostanbekov**

**<sup>1</sup>"EcoRisk" LLP, 050026 Almaty, Republic of Kazakhstan**

The technology of mapping of environmental risks during the transfer and transformation of pollutants emitted into the atmosphere of the city by stationary facilities is considered. The technology is implemented on the example of the pollution of the air basin of the city of Almaty with sulfur dioxide  $SO_2$  by heat power enterprises. The calculations were made using the WRF-Chem model, previously adjusted to the city atmosphere by parametrizing of microphysical processes and comparing them with observational data at meteorological stations in the city and the surrounding area. Risk maps were constructed according to a variety of impurity concentrations for various meteorological conditions. The following risk measures were used: the mathematical expectation with the exclusion of unlikely bursts of high concentrations (less than 1%) and the recurrence of cases of exceeding of the maximum one-time MPC. The technology can serve as the basis of an information and analytical system for solving of various tasks concerning location of enterprises and the analysis of plans for air protection measures.

**Keywords:** environmental risks, air basin, WRF-Chem model, air protection measures

Received 13.11.2020, revised 13.01.2021, accepted for publication 20.01.2021

DOI: 10.18412/1816-0395-2021-4-21-27

Оценка экологических рисков является первоочередной и очень сложной задачей в охране окружающей среды. Многообразие видов человеческой деятельности и стохастический характер реакции природной среды относит риск-задачи к классу сверхсложных. Особенно сильно стохастичность проявляется в подвижных средах — в воздухе и воде. Здесь очень важно вы-

явить неслучайные характеристики случайных процессов и использовать эти характеристики для определения подходящей меры риска. Такой вероятностный подход связан с большим объемом вычислений с использованием суперкомпьютеров и сложных моделей численного решения динамических уравнений переноса, рассеяния и трансформации загрязняющих веществ.

Необходимость решения практических задач выдвинула на первый план методы (модели), в основе которых лежат приблизительные оценки возможного загрязнения природной среды и влияния на животный и растительный мир [1]. Все рассмотренные модели используют самые простые и приблизительные оценки, не учитывающие основные источники неопределенностей. К примеру,



при расчете переноса и рассеяния загрязняющих веществ используется модель AERMOD [2] агентства по охране окружающей среды США (US EPA). Эта модель основана на гауссовой формуле шлейфа загрязняющих атмосферу веществ и справедлива только в условиях постоянного в пространстве и во времени поля ветра. В России сертифицирована риск-модель [3], использующая упрощенную методику расчета загрязнения атмосферы.

В настоящее время возникли условия для использования сложных вероятностных методов расчета риск-задач. Во-первых, благодаря облачным технологиям значительно облегчился доступ к мощной вычислительной технике, во-вторых, разработаны эффективные модели переноса и химической трансформации загрязняющих веществ в атмосфере [4] и водной среде [5].

В данной работе излагается технология рискового картирования загрязнения атмосферы на примере воздушного бассейна г. Алматы — крупнейшего мегаполиса Республики Казахстан с населением более 1,9 млн человек и площадью 682 км<sup>2</sup>. Расположение в предгорной котловине Зайлийского Алатау, где с высокой повторяемостью наблюдаются застойные метеорологические ситуации, делает атмосферу города экологически неблагоприятной. Это связано с тем, что скорости ветра близки к штилевым и колеблются в пределах от 1 до 2 м/с. Ветровой режим г. Алматы включает в себя горно-долинную циркуляцию (ГДЦ), течения вокруг городского острова тепла, температурную инверсию и другие процессы. Но, к сожалению, местные ветры в полной мере не выносят загрязняющие вещества за границу воздушного бассейна города, что способствует его сильному загрязнению и образованию смога.

Немалый вклад в общий объем выбросов вносят предприятия теплоэнергетики города, работающие на угле. Эти

предприятия загрязняют атмосферу большим количеством вредных веществ, среди которых весьма токсичным является диоксид серы SO<sub>2</sub> (III класс опасности), что определяет актуальность задачи, поставленной в данной работе.

Основная особенность проблемы оценки рисков при загрязнении атмосферы — это возникновение цепочки неопределенностей. Во-первых, неопределенность, связанная с количеством, составом и временем выбросов загрязняющих веществ. Во-вторых, генератором неопределенности является стохастический характер атмосферных процессов переноса выбрасываемых примесей. В-третьих, неопределенностью являются результаты воздействия загрязняющих веществ и продуктов их химической трансформации на биологические сообщества и, особенно, на человека. Общий вероятностный подход к решению подобной задачи в случае аварийного загрязнения природной среды изложен в работе [6]. Опираясь на указанную работу, в настоящей статье рассматривается задача загрязнения атмосферы, причем учитывается стохастичность атмосферных процессов и их влияние на риски переноса и рассеяния выбросов загрязняющих веществ предприятий теплоэнергетики. В последующих работах авторы планируют учесть неопределенность чувствительности населения города к загрязнению атмосферы и отработать технологию картирования рисков вредного воздействия на здоровье человека.

В основе вероятностной модели лежит множество полей загрязнения атмосферы, полученное путем решения серии прямых задач. При этом принято, что генератором неопределенности является стохастичность атмосферы, что достигается путем перебора различных метеоситуаций. Для решения прямых задач использовалась модель Weather Research Forecasting с блоком Chemistry (WRF-Chem) [7], инструментарий которой

позволяет осуществлять поэтапное нацеливание на выбранную территорию (downscaling), проводить параметризацию физических и микрофизических процессов (турбулентности, радиации, приземного слоя и др.), а также учитывать химическую трансформацию загрязняющих веществ с использованием различных механизмов фотохимических реакций.

В основу методики положена стохастическая модель, расчетный алгоритм которой обобщенно состоит из трех основных этапов [8]:

- формирование множества возможных значений концентрации выбранного ингредиента путем моделирования переноса и трансформации этого загрязняющего вещества для различных метеоситуаций;
- выбор меры риска загрязнения атмосферы и расчет этой характеристики в каждой ячейке вычислительной сетки;
- формирование карты риска, объединяющей результаты расчетов в ячейках в единый массив с выделением зон разной степени риска.

### *Технология рискового картирования загрязнения атмосферы*

Технология построения карт риска, предлагаемая в данной работе, приведена в виде схемы вычислительного комплекса (рис. 1). Расчет по этой схеме включает следующие этапы: 1 — формирование входных данных, включая набор параметризаций; 2 — расчет полей метеозадач с детализацией до локального масштаба и множества концентраций загрязняющего вещества при различных метеоситуациях; 3 — выбор меры риска и построение карты риска. Цепочку расчетов полей загрязнений для каждой метеоситуации выполняет модель WRF-Chem. На последнем этапе используется стохастическая (риск) модель. Рассмотрим последовательно основные этапы вычислительного комплекса.

На первом этапе формируются входные данные модели

WRF-Chem. Это данные о подстилающей поверхности (землепользование, рельеф местности, источники выбросов). Источниками информации являлись геоинформационные данные и данные дистанционного зондирования Земли (ДЗЗ). Слой землепользования формировался согласно стандартному набору USGS (United States Geological Survey) (24 категории), который был дополнен категориями городской застройки. Трехмерная модель рельефа была построена с использованием продукта Aster GDEM на основе данных сенсора ASTER спутника Terra.

Согласно алгоритму, принятому в модели WRF-Chem, расчеты были выполнены на трех вложенных вычислительных сетках с нацеливанием на г. Алматы и его окрестности. Сетки имели пространственное разрешение 9, 3 и 1 км по горизонтали и 38 уровней по вертикали со сгущением в нижнем 200-метровом слое. Краевые условия на свободных границах задавались на основе метеополей GFS [9], полученных методом реанализа.

В список входных данных включены параметры настройки на физические и химические процессы, наиболее характерные для данного района. Модель WRF-Chem предоставляет большой набор методов параметризации, описывающих турбулентность, солнечную радиацию, конвекцию и другие локальные закономерности атмосферы и подстилающей поверхности, а также возможность выбора механизма химических реакций в атмосфере.

На следующем этапе были выполнены расчеты полей метеоэлементов и загрязнения атмосферы с помощью модели WRF-Chem. Вычисления выполнялись многократно в соответствии с количеством метеоситуаций. На рис. 1 они условно изображены в виде параллельных стрелок. В результате этих расчетов формируется пакет полей метеоэлементов, который используется для сопоставления с данными природных

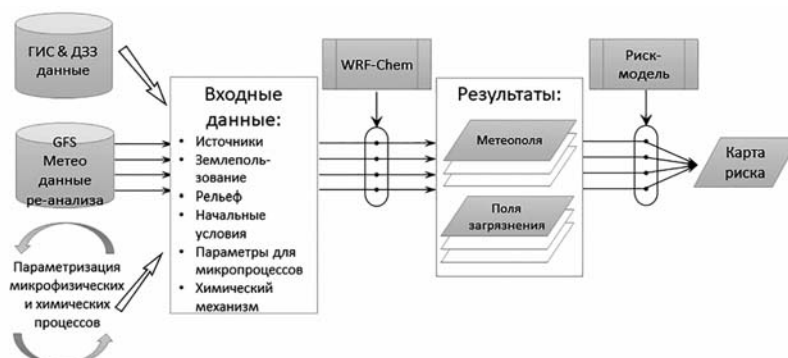


Рис. 1. Схема вычислительного комплекса рискового картирования  
Fig. 1. Scheme of the risk mapping computational complex

наблюдений на метеостанциях, и множество полей загрязнения атмосферы, необходимых для решения риск-задачи.

На последнем этапе по алгоритму стохастической модели [6] выполнялись расчеты математического ожидания, дисперсии или другой меры риска в каждой ячейке приземного слоя вычислительной сетки и далее все ячейки объединялись в итоговую карту риска.

### Формирование пакета метеоситуаций

Принцип отбора метеоситуаций зависит от постановки задачи. Например, в случае анализа рисков загрязнения атмосферы в экстремальных условиях необходимо проанализировать многолетний ряд синоптических карт и выбрать периоды малоподвижной атмосферы. Осредненные риски можно рассчитать, если использовать непрерывные периоды, охватывающие всевозможные ситуации. При этом следует помнить, что при численном решении метеорологических задач со

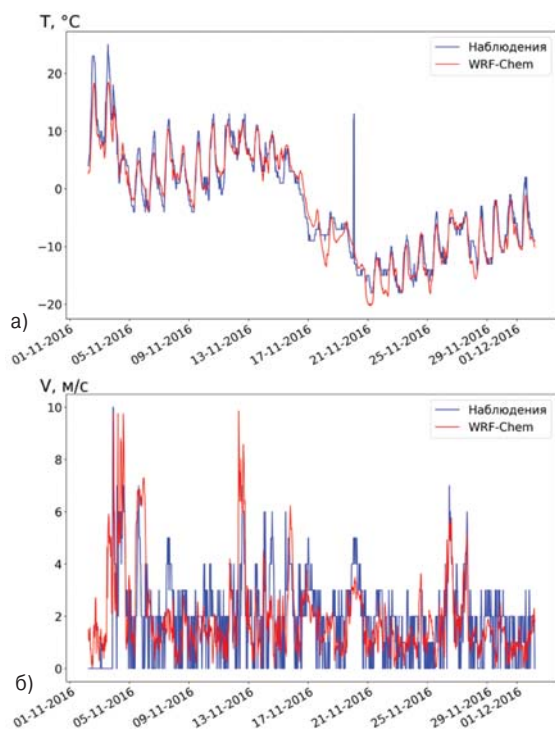
временем накапливаются ошибки аппроксимации, поэтому расчетный период не должен превышать 5–7 дней. К примеру, в работе [10] годовой статистический анализ выполняется на отрезках в 7 дней.

В данной работе пакет метеоситуаций был сформирован с использованием данных за ноябрь месяц четырехлетнего периода 2016–2019 гг., когда предприятия теплоэнергетики работали на полную мощность. Этот период разбили на недельные отрезки, начиная с 1 ноября каждого года, но сам расчет каждой недели начинали на сутки раньше, отводя эти сутки на "разогрев" модели. Предположим, что вредное воздействие загрязнения атмосферы может проявиться при получасовой экспозиции, т.е. при расчете рисков будем использовать поля концентраций, полученные в конце каждого получасового отрезка. При таком подходе множество концентраций в каждой ячейке вычислительной сетки составит статистически значимое количество.

### Вариант конфигурации параметров WRF-Chem [12, 13] WRF-Chem parameter configuration option [12, 13]

| Параметр                                  | Описание                                                                              |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Микрофизика облаков                       | Шестикомпонентная спектральная модель                                                 |
| Коротковолновая и длинноволновая радиация | Модифицированная параметризация Млоуера                                               |
| Приземный слой                            | Теория подобия Монино-Обухова                                                         |
| Пограничный слой                          | Параметризация Божул-Лакаре                                                           |
| Конвекция                                 | Параметризация Каина-Фритша                                                           |
| Городской полог                           | Многоуровневая модель городского полога (BEP – Building Environment Parameterization) |
| Турбулентность                            | 2D Смагоринский (только горизонт. диффузия)                                           |
| Химический механизм                       | RADM2 (Regional Acid Deposition Model, 2nd generation)                                |





**Рис. 2. Динамика изменения температуры (а) и скорости ветра (б) с 02.11.2016 по 02.12.2016 в районе метеостанции Аэропорт**  
**Fig. 2. Dynamics of changes in temperature (a) and wind speed (b) from 02.11.2016 to 02.12.2016 in the Airport meteorological station area**

Решение прямых задач лежит в основе описываемого метода, и важно подобрать для WRF-Chem такую конфигурацию методов параметризации, которая по возможности минимизирует погрешности расчетов. С этой целью было проведено более 80 тестовых расчетов и осуществлен отбор по мини-

мальным значениям средней, абсолютной и среднеквадратичной погрешности для данных по температуре, скорости и направлению ветра. В таблице приведен выбранный вариант конфигурации основных методов параметризации и механизма фотохимических реакций. Однако нельзя утверждать, что выбранный вариант является самым оптимальным, поскольку наличие городской застройки и сильно пересеченной местности в окрестностях города Алматы значительно усложняет задачу. Вероятно, более мелкое дробление сетки и/или применение специализированных методов (например, модели CIM [11]) позволит уменьшить погрешности расчетов.

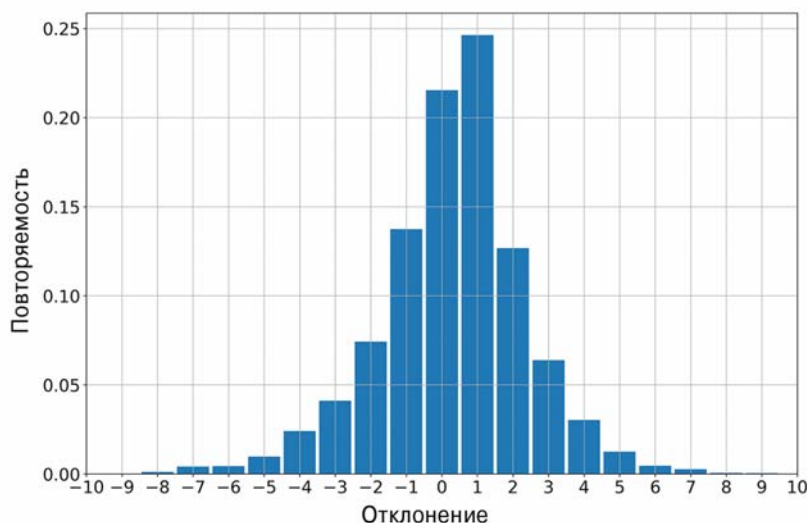
Ниже проведено сравнение модельных данных и результатов метеорологических наблюдений, содержащихся в базе данных [14]. Для детального сравнения были выбраны данные наблюдений на метеостанции Аэропорт, где измерения выполняются более часто (через каждые полчаса, а не через 3 ч, как на других метеостанциях) и они не искажаются в результате влияния плотной городской застройки (рис. 2).

Результаты сравнительного анализа показывают, что модельные расчеты качественно верно отражают основные закономерности метеорологических

процессов. Например, рис. 2, а, где приведено изменение температуры за ноябрь 2016 г., показывает, что результаты расчетов хорошо улавливают дневные и ночные изменения температуры, а также вторжения теплого и холодного воздуха при смене синоптической ситуации. При этом погрешность расчетов лежит в пределах 2–3 °С, если не принимать во внимание явные ошибки в данных наблюдениях. Расчеты скорости ветра (рис. 2, б) так же, как и измерения характеризуют ветер как слабый, порывистый с резким усилением с приходом циклонов. К сожалению, используемые анемометры плохо приспособлены к измерениям малых скоростей ветра и данные наблюдений округляются до целочисленных значений, что увеличивает разброс между измеренными и модельными величинами.

Важное значение для данной задачи имеет статистический анализ повторяемости отклонения (bias) результатов расчета от наблюдений. На рис. 3 приведена гистограмма отклонения рассчитанной скорости ветра от наблюдаемой. При этом результаты расчета были округлены до целочисленных значений подобно данным метеонаблюдений. Из рисунка видно, что основная масса результатов расчета соответствует натурным наблюдениям, но имеются отклонения результатов моделирования в сторону больших скоростей (правый участок гистограммы).

Статистику направлений скорости ветра характеризуют диаграммы "Роза ветров", которые приведены на рис. 4. Диаграмма, построенная по данным наблюдений метеостанции Аэропорт, показана на рис. 4, а, а на рис. 4, б — по результатам расчета (диаграммы созданы по данным за ноябрь месяц 2016–2019 гг.). Как видно из рис. 4, можно выделить два типа течений — это, в основном, региональный западный ветер со скоростями выше 3–4 м/с и слабый (1–2 м/с) местный горный ветер южного направления.



**Рис. 3. Гистограмма частоты отклонения расчетной скорости ветра от наблюдаемой**  
**Fig. 3. Histogram of the rated wind speed frequency deviation from the observed one**

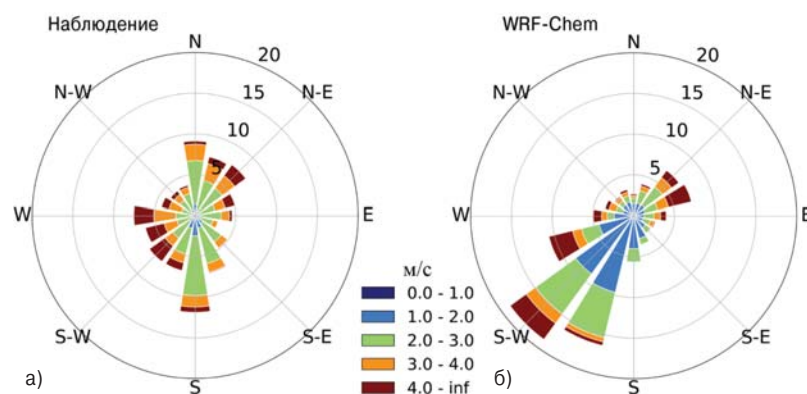
Расчеты также выделяют эти два ветровых режима, но имеются различия по преимущественному направлению. Региональный ветер дует с ЗЮЗ, а горный — преимущественно с юго-запада. Вероятно, для сильно пересеченной местности необходима более густая расчетная сетка, точнее учитывающая речные долины, где формируются достигающие аэропорта ночные потоки холодного воздуха.

Таким образом, статистически значимый набор метеоситуаций, полученный с помощью модели WRF-Chem, удовлетворительно описывает метеорологические процессы и может быть использован в качестве генератора случайных процессов. Вносимые погрешности можно уменьшить, более точно учитывая влияние пересеченной местности, городской застройки и микрофизических процессов.

#### *Картирование рисков загрязнения атмосферы*

Задачу риска загрязнения атмосферы рассмотрим на конкретном примере выбросов диоксида серы  $\text{SO}_2$  предприятиями теплоэнергетики. Воспользуемся информацией о расположении предприятий, высоте труб и мощности выбросов, приведенной в проекте предельно допустимых выбросов (ПДВ). Из рассмотрения исключим ТЭЦ-1, которая к настоящему времени переведена на газ и выброс  $\text{SO}_2$  при этом существенно сократился.

Ключевой вопрос во всех задачах риск-анализа — это выбор меры риска, т.е. параметра, характеризующего возможные негативные последствия принятых решений. При вероятностном подходе стоит вопрос о подборе неслучайной характеристики, которая с возможной точностью предсказала бы степень риска и указала его причину. В качестве меры риска рассматриваются такие характеристики, как математическое ожидание, дисперсия, их возможные сочетания или даже квантиль заданного уров-



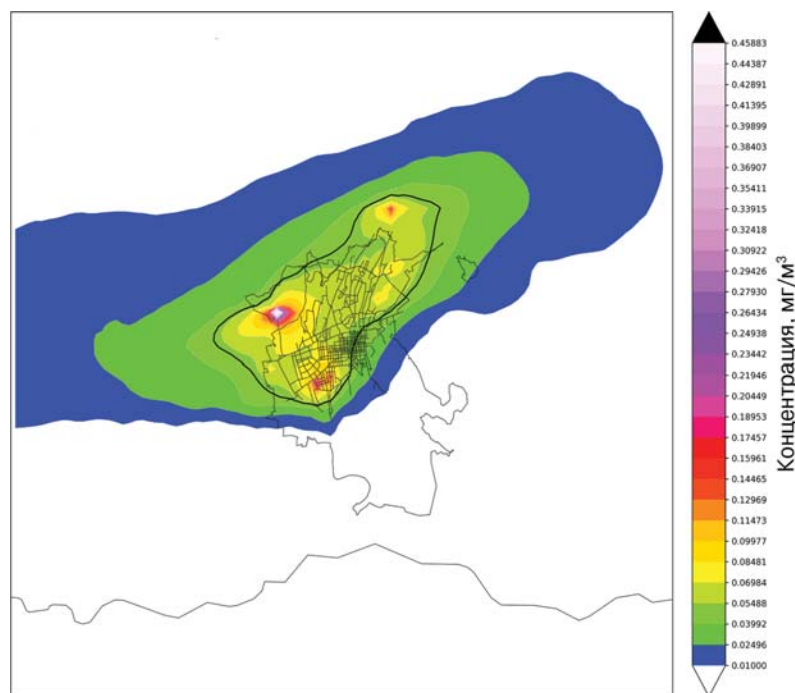
**Рис. 4. Диаграмма "Роза ветров", построенная по данным наблюдений (а) и расчетным данным (б)**

**Fig. 4. "Wind rose" diagram, created according to the observational (a) and calculated data (b)**

ня [15], но при этом подчеркивается, что выбор меры зависит от поставленной задачи.

В данной работе демонстрируются два варианта картирования рисков. Использование математического ожидания как меры риска может привести к значительным ошибкам при высокой неопределенности. Этот разброс случайной величины можно уменьшить, если исключить маловероятные всплески концентрации примеси. На рис. 5 показан пример такого картирования рис-

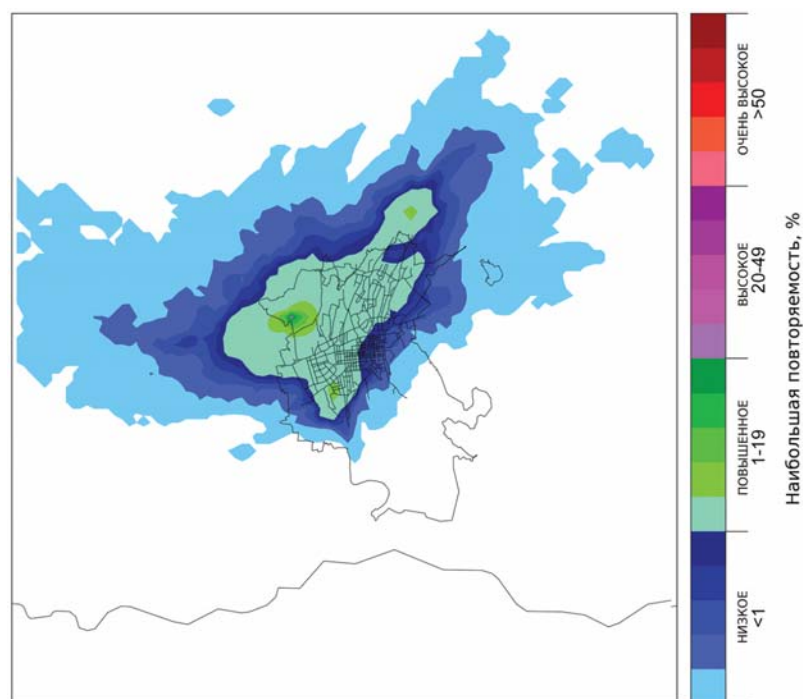
ка, где использован квантиль 0,99 для удаления событий, вероятность которых меньше 1 %. В данном варианте предполагается, что маловероятное высокое загрязнение воздуха является кратковременным и на средний уровень загрязнения влияния не оказывает. На приведенной карте математическое ожидание загрязнения г. Алматы и его окрестностей показано областями, залитыми цветом, каждый из которых соответствует определенной концентрации двуокиси



**Рис. 5. Карта меры риска, выраженной в величине математического ожидания с удалением маловероятных событий (меньше 1%)**

**Fig. 5. Map of the risk measure expressed in the value of the mathematical expectation with the removal of unlikely events (less than 1%)**





**Рис. 6. Карта меры риска, выраженная в наибольшей повторяемости превышения максимально разовой ПДК**

**Fig. 6. Map of the risk measure expressed the highest frequency of the maximum one-time MPC exceeding**

серы (см. легенду, расположенную правее). Утолщенная черная линия показывает область, в которой есть риск превышения среднесуточной ПДК ( $ПДК_{с.с.} = 0,05 \text{ мг/м}^3$ ) для  $SO_2$ . Эта область занимает значительную часть города. Граница города, дорожная сеть, а также государственная граница Республики Казахстан приведены на карте линиями серого цвета.

Другой вариант рискового картирования основан на методике оценки качества атмосферного воздуха [16], учитывающей повторяемость случаев высокого уровня загрязнения (выше максимально разовой ПДК ( $ПДК_{м.р.}$ )). Рис. 6 иллюстрирует соответствующую карту риска. Из рисунка видно, что вероятностный анализ, учитывающий только события высокого загрязнения, также указывает на

то, что повышенный риск охватывает большую территорию города. Но значительная часть этой территории попадает в нижнюю границу повышенного риска.

Приведенные результаты исследований свидетельствуют, по мнению авторов, об эффективности использования предложенной технологии в экспертном анализе имеющихся рисков и оценке возможных рисков при планировании воздухоохраных мероприятий и размещении новых предприятий. Важно отметить, что эксперты имеют возможность построить карты различных критериев риска и провести углубленный анализ поставленной задачи.

### Заключение

Обобщая результаты, изложенные в данной статье, можно заключить следующее.

- Разработана технология картирования рисков загрязнения атмосферы города, включающая формирование входных данных, многократный расчет метеоситуаций с учетом переноса и трансформации загрязняющих веществ и построение карт риска.

- Изложенная технология картирования рисков загрязнения атмосферы города или промышленного района опирается на современную модель решения прямых задач переноса, рассеяния и трансформации загрязняющих веществ WRF-Chem.

- В результате сбора и обработки большого количества входной информации и выбора эффективной конфигурации методов параметризации физических и химических процессов модель была адаптирована к условиям города Алматы.

- Статистический анализ результатов расчета скорости ветра и температуры за ноябрь месяц 2016–2019 гг. показал удовлетворительное соответствие данным наблюдений на метеостанциях Алматы и предгорных окрестностей.

- Технология апробирована на примере загрязнения атмосферы г. Алматы газом  $SO_2$ , выбрасываемого предприятиями теплоэнергетики. Апробированы два варианта меры риска — математического ожидания с удалением экстремально высоких концентраций, вероятность которых меньше 1 %, и повторяемости высоких уровней загрязнения (выше  $ПДК_{м.р.}$ ).

- Технология может стать основой информационно-аналитической системы с развитым интерфейсом настройки на различные задачи, включая виды примесей, типы источников и критерии рисков.

Эта работа выполнялась в рамках программы грантового финансирования Комитетом науки при Министерстве образования и науки Республики Казахстан Риск-анализ влияния предприятий теплоэнергетики на загрязнение воздушного бассейна города (на примере г. Алматы) № AP05132380 Программа 217 "Развитие науки" Подпрограмма 102 "Грантовое финансирование научных исследований" Приоритет: "Энергетика и машиностроение" 2018–2020.

This work was carried out within the framework of the grant funding program by the Science Committee under the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan "Risk assessment of heat energy plants impact on air city pollution (on an example of Almaty city)" No. AP05132380 Program 217 "Development of Science" Subprogram 102 "Grant financing of scientific research" Priority: "Energy and Mechanical Engineering" 2018–2020.

## Литература

1. Anenberg S., Belova A., Brandt J., Fann N., Greco S. and etc. Survey of Ambient Air Pollution Health Risk Assessment Tools. Risk Analysis, Special Issue: Air Pollution Health Risks. September 2016. Vol. 36. Iss. 9. P. 1718–1736.
2. U.S.EPA. User's Guide for the AMS/EPA Regulatory Model – AERMOD. EPA-1 454/B-16-011. U.S. Environ. Protection Agency, Research Triangle Park, 2016. NC 2 27711.
3. **P2.1.10.1290-04.** Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. М., Федеральный центр ГСЭН Минздрава России, 2004. 143 с.
4. Baklanov A., Mahura A., Sokhi R. Integrated systems of meso-meteorological and chemical transport models. Springer, 2010. 190 p. ISBN 978-3-642-13979-6.
5. MIKE21 and MIKE 3 Flow Model FM. Hydrodynamic and Transport Module, Scientific Documentation. Danish Hydraulic Institute, Horsholm, Denmark, 2017. 64 p.
6. Zakarin E.A., Kim D.K. A Stochastic Model of Biota Damage in the Case of Accidental Pollution of Environment. Journal of Applied and Industrial Mathematics. 2014. Vol. 8. No. 1. P. 143–151.
7. Grell G., Fast J., Gustafson W.I., Peckham S.E., McKeen S., Salzmann M., Freita S. On-line Chemistry within WRF. Description and Evaluation of a State-of-the-Art Multiscale Air Quality and Weather Prediction Model In book: Integrated Systems of Meso-Meteorological and Chemical Transport Models. Springer, 2010. P. 41–54. DOI: 10.1007/978-3-642-13980-2\_3.
8. Закарин Э.А., Балакай Л.А., Бостанбеков К.А., Дедова Т.В., Жетписов Р.А. Математическое моделирование рисков загрязнения воздушного бассейна города. Гидрометеорология и экология. 2019. № 2. С. 50–61.
9. National Centers for Environmental Prediction/National Weather Service/NOAA/U.S. Department of Commerce (2015): NCEP GDAS/FNL 0.25 Degree Global Tropospheric Analyses and Forecast Grids. Research Data Archive at the National Center for Atmospheric Research, Computational and Information Systems Laboratory. DOI: 10.5065/D65Q4T4Z.
10. Solbakken K., Birkelund Y. Evaluation of the Weather Research and Forecasting (WRF) model with respect to wind in complex terrain. Journal of Physics: Conference Series. 2018. [Электронный ресурс]. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1102/1/012011> (дата обращения 02.10.2020).
11. Mauree D., Blond N., Clappier A. Multi-scale modeling of the urban meteorology: Integration of a new canopy model in the WRF model. Urban Climate. 2018. DOI: 10.1016/j.uclim.2018.08.002.
12. Skamarock W.C., Klemp J. B., Dudhia J., Gill D.O., Liu Z., Berner J., Wang W., Powers J.G., Duda M.G., Barke D.M., Huang X.-Y. A Description of the Advanced Research WRF Version 4. NCAR Tech. Note NCAR/TN-556+STR, 2019. 145 p. DOI: 10.5065/1dfh-6p97.
13. Stockwell W., Middleton P., Chang J. The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanism for Regional Air Quality Modeling. J. of Geophysical Research Atmospheres. 1990. 95(D10). P. 16343–18367. DOI: 10.1029/JD095iD10p16343.
14. Погода в 243 странах мира [Электронный ресурс]. URL: <http://rp5.kz/docs/about/ru> (дата обращения 02.10.2020).
15. Вишняков Я.Д., Радаев Н.Н. Общая теория рисков. М., Академия, 2008. 368 с.
16. РД 52.04.667-2005 "Документы о состоянии загрязнения атмосферы в городах для информирования государственных органов, общественности и населения. Общие требования к разработке, построению, изложению и содержанию". [Электронный ресурс]. URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293791/4293791180.htm> (дата обращения 02.10.2020).

## References

1. Anenberg S., Belova A., Brandt J., Fann N., Greco S. and etc. Survey of Ambient Air Pollution Health Risk Assessment Tools. Risk Analysis, Special Issue: Air Pollution Health Risks. September 2016. Vol. 36. Iss. 9. P. 1718–1736.
2. U.S.EPA. User's Guide for the AMS/EPA Regulatory Model – AERMOD. EPA-1 454/B-16-011. U.S. Environ. Protection Agency, Research Triangle Park, 2016. NC 2 27711.
3. **R2.1.10.1290-04.** Rukovodstvo po otsenke riska dlya zdorov'ya naseleniya pri vozdeistvii khimicheskikh veshchestv, zagryaznyayushchikh okruzhayushchuyu sredu. M., Federal'nyi tsentr GSEN Minzdrava Rossii, 2004. 143 s.
4. Baklanov A., Mahura A., Sokhi R. Integrated systems of meso-meteorological and chemical transport models. Springer, 2010. 190 p. ISBN 978-3-642-13979-6.
5. MIKE21 and MIKE 3 Flow Model FM. Hydrodynamic and Transport Module, Scientific Documentation. Danish Hydraulic Institute, Horsholm, Denmark, 2017. 64 p.
6. Zakarin E.A., Kim D.K. A Stochastic Model of Biota Damage in the Case of Accidental Pollution of Environment. Journal of Applied and Industrial Mathematics. 2014. Vol. 8. No. 1. P. 143–151.
7. Grell G., Fast J., Gustafson W.I., Peckham S.E., McKeen S., Salzmann M., Freita S. On-line Chemistry within WRF. Description and Evaluation of a State-of-the-Art Multiscale Air Quality and Weather Prediction Model In book: Integrated Systems of Meso-Meteorological and Chemical Transport Models. Springer, 2010. P. 41–54. DOI: 10.1007/978-3-642-13980-2\_3.
8. Zakarin E.A., Balakai L.A., Bostanbekov K.A., Dedova T.V., Zhetpisov R.A. Matematicheskoe modelirovanie riskov zagryazneniya vozdušnogo basseina goroda. Gidrometeorologiya i ekologiya. 2019. № 2. S. 50–61.
9. National Centers for Environmental Prediction/National Weather Service/NOAA/U.S. Department of Commerce (2015): NCEP GDAS/FNL 0.25 Degree Global Tropospheric Analyses and Forecast Grids. Research Data Archive at the National Center for Atmospheric Research, Computational and Information Systems Laboratory. DOI: 10.5065/D65Q4T4Z.
10. Solbakken K., Birkelund Y. Evaluation of the Weather Research and Forecasting (WRF) model with respect to wind in complex terrain. Journal of Physics: Conference Series. 2018. [Электронный ресурс]. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1102/1/012011> (дата обращения 02.10.2020).
11. Mauree D., Blond N., Clappier A. Multi-scale modeling of the urban meteorology: Integration of a new canopy model in the WRF model. Urban Climate. 2018. DOI: 10.1016/j.uclim.2018.08.002.
12. Skamarock W.C., Klemp J. B., Dudhia J., Gill D.O., Liu Z., Berner J., Wang W., Powers J.G., Duda M.G., Barke D.M., Huang X.-Y. A Description of the Advanced Research WRF Version 4. NCAR Tech. Note NCAR/TN-556+STR, 2019. 145 p. DOI: 10.5065/1dfh-6p97.
13. Stockwell W., Middleton P., Chang J. The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanism for Regional Air Quality Modeling. J. of Geophysical Research Atmospheres. 1990. 95(D10). P. 16343–18367. DOI: 10.1029/JD095iD10p16343.
14. Pogoda v 243 stranakh mira [Elektronnyi resurs]. URL: <http://rp5.kz/docs/about/ru> (data obrashcheniya 02.10.2020).
15. Vishnyakov Ya.D., Radaev N.N. Obshchaya teoriya riskov. M., Akademiya, 2008. 368 s.
16. RD 52.04.667-2005 "Dokumenty o sostoyanii zagryazneniya atmosfery v gorodakh dlya informirovaniya gosudarstvennykh organov, obshchestvennosti i naseleniya. Obshchie trebovaniya k razrabotke, postroeniyu, izlozheniyu i soderzhaniyu". [Elektronnyi resurs]. URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293791/4293791180.htm> (data obrashcheniya 02.10.2020).

Э.А. Закарин – д-р техн. наук, директор, ТОО "EcoRisk", e-mail: zakarin\_edige@mail.ru • Т.В. Дедова – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник, ТОО "EcoRisk", e-mail: dedova@mail.ru • Л.А. Балакай – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник, ТОО "EcoRisk", e-mail: balakay@inbox.ru • К.А. Бостанбеков – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник, ТОО "EcoRisk", e-mail: kairat.boss@gmail.com

E.A. Zakarin – Dr. Sci. (Eng.), Director, "EcoRisk" LLP, e-mail: zakarin\_edige@mail.ru • T.V. Dedova – Cand. Sci. (Eng.), Leading Research Fellow, "EcoRisk" LLP, e-mail: dedova@mail.ru • L.A. Balakay – Cand. Sci. (Eng.), Leading Research Fellow, "EcoRisk" LLP, e-mail: balakay@inbox.ru • K.A. Bostanbekov – Cand. Sci. (Eng.), Junior Research Fellow, "EcoRisk" LLP, e-mail: kairat.boss@gmail.com



# МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОНКОЙ ФРАКЦИИ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЛОПАРИТОВЫХ РУД С ПОЧВЕННЫМИ ВОДАМИ

<sup>1,2</sup>Е.А. Красавцева, <sup>1,2</sup>В.В. Максимова, <sup>1</sup>В.А. Маслобоев,  
<sup>1</sup>Д.В. Макаров, <sup>1</sup>Т.Т. Горбачева

<sup>1</sup>Институт проблем промышленной экологии Севера Кольский научный центр РАН, г. Апатиты,

<sup>2</sup>Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики  
Федеральный исследовательский центр Кольский научный центр РАН, г. Апатиты

Представлены результаты моделирования взаимодействия тонкой фракции хвостов обогащения (-0,071 мм) лопаритовых руд с растворами, имитирующими почвенные воды, с разным содержанием органического углерода. Установлено, что внесение растворённого органического вещества интенсифицирует процесс перехода редких и цветных металлов в растворимые формы. При этом концентрации загрязняющих веществ в растворах по истечении пяти часов взаимодействия превышают предельно допустимые для водных объектов рыбохозяйственного значения в несколько раз. Методом фитотестирования определено, что в отличие от общей пробы хвостов обогащения, водная вытяжка тонкой фракции оказывает токсическое влияние на рост и развитие высших растений. Результаты исследований свидетельствуют об экологической опасности тонкой фракции хвостов обогащения лопаритовых руд вследствие попадания минеральных частиц в почву и их взаимодействия с почвенными водами.

**Ключевые слова:** хвосты обогащения, экологическая опасность, растворенное органическое вещество, фитотестирование

Статья поступила в редакцию 28.09.2020, доработана 23.10.2020, принята к публикации 25.12.2020

## Modeling the Interaction of the Fine Fraction of Loparite Ore Mill Tailings with Soil Waters

<sup>1,2</sup>E.A. Krasavtseva, <sup>1,2</sup>V.V. Maximova, <sup>1</sup>V.A. Masloboyev, <sup>1</sup>D.V. Makarov, <sup>1</sup>T.T. Gorbacheva

<sup>1</sup>Institute of North Industrial Ecology Problems, "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", 184209 Apatity, Russia,

<sup>2</sup>Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", 184209 Apatity, Russia

The results of modeling of the interaction of the fine fraction of loparite ore mill tailings (-0.071 mm) with solutions simulating soil waters, with different contents of organic carbon, are presented. It was found that the introduction of dissolved organic matter intensifies the process of transition of rare and non-ferrous metals into soluble forms. At the same time, the concentrations of pollutants in solutions after five hours of interaction exceed the maximum permissible concentrations for the objects of commercial fishing importance several times. Phytotesting method determined that, in contrast to the general sample of mill tailings, the water extract of the fine fraction has a toxic effect on the growth and development of higher plants. The research results indicate the environmental hazard of the fine fraction of the loparite ore mill tailings due to the ingress of mineral particles into the soil and their interaction with soil waters.

**Keywords:** tailings, environmental hazard, dissolved organic matter, phytotesting

Received 28.09.2020, revised 23.10.2020, accepted for publication 25.12.2020

DOI: 10.18412/1816-0395-2021-4-28-33

Мурманская область характеризуется пре-  
валирующим вкладом отходов предприятий горнопромышленного комплекса в общий объем отходов производства и потребления. Размещение хвостов обогащения, вскрышных и проходческих пород приводит к целому комплексу долгосрочных последствий для природных сред. В толще хвостохранилищ непрерывно происходят процессы химического взаимодействия веществ хвостов с атмосферными и фильтрующимися оборотными водами, что приводит к рассеянию в окружающую среду загрязняющих веществ. Дробление и измельчение руды перед обогащением и, как следствие, на-

личие мелкой фракции в хвостах приводит к целому комплексу специфических последствий [1, 2]. Тонкодисперсный материал хвостов обладает высокой удельной поверхностью, следовательно, должен активнее взаимодействовать с промывающими растворами. Наличие тонкой фракции, обладающей сравнительно небольшой насыпной плотностью частиц, часто приводит к пылению хвостохранилищ в летний период. В частности, это характерно для хвостохранилища АНОФ-2 Кировского филиала АО "Апатит" в Мурманской области [3]. При большей удельной плотности частиц тонкой фракции происходит легкая миграция с растворами, фильтрующимися через хвостохранилище, в сопредельные среды. Активная миграция загрязняющих веществ приводит к деградации ландшафтов, ухудшению качества почв и водоемов и оказывает негативное воздействие на качество жизни и здоровье населения Мурманской области, проживающего в непосредственной близости от предприятий горнопромышленного комплекса (ГПК).

При рассмотрении хранилищ отходов ГПК как источника загрязнения окружающей природной среды на первый план выходят токсичность веществ, поступающих из хвостохранилища в сопредельные среды, для биоты; взаимодействие с компонентами природных сред и интенсивность миграции загрязнителей. При ветровом переносе пылеватых частиц и миграции загрязняющих веществ с водными потоками и химическом выветривании наблюдается взаимодействие с атмосферными осадками и с почвенными органосодержащими растворами. Это происходит вследствие геомиграционных процессов при проникновении в более глубокие горизонты почв и при нарастании отвалов и хвосто-



Рис. 1. Фитотестирование водной вытяжки тонкой фракции хвостов (Овес посевной *Avena sativa*)

Fig. 1. Phytotesting of a water extract of the tailing fine fraction (*Avena sativa* oat)

хранилищ первичными сукцессиями.

Растворенное органическое вещество оказывает существенное влияние на миграционную способность химических соединений за счет вовлечения в широкий ряд физических, химических и биохимических процессов [4]. Гуминовые кислоты и фульвокислоты как часть растворенного органического вещества участвуют в комплексообразовании, ионных, молекулярных и окислительно-восстановительных процессах, влияют на транспорт металлов в водных и почвенных системах, вступают в реакции с широким спектром соединений. При взаимодействии с экотоксикантами, в частности с тяжелыми металлами, характерным процессом является образование органо-минеральных соединений [5]. Сложный комплекс взаимодействий растворов органических кислот природного происхождения с тонкими фракциями хвостов обогащения и добычи руд интересен с точки зрения влияния на мобильность загрязняющих веществ, увеличения их подвижности либо фиксации загрязнителей в почвах.

Цель данной работы — изучение влияния растворенного органического вещества почв на интенсивность перехода экологически опасных элементов в подвижные формы.

### Объекты и методы

В лабораторных условиях было проведено моделирование взаимодействия тонкой фракции хвостов с модельными растворами, имитирующими почвенные воды. В качестве объекта исследования выбраны хвосты обогащения лопаритовых руд текущего производства ООО "Ловозерский ГОК". Товарный продукт, получаемый на предприятии (лопаритовый концентрат), представляет собой комплексное сырье для дальнейшего производства: тантала, ниобия, цериевой группы редких земель и титана [6].

По результатам минералогического анализа хвостов обогащения (фракция  $-0,25$  мм), проведенного в ОАО "Кольский геологический информационно-лабораторный центр", хвосты представлены следующими минералами, %: нефелин  $((Na,K)AlSiO_4)$  — 67,01; полевой шпат  $((Na,K)AlSi_3O_8)$  — 18,49; эгирин  $(NaFe^{3+}(Si_2O_6))$  — 11,91; эвдиалит  $(Na_4(CaCeFeMn)_2ZrSi_6O_{17}(OHCl)_2)$  — 0,63; апатит  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F,Cl)_2)$  — 0,36; лопарит  $((Na,Ce,Ca,Sr,Th)(Ti,Nb,Fe)O_3)$  — 0,27. Результаты ситового анализа хвостов обогащения лопаритовых руд показали большое содержание тонкой фракции ( $-0,071$  мм) — порядка 12 % общей массы хвостов [7].

В качестве источника водорастворимого органического

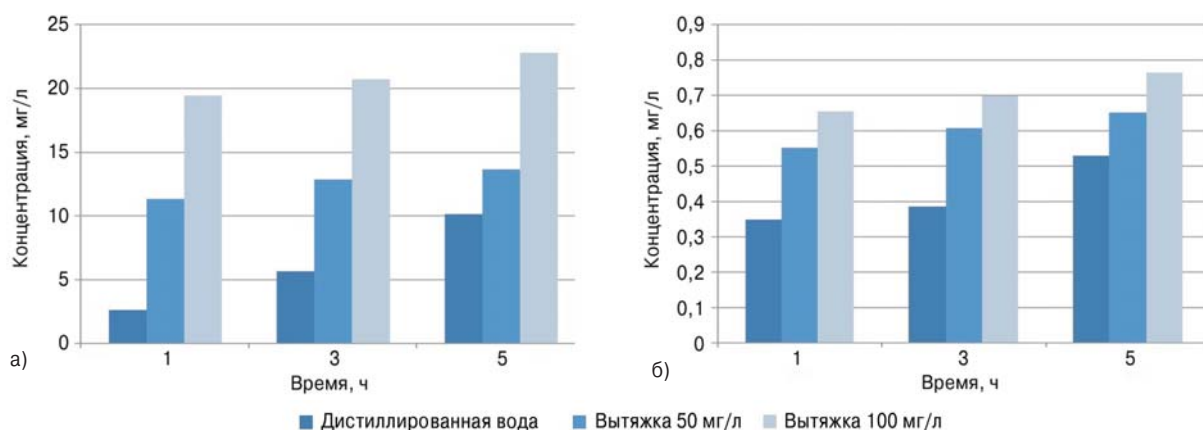


Рис. 2. Концентрация кремния (а) и алюминия (б) в исследуемых растворах после взаимодействия с хвостами обогащения лопаритовых руд (1, 3, 5 ч) в дистиллированной воде и вытяжках 50 и 100 мг/л

Fig. 2. Concentration of silicon (a) and aluminum (b) in the test solutions after interaction with the concentration tailings of loparite ores (1, 3, 5 h) in distilled water and extracts 50 and 100 mg/L

вещества использовали фрезерный торф верхового типа (ГОСТ Р 52067-2003). Водную вытяжку приготавливали при соотношении Т:Ж 1:1,5 (1) и 1:3 (2) в течение 24 ч, полученный раствор фильтровали через двойной бумажный фильтр "синяя лента". Содержание органического углерода в вытяжках составило порядка 100 мг/л (1) и 50 мг/л (2). В полученные растворы вносили навески хвостов обогащения лопаритовых руд (фракция -0,071 мм) в соотношении Т:Ж 1:10. Для оценки миграции элементов в отсутствие органического вещества проводили аналогичную серию экспериментов с дистиллированной водой. Время взаимодействия составляло 1, 3, 5 ч при непрерывном перемешивании. Полученные растворы фильтровали через мембранный фильтр марки "Влади-

пор" типа МФАС-ОС-2 и передавали на количественный химический анализ.

Для интегральной оценки токсичности хвостов текущего производства применялся метод фитотестирования [8]. Исследовали влияние водной вытяжки средней пробы и тонкой фракции хвостов обогащения на рост и развитие высших растений. За основу взята методика "Фитотест", позволяющая экспериментально определять класс опасности отходов производства. В качестве тест-культур были выбраны семена однокольных (овёс посевной *Avena sativa*) и двудольных (кресс-салат *Lepidium sativum*) растений. В чашки Петри помещали листы фильтровальной бумаги, смоченные водными вытяжками исследуемых хвостов, контролем выступала дистиллированная

вода. Время экспозиции составило 7 сут (рис. 1).

Токсическое действие отхода считается доказанным, если тест-функция — длина корней проростков по отношению к контролю — угнетение роста корней превышает 20 %.

### Экспериментальная часть

На основе данных количественного химического анализа построены диаграммы, иллюстрирующие влияние количества внесенного растворенного органического вещества (0, 50 и 100 мг  $C_{\text{общ}}/\text{л}$ ) на содержание химических элементов в результирующих растворах.

**Интенсивность разрушения минеральной матрицы материала хвостов.** Преимущественно материал хвостов представлен минералами класса калиево-натриевых силикатов (нефе-

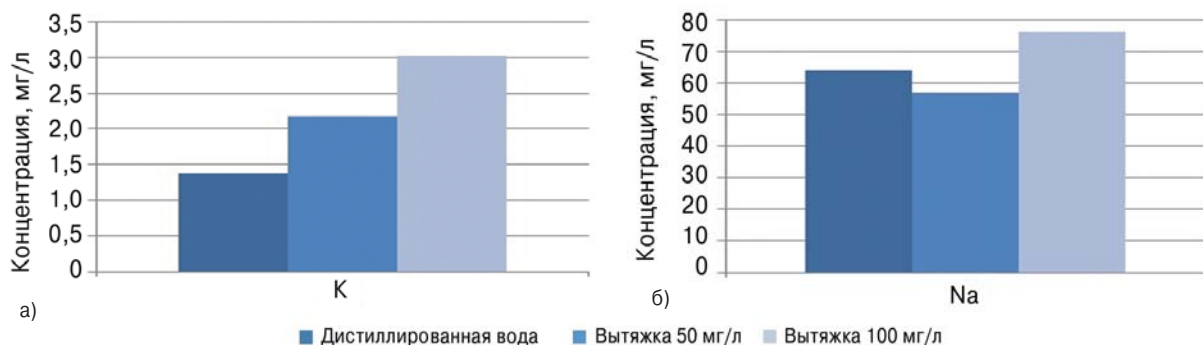
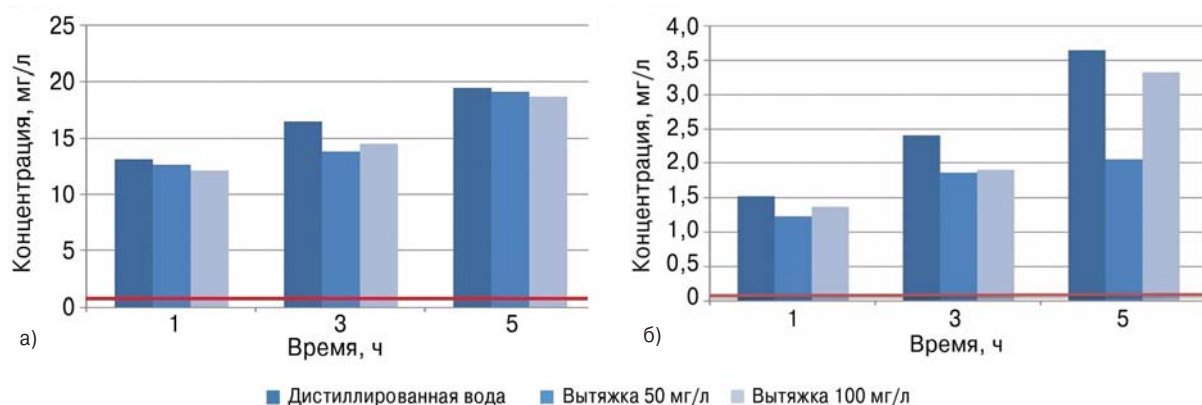


Рис. 3. Концентрация ионов калия (а) и натрия (б) в исследуемых растворах после пяти часов взаимодействия с хвостами обогащения лопаритовых руд в дистиллированной воде и вытяжках 50 и 100 мг/л

Fig. 3. Concentration of potassium (a) and sodium (b) ions in the test solutions after five hours of interaction with the concentration tailings of loparite ores in distilled water and extracts of 50 and 100 mg/l





**Рис. 4.** Концентрация фтор-иона (а) и фосфат-иона (б) в исследуемых растворах после взаимодействия с хвостами обогащения лопаритовых руд (1, 3, 5 ч) в дистиллированной воде и вытяжках 50 и 100 мг/л (линией обозначен уровень ПДК<sub>рбхз</sub> – 0,75 мг/л и 0,05 мгР/л соответственно)

**Fig. 4.** The concentration of fluorine ion (a) and phosphate ion (b) in the test solutions after interaction with the concentration tailings of loparite ores (1, 3, 5 h) in distilled water and extracts of 50 and 100 mg/L (the line indicates the level of MPC<sub>rbhz</sub> – 0.75 mg/L and 0.05 mgP/L, respectively)

лин, полевые шпаты), соответственно изменение концентраций Si, Al, K, Na в результирующем растворе иллюстрирует ускорение разрушения минеральной матрицы при добавлении органического вещества (рис. 2).

Характер изменения концентраций натрия и калия после пяти часов взаимодействия (рис. 3) свидетельствует о том, что растворение минералов происходит неравномерно с преимущественным переходом в раствор натрия.

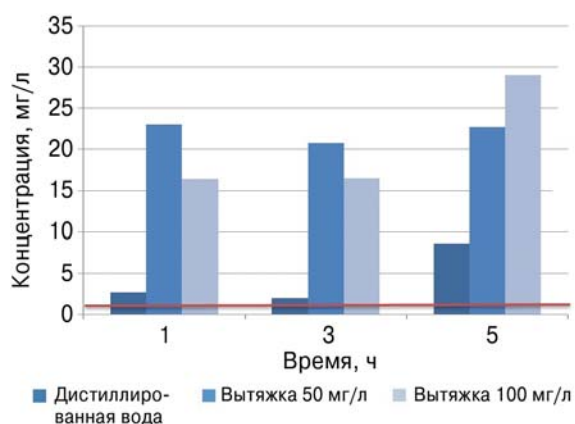
Для алюминия и кремния, входящих в состав нефелина и полевых шпатов, характерен рост концентраций в исследуемых растворах:

в меньшей степени это характерно для алюминия, в большей — для кремния. Увеличение концентрации органического вещества до 100 мг/л несколько снижает интенсивность роста содержания Al и Si по сравнению с  $C_{общ}$  — 50 мг/л, что может быть обусловлено блокированием части поверхности зерен минералов за счет адсорбции гуминовых кислот.

На рис. 4 представлены концентрации фторидов и фосфатов в результирующих растворах. Наблюдается значительное превышение уровня ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

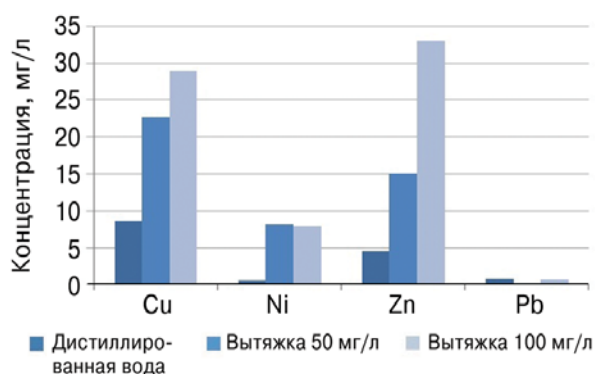
Концентрация фтора с увеличением времени взаимодействия возрастает во всех рассматриваемых растворах, причём количество внесённого органического вещества не оказывает существенного влияния. Зафиксирован резкий рост концентрации  $F$  — после одного часа взаимодействия, затем — незначительный. Характер изменения концентрации фосфат-ионов во всех рассматриваемых растворах качественно схож.

На рис. 5, 6 представлено изменение концентраций тяжёлых металлов в растворе на примере Cu, Ni, Zn, Pb.



**Рис. 5.** Концентрация ионов меди в исследуемых растворах после взаимодействия (1, 3, 5 ч) в дистиллированной воде и вытяжках 50 и 100 мг/л (линией обозначен уровень ПДК<sub>рбхз</sub> – 0,001 мг/л)

**Fig. 5.** The concentration of copper ions in the test solutions after interaction (1, 3, 5 h) in distilled water and extracts of 50 and 100 mg/L (the line indicates the level of MPC<sub>rbhz</sub> – 0.001 mg/l)



**Рис. 6.** Концентрация ионов меди, никеля, цинка и свинца в исследуемых растворах после пяти часов взаимодействия с хвостами обогащения лопаритовых руд в дистиллированной воде и вытяжках 50 и 100 мг/л

**Fig. 6.** Concentration of copper, nickel, zinc and lead ions in the test solutions after five hours of interaction with the concentration tailings of loparite ores in distilled water and extracts of 50 and 100 mg/L

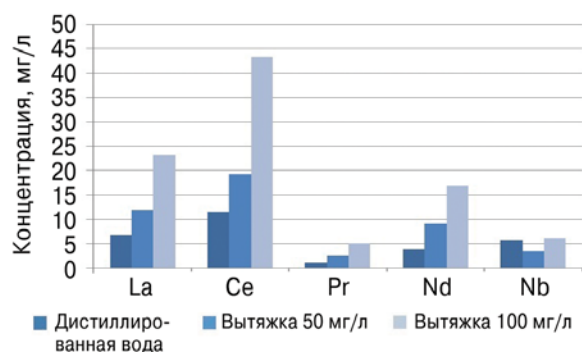


Рис. 7. Концентрация редкоземельных элементов в исследуемых растворах после 5 ч взаимодействия с хвостами обогащения лопаритовых руд в дистиллированной воде и вытяжках 50 и 100 мг/л

Fig. 7. The concentration of rare earth elements in the test solutions after five hours of interaction with the concentration tailings of loparite ores in distilled water and extracts of 50 and 100 mg/l

В водной вытяжке с содержанием  $C_{\text{общ}} = 50$  мг/л отмечено ускорение перехода металлов в раствор, в частности для меди и цинка, обусловленное образованием растворимых комплексов. Динамика изменения концентраций ТМ в растворе с содержанием  $C_{\text{общ}} = 100$  мг/л предположительно объясняется тем, что возрастающая ионная сила раствора препятствует комплексообразованию [4]. Концентрации цинка и меди в результирующих растворах после пяти часов взаимодействия многократно превышают предельно допустимые для рыбохозяйствен-

ных водоёмов: в 3,3 и в 29 раз соответственно; по никелю и свинцу превышение выявлено не было.

**Концентрации редкоземельных элементов в растворе.** Влияние водорастворимого органического вещества на переход РЗМ в раствор представлено на рис. 7. Внесение органики приводит к увеличению интенсивности перехода РЗМ в раствор, предположительно, за счёт действия фульвокислот, в течение первого часа взаимодействия пропорционально

количеству растворённого органического вещества. Процесс идёт интенсивнее для лантана, церия, неодима. Затем для большинства рассматриваемых элементов характерно снижение концентраций в связи с образованием комплексных соединений с гуминовыми веществами, что соотносится с литературными данными [9, 10].

Результаты фитотестирования водных вытяжек средней пробы и тонкодисперсных хвостов обогащения лопаритовых руд представлены в таблице. Как видно, токсическое действие (эффект торможения) оказывает натив-

ный экстракт тонкой фракции хвостов. Более чувствительным оказался овёс посевной *Аvena sativa*. Проведённое ранее фитотестирование усреднённой пробы хвостов эффекта торможения не выявило, что экспериментально подтверждает V класс опасности данных отходов [11].

### Заключение

Таким образом, результаты проведенных в статических условиях экспериментов свидетельствуют о потенциальной экологической опасности хвостов обогащения лопаритовых руд вследствие попадания минеральных частиц в почву, их взаимодействия с почвенными водами и перехода экологически опасных элементов (алюминия, фтора, цветных и редкоземельных металлов) в подвижные формы. Стоит отметить, что концентрации этих элементов в растворах после пяти часов взаимодействия превышают предельно допустимые для рыбохозяйственных водоёмов в несколько раз: фосфатов — в 40 раз; фтора — в 24 раза; цинка — в 3,3 раза; меди — в 29 раз.

Наблюдаемое увеличение перехода ТМ и РЗМ в раствор при внесении органического вещества, по-видимому, связано с интенсивным разрушением минеральной матрицы гуминовым веществом.

Методом фитотестирования установлено, что водный экстракт тонкой фракции хвостов обогащения лопаритовых руд оказывает токсическое действие на рост и развитие высших растений. В то же время для средней пробы такой эффект не выявлен. Более чувствительной тест-культурой оказался овёс посевной *Аvena sativa*.

#### Характеристика влияния водных экстракта средней пробы и тонкой фракции хвостов обогащения лопаритовых руд на семена овса и кресс-салата

Characterization of the effect of an average sample aqueous extract and a fine fraction concentration tailings of loparite ores on oat and watercress seeds

| Разведение экстракта     | Средняя длина кор-ней овса ( $L_{\text{ср}}$ ), % к контр. | Фито-эффект, % | Тест-реакция      | Средняя длина кор-ней кресс-салата ( $L_{\text{ср}}$ ), % к контр. | Фито-эффект, % | Тест-реакция      |
|--------------------------|------------------------------------------------------------|----------------|-------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------|
| Контроль                 | 100                                                        | 0              | Норма             | 100                                                                | 0              | Норма             |
| Нативный, средняя проба  | 84,58                                                      | 15,42          | Норма             | 87,97                                                              | 12,03          | Норма             |
| Нативный, тонкая фракция | 72,37                                                      | 27,63          | Эффект торможения | 77,76                                                              | 22,24          | Эффект торможения |

Работа выполнена в рамках темы НИР №0226-2019-0011 и частично поддержана из средств грантов РФФИ №18-05-60142 Арктика и №19-05-50065 Микромир.

The work was carried out within the framework of the research project NIR № 0226-2019-0011 and was partially supported by the RFBR grants No. 18-05-60142 Arctic and No. 19-05-50065 Mikromir.

## Литература

1. Волкова Н.М. Влияние горно-металлургического комплекса на окружающую среду на примере мурманской области СЗФО. Матер. XVII Геологического съезда Республики Коми "Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России". Сыктывкар, Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 2019. С. 297–299.

2. Душкова Д.О., Евсеев А.В. Анализ техногенного воздействия на геосистемы европейского севера России. Арктика и Север. 2011. № 4. С. 162–195.

3. Амосов П.В., Бакланов А.А. К вопросу оценки интенсивности пыления хвостохранилищ. Математические методы в технике и технологиях. 2015. № 1(71). С. 3–5.

4. Волков И.В. Реакции микроэлементов с гуминовыми кислотами как основа сорбционной дезактивации и очистки техногенных отходов. Автореф. дис. ... канд. хим наук: 02.00.04 "физическая химия". Екатеринбург, 2016. 164 с.

5. Mostofa K.M.G. et al. Complexation of Dissolved Organic Matter with Trace Metal Ions in Natural Waters. In: Mostofa K., Yoshioka T., Mottaleb A., Vione D. (eds) Photobiogeochemistry of Organic Matter. Environmental Science and Engineering (Environmental Engineering). Springer. 2013. URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-32223-5\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-32223-5_9). Date Views 12.09.2020.

6. Твердов А.А. Редкие металлы Ловозерского массива. Редкие земли. 2016. №3(8). С. 164–169.

7. Горячев А.А., Красавцева Е.А., Лашук В.В., Икконен П.В., Смирнов А.А., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. Исследования хвостов обогащения лопаритовых руд. Матер. Международного совещания "Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке" (Плакинский чтения-2019). Иркутск, Репроцентр А1, 2019. С. 433–434.

8. Методические рекомендации МР-2.1.7.2297-07 Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности. М., Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008. 15 с.

9. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере. Пochоведение. 2003. № 8. С. 1019–1022.

10. Переломов Л.В., Чилачава К.Б., Швыкин А.Ю., Атрошенко Ю.М. Влияние органических веществ гумуса на поглощение тяжелых металлов глинистыми минералами. Агрохимия. 2017. №2. С. 89–96.

11. Krasavtseva E.A., Maksimova V.V. Application of the phytotesting method to assess the environmental impact of the waste of Lovozersky GOK LLC. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Issue 548). IOP Publishing, 2020. URL: <https://iop-science.iop.org/article/10.1088/1755-1315/548/6/062063>. Date Views 12.09.2020.

## References

1. Volkova N.M. Vliyanie gorno-metallurgicheskogo kompleksa na okruzhayushchuyu sredu na primere murmanskoj oblasti SZFO. Mater. XVII Geologicheskogo s'ezda Respubliki Komi "Geologiya i mineral'nye resursy Evropeiskogo Severo-Vostoka Rossii". Syktyvkar, Institut geologii Komi nauchnogo tsentra Ural'skogo otdeleniya Rossiiskoi akademii nauk, 2019. S. 297–299.

2. Dushkova D.O., Evseev A.V. Analiz tekhnogennogo vozdeistviya na geosistemy evropeiskogo severa Rossii. Arktika i Sever. 2011. № 4. S. 162–195.

3. Amosov P.V., Baklanov A.A. K voprosu otsenki intensivnosti pyleniya khvostokhranilishch. Matematicheskie metody v tekhnike i tekhnologiyakh. 2015. № 1(71). S. 3–5.

4. Volkov I.V. Reaktsii mikroelementov s guminovymi kislotami kak osnova sorbtionnoi dezaktivatsii i ochistki tekhnogennykh otkhodov. Avtoref. dis. ... kand. khim nauk: 02.00.04 "fizicheskaya khimiya". Ekaterinburg, 2016. 164 s.

5. Mostofa K.M.G. et al. Complexation of Dissolved Organic Matter with Trace Metal Ions in Natural Waters. In: Mostofa K., Yoshioka T., Mottaleb A., Vione D. (eds) Photobiogeochemistry of Organic Matter. Environmental Science and Engineering (Environmental Engineering). Springer. 2013. URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-642-32223-5\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-32223-5_9). Date Views 12.09.2020.

6. Tverdov A.A. Redkie metally Lovozerskogo massiva. Redkie zemli. 2016. №3(8). S. 164–169.

7. Goryachev A.A., Krasavtseva E.A., Lashchuk V.V., Ikkonen P.V., Smirnov A.A., Makarov D.V., Masloboev V.A. Issledovaniya khvostov obogashcheniya loparitovykh rud. Mater. Mezhdunarodnogo soveshchaniya "Problemy i perspektivy effektivnoi pererabotki mineral'nogo syr'ya v 21 veke" (Plaksinskiye chteniya-2019). Irkutsk, Reprot-sentr A1, 2019. S. 433–434.

8. Metodicheskie rekomendatsii MR-2.1.7.2297-07 Obosnovanie klassa opasnosti otkhodov proizvodstva i potrebleniya po fitotoksichnosti. M., Federal'nyi tsentr gigieny i epidemiologii Rospotrebnadzora, 2008. 15 s.

9. Orlov D.S. Guminovye veshchestva v biosfere. Pochovedenie. 2003. № 8. S. 1019–1022.

10. Perelomov L.V., Chilachava K.B., Shvykin A.Yu., Atroshchenko Yu.M. Vliyanie organicheskikh veshchestv gumusa na pogloshchenie tyazhelykh metallov glinistymi mineralami. Agrokimiya. 2017. №2. S. 89–96.

11. Krasavtseva E.A., Maksimova V.V. Application of the phytotesting method to assess the environmental impact of the waste of Lovozersky GOK LLC. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Issue 548). IOP Publishing, 2020. URL: <https://iop-science.iop.org/article/10.1088/1755-1315/548/6/062063>. Date Views 12.09.2020.

E.A. Krasavtseva – ml. nauch. sotrudnik, Institut problem promyshlennoy ekologii Severa Federal'nyi issledovatel'skiy tsentr Kольский научный центр РАН (ИППЭС ФИЦ КНЦ РАН), Лаборатория природоподобных технологий и техноферной безопасности Арктики Федеральний исследовательский центр Кольский научный центр РАН (ЛПТИТБА ФИЦ КНЦ РАН), e-mail: e.krasavtseva@ksc.ru • V.V. Maksimova – ml. nauchnyy sotrudnik, ИППЭС ФИЦ КНЦ РАН, ЛПТИТБА ФИЦ КНЦ РАН, e-mail: v.maksimova@ksc.ru • D.V. Masloboev – d-r tekhn. nauk, nauchnyy rukovoditel', ИППЭС ФИЦ КНЦ РАН, e-mail: masloboev@mail.ru • D.V. Makarov – d-r tekhn. nauk, direktor, ИППЭС ФИЦ КНЦ РАН, e-mail: makarov@iner.ksc.ru • T.T. Gorbacheva – kand. biol. nauk, st. nauch. sotrudnik, ИППЭС ФИЦ КНЦ РАН, e-mail: podzol@mail.ru

E.A. Krasavtseva – Junior Research Fellow, Institute of North Industrial Ecology Problems of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences" (INEP FRC KSC RAS), Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences" (LNTESA FRC KSC RAS), e-mail: e.krasavtseva@ksc.ru • V.V. Maximova – Junior Research Fellow, INEP FRC KSC RAS, LNTESA FRC KSC RAS, e-mail: v.maksimova@ksc.ru • V.A. Masloboev – Dr. Sci. (Eng.), Academic Adviser, INEP FRC KSC RAS, e-mail: masloboev@mail.ru • D.V. Makarov – Dr. Sci. (Eng.), Director, INEP FRC KSC RAS, e-mail: makarov@iner.ksc.ru • T.T. Gorbacheva – Cand. Sci. (Biol.), Senior Research Fellow, INEP FRC KSC RAS, e-mail: podzol@mail.ru



# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

<sup>1</sup>О.П. Филиппова, <sup>1</sup>С.З. Калаева, <sup>1</sup>Н.С. Яманина, <sup>1</sup>Н.Л. Маркелова

<sup>1</sup>Ярославский государственный технический университет

Исследована возможность получения асфальтобетонной смеси с использованием в качестве наполнителя крупнотоннажных отходов машиностроительных производств – гальваношламов. Изучены свойства минерального наполнителя. Представлены основные прочностные характеристики полученных образцов асфальтобетона.

*Ключевые слова:* гальваношламы, асфальтобетон, предел прочности на сжатие

Статья поступила в редакцию 05.10.2020, доработана 12.11.2020, принята к публикации 08.02.2021

## Study of the Possibility of Obtaining Asphalt Concrete with the Use of Waste from Engineering Industries

<sup>1</sup>O.P. Filippova, <sup>1</sup>S.Z. Kalayeva, <sup>1</sup>N.S. Yamanina, <sup>1</sup>N.L. Markelova

<sup>1</sup>Yaroslavl State Technical University, 150023 Yaroslavl, Russia

The possibility of obtaining an asphalt-concrete mixture with the use of large-tonnage wastes from machine-building industries – galvanic sludge – has been studied. The properties of the mineral filler have been studied. The main structural characteristics of the obtained asphalt concrete samples were presented.

*Keywords:* galvanic sludge, asphalt concrete, compressive strength

Received 05.10.2020, revised 12.11.2020, accepted for publication 08.02.2021

DOI: 10.18412/1816-0395-2021-4-34-37

Проблемы сохранения окружающей природной среды с каждым годом все более обостряются, причем их характер обретает глобальный масштаб. Поэтому главной задачей остается внедрение малоотходных экологически безопасных технологий и процессов утилизации промышленных отходов, снижающих антропогенную нагрузку на биосферу [1].

Гальваношламы представляют собой ценное вторичное сырье, так как содержат сме-

си гидроксидов тяжелых металлов в виде суспензии или пасты в зависимости от наличия обезвреживающих устройств на станции нейтрализации [2].

В настоящей работе предлагаются технологические решения использования гальваношламов для изготовления асфальтобетонных смесей. Авторы исследовали гальваношламы Ярославского завода дизельной аппаратуры, физико-химические характеристики которого представлены в табл. 1.

Из приведенного химического состава видно, что гальваношлам содержит небольшое количество веществ, растворимых в воде, а также обладает высоким содержанием соединений железа. Можно отметить присутствие и соединений других металлов, а именно кальция, хрома, цинка.

При анализе промежуточной стадии для приготовления асфальтобетонных смесей было решено в качестве минерального наполнителя использовать галь-

ваношлам, прокаленный при 600 °С. Минеральный наполнитель вводился в образцы, не полностью заменяя доломитовую муку (промышленный стандартный минеральный наполнитель), а частично по 1; 1,2; 1,8; 2 и 3 % от необходимой массовой доли наполнителя в смеси.

Для приготовления асфальтобетонной смеси исследовали следующий состав:

- песок — 78 %;
- минеральный наполнитель — 14 %;
- битум дорожный — 8 %.

Масса полученной смеси составляет 600 г. Из нее было изготовлено три образца.

При приготовлении асфальтобетонов существуют два способа введения наполнителя в смесь: либо непосредственно, при перемешивании компонентов, либо при приготовлении асфальтового вяжущего. Указанными двумя способами получили модельные образцы асфальтобетонов [3].

Образцы формировались при помощи прессы в стандартных цилиндрических формах диаметром 5 см. Из смеси каждого вида получали по два образца примерно одного размера.

За 2 ч до проведения эксперимента часть образцов помещали в морозильную камеру при температуре -18 °С. Далее их подвергали испытаниям на растяжение при осевом раскалывании, определяли предел прочности на растяжение при раскалывании по ГОСТ 12801-98. А оставшиеся образцы нагревали до температуры 20 °С и определяли предел прочности на сжатие по ГОСТ 12801-98. Были сделаны несколько цифровых фотографий образцов для определения площади поверхности, покрытой битумом. Далее по этим образцам определяли водонасыщение. Для этого образцы взвешивали и помещали в емкости с водопроводной водой. Через 24 ч их взвешивали и определяли



**Рис. 1. Фотография образцов после раскалывания**

**Fig. 1. Photo of samples after splitting**

водонасыщение по ГОСТ 12801-98 [3].

Результаты эксперимента обрабатывали по новой разработанной авторами методике. Для этого использовали фотографии полученной плоскости раскалывания образцов (рис. 1).

На каждом образце выделяли фрагмент так, чтобы его границы не выходили за границы изображения образца.

По доле черного цвета на фото можно судить о площади образца, покрытой битумом. Далее рассчитывали процентное содержание черного цвета и таким образом судили об однородности материала.

Для исследования прочностных характеристик асфальтобетонов также готовили несколько образцов. Для сравнения были приготовлены образцы с использованием в качестве минерального наполнителя доломитовой муки, без добавок отходов машиностроения (гальваношлама).

Образцы формировали при помощи прессы в стандартных цилиндрических формах диаметром 5 см, нагретых до 80 °С. Из смеси каждого вида получали по три образца примерно одного размера. В табл. 2 представлены характеристики модельных асфальтобетонных смесей.

Как видно из табл. 2, при добавлении гальваношлама в образцы основные показатели асфальтобетонов, а именно предел прочности на сжатие, предел прочности на растяжение при раскалывании и водопоглощение, начинают расти с увеличением массовой доли наполнителя до 1,2 %, а при дальнейшем росте количества наполнителя начинают снижаться. Такое изменение показателей может быть связано с увеличением доли твердых частиц и невозможностью тщательного распределения наполнителя по всему объёму смеси. Поэтому для дальнейших испытаний, а именно снятия

**Таблица 1. Физико-химические характеристики гальваношлама**  
**Table 1. Physicochemical characteristics of galvanic sludge**

| Показатель                                              | Гальваношлам |
|---------------------------------------------------------|--------------|
| Потеря массы, %:                                        |              |
| при просушивании                                        | 74,8         |
| при прокаливании                                        | 4,37         |
| Содержание веществ, нерастворимых в соляной кислоте, %: | 2,87         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                          | 53           |
| CaO                                                     | 0,21         |
| ZnO                                                     | 2,41         |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                          | 2,5          |
| Содержание веществ, растворённых в воде, %              | 0,66         |
| Массовая доля воды по Дину-Старку, %                    | 73,3         |

**Таблица 2. Характеристики модельных асфальтобетонов при различном наполнителе**  
**Table 2. Characteristics of model asphalt concrete with different aggregates**

| Показатель                               | ГОСТ<br>№9128-13 | Массовая доля наполнителя, % |              |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------------------|------------------|------------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                          |                  | Доломитовая мука             | Гальваношлам |       |       |       |       |       |       |
|                                          |                  |                              | 14           | 1     | 1,2   | 1,8   | 2     | 3     | 10    |
| Предел прочности, МПа:                   |                  |                              |              |       |       |       |       |       |       |
| на сжатие                                | > 2,5            | 4,67                         | 4,98         | 5,03  | 4,96  | 4,72  | 4,68  | 3,91  | 3,49  |
| на растяжение при раскалывании           | > 2,5            | 4,53                         | 4,71         | 4,76  | 4,74  | 4,58  | 4,52  | 3,67  | 3,37  |
| Водонасыщение через 1 сут, %             | 1,0–2,5          | 1,90                         | 2,47         | 2,24  | 2,10  | 2,02  | 1,83  | 1,79  | 1,84  |
| Площадь поверхности, покрытой битумом, % | –                | 92,57                        | 92,38        | 92,88 | 92,53 | 91,87 | 91,84 | 91,80 | 91,75 |

температурной кинетики, частично заменяли минеральный наполнитель на отход машиностроительного производства в количестве 1,2 %.

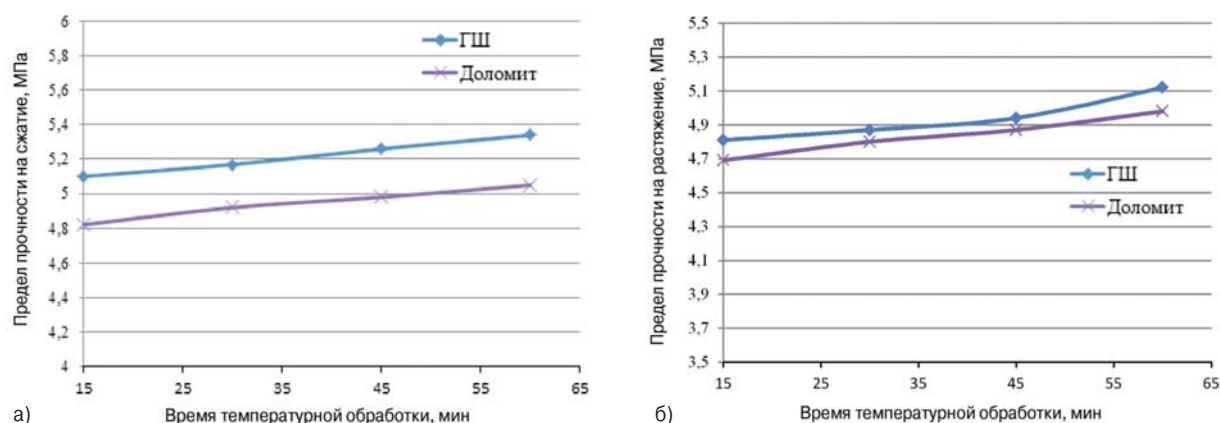
Свойства асфальтобетонов в сильной степени зависят от температурной обработки, поэтому было исследовано влияние температуры на прочностные характеристики асфальтобетонов. Сначала готовили песок. Для этого брали два сита с отверстиями диаметром 0,14 и 2,5 мм, составляли из них колонну и просеивали через нее песок. После этого для исследования брали среднюю фракцию. Далее готовили к анализу минеральный наполнитель — гальваношлам и доломитовую муку. Для этого измельчали его в фарфоровой ступке пестиком и просеивали через сито с отверстиями диаметром 100 мкм.

*Введение наполнителя в битум:* взвешивали в специально подготовленные баночки по 48 г битума (массовая доля битума 8 % от массы смеси). Образцы готовили с гальваношламом, прокаленным при 600 °С, и доломитовой мукой по четыре образца каждой серии. Массовая доля прокаленного гальваношлама составляла 1,2 % от массовой доли битума, а оставшиеся 13,8 % — доломитовая мука. Далее наполненные образцы помещали в муфельную печь, доведенную до температуры 150 °С, и выдерживали в течение 15, 30, 45 и 60 мин.

*Ведение наполнителя в песок:* взвешивали необходимое количество песка и минерального наполнителя на технических электронных весах и затем перемешивали в мельнице в течение 60 мин. В качестве наполнителя использовали

исходный гальваношлам, который еще не подвергался температурной обработке. В качестве стандартных образцов использовали смесь песка, прокаленного при заданных температурах, и доломитовой муки. Затем смесь помещали в муфельную печь для её температурной обработки. Смеси подвергали прокатке при 300, 600 и 900 °С в течение 1 ч. Затем оставляли остывать на сутки. По истечении суток в подготовленные баночки отбирали необходимое количество битума и нагревали его до размягчения. Далее в расплавленный битум всыпали смесь песка и минерального наполнителя. Все смеси тщательно перемешивали и оставляли примерно на сутки.

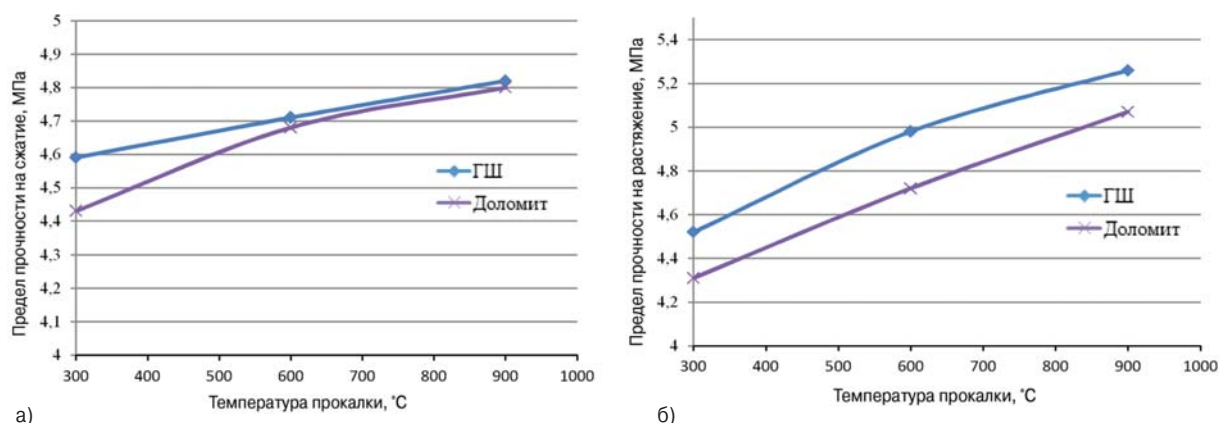
Для сравнения были приготовлены образцы с использованием в качестве минерального наполнителя доло-



**Рис. 2. Зависимость предела прочности на сжатие (а) и растяжение при раскалывании (б) от времени температурной обработки наполненного битумного материала**

**Fig. 2. Dependence of the ultimate compressive strength (a) and ultimate tension (b) on the duration of heat treatment of the filled bituminous material**





**Рис. 3. Зависимость предела прочности на сжатие (а) и растяжение при раскалывании (б) от температуры прокалики минерально-песчаной смеси**

**Fig. 3. Dependence of the ultimate compressive strength (a) and ultimate tension (b) on the calcination temperature of the mineral-sand mixture**

митовой муки, без добавок отходов машиностроения.

Из получившихся смесей формировали образцы при помощи прессы в стандартных цилиндрических формах диаметром 5 см, нагретых до 80 °С. Из смеси каждого вида получали по три образца примерно одного размера. На основании проведенных экспериментов строили графические зависимости основных показателей модельных асфальтобетонов — предела прочности на сжатие и предела прочности на растяжение при раскалывании — от времени температурной обработки наполненного битумного материала (рис. 2).

В результате проведенного эксперимента представлены кинетические зависимости

полученных образцов модельных асфальтобетонов от времени температурной обработки наполненного битумного материала (см. рис. 2), а также от температуры прокалики минерально-песчаной смеси (рис. 3). Установлено, что образцы, приготовленные с использованием гальваношлама, соответствуют требованиям ГОСТ №9128-13 и могут быть использованы для приготовления асфальтобетонных покрытий. Но, как видно из представленных графических зависимостей, образцы, приготовленные с использованием в качестве наполнителя гальваношлама, обладают лучшими технологическими характеристиками по сравнению со стандартными образцами, приготовлен-

ными с доломитовой мукой. Причиной данных изменений могут быть окислительные процессы в смеси, протекающие под действием гальваношлама.

Кроме того, заметно улучшаются технологические характеристики при увеличении продолжительности температурной обработки битумного материала и повышении температуры прокалики минерально-песчаной смеси.

Таким образом, внедрение предлагаемой технологии позволит решить не только экологические задачи, но и экономические, так как с использованием вторичного сырья снизится себестоимость покрытий при сохранении основных технических характеристик.

## Литература

1. Соколов Э.М., Макаров В.М., Володин Н.И. Комплексная утилизация гальваношламов машиностроительных предприятий. Тула, ТулГУ, 2006. 264 с.
2. Бек Р.Ю. Воздействие гальванических производств на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба: аналитический обзор. Новосибирск, ГПНТБ СО АН СССР, 1991. 88 с.
3. [Электронный ресурс] URL: <http://www.npstc.ru/blog/obezvrezhivanie-i-utilizacija-galvanoshamov-i-otrabotannyh-travilnyh-rastvorov> (дата обращения 17.09.2020).

## References

1. Sokolov E.M., Makarov V.M., Volodin N.I. Kompleksnaya utilizatsiya gal'vanoshamov mashinostroitel'nykh predpriyatii. Tula, TulGU, 2006. 264 s.
2. Bek R.Yu. Vozdeistvie gal'vanicheskikh proizvodstv na okruzhayushchuyu sredyu i sposoby snizheniya nanosimogo ushcherba: analiticheskii obzor. Novosibirsk, GPNTB SO AN SSSR, 1991. 88 s.
3. [Elektronnyi resurs] URL: <http://www.npstc.ru/blog/obezvrezhivanie-i-utilizacija-galvanoshamov-i-otrabotannyh-travilnyh-rastvorov> (data obrashcheniya 17.09.2020).

О.П. Филиппова – д-р техн. наук, профессор, Ярославский государственный технический университет (ЯГТУ), e-mail: bonifak@yandex.ru • С.З. Калаева – канд. техн. наук, доцент, ЯГТУ, e-mail: kalaevaz@ystu.ru • Н.С. Яманина – канд. техн. наук, доцент, ЯГТУ, e-mail: ns\_yamanina@mail.ru • Н.Л. Маркелова – канд. техн. наук, доцент, ЯГТУ, e-mail: gurylevanl@ystu.ru

O.P. Filippova – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Yaroslavl State Technical University (YSTU), 150023 Yaroslavl, Russia, e-mail: bonifak@yandex.ru • S.Z. Kalayeva – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, YSTU, e-mail: kalaevaz@ystu.ru • N.S. Yamanina – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, YSTU, e-mail: ns\_yamanina@mail.ru • N.L. Markelova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, YSTU, e-mail: gurylevanl@ystu.ru

# КОМБИНИРОВАННЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ШЕЛКОМОТАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

<sup>1</sup>Ф.Ф. Умуров, <sup>1</sup>М.М. Амонова, <sup>2</sup>М.Р. Амонов

<sup>1</sup>Бухарский государственный медицинский институт, Республика Узбекистан,

<sup>2</sup>Бухарский государственный университет, Республика Узбекистан

Представлен коагуляционно-флокуляционно-адсорбционный метод очистки сточных вод сложного состава с помощью композиционного реагента. Эффективность очистки достигает 97–98 %.

*Ключевые слова:* очистка сточных вод, сорбент, флокулянт, коагулянт, композиционные реагенты, шелкомотальное производство

Статья поступила в редакцию 30.11.2020, доработана 28.12.2020, принята к публикации 10.01.2021

## Combined Method of Wastewater Treatment of Silk-Winding Industries

<sup>1</sup>F.F. Umurov, <sup>1</sup>M.M. Amonova, <sup>2</sup>M.R. Amonov

<sup>1</sup>Bukhara State Medical Institute, 200118 Bukhara, Republic of Uzbekistan,

<sup>2</sup>Bukhara State University, 210117 Bukhara, Republic of Uzbekistan

Presented coagulation-flucular-absorption method of wastewater treatment of complex composition with the help of a composite reagent. The efficiency of cleaning reaches 97–98 %.

*Keywords:* wastewater treatment, sorbent, flucular, coagulant, composite reagents, silkworm production

Received 30.11.2020, revised 28.12.2020, accepted for publication 10.01.2021

DOI: 10.18412/1816-0395-2021-4-38-43

Разработка технологии очистки сточных вод с помощью реагентной обработки на основе сорбентов, коагулянтов и флокулянтов — актуальная научно-практическая задача.

Наиболее часто для этих целей применяют сорбционный метод очистки, эффективность которого зависит от свойств используемого сорбента, коагулянта и флокулянта. Разработка и исследование сорбентов на основе самого различного минерального и органического сырья, флокулянтов на основе синтетических полимеров и минералов представляют большой интерес

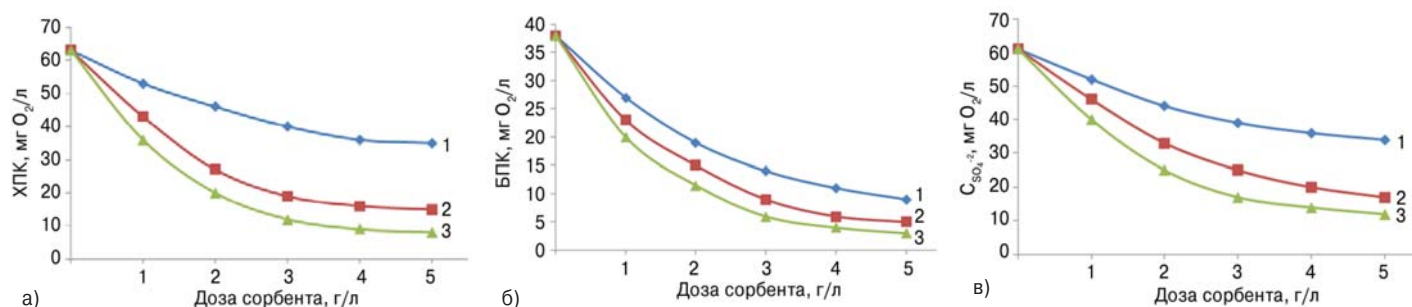
в научном и практическом аспекте. Природные сорбенты имеют ряд преимуществ перед синтетическими — невысокую стоимость, радиационную устойчивость, экологическую безопасность [1–3].

### Постановка задачи

Несмотря на большое количество исследований процессов сорбции, флокуляции и коагуляции, касающихся очистки сточных вод шелкомотальных фабрик, многие вопросы до сих пор остаются невыясненными: не существует теоретического обоснования подбора флокулянтов и коагулянтов, отсутствует единое

мнение о механизмах процессов, протекающих при гидролизе флокулянтов и коагулянтов, а также свойствах образующихся при этом агрегатов, не определены основные причины уменьшения эффективности действия коагулянтов и флокулянтов с понижением температуры и т.п. [4–8].

Данная работа посвящена разработке комбинированного способа очистки сточных вод шелкомотальных производств с использованием твердых композиционных реагентов в системе сорбент-коагулянт-флокулянт, обеспечивающих повышенное качество очищаемой воды при одновременном



**Рис. 1. Зависимость параметров очистки сточных вод 2-го потока от дозы сорбента:**

а – ХПК; б – БПК; в –  $C_{SO_4^{2-}}$ ; 1 – сорбционная очистка; 2 – сорбционно-коагуляционная очистка; 3 – сорбционно-коагуляционно-флокуляционная очистка

**Fig. 1. Dependence of the 2nd stream wastewater treatment parameters on the sorbent dose:**

а – COD; б – BOD; в –  $C_{SO_4^{2-}}$ ; 1 – sorption purification; 2 – sorption-coagulative purification; 3 – sorption-coagulative flocculation

упрощении и удешевлении процесса ее очистки. В качестве сорбента использовали каолин и бентонит при соотношении 1:1 по 2,0 г/л, в качестве коагулянта  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  и  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  при концентрации 0,5 и 0,75 г/л соответственно и флокулянт ПАА — 0,15 г/л. В качестве объекта исследования были выбраны сточные воды шелкомотального производства СП ООО "BBS" г. Бухары Республики Узбекистан.

Для разработки рациональной технологии глубокой очистки сточных вод предприятий шелкомотальных производств авторы придерживались принципа разделения стоков по характеру загрязнений на два основных потока:

1-й поток — сточные воды, образующиеся в процессе запаривания коконов, варки шелковой ткани в мыльном растворе с целью освобождения шелкового клея (серицина) и естественных красителей, а также компонентов шликты,

которая должна легко удаляться из ткани перед отделкой;

2-й поток — сточные воды красильного, печатного цехов и промывки набивных тканей после набивки.

В табл. 1 приведены показатели загрязнений сточных вод предприятия СП ООО "BBS".

Установление зависимостей характеристик реагентов от условий их образования, химического состава флокулянта и коагулянта, природы частиц сорбента дисперсной фазы позволили целенаправленно разработать новые композиции на основе сорбента, флокулянта и коагулянта, оптимизировать условия их введения и добиться максимальной эффективности процесса очистки воды.

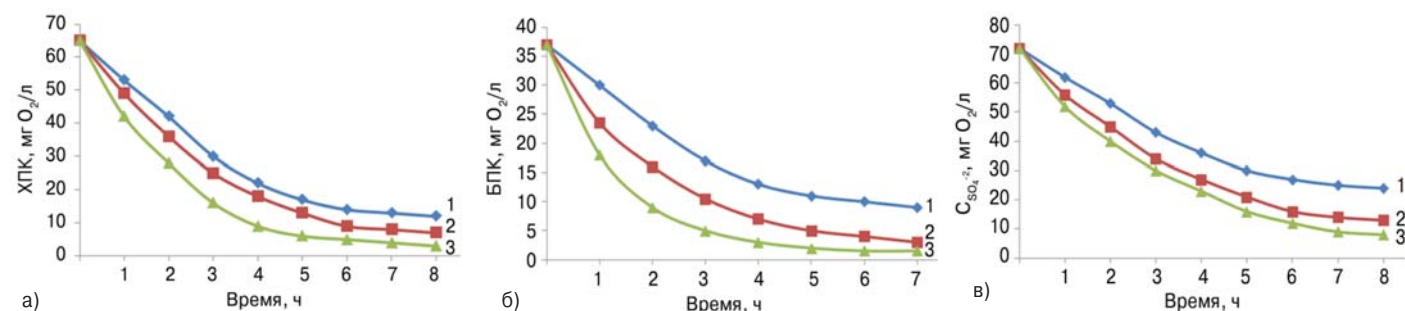
В процессе исследований определяли эффективность очистки сточных вод при различной дозе добавленного сорбента. Количественное измерение состава осветленных вод проводилось после вторичного отстаивания по показателям ХПК, БПК<sub>5</sub>, кон-

центрации сульфатов, хлоридов и фосфатов. Результаты сорбционной, сорбционно-коагуляционной и сорбционно-коагуляционно-флокуляционной очистки представлены на рис. 1.

**Таблица 1. Характеристики сточных вод шелкомотального производства 1-го и 2-го потоков**

**Table 1. Characteristics of 1st and 2nd wastewater streams of silk-winding production**

| Показатели                         | Поток   |         |
|------------------------------------|---------|---------|
|                                    | 1       | 2       |
| рН                                 | 8,0     | 9,6     |
| Взвешенные вещества, мг/л          | 150–200 | 350–400 |
| Красители, мг/л:                   |         |         |
| естественные                       | 1,7     | –       |
| синтетические                      | –       | 11,6    |
| ПАВ, мг/л                          | 20      | 40      |
| Щелочность общая, мг-экв/л         | 9,1     | 8,0     |
| Сухой остаток, мг/л                | 200     | 400     |
| Концентрация, мг/л:                |         |         |
| хлоридов                           | 31      | 48      |
| сульфатов                          | 50      | 170     |
| фосфора (в пересчете на $P_2O_5$ ) | 2,5     | 6,7     |
| ионов аммония                      | 4,6     | 5,7     |
| БПК <sub>полн</sub> , мг $O_2$ /л  | 126     | 247     |
| ХПК, мг $O_2$ /л                   | 160     | 210     |
| Прозрачность по шрифту, см         | 2       | 3       |



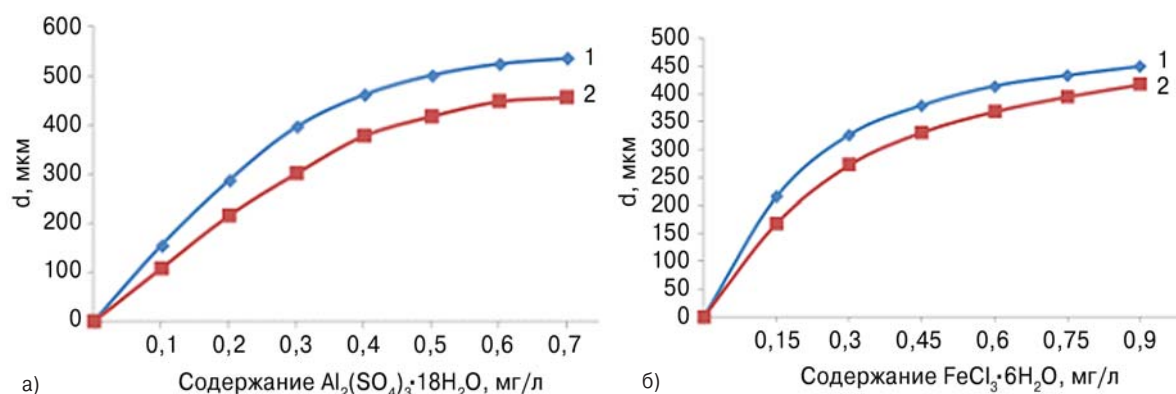
**Рис. 2. Зависимость параметров очистки сточных вод 2-го потока от продолжительности процесса:**

а – ХПК; б – БПК; в –  $C_{SO_4^{2-}}$ ; 1 – сорбционная очистка; 2 – сорбционно-коагуляционная очистка; 3 – сорбционно-коагуляционно-флокуляционная очистка

**Fig. 2. Dependence of the 2nd stream wastewater treatment parameters on the process duration:**

а – COD; б – BOD; в –  $C_{SO_4^{2-}}$ ; 1 – sorption purification; 2 – sorption-coagulative purification; 3 – sorption-coagulative flocculation





**Рис. 3. Зависимость среднего диаметра коагулянтов от содержания сульфата алюминия (а) и хлорида железа (б) при очистке сточных вод 2-го потока:**

1 –  $G = 110 \text{ c}^{-1}$ ; 2 –  $G = 290 \text{ c}^{-1}$

**Fig. 3. Dependence of the average diameter of coagulants on the content of aluminum sulphate (a) and iron chloride (b) during the 2nd stream wastewater treatment:**

1 –  $G = 110 \text{ c}^{-1}$ ; 2 –  $G = 290 \text{ c}^{-1}$

Зависимости параметров очистки сточных вод 2-го потока от продолжительности процесса представлены на рис. 2.

Значения параметров определяли каждый час в течение первых 2 ч и через 6 ч от начала проведения эксперимента. Процесс сорбционно-коагуляционно-флокуляционной очистки реализуется в первые 2 ч контакта сорбента со сточной водой и далее значения параметров изменяются незначительно. Резкое снижение концентрации органических примесей сточных вод в первые часы свидетельствует о протекании физической сорбции. Дальнейшее плавное снижение обусловлено биологическим окислением. Кинетическая кривая изменения показателя ХПК показывает, что в первые 2 ч контакта со сточной водой сорбционно-коагуляционная очистка протекает с максимальной интенсивностью, что связано с сорбцией биорезистентных компонентов сорбентом. Значение показателя БПК в течение первых 2 ч резко изменяется, так как при протекании комплексной очистки происходит образование биопленки. Эффективная очистка от сульфатного иона происходит в результате более полного и быстрого удаления органических примесей, наличия твердого пористого минерального

материала и изменения значения pH в сторону слабощелочной среды, что влияет на интенсивный рост очистки.

Размеры частиц коагулянта определяли с помощью оптического блока лазерного анализатора дисперсности MasterSizer 3000, соединенного посредством насоса с сосудом, снабженным механической мешалкой, в котором проводили процесс коагуляции. На первом этапе эксперимента дистиллированную воду пропускали через мембранный фильтр с размером пор 0,2 мкм под давлением 0,1–0,2 МПа. Значение pH системы  $8,5 \pm 0,1$  создавали с помощью  $\text{KHCO}_3$  (8 ммоль/дм³), для регулирования ионной силы использовали  $\text{NaCl}$  (8 ммоль/дм³). К полученному раствору добавляли расчетное количество коагулянтов  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Систему перемешивали в течение 1,5 мин со скоростью 500 об/мин, затем отключали насос и через 30 мин определяли размеры частиц. Поскольку при этом движении жидкости через измерительную ячейку не осуществлялось, рост частиц происходил в статических условиях.

Размер агрегатов, формирующихся при гидролизе коагулянтов с различной основностью, возрастал с увеличением содержания сульфата алю-

миния и хлорида железа в интервале скоростного градиента 110–230  $\text{c}^{-1}$  (рис. 3).

Установлено, что сульфат алюминия образует самые крупные коагуляционные агрегаты, которые осаждаются с более высокой скоростью, чем агрегаты из хлорида железа (скорость седиментации 0,004–0,005 и 0,002–0,003 м/с соответственно). Именно этим фактом можно объяснить большую эффективность соединения ионов алюминия по сравнению с ионами железа в большинстве процессов удаления загрязнений из воды [9, 10].

На параметры агрегатов, образующихся при гидролизе коагулянтов, также влияют условия диспергирования, которые можно характеризовать величиной скоростного градиента  $G$ . Наиболее крупные агрегаты из сульфата алюминия получены при интенсивности диспергирования 40  $\text{c}^{-1}$ , агрегаты из хлорида железа — при 20  $\text{c}^{-1}$ . Увеличение интенсивности диспергирования до 270  $\text{c}^{-1}$  приводило к уменьшению размера агрегатов в результате их механического разрушения.

Учитывая, что скорость процессов сорбции и десорбции зависит от концентрации вещества на поверхности адсорбента и в растворе, авторы изменяли дозы коагулянтов с

целью понижения содержания ХПК в сточных водах.

Снижение концентрации ХПК при очистке сточных вод второго потока в зависимости от дозы коагулянтов представлены в табл. 2.

Изучение эффективности очистки сточных вод шелкоматального производства в зависимости от доз минеральных коагулянтов позволило определить, что оптимальные дозы для сульфата алюминия составляют 0,5 г/л и для хлорида железа — 0,75 г/л (считая на безводный продукт соли), при этом эффективность очистки по показателю ХПК достигает 76–85 %, по интенсивности окраски — 85–96 %.

Исследования показали, что дальнейшее увеличение доз этих минеральных коагулянтов практически не повышает эффективность очистки.

Необходимо отметить, что для максимального извлечения загрязнений процесс флокуляции следует вести в диапазоне оптимальных величин pH [11–13]. Экспериментально определено, что наибольший эффект очистки сточных вод шелкоматальных предприятий при использовании в качестве флокулянта ПАА достигается в интервале значений pH среды от 8,5 до 9,5.

При изучении адсорбции флокулянта электрокинетическим методом показано, что отрицательный электрокинетический потенциал (ЭКП) частиц загрязнений сточных вод красильного производства уменьшается с увеличением дозы флокулянта. Аналогичные зависимости снижения отрицательной величины ЭКП дисперсных загрязнений от дозы флокулянта были получены при флокуляционной очистке сточных вод 1-го потока процесса переработки коконов.

Полученные результаты подтверждают электростатический характер взаимодействий частица—флокулянт как для низкомолекулярных, так и высокомолекулярных флокулян-

**Таблица 2. Эффективность очистки сточных вод 2-го потока шелкоматального производства оптимальными количествами минеральных коагулянтов**  
**Table 2. Efficiency of 2nd stream wastewater purification from silk-based production with optimal quantities of mineral coagulants**

| Поступающая вода          |                                        | Коагулянт                                                           |           | pH         |               | Эффективность очистки        |                                        | Объем осадка, % |
|---------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------|------------|---------------|------------------------------|----------------------------------------|-----------------|
| ХПК, мг O <sub>2</sub> /л | интенсивность окраски по разведению, % | химическая формула                                                  | доза, г/л | до очистки | после очистки | по ХПК, мг O <sub>2</sub> /л | интенсивность окраски по разведению, % |                 |
| 210                       | 1:218                                  | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O | 0,5       | 9,14       | 7,20          | 44,1                         | 87,2                                   | 3,72            |
| 210                       | 1:218                                  | FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                | 0,75      | 9,14       | 7,34          | 41,2                         | 90,1                                   | 4,16            |
| 256                       | 1:360                                  | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O | 0,5       | 8,23       | 6,56          | 63,2                         | 85,1                                   | 3,40            |
| 256                       | 1:360                                  | FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                | 0,75      | 8,23       | 6,92          | 61,3                         | 88,4                                   | 3,60            |
| 185                       | 1:420                                  | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O | 0,5       | 8,94       | 6,81          | 32,1                         | 93,6                                   | 4,70            |
| 185                       | 1:420                                  | FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                | 0,75      | 8,94       | 6,82          | 33,1                         | 95,1                                   | 5,76            |
| 240                       | 1:580                                  | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O | 0,5       | 9,70       | 6,78          | 48,2                         | 89,3                                   | 3,83            |
| 240                       | 1:580                                  | FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                | 0,75      | 9,70       | 6,70          | 46,4                         | 94,9                                   | 4,36            |
| 160                       | 1:390                                  | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O | 0,5       | 9,68       | 7,16          | 25,3                         | 95,1                                   | 3,53            |
| 160                       | 1:390                                  | FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                | 0,75      | 9,68       | 6,88          | 21,7                         | 96,2                                   | 3,76            |
| 280                       | 1:210                                  | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O | 0,5       | 9,62       | 7,25          | 45,4                         | 83,1                                   | 3,32            |
| 280                       | 1:210                                  | FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                | 0,75      | 9,62       | 7,02          | 42,6                         | 85,2                                   | 4,10            |
| 170                       | 1:850                                  | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O | 0,5       | 8,76       | 7,10          | 28,2                         | 92,1                                   | 4,67            |
| 170                       | 1:850                                  | FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                | 0,75      | 8,76       | 7,69          | 23,2                         | 94,4                                   | 4,84            |

тов, на основе чего обоснован механизм адсорбции флокулянтов.

Замечено, что причиной снижения ЭКП частиц при добавлении низкомолекулярных полиэлектролитов FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O является адсорбция макромолекул на отдельных участках частиц бентонита и каолина, которая снижает заряд этих участков и, следовательно, общий заряд частиц [14–16]. Такая адсорбция возможна, так как размеры макромолекул полиэлектролита ПАА (0,075–0,1 мкм) значительно меньше размера частиц дисперсных загрязнений сточных вод, который обычно превышает 5 мкм.

Высокомолекулярные флокулянты (ПАА), размер макромолекул которых достигает нескольких десятков микрометров, адсорбируются на поверхности частиц только частью сегментов макромолекул, что также приводит к снижению величины электрокинетического потенциала.

Заметим, что величина снижения ЭКП дисперсных загрязнений зависит от дозы,

вида флокулянта и состава сточной воды. Суспензия бентонита и каолина, которую можно отнести к однокомпонентным системам, при обработке флокулянтами приводит к резкому уменьшению ЭКП частиц бентонита и каолина (табл. 3) [17].

Как видно, снижение ЭКП частиц бентонита и каолина с +5 до -9,0 мВ происходит при концентрациях Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 0,25–0,5 г/л, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O — 0,75–1,0 г/л, что является значительно меньшей дозой по сравнению с обычно применяемыми для очистки сточных вод (1,5–10,0 мг/л).

Соответственно, при дальнейшем увеличении дозы флокулянтов величина ЭКП частиц бентонита становится положительной и растет до некоторой предельной величины, которая соответствует адсорбционному насыщению поверхности и зависит только от вида флокулянта. Эта предельная величина ЭКП была использована в данной работе для оценки реальной величины заряда макромолекул флокулянта в вод-

**Таблица 3. ЭКП суспензии сорбента при различной концентрации минеральных коагулянтов и флокулянтов сточных вод 2-го потока**  
**Table 3. ECP of sorbent suspension at different concentrations of mineral coagulants and the 2nd stream wastewater flocculants**

| Соотношение<br>бентонита и<br>каолина | Концентрация, г/л |             |                                                                     | ЭКП, мВ |
|---------------------------------------|-------------------|-------------|---------------------------------------------------------------------|---------|
|                                       | флокулянта        | коагулянтов |                                                                     |         |
|                                       |                   | ПАА         | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O |         |
| 1:0,5                                 | 0,25              | –           | –                                                                   | +3,0    |
|                                       | 0,5               | –           | –                                                                   | +4,0    |
|                                       | –                 | 0,5         | –                                                                   | +4,0    |
|                                       | –                 | 0,75        | –                                                                   | +3,0    |
|                                       | –                 | –           | 0,75                                                                | +3,0    |
|                                       | –                 | –           | 1,0                                                                 | +1,0    |
| 1:1                                   | 0,25              | –           | –                                                                   | –2,0    |
|                                       | 0,5               | –           | –                                                                   | –4,0    |
|                                       | –                 | 0,5         | –                                                                   | –5,0    |
|                                       | –                 | 0,75        | –                                                                   | –7,0    |
|                                       | –                 | –           | 0,75                                                                | –6,0    |
|                                       | –                 | –           | 1,0                                                                 | –9,0    |
| 0,5:1                                 | 0,25              | –           | –                                                                   | +4,0    |
|                                       | 0,5               | –           | –                                                                   | +5,0    |
|                                       | –                 | 0,5         | –                                                                   | +3,0    |
|                                       | –                 | 0,75        | –                                                                   | +4,0    |
|                                       | –                 | –           | 0,75                                                                | +4,0    |
|                                       | –                 | –           | 1,0                                                                 | +1,0    |
| 1:1                                   | 0,5               | 0,75        | –                                                                   | +7,0    |
|                                       | 0,5               | –           | 1,0                                                                 | +11,0   |
|                                       | 0,5               | 0,75        | 1,0                                                                 | +17,0   |

ных растворах с учетом их конформационного состояния.

Как видно, оптимальной дозе флокулянта соответствовала определенная отрицательная величина ЭКП частиц загрязнений, которая зависела от вида флокулянта и состава сточной воды, т.е. наибольшая эффективность

очистки наблюдалась, когда частицы были покрыты в основном низкомолекулярным коагулянтом (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), а полимером только частично. Это объясняется тем, что процесс хлопьеобразования частиц дисперсной фазы с адсорбированными макромолекулами флокулянта может проходить

только при наличии свободной поверхности частиц загрязнений [18].

Степень заполнения поверхности макромолекулами флокулянта (величину  $\theta$ ) было предложено вычислять по формуле

$$\theta = (\text{ЭКП}_{\text{исх}} - \text{ЭКП}_{\text{кон}}) / \text{ЭКП}_{\text{флок}},$$

где ЭКП<sub>исх</sub> и ЭКП<sub>кон</sub> — электрокинетический потенциал частиц в исходной сточной воде и при данной дозе флокулянта; ЭКП<sub>флок</sub> — заряд флокулянта (величина ЭКП, соответствующая предельной адсорбции флокулянта на частицах бентонита).

Характеристики флокулянтов и дисперсных загрязнений сточных вод в процессе флокуляции, полученные на основе электрокинетических измерений, представлены в табл. 4 и служат для сравнительной оценки различных флокулянтов и минеральных коагулянтов, прогнозирования эффективности их применения.

### Заключение

Разработан новый коагуляционно-флокуляционно-адсорбционный способ очистки сточных вод сложного состава, включающий стадии регулирования pH, обработки с помощью композиционного реагента, отделения осадка, сорбции и фильтрации, применение которого позволяет удалять красители, ПАВ и сложные органические и неорганические примеси с эффективностью 97,0–98,7 %.

Показано, что использование композиционных реагентов увеличивает скорость седиментации коагуляционных агрегатов и степень очистки относительно их водных аналогов (предварительно растворенных или суспензированных реагентов), упрощает процесс очистки (уменьшает число технологических стадий введения реагентов с 2–3 до 1), а также уменьшает количество вводимого коагулянта в 1,2–1,5 раза.

**Таблица 4. Электрокинетические характеристики флокулянтов и дисперсных загрязнений сточных вод 1-го потока в процессе флокуляции в присутствии минеральных коагулянтов**

**Table 4. Electrokinetic characteristics of flocculants and dispersed contamination of the 1st stream waste water in the flocculation process with mineral coagulants**

| Флокулянт                                                                                                             | ЭКП, мВ | Оптимальная<br>доза, г/л | ЭКП <sub>исх</sub> | ЭКП <sub>кон</sub> | θ    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------------------------|--------------------|--------------------|------|
|                                                                                                                       |         |                          | мВ                 |                    |      |
| ПАА                                                                                                                   | +37     | 0,5                      | +15                | +4                 | 0,29 |
| FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                                                                  | +34     | 0,75                     | +16                | +8,0               | 0,24 |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O                                                   | +32     | 0,05                     | +13                | +7,0               | 0,19 |
| ПАА + FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                                                            | +40     | 0,5–0,75                 | +14                | –8,0               | 0,30 |
| ПАА + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O                                             | +38     | 0,5–0,5                  | +18                | –15                | 0,60 |
| FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O +<br>+ Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O       | +36     | 0,75–0,5                 | +16                | –10                | 0,44 |
| ПАА + FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O +<br>+ Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O | +44     | 0,5–0,75–0,5             | +12                | –6                 | 0,41 |



## Литература

1. Шихалева Е.П. Метод электрохимического коагулирования для очистки сточных вод. Экология производства. 2012. № 4. С. 62–69.
2. Гришин Б.М., Салмин С.М. Исследование реагентной очистки природных вод с применением алюмосодержащих коагулянтов. Сб. тр. Междунар. науч.-практ. конф. "Актуальные проблемы инженерных наук в области промышленности, экологии и охраны водных ресурсов". Пенза, ПГУАС. 2012. С. 116–119.
3. Домрачева В.А., Шийрав Г. Адсорбционное извлечение ионов тяжелых металлов углеродными сорбентами в статических условиях. Цветные металлы. 2013. № 1. С. 43–48.
4. Амонова М.М., Равшанов К.А. Влияние концентрации коагулянтов на степени очистки сточных вод. Развитие науки и технологий. 2019. №2. С. 57–61.
5. Амонова М.М., Равшанов К.А., Амонов М.Р. Изучение доз коагулянтов при очистке сточных вод текстильного производства. Universum: химия и биология. 2019. № 6 (60). С. 47–49.
6. Веляев Ю.О., Майоров Д.В., Матвеев В.А. Исследования эффективности применения алюмосиликатного коагулянта на основе нефелина. Водоснабжение и сан. техника. 2013. № 3. Ч. 1. С. 32–37.
7. Амонова М.М., Равшанов К.А. Изучение концентрации минеральных сорбентов при очистке сточных вод текстильного производства. Композиционные материалы. Ташкент. 2019. № 3. С. 86–90.
8. Вихрев В.И., Симонов А.Д., Шевченко В.С. Термическая утилизация осадков сточных вод. Чистый город. 2013. № 1. С. 27–32.
9. Амонова М.М., Равшанов К.А. Polymeric composition for purification of wastewater from various impurities in textile industry. Journal of chemistry and chemical technology. 2019. Vol. 62. № 10. P. 147–153.
10. Крылов И.О., Луговская И.Г. Использование природных шунгитовых сорбентов в системах очистки сточных вод. Ресурсосберег. технол. Экспресс-информация. ВИНТИ. 2011. № 6. С. 10–32.
11. Селицкий Г.А., Ермаков Д.В. Пути повышения глубины очистки кислых сточных вод. Экология производства. 2011. № 4. С. 70–78.
12. Амонова М.М., Равшанов К.А. Изучение электрокинетические характеристики флокулянтов и дисперсных загрязнений сточных вод отделочного производства. Композиционные материалы. 2019. № 1. С. 103–106.
13. Saravanamuthu Vigneswaran. Waste Water Treatment Technologie. Volume III. EOLSS Publications. 25 september. 2009.
14. Арсентьева Н.А. Очистка сточных вод: библиографический список литературы. Нац. б-ка Чуваш. Респ. Вып. 4. Чебоксары, 2013.
15. Панов В.П., Нифонтов Ю.А., Панин А.В. Теоретические основы защиты окружающей среды: учеб. пособие. Под ред. В.П. Панова. М., Академия, 2008. 313с.
16. Шубов Л.Я., Ставровский М.Е., Олейник А.В. Технология отходов: учебник. Под ред. Л.Я. Шубова. М., Альфа-М; М., Уником Сервис; М., ИНФРА-М, 2011. 348, [1] с.
17. Ксенофонов Б.С. Возможности интенсификации извлечения ионов металлов из сточных вод. Безопасность жизнедеятельности. 2013. № 1. С. 20–23.
18. Амонова М.М. Изучение кинетики осаждения частиц сточных вод. Узбекский химический журнал. 2018. № 6. С. 20–26.

## References

1. Shikhaleva E.P. Metod elektrokhimicheskogo koagulyrovaniya dlya ochistki stochnykh vod. Ekologiya proizvodstva. 2012. № 4. S. 62–69.
2. Grishin B.M., Salmin S.M. Issledovanie reagentnoi ochistki prirodnykh vod s primeneniem alyumosoderzhashchikh koagulyantov. Sb. tr. Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. "Aktual'nye problemy inzhenernykh nauk v oblasti promyshlennosti, ekologii i okhrany vodnykh resursov". Penza, PGUAS. 2012. S. 116–119.
3. Domracheva V.A., Shiirav G. Adsorbtsionnoe izvlechenie ionov tyazhelykh metallov uglerodnymi sorbentami v staticheskikh usloviyakh. Tsvetnye metally. 2013. № 1. S. 43–48.
4. Amonova M.M., Ravshanov K.A. Vliyanie kontsentratsii koagulyantov na stepeni ochistki stochnykh vod. Razvitie nauki i tekhnologii. 2019. №2. S. 57–61.
5. Amonova M.M., Ravshanov K.A., Amonov M.R. Izuchenie doz koagulyantov pri ochistke stochnykh vod tekstil'nogo proizvodstva. Universum: khimiya i biologiya. 2019. № 6 (60). S. 47–49.
6. Velyaev Yu.O., Maiorov D.V., Matveev V.A. Issledovaniya effektivnosti primeneniya alyumosilikatnogo koagulyanta na osnove nefelina. Vodosnabzhenie i san. tekhnika. 2013. № 3. Ch. 1. S. 32–37.
7. Amonova M.M., Ravshanov K.A. Izuchenie kontsentratsii mineral'nykh sorbentov pri ochistki stochnykh vod tekstil'nogo proizvodstva. Kompozitsionnye materialy. Tashkent. 2019. № 3. S. 86–90.
8. Vikhrev V.I., Simonov A.D., Shevchenko B.C. Termicheskaya utilizatsiya osadkov stochnykh vod. Chisty gorod. 2013. № 1. S. 27–32.
9. Amonova M.M., Ravshanov K.A. Polymeric composition for purification of wastewater from various impurities in textile industry. Journal of chemistry and chemical technology. 2019. Vol. 62. № 10. P. 147–153.
10. Krylov I.O., Lugovskaya I.G. Ispolzovanie prirodnykh shungitovykh sorbentov v sistemakh ochistki stochnykh vod. Resursosbereg. tekhnol. Ekspress-informatsiya. VINITI. 2011. № 6. S. 10–32.
11. Selitskii G.A., Ermakov D.V. Puti povysheniya glubiny ochistki kislykh stochnykh vod. Ekologiya proizvodstva. 2011. № 4. S. 70–78.
12. Amonova M.M., Ravshanov K.A. Izuchenie elektrokineticheskie kharakteristiki flokulyantov i dispersnykh zagryaznenii stochnykh vod otlochnogo proizvodstva. Kompozitsionnye materialy. 2019. № 1. S. 103–106.
13. Saravanamuthu Vigneswaran. Waste Water Treatment Technologie. Volume III. EOLSS Publications. 25 september. 2009.
14. Arsent'eva N.A. Ochistka stochnykh vod: bibliograficheskii spisok literatury. Nats. b-ka Chuvash. Resp. Vyp. 4. Cheboksary, 2013.
15. Panov V.P., Nifontov Yu.A., Panin A.V. Teoreticheskie osnovy zashchity okruzhayushchei sredy: ucheb. posobie. Pod red. V.P. Panova. M., Akademiya, 2008. 313s.
16. Shubov L.Ya., Stavrovskii M.E., Oleinik A.V. Tekhnologiya otkhodov: uchebnik. Pod red. L.Ya. Shubova. M., Al'fa-M; M., Unikom Servis; M., INFRA-M, 2011. 348, [1] s.
17. Ksenofontov B.S. Vozmozhnosti intensivatsii izvlecheniya ionov metallov iz stochnykh vod. Bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti. 2013. № 1. S. 20–23.
18. Amonova M.M. Izuchenie kinetiki osazhdeniya chastits stochnykh vod. Uzbekskii khimicheskii zhurnal. 2018. № 6. S. 20–26.

# О ПРИРОДЕ ПРОИСХОЖДЕНИЯ АЛКАНОВ В ПРОДУКТИВНОМ ВОДНОМ СЛОЕ ОТКРЫТЫХ РАЙОНОВ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ

<sup>1</sup>З.А. Темердашев, <sup>1</sup>С.П. Воловик, <sup>1</sup>И.Г. Корпакова,  
<sup>2</sup>Л.Ф. Павленко, <sup>1</sup>Б.Д. Елецкий

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, г. Краснодар,

<sup>2</sup>Азово-Черноморский филиал Всероссийского научно-исследовательского института  
рыбного хозяйства и океанографии, г. Ростов-на-Дону

Представлен анализ происхождения и дифференциации алканов в продуктивном водном слое открытых районов восточной части Черного моря. В исследованной акватории отобраны 300 проб воды с пяти горизонтов (поверхность, слой термоклина, 25, 50 и 100 м) в различные сезоны 2015 г. Определение суммарного и индивидуального содержания антропогенных и биогенных углеводородов проводили методами хроматографии. Результаты исследований систематизированы по четырем основным типам распределения углеводородов в водной толще. Полученные данные позволяют высказать предположение, что в акватории открытых районов восточной части Черного моря углеводороды носят характер морского биогенного происхождения. Их природное происхождение в Чёрном море можно объяснить значительными объемами газовыделений от грязевых вулканов, газовых фонтанов и сипов, выделением углеводородов из донных осадков, а также наличием постоянно возобновляемых биомасс бактерий, окисляющих метан и продуцирующих сероводород, а также функционированием биоты в кислородной зоне моря.

*Ключевые слова:* антропогенные и биогенные углеводороды, Черное море, алканы, фитопланктон, диатомовые и динофитовые микроводоросли

Статья поступила в редакцию 16.06.2020, доработана 07.09.2020, принята к публикации 22.10.2020

## About the Nature of Origin of the Alkanes in the Productive Water Layer of the Open Regions of the East Part of the Black Sea

<sup>1</sup>Z.A. Termedashev, <sup>1</sup>S.P. Volovik, <sup>1</sup>I.G. Korpakova, <sup>2</sup>L.F. Pavlenko, <sup>1</sup>B.D. Eletskiy

<sup>1</sup>Kuban State University, 350040 Krasnodar, Russia,

<sup>2</sup>Azov-Black Sea Branch of Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography, 344002 Rostov-on-Don, Russia

The work analyzes the origin and differentiation of alkanes in the productive water layer of open areas of the eastern part of the Black Sea. In the studied water area, 300 water samples was taken from five horizons (surface, thermocline layer, 25, 50 and 100 m) in different seasons of 2015. The determination of the total and individual content of anthropogenic and biogenic hydrocarbons was carry out by chromatography methods. The research results were systematize according to four main types of distribution of hydrocarbons in the water column. The data obtained suggest that in the open waters of the eastern part of the Black Sea hydrocarbons were of marine biogenic origin. The natural origin of hydrocarbons in the Black Sea can be explained by significant volumes of gas emissions from mud volcanoes, gas fountains and seeps, as well as the release of hydrocarbons from bottom sediments, the presence of constantly renewable biomasses of bacteria that oxidize methane and produce hydrogen sulfide, as well as the functioning of biota in the oxygen zone of the sea.

*Keywords:* anthropogenic and biogenic hydrocarbons, Black Sea, alkanes, phytoplankton, diatom and dinophytic microalgae

Received 16.06.2020, revised 07.09.2020, accepted for publication 22.10.2020

DOI: 10.18412/1816-0395-2021-4-44-49

Освоение нефтегазовых ресурсов морского шельфа, которое постоянно расширяется, должно быть обеспечено экологическим мониторингом морской среды. Одним из основных показателей оценки воздействия разведочных и эксплуатационных

работ на водную экосистему являются компоненты нефти и нефтепродуктов, в первую очередь, их углеводородная фракция. Вопрос дифференциации происхождения антропогенных и биогенных углеводородов (УВ) очень важен, так как от этого зависят мероприятия, не-

обходимые для регулирования состояния экосистемы изучаемой территории. Так, в местах скопления водорослей в период их цветения или при массовом отмирании водорослей возможно увеличение количества углеводородов в море, что может привести к имитации

загрязнения водной среды нефтью и нефтепродуктами [1]. Вклад биогенных УВ в общую оценку нефтяного загрязнения водных объектов зависит от биопродуктивности водоема и объема сбрасываемых или уже накопленных в элементах водных экосистем нефтепродуктов. Несмотря на одинаковую химическую природу антропогенных и биогенных УВ, последние не только не оказывают вредного воздействия на состояние морской среды, а, наоборот, за счёт участия в сложных процессах экологического метаболизма в море поддерживают стабильность водных экосистем [2]. Это связано с тем, что синтез биогенных УВ, образующихся на огромных площадях, сопоставим со скоростью их утилизации, а антропогенные УВ поступают на ограниченную площадь и в короткий промежуток времени, что неизбежно приводит к негативным экологическим последствиям [3].

Биогенные УВ делятся на автохтонные, продуцированные планктонными организмами непосредственно в водных объектах, и аллохтонные, продуцированные растительностью терригенного происхождения. Основную долю в общую массу биогенных УВ вносит фитопланктон, ежегодно создающий  $(70-103) \cdot 10^{15}$  г органического углерода [4]. Остальные организмы по уменьшению вклада УВ располагаются в следующем порядке: бактериобентос > бактериопланктон > зоопланктон. В процессе образования биогенных углеводов основное значение имеет липидно-углеводородный комплекс, который является составной частью органических веществ. Для смешанного фитопланктона наличие общих липидов колеблется от 2 до 44 % [5].

Планктон синтезирует различные виды углеводов, но в большинстве случаев в составе УВ фиксируется только несколько членов гомологического ряда либо один домини-

рующий класс. В морском фитопланктоне в большом количестве содержатся алканы  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  и  $C_{21}$  [6]. Характерной чертой нефти морского генезиса, указывающей на участие в нем водорослей, является высокое содержание  $C_{17}$  (красные и зеленые водоросли),  $C_{15}$  и  $C_{16}$  (бурые водоросли) [7], тогда как преобладание алканов  $C_{23}-C_{35}$  свидетельствует о вкладе наземного органического вещества (ОВ) [8]. Высокие концентрации  $n-C_{22}$  в ОВ указывают на гиперсоленую обстановку осадконакопления. В нефтях континентального генезиса наблюдается преобладание высокомолекулярных алканов  $>C_{20}$ , среди которых иногда выделяются  $n-C_{27}$  и  $n-C_{29}$ . При бактериальной трансформации ОВ фитопланктона и макрофитов образуются алканы с доминантной —  $C_{16}$ ,  $C_{20}-C_{24}$  [9]. Некоторые виды бактерий содержат алканы с нечетным числом атомов углерода ( $C_7-C_{17}$ ) и соответствующие жирные кислоты с четным числом атомов углерода ( $C_8-C_{18}$ ).

В местах массового цветения фитопланктона концентрация УВ может превышать величину ПДК нефтепродуктов и получаемая информация об уровне нефтяного загрязнения исследуемого водного объекта становится недостоверной [10]. Установить происхождение УВ в исследуемых пробах возможно по качественному составу парафиновых УВ, которые являются биологическими маркерами генезиса.

В данной работе представлены результаты исследований состава  $n$ -алканов — парафиновых УВ и структуры планктонных сообществ, которые позволяют получить представление о происхождении УВ в водной толще открытых районов восточной части Черного моря.

### **Материалы и методы исследований**

Для исследования использованы пробы воды, отобран-

ные с пяти горизонтов (поверхность, слой термоклина, 25, 50 и 100 м) в различные сезоны 2015 г. в северо-восточной части Черного моря. Всего было проанализировано 300 проб воды и обработано 300 хроматограмм экстрактов УВ, выделенных из исследуемых проб.

В качестве объектов исследования использовали образцы фитопланктона, предоставленные Федеральным исследовательским центром Института биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН (ФИЦ ИнБЮМ). Образцы культур были разделены на две группы, которые культивировались в разных условиях. Первая группа образцов, включающая синезеленые (*Spirulina platensis*), зеленые (*Tetraselmis viridis*) и диатомовые (*Phaeodactylum tricornutum*) водоросли, культивировались в отделе биотехнологий и фиторесурсов ФИЦ ИнБЮМ. Вторая группа образцов, включающая синезеленые (*Synechococcus sp.*), динофитовые (*Prorocentrum cordatum*) и диатомовые (*Chaetoceros curvisetus*) водоросли, выращивалась в лаборатории Азово-Черноморского филиала ФГБНУ "ВНИРО" ("АзНИИРХ"). Для получения необходимой для анализа биомассы водоросли выращивали в стерильных колбах различного объема, наполненных искусственной морской водой при определенных условиях, предусматривающих соблюдение стерильности (помещения, посуды, питательной среды), аэрацию воздухом колб с водорослями и освещенность от 500 до 3000 люкс в зависимости от культуры. Температура в боксе варьировала от +16 до +20 °С, соответственно в колбах она была ниже на 2–3 °С, pH водной среды находился на уровне 8,0–8,2.

Определение суммарного содержания антропогенных и биогенных УВ проводили методом тонкослойной хроматографии в сочетании с инфракрасным и ультрафиолетовым



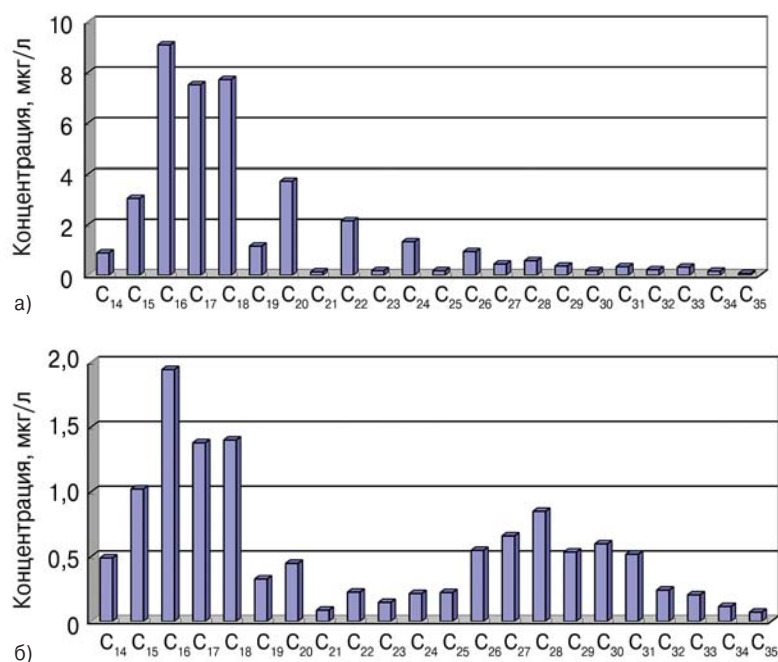


Рис. 1. Средние концентрации алканов  $C_{14}$ – $C_{35}$  в водной толще Черного моря в летне-осенний период (а) и в зимний период (б)

Fig. 1. Average concentrations of  $C_{14}$ – $C_{35}$  alkanes in the water layer of the Black Sea in the summer-autumn (a) and winter period (b)

детектированием. Состав индивидуальных УВ определяли на газовом хроматографе "Кристалл 2000М" (фирма "Хроматэк", Россия) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной хроматографической колонкой размером 30 м на 0,25 мм (фаза NB 1701). Идентификацию УВ проводили по стандартному образцу смеси парафиновых углеводородов в гексане с массовой концентрацией каждого компонента 1000 мкг/см<sup>3</sup> (фирма "SUPELCO", США).

### Результаты и их обсуждение

Концентрации суммы УВ и смолисто-асфальтеновых веществ, обнаруженные в водной толще исследуемой акватории в летний, осенний и зимний периоды, варьировали в пределах <0,02–0,11 мг/л, <0,02–0,10 и <0,02–0,17 мг/л, соответственно. Среднее значение данного показателя составило, независимо от сезона наблюдений, 0,03 мг/л, что ниже ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения (0,05 мг/л). Превышение ПДК в 1,2–2,2 раза обнаружено в 7

пробах воды, отобранных на разных горизонтах водной толщи. В составе выделенных нефтяных компонентов смолисто-асфальтеновые соединения не были обнаружены, в том числе в пробах, в которых концентрации нефтепродуктов превысили ПДК. Основную массу нефтяных компонентов составили УВ различных классов. В поверхностном горизонте водной толщи максимальная концентрация нефтепродуктов составила 2,2 ПДК, в слое термоклина — 1,4 ПДК, на глубинах 25, 50 и 100 м — соответственно 1,6, 1,0 и 1,4 ПДК. В целом, распределение нефтепродуктов по исследуемой акватории моря было неравномерным.

Концентрации суммы обнаруженных алканов  $C_{14}$ – $C_{35}$  в отдельных пробах воды варьировали в широком диапазоне — от 0,14 до 254,4 мкг/л. В среднем в водной толще исследуемой акватории более высокие суммарные концентрации алканов обнаружены в осенний период — 27,46 мкг/л, более низкие в зимний период — 7,16 мкг/л. Летом средняя концентрация суммы алканов со-

ставила 10,38 мкг/л. Состав алканов в летний и осенний периоды по усредненным данным был сопоставимым и характеризовался высоким содержанием низкомолекулярных  $C_{16}$ ,  $C_{17}$  и  $C_{18}$ , а также более высоким содержанием высокомолекулярных четных алканов  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{24}$  и  $C_{26}$  (рис. 1, а).

В зимний период в составе алканов доминировали низкомолекулярные  $C_{15}$ – $C_{18}$ , в высокомолекулярной области по усредненным данным отмечено плавное распределение гомологов  $C_{26}$ – $C_{31}$  с максимумом при  $C_{28}$  (рис. 1, б).

Проведенный ранее авторами анализ молекулярного состава парафиновых УВ в воде и донных отложениях Черного моря позволил выявить четыре основных типа распределения углеводородов в водной толще [11]:

- преобладание автохтонных низкомолекулярных алканов  $C_{15}$ – $C_{18}$  — тип I;
- преобладание низкомолекулярных и высокомолекулярных четных алканов —  $C_{16}$ – $C_{28}$  — тип II;
- наличие гомологического ряда с максимумом  $C_{23}$  или  $C_{27}$  при отсутствии легких УВ и "горба" неразделенных нафено-ароматических соединений — тип III;
- высокое содержание алканов в низкомолекулярной области  $C_{16}$ – $C_{18}$ , в высокомолекулярной области — монотонное распределение  $C_{23}$ – $C_{31}$  на фоне "горбов" неразделенных соединений — тип IV.

В подавляющем большинстве проанализированных проб донных отложений Черного моря в составе УВ отмечено преобладание нечетных высокомолекулярных алканов —  $C_{25}$ – $C_{31}$ , свидетельствующее о преобладании в донных отложениях терригенных УВ.

Около четверти проанализированных проб характеризовались более высоким содержанием низкомолекулярных алканов  $C_{15}$ – $C_{18}$  по сравнению с другими алканами. Присутствие нечетных алканов  $C_{15}$  и,

особенно,  $C_{17}$  обусловлено преобладанием их в липидных фракциях фитопланктона. В пробах воды, отобранных в летний период, отмечено преобладание алканов с четным числом углеродных атомов —  $C_{16}$  и  $C_{18}$ . Это может быть связано с более высокой интенсивностью бактериальных процессов при высоких температурах, так как эти УВ относятся к продуктам бактериальной трансформации.

Хроматограммы II типа, количество которых сопоставимо с хроматограммами I типа, наиболее часто фиксировались в летний период. Преобладание УВ с четным числом углеродных атомов нехарактерно как для нефтяных углеводородов, так и для углеводородов, входящих в состав фитопланктона. Четные алканы могут быть продуктами бактериальной трансформации органического вещества, а отношение нечетных и четных гомологов в низкомолекулярной области  $<C_{22}$  может служить индикатором интенсивности трансформации УВ микроорганизмами. Следует отметить, что преобладание алканов с четным числом атомов углерода  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$  обнаружено в растворимой части бактерий [12].

Большой интерес вызывает III тип распределения УВ, для которого характерно наличие гомологического ряда с максимумом  $C_{23}$  или  $C_{27}$  при отсутствии легких УВ и "горба" неразделенных нафтенно-ароматических соединений. Такие составы УВ не соответствуют ни одному из известных источников (сырые нефти, планктонные организмы), поэтому высказано предположение, что источником этих УВ, названных "петрогенными", может быть природное высачивание нефти на дне моря [13]. Петрогенные УВ обнаруживались во все сезоны наблюдений на различных горизонтах (в слое 0,5 м, в слое термоклина, 50 м, 100 м). Данные космической радиолокации, которые пока-

**Численность  $N$ , млн кл/м<sup>3</sup> (числитель) и биомасса  $B$ , мг/м<sup>3</sup> (знаменатель) сообщества микроводорослей в открытой акватории восточной части Черного моря, разные периоды 2015 г.**

**Number  $N$ , mln cells/m<sup>3</sup> (numerator) and biomass  $B$ , mg/m<sup>3</sup> (denominator) of the microalgae community in the open water area of the Black Sea eastern part, different periods of 2015**

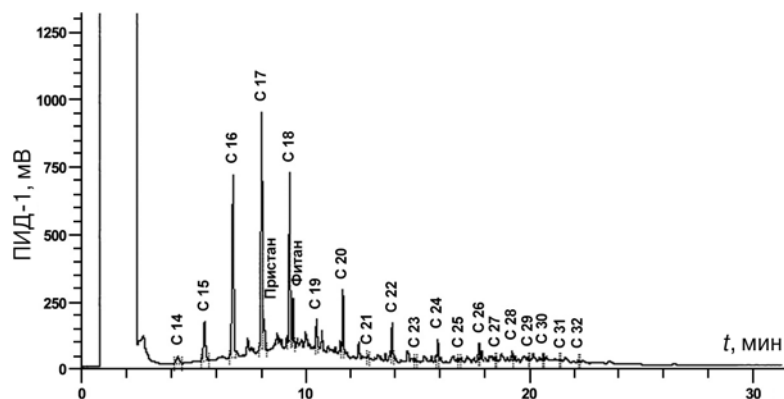
| Микроводоросли                      | Лето         | Осень         | Зима         |
|-------------------------------------|--------------|---------------|--------------|
| <i>Cyanobacteria</i> (Сине-зелёные) | 0,19/0,12    | —/—           | —/—          |
| <i>Ochrophyta</i> (Охрофитовые)     | 7,94/1,17    | 171,43/       | 1,24/1,74    |
| <i>Bacillariophyta</i> (Диатомовые) | 7,34/201,58  | 1,24/32,42    | 7,96/38,96   |
| <i>Miozoa</i> (Динофитовые)         | 25,04/157,95 | 17,12/205,75  | 9,62/76,49   |
| <i>Euglenozoa</i> (Эвгленовые)      | 0,02/0,21    | 0,03/0,08     | —/—          |
| <i>Chlorophyta</i> (Зелёные)        | 0,12/0,02    | —/—           | 1,28/0,20    |
| <i>Cryptophyta</i> (Криптофитовые)  | 2,60/0,54    | 0,41/0,10     | 7,13/4,02    |
| Прочие                              | 2,80/0,45    | 1,84/0,61     | 3,35/0,84    |
| Всего                               | 46,04/361,92 | 192,07/258,89 | 30,59/119,24 |

зали периодические скопления пятен нефти от подводных источников на морской поверхности в восточной части Азово-Черноморского бассейна, даже при глубинах около 3000 м, подтверждают наличие петрогенных УВ [14].

Распределение алканов IV типа характеризовалось высоким содержанием низкомолекулярных  $C_{16}$ – $C_{18}$  и монотонным распределением  $C_{23}$ – $C_{31}$  на фоне "горба" неразделенных соединений. Такое распределение связано с одновременным присутствием в пробах воды в сопоставимых концентрациях планктогенных и трансформированных остатков УВ, источниками которых могут быть утечки или сливы промывочных и балластных вод из танков нефтеналивных судов, а также аварийные разливы.

Исследование фитопланктона, собранного в кислородном слое Черного моря в различные сезоны 2015 г., показало, что основными продуцентами биомассы фитопланктона являлись динофитовые и диатомовые микроводоросли (см. таблицу).

Средние значения биомассы динофитовых и диатомовых водорослей в летний и осенний периоды были приблизительно одного порядка и составили 117,0 и 185,8 мг/м<sup>3</sup>. В декабре численность фитопланктона, как и биомассы, резко снизилась. На этом фоне значение биомассы динофитовых и диатомовых микроводорослей уменьшилось до 38,96 и 76,49 мг/м<sup>3</sup> соответственно, но они по-прежнему остались доминантами и основными продуцентами и их значение по сезонам составля-



**Рис. 2. Хроматограмма гексанового экстракта из пробы воды с поверхностного слоя Черного моря в летний период (доминировали диатомовые и динофитовые микроводоросли)**

**Fig. 2. Chromatogram of a hexane extract from Black Sea surface water sample in summer (dominating diatoms and dinophytic microalgae)**

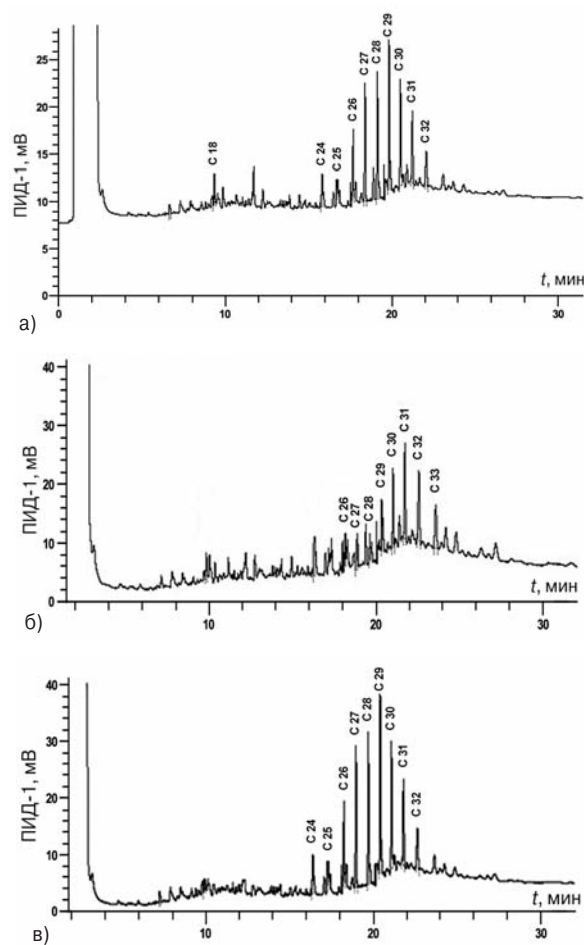


Рис. 3. Хроматограмма гексанового экстракта из криптофитовых водорослей (о. Тузла, апрель 2016) (а), из диатомовых водорослей *Chaetoceros curvisetus* (б) и динофитовых водорослей *Prorocentrum cordatum* (Ostenf.) (в)

Fig. 3. Cryptophyte algae hexane extract (Tuzla Island, April 2016) (a), *Chaetoceros curvisetus* dinophytic algae (b) and *Prorocentrum cordatum* diatom hexane extract (Ostenf.) (c) chromatogram

ло 94–98 % в общей биомассе сообщества.

Из 300 проанализированных проб биомасса диатомовых водорослей составляла 95–99,5 % в 27 пробах, а динофитовых водорослей — в 54 пробах. В подавляющем количестве проб, в которых диатомовые и динофитовые микроводоросли были доминантами и в которых эти микроводоросли давали более 95 % биомассы, их соотношения оказались практически равными. Именно поэтому им было уделено основное внимание при анализе структуры хроматограмм экстрактов из этих проб. На рис. 2 представлена типичная хроматограмма гексанового экстракта из пробы

воды из поверхностного слоя Черного моря в летний период, в котором доминировали диатомовые и динофитовые микроводоросли. В целом хроматограммы имеют сходное строение распределения алканов: высокие значения концентраций низкомолекулярных УВ и незначительные — высокомолекулярных УВ.

Для изучения корреляции полученных результатов были исследованы хроматограммы гексановых экстрактов из криптофитовых водорослей, отобранных при их массовом цветении в Керченском предпроливье, а также диатомовых и динофитовых микроводорослей, выращенных в лабораторных условиях (рис. 3).

Как видно, в хроматограммах экстрактов из водной толщи моря (см. рис. 2) и выделенных из культивированных диатомовых и динофитовых микроводорослей (рис. 3, б, в) имеются различия. На хроматограмме экстракта из пробы воды с поверхностного слоя Черного моря в летний период, где доминировали диатомовые и динофитовые микроводоросли, наблюдаются высокие значения  $C_{16}$ – $C_{18}$ , а также преобладают четные алканы  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{24}$ . На хроматограммах экстрактов из диатомовых и динофитовых микроводорослей, выращенных в лабораторных условиях, не так выражены пики УВ  $C_{16}$ – $C_{18}$ , и в высокомолекулярной области фиксируется гомологический ряд УВ с максимумом  $C_{29}$ .

Результаты анализа полученных хроматограмм экстрактов проб показали, что в 247 образцах, т.е. в 95,4 % обработанных проб, распределение алканов относится к I–IV типам. Только в менее чем 5 % проб распределение алканов соответствовало распределению, характерному для проб с хроническим нефтяным загрязнением (на хроматограмме регистрируется только "горб" неразделенных стойких к процессам деградации на-

фено-ароматических соединений).

Полученные данные позволяют высказать предположение, что в акватории открытых районов восточной части Черного моря углеводороды имеют морское биогенное происхождение с учетом признака доминирования низкомолекулярных алканов над высокомолекулярными. Природное происхождение УВ в Черном море можно объяснить значительными объемами газовыделений от грязевых вулканов, газовых фонтанов и сипов, а также выделением углеводородов из донных осадков, наличием постоянно возобновляемых биомасс бактерий, окисляющих метан и продуцирующих сероводород, а также функционированием биоты в кислородной зоне моря.

В бескислородной зоне моря наличие основного количества углеводородов обусловлено естественными выделениями со дна продуктов трансформации метана и его гомологов бактериями, а также продуктов преобразования метанобразующей и сульфатредуцирующей бактериальной массы.

В кислородной зоне водной толщи моря возможно существование двух источников углеводородов. Первый — это функционирование биоты, продуцирующей ежегодно  $1250 \cdot 10^6$  т органического вещества [15], трансформируемого бактериями. Второй источник, менее значимый — это выделения газовых сипов и фонтанов в шельфовой зоне моря.

Антропогенное нефтяное загрязнение акватории открытых районов восточной части Черного моря, за исключением катастроф нефтеналивных танкеров или разливов при перевалке нефти, может оцениваться в рассматриваемый период как относительно небольшое по сравнению с естественными источниками углеводородов.



Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№ 19-43-230003 p\_a) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 19-43-230003 r\_a; experiments were carried out using scientific equipment of the Ecological and Analytical Center of the Kuban State University.

## Литература

1. Klenkin A.A., Pavlenko L.F., Skrypnik G.V., Larin A.A. Biogenic hydrocarbons and their effect on oil pollution estimates of the sea of Azov. *Water Resources*. 2010. T. 37. No 5. P. 699–705.
2. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). AMAP Assessment 2002: Persistent organic pollution in the Arctic. Oslo, AMAP, 2007. 57 p.
3. Пиковский Ю.И., Чернова Т.Г., Алексеева Т.А., Верховская З.И. О составе и природе углеводородов на участках современной серпентинизации в Океане. *Геохимия*. 2004. № 10. С. 1106–1112.
4. Виноградов М.Е., Лаппо С.С. Биологическая продуктивность океанических экосистем. Новые идеи в океанологии. 2004. Т. 1. С. 237–263.
5. Viron C., Saunois A., Andrieu P., Perly B., Lafosse M. Isolation and identification of unsaturated fatty acid methyl esters from marine micro algal. *Analytical Chemistry Acta*. 2000. Vol. 409. P. 257–266.
6. Blumer M., Guillard R.L., Chase T. Hydrocarbons in marine phytoplankton. *Mar. Biol.* 1971. Vol. 8. No 3. P. 183–189.
7. Gelpi E., Schneider H. Mann J., Oro J. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* 1970. Vol. 9. P. 603–612.
8. Петров А.А. Углеводороды нефти. М., Наука, 1984. 263 с.
9. Строева А.Р., Гирутс М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Бактериальный синтез n-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле. *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 5. С. 374–377.
10. Немировская И.А., Лисицын А.П. Углеводороды в водах и донных осадках прибрежных районов северо-восточной части Черного моря. Доклады Академии наук. 2015. Т. 464. № 3. С. 334.
11. Темердашев З.А., Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г., Ермакова Я.С., Экилик В.С. Генезис углеводородов в воде и донных отложениях Азовского и Черного морей. *Экологическая химия*. 2017. Т. 26. № 2. С. 101–108.
12. Строева А.Р., Гирутс М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Моделирование процессов образования нефтяных углеводородов-биомаркеров путем термоллиза и термokatализа биомассы бактерий. *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 5. С. 352–359.
13. Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег – лед – вода – взвесь – донные осадки). М., Научный мир, 2004. 328 с.
14. Затыгалова В.В. Комплексный анализ естественных выходов углеводорода в восточной части Азово-Черноморского бассейна на основе спутниковых наблюдений и данных геолого-геофизических исследований. *Метеорология и гидрология*. 2012. № 3. С. 56–70.
15. Сорокин Ю.И. Черное море: природа, ресурсы. М., Наука, 1982. 215 с.

## References

1. Klenkin A.A., Pavlenko L.F., Skrypnik G.V., Larin A.A. Biogenic hydrocarbons and their effect on oil pollution estimates of the sea of Azov. *Water Resources*. 2010. T. 37. No 5. P. 699–705.
2. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). AMAP Assessment 2002: Persistent organic pollution in the Arctic. Oslo, AMAP, 2007. 57 p.
3. Pikovskii Yu.I., Chernova T.G., Alekseeva T.A., Verkhovskaya Z.I. O sostave i prirode uglevodorodov na uchastkakh sovremennoi serpentinizatsii v Okeane. *Geokhimiya*. 2004. № 10. S. 1106–1112.
4. Vinogradov M.E., Lappo S.S. Biologicheskaya produktivnost' okeanicheskikh ekosistem. *Novye idei v okeanologii*. 2004. T. 1. S. 237–263.
5. Viron C., Saunois A., Andrieu P., Perly B., Lafosse M. Isolation and identification of unsaturated fatty acid methyl esters from marine micro algal. *Analytical Chemistry Acta*. 2000. Vol. 409. P. 257–266.
6. Blumer M., Guillard R.L., Chase T. Hydrocarbons in marine phytoplankton. *Mar. Biol.* 1971. Vol. 8. No 3. P. 183–189.
7. Gelpi E., Schneider H. Mann J., Oro J. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* 1970. Vol. 9. P. 603–612.
8. Petrov A.A. Uglevodorody nefi. M., Nauka, 1984. 263 s.
9. Stroeve A.R., Giruts M.V., Koshchelev V.N., Gordadze G.N. Bakterial'nyi sintez n-alkanov s nechetyrnym chislo atomov ugleroda v molekule. *Neftekhimiya*. 2013. T. 53. № 5. S. 374–377.
10. Nemirovskaya I.A., Lisitsyn A.P. Uglevodorody v vodakh i donnykh osadkakh pribrezhnykh raionov severo-vostochnoi chasti Chernogo morya. *Doklady Akademii nauk*. 2015. T. 464. № 3. S. 334.
11. Temerdashev Z.A., Pavlenko L.F., Korpakova I.G., Ermakova Ya.S., Ekilik V.S. Genезis uglevodorodov v vode i donnykh otlozheniyakh Azovskogo i Chernogo morei. *Ekologicheskaya khimiya*. 2017. T. 26. № 2. S. 101–108.
12. Stroeve A.R., Giruts M.V., Koshelev V.N., Gordadze G.N. Modelirovanie protsessov obrazovaniya neftyanykh uglevodorodov-biomarkerov putem termoliza i termokatoliza biomassy bakterii. *Neftekhimiya*. 2014. T. 54. № 5. S. 352–359.
13. Nemirovskaya I.A. Uglevodorody v okeane (sneg – led – voda – vzves' – donnye osadki). M., Nauchnyi mir, 2004. 328 s.
14. Zatyagalova V.V. Kompleksnyi analiz estestvennykh vykhodov uglevodoroda v vostochnoi chasti Azovo-Chernomorskogo basseina na osnove sputnikovyykh nablyudenii i dannykh geologo-geofizicheskikh issledovaniy. *Meteorologiya i gidrologiya*. 2012. № 3. C. 56–70.
15. Sorokin Yu.I. Chernoe more: priroda, resursy. M., Nauka, 1982. 215 s.

З.А. Темердашев – д-р хим. наук, зав. кафедрой, Кубанский государственный университет (КубГУ), e-mail: temza@kubsu.ru • С.П. Воловик – д-р биол. наук, профессор, КубГУ • И.Г. Корпакова – д-р биол. наук, профессор, КубГУ, e-mail: korpakova@ice-group.ru • Л.Ф. Павленко – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Азово-Черноморский филиал Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии, e-mail: pavlenko.lili@yandex.ru • Б.Д. Елецкий – д-р биол. наук, профессор, КубГУ, e-mail: elezkiy@priazovneft.ru

Z.A. Temerdashev – Dr. Sci. (Chem.), Head of Department, Kuban State University (KubSU), e-mail: temza@kubsu.ru • S.P. Volovik – Dr. Sci. (Biol.), Professor, KubSU • I.G. Korpakova – Dr. Sci. (Biol.), Professor, KubSU, e-mail: korpakova@ice-group.ru • L.F. Pavlenko – Cand. Sci. (Chem.), Leading Research Fellow, Azov-Black Sea Branch of Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography, e-mail: pavlenko.lili@yandex.ru • B.D. Elezkiy – Dr. Sci. (Biol.), Professor, KubSU, e-mail: elezkiy@priazovneft.ru

# ЭКОЛОГО-ПОЧВЕННЫЕ АСПЕКТЫ ЗЕМЛЕДЕЛИЯ РОССИИ

**<sup>1</sup>Д.М. Хомяков, <sup>1</sup>Д.А. Азиков**

**<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова**

Проведен системный анализ прошедшего 35-летнего периода развития АПК страны. Оценён вклад различных эколого-экономических факторов в этот процесс. Доказано, что его материальной и ресурсной основой стало накопленное, и пока не восполняемое, плодородие почв – запас органического вещества (гумуса), макро- и микроэлементов минерального питания растений, комплекс режимов и параметров, позволяющий формировать урожай возделываемых сельскохозяйственных культур (товарную продукцию). Воспроизводство плодородия почв может быть достигнуто с помощью технологий, включающих оценку и корректировку расходных и приходных статей баланса элементов минерального питания растений в агроценозах. Показано, что в случае сохранения действующего подхода пределы роста аграрной отрасли экономики будут обусловлены ежегодно уменьшающимся потенциалом плодородия пахотных почв, деградация которых с каждым годом усиливается.

**Ключевые слова:** "климатически нейтральное" сельское хозяйство, почва, плодородие, почвенные ресурсы, "зеленая агрохимия", устойчивое функционирование национальной продовольственной системы

Статья поступила в редакцию 30.01.2021, доработана 15.02.2021, принята к публикации 27.02.2021

## Ecological and Soil Aspects of Agriculture in Russia

**<sup>1</sup>D.M. Khomiakov, <sup>1</sup>D.A. Azikov**

**<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Faculty of Soil Science, Moscow**

A systematic analysis of the past 35-year period of development of the country's agro-industrial complex shows that there has been an intensification of the production of grain and other products of the industry. The contribution of various ecological and economic factors to this process is estimated. It is proved that its material and resource basis is the accumulated, and not yet replenished, soil fertility—a stock of organic matter (humus), macro- and microelements of mineral nutrition of plants, a set of modes and parameters that allow for the production process and form the yield of cultivated crops (marketable products). Reproduction of soil fertility can be achieved only through technologies that include the assessment and adjustment of expenditure and input items of the balance of elements of mineral nutrition of plants in agro-cenoses. It is shown that if the current approach is maintained, the limits of the growth of the agricultural sector of the economy will be determined by the annually decreasing potential of the fertility of arable soils, the degradation of which increases every year.

**Keywords:** "climate-neutral" agriculture, soil, fertility, soil resources, "green agro chemistry", sustainable functioning of the national food system

Received 30.01.2021, revised 15.02.2021, accepted for publication 27.02.2021

DOI: 10.18412/1816-0395-2021-4-50-55

**О**беспечение национальной экологической, экономической и продовольственной безопасности — это взаимосвязанные цели. В составе земель сельскохозяйственного назначения России на 01.01.2019 г. общая площадь сельскохозяйственных угодий составляет 197,7 млн га. В том числе: общая площадь пашни — 116,2 млн га; сенокосов — 18,7 млн га; пастбищ — 57,2 млн га; залежи — 4,3 млн га; многолетних насаждений — 1,2 млн га [1].

Сравнение данных разных источников свидетельствует об от-

сутствии в них точной и исчерпывающей информации по важнейшим вопросам природопользования и учета объектов недвижимости. По данным Росстата [2, 3]: сельскохозяйственных угодий — 220 млн га, пашни — 115,8 млн га. Посевов — около 80 млн га и пашни — до 12 млн га (суммарно 92 млн га). Современное состояние и использование почвенных ресурсов не соответствует принципам и целям устойчивого развития [4, 5] (рис. 1, 2).

Оценка ситуации в данной сфере была дана на заседании

Президиума Совета законодателей РФ при Федеральном Собрании РФ 18.12.2020 "О мерах по обеспечению плодородия земель сельскохозяйственного назначения". Выдержки из принятого решения приводятся ниже [6].

"В Стратегии национальной безопасности РФ, утвержденной Указом Президента РФ от 31.12.2015 № 683, предусмотрено, что обеспечение продовольственной безопасности осуществляется, в том числе, за счет повышения плодородия почв, предотвращения истощения и сокращения площа-



- Признаки неиспользования земельных участков с учетом особенностей ведения сельскохозяйственного производства**  
(в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 23 апреля 2012 г. № 369)
- на пашне не производятся работы по возделыванию сельскохозяйственных культур и обработке почвы
  - на сенокосах не производится сенокошение
  - на культурных сенокосах содержание сорных трав в структуре травостоя превышает 30% от площади участка
  - на пастбищах не производится выпас скота
  - на многолетних насаждениях не производятся работы по уходу и уборке урожая многолетних насаждений и не осуществляется раскорчевка списанных многолетних насаждений
  - залесенность и (или) закустаренность составляет на пашне свыше 15% от площади земельного участка
  - залесенность и (или) закустаренность на иных видах сельскохозяйственных угодий составляет свыше 30%
  - закочкаренность и (или) заболачивание составляет свыше 20% площади земельного участка

**Рис. 1. Баланс посевных площадей за 1990–2019 гг. и признаки неиспользования земельных участков в Российской Федерации [5, 6]**

**Fig. 1. The balance of cultural areas for 1990–2019 and signs of non-use of land plots in the Russian Federation [5, 6]**

дей сельскохозяйственных земель и пахотных угодий. При этом сохранение, восстановление и повышение плодородия почв земель сельскохозяйственного назначения являются составляющими развития и совершенствования агропромышленного комплекса.

Президиум Совета законодателей РФ отмечает ряд проблем, препятствующих эффективному обеспечению плодородия почв земель сельскохозяйственного назначения: отсутствие полной и достоверной информации о землях сельскохозяйственного назначения, их границах и качественных характеристиках, единой федеральной информационной системы о землях сельскохозяйственного назначения; неэффективность землеустройства как комплекса мероприятий по изучению состояния почв, планированию и организации их рационального использования и охра-

ны; неиспользование по назначению земель сельскохозяйственного назначения и последующее ухудшение их состояния; недостаточное нормативно-правовое регулирование своевременного выявления изменения состояния плодородия почв земель сельскохозяйственного назначения, оценки этих изменений.

Следует законодательно определить понятия почвы и ее плодородия как фундаментального уникального свойства."

Цель работы — сбор, обобщение и системный анализ статистических данных (за прошедший 35-летний период), характеризующих особенности динамики интенсификации сельскохозяйственного производства РФ и факторов его обусловивших, включая почвенно-экологические показатели. Для оценки состояния пахотных почв и сельскохозяйственных угодий привлечены результа-

ты теоретических исследований. Изучены положения действующих нормативных правовых актов, на основании которых принимаются решения по управлению использованием почвенных ресурсов страны и обеспечения экологической безопасности (более 40 документов).

### **Результаты и обсуждение**

Индексы производства продукции многоукладного сельского хозяйства страны по всем категориям хозяйств (в сопоставимых ценах в процентах к предыдущему году) колебались от плюс 6,9 % в 2001 г. до минус 12,1 % в 2010 г., но в кризисный 2020 г. составили плюс 1,5 % [2, 3]. Лидер интенсификации — зерновой комплекс (табл. 1). В 2001–2005 гг. валовые сборы зерна в среднем в год были 79,0 млн т при площади посевов — 44,8 млн га и, соответственно, урожая — 17,6 ц/га. Урожай рас-





Рис. 2. Состояние пахотных почв Российской Федерации и критерии существенного снижения их плодородия [5, 6]

Fig. 2. The state of arable soils of the Russian Federation and the criteria for a significant decrease in their fertility [5, 6]

считывались как отношение валового сбора зерновых и зернобобовых культур в весе после доработки к площади посевов. В 2016–2020 гг. эти показатели — 124,7 млн т; 47,1 млн га; 26,5 ц/га. Коэффициент — 1,6 (или на 60 % больше).

Эффект достигнут с помощью современных элементов агротехнологий — сортов, семян, средств защиты растений, в основном импортируемых. При этом снизились объемы применения всех агрохимических средств (табл. 2). Наблюдается улучшение агрометеорологических условий на про-

тяжении вегетационного периода в большинстве регионов страны.

С точки зрения фундаментальных положений почвоведения и экологии ясно, что материальной основой роста продуктивности посевов и увеличения валовых сборов стали ранее сформировавшиеся и накопленные ресурсы плодородия почв. К ним мы отнесли — запас органического вещества (гумуса), макро- и микроэлементов минерального питания растений, комплекс режимов и параметров (физических, химических, физико-химических и биологических), позволяющий формировать урожай

возделываемых сельскохозяйственных культур (товарную продукцию), реализуя возросший биоклиматический потенциал.

На наш взгляд, устойчивое развитие предполагает "климатически нейтральное" сельское хозяйство, где: 1) обязательно обеспечивается воспроизводство плодородия почв, желательно расширенное, достигающееся с помощью технологий, включающих оценку и коррективку расходных и приходных статей баланса элементов минерального питания растений в агроценозах; 2) максимально используются ресурсы органического вещества, включая отходы животноводства (вернее вторичные ресурсы); 3) не происходит снижения запасов гумуса в пахотных почвах (декарбонизация); 4) полностью исключена их деградация и все виды эрозии; 5) не допускается неконтролируемое обращение и поступление углерод-, фосфор- и азотсодержащих соединений в окружающую среду.

Мы провели эколого-агрохимическую прогнозную оценку использования почвенных ресурсов

Таблица 1. Производство зерна в России с 1986 по 2020 гг. в хозяйствах всех категорий [2, 3] (расчет авторов)

Table 1. Grain production in Russia from 1986 to 2020 in farms of all categories [2, 3] (calculated by the authors)

| Период, годы | Средняя посевная площадь, млн га в год | Средний урожай зерна, ц/га в год | Средний валовый сбор зерна, млн т в год |
|--------------|----------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------|
| 1986–1990    | 65,6                                   | 15,9                             | 104,3                                   |
| 1991–1995    | 59,1                                   | 14,8                             | 87,9                                    |
| 1996–2000    | 50,0                                   | 13,0                             | 65,1                                    |
| 2001–2005    | 44,8                                   | 17,6                             | 79,0                                    |
| 2006–2010    | 45,0                                   | 18,9                             | 85,2                                    |
| 2011–2015    | 45,3                                   | 20,6                             | 93,5                                    |
| 2016–2020    | 47,1                                   | 26,5                             | 124,7                                   |

за последние несколько десятилетий и оценили эффективность управления.

Органическое вещество (гумус) почвы является главным системообразующим фактором ее функционирования, определяет свойства, режимы и плодородие (см. рис. 2). Для предотвращения декарбонизации пахотных почв на имеющуюся площадь посевов и паров (92 млн га) необходимо вносить в среднем по 4–6 т/га органических удобрений в год, суммарно порядка 370–550 млн т. Согласно [2], текущий уровень — 70 млн т. Торф в качестве удобрения сейчас не используется.

Сегодня в стране 35 млн условных голов скота, в 1990 г. их было 76 млн, и в почву вносилось ежегодно 390 млн т органики. Нами рассчитан выход навоза и помета во всех категориях хозяйств — он составляет до 290–300 млн т физической массы или 210 млн т в пересчете на подстильный навоз. Примерно половина этого количества производится в личных подсобных хозяйствах (ЛПХ) населения. Суммарное содержание действующих веществ (д.в.) — N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и K<sub>2</sub>O в органике составляет 2,9 млн т, что превышает объемы их ежегодного применения (табл. 2). А ведь именно органо-минеральная система удобрения наиболее эффективна, способствует формированию устойчивости агроценозов, позволяет поддерживать воспроизводство плодородия пахотных почв, накапливать в них органическое вещество (гумус) и экологически безопасно утилизировать отходы животноводства.

Увеличение доступности и снижение стоимости органических ресурсов в сельском хозяйстве РФ невозможны без корректировки административных требований. Сейчас действуют следующие Федеральные законы: от 10.01.2002 № 7-ФЗ "Об охране окружающей среды"; от 24.06.1998 № 89-ФЗ "Об отходах производства и потребления"; от 30.03.1999 № 52-ФЗ "О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения"; от 19.07.1997 № 109-ФЗ "О безопасном обращении с пестицидами и агрохимикатами"; от 23.11.1995 № 174-ФЗ "Об экологической экспертизе".

Животноводческие и птицеводческие комплексы отнесены к наиболее опасным I и II катего-

**Таблица 2. Площади посевов, паров, их сумма, применение минеральных удобрений в пересчете на 100 % питательных веществ (д.в.), внесение известковых материалов в России с 1986 по 2020 гг. [2, 3] (расчеты авторов)**

**Table 2. Crop ve vapor acres, their amount, the use of mineral fertilizers in terms of 100 % nutrients (a.i.), the use of lime materials in Russia from 1986 to 2020 [2, 3] (authors' calculations)**

| Период, годы | Средняя площадь, млн га в год |         |         | Применение минеральных удобрений в среднем в год |                    | Внесение известковых материалов, млн т физической массы в среднем в год |
|--------------|-------------------------------|---------|---------|--------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------------------|
|              | чистых паров                  | посевов | в сумме | млн т д.в.                                       | кг д.в./га посевов |                                                                         |
| 1986–1990    | 14,2                          | 118,0   | 132,2   | 13,0                                             | 110,2              | 31,0                                                                    |
| 1991–1995    | 15,1                          | 109,9   | 125,0   | 5,3                                              | 48,2               | 16,0                                                                    |
| 1996–2000    | 18,0                          | 92,2    | 110,2   | 1,4                                              | 15,2               | 2,0                                                                     |
| 2001–2005    | 16,2                          | 79,7    | 95,9    | 1,4                                              | 17,6               | 2,5                                                                     |
| 2006–2010    | 14,0                          | 76,0    | 90,0    | 1,8                                              | 23,7               | 2,1                                                                     |
| 2011–2015    | 13,0                          | 77,5    | 90,5    | 1,9                                              | 24,5               | 2,1                                                                     |
| 2016–2020    | 11,8                          | 79,7    | 91,5    | 2,6                                              | 32,2               | 2,3                                                                     |

риям (из четырех) наряду с металлургическими, химическими и нефтедобывающими предприятиями (Постановление Правительства РФ от 31.12.2020 № 2398 "Об утверждении критериев отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий"). Они должны получить комплексное экологическое разрешение (КЭР), для оформления которого требуется государственная экологическая экспертиза (ГЭЭ), а также вносить плату за негативное воздействие на окружающую среду (НВОС), в том числе за хранение, захоронение, размещение отходов производства и потребления.

Навоз, помет, компосты относятся к отходам, подлежащим инвентаризации и учету. Необходимо оформлять паспорта отходов на каждую партию. Несмотря на возможность их использования для воспроизводства плодородия почв в качестве незаменимых агрохимикатов, они не классифицируются как товар, сырье, продукция, не обладают стоимостью, выраженной в денежном эквиваленте. Все виды деятельности по обращению с отходами (кроме сбора и накопления) относятся к лицензируемым; чтобы использовать отходы в производстве или для реализации, необходимо пройти ГЭЭ, получить лицензию и т.д. (Подробные разъяснения даны в Письмах Минприроды России от 02.02.2021 № 25-50/1086-ОГ "О рассмотрении обращения по вопросу паспортизации отходов производства и потребления"; от 05.02.2021 № 25-50/1295-ОГ "О рассмотрении об-

ращения по вопросу регулирования деятельности в области обращения с отходами производства и потребления").

Пока в правовом поле отсутствует определенность в разграничении понятий "продукция" и "отход", не будет решен вопрос об отнесении материалов к товарам или отходам.

Сейчас некоммерческие виды органических удобрений (навоз, помет, компосты), производимые тысячами сельскохозяйственных организаций и фермеров в своих хозяйствах, приравнены к агрохимикатам, подлежащим обязательной длительной и затратной процедуре государственной регистрации (Приказ Минсельхоза России от 31.07.2020 № 442 "Об утверждении Порядка государственной регистрации пестицидов и агрохимикатов").

Результаты проведенной эколого-экономической оценки свидетельствуют, что в настоящее время искусственно ограничено применение необходимых средств воспроизводства и повышения плодородия почв. Не соблюдаются научно обоснованные агротехнологии. Усиливается теневой оборот, способствующий неконтролируемому поступлению в окружающую среду азот-, фосфор- и углеродсодержащих продуктов. "Зеленая агрохимия" — это недопустимость неконтролируемого поступления химических элементов и веществ в окружающую среду, сокращение числа стадий (этапов, технологических операций) полного цикла получения агрохимикатов и товарной продукции растениеводства, а также максимально полезное использование

отходов и побочной продукции сельскохозяйственного производства. Последние активно вовлекаются в оборот, становятся товарами, сырьем, компонентами, применяющимися, в том числе, в составе средств воспроизводства плодородия почв. Это соответствует мировой практике использования агрохимикатов [7] при реализации принципов устойчивого управления почвенными ресурсами [8, 9].

Происходит отчуждение кальция и магния из почвы в результате вертикальной внутрипрофильной миграции и выноса с урожаями. Применение минеральных удобрений и выпадение кислотных атмосферных осадков усиливает этот процесс. Необходимым приемом борьбы с асидизацией агроландшафтов является известкование пахотного слоя кислотных почв, относящееся к химической мелиорации. На 1 га в среднем необходимо вносить 6–9 т известковых материалов с периодичностью 5–7 лет. Их применение за прошедший 20-летний период составляло не более 2,3 млн т физической массы в год — 25 кг/га (!) пашни, находящейся в обороте [2]. Темпы известкования недопустимо уменьшились по сравнению с 1985–1990 годами (см. табл. 2) — тогда это было 31,0 млн т в год или 235 кг/га. Следовательно, снижаются эффективность агротехнологий, окупаемость минеральных удобрений и качество урожая.

Результаты почвенно-экологического мониторинга свидетельствуют о возросших масштабах и увеличении теплов ассидизации [5]. На 01.01.2019 г. в РФ из обследованных 100 млн га пашни кислые почвы, требующие первоочередного известкования, занимают 35 %, а в Центральном федеральном округе их 61 %. Агрохимические обследования свидетельствуют, что процессы подкисления нарастают, повышается доля и площади кислотных пахотных почв, ежегодно увеличивается потребность в известковании.

Экологический принцип воспроизводства плодородия включает контроль и оценку выноса из почвы основных элементов минерального питания растений. При получении 1 т зерна с соответствующим количеством побочной продукции в зависимости от поч-

венно-климатических условий, культуры и сорта он меняется. В среднем объем выноса оценивается в 25–35; 11–15 и 20–27 кг в пересчете на N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и K<sub>2</sub>O (д.в.). Кроме того, выносятся 6–10 кг кальция, 6–8 кг магния, сера, кремний, микроэлементы и т.д. Рост урожаев зерна и качества продукции (высокое содержание белка и клейковины) всегда сопровождаются увеличением выноса. Со 100 млн т собранных зерновых колосовых из почвы выносятся 3,0 млн т азота, 1,2 млн т фосфора и 2,3 млн т калия. В сумме — 6,5 млн т д.в. Плюс до 1 млн т кальция и 0,8 млн т магния. А ведь кроме зерна ежегодно собирается и другая продукция растениеводства.

Эти цифры можно сравнить со средними ежегодными объемами применения минеральных удобрений (д.в.) за пятилетние периоды, рассчитанными нами с использованием данных Росстата [2] (см. табл. 2). За 2001–2005 гг. — 1,4 млн т; 2006–2010 — 1,8 млн т; 2011–2015 — 1,9 млн т; 2016–2020 — 2,6 млн т. Баланс элементов минерального питания растений в земледелии и кормопроизводстве России много лет отрицательный! В соотношении вносимых N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O (д.в.) превалирует азот — 1,0:0,4:0,27, что далеко от оптимального и научно обоснованного соотношения, учитывая агрохимические параметры пахотных почв России: 1,0:0,6:0,4.

Экспорт продукции АПК субсидирует и поддерживает государство. По информации Минсельхоза РФ, для сельскохозяйственных товаров и сырья с 2016 по 2020 гг. он составлял: \$17,8 млрд; \$21,6 млрд; \$25,8 млрд; \$25,6 млрд и \$30,7 млрд. Рассматривается повторное возвращение в сельскохозяйственный оборот от 9 до 13 млн га из ранее использовавшихся площадей (см. рис. 1). Как правило, это расположенные в Нечерноземной зоне низкоплодородные почвы, покрытые сейчас древесно-кустарниковой растительностью, нуждающиеся в комплексной мелиорации. Минсельхоз РФ рассчитывает обеспечить расширение посевов зерновых и зернобобовых до 50 млн га и достижение валового сбора зерна в весе после доработки не менее 141 млн т для увеличения его экспорта. Вынос с ним N,

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O (д.в.) составит как минимум 4,3 млн т азота, 1,7 млн т фосфора и 3,3 млн т калия. В сумме — 9,3 млн т д.в. Плюс 1,4 млн т кальция и 1,2 млн т магния. Поэтому при существующих объемах применения минеральных и органических удобрений, а также темпов известкования разница в количестве поступающих и извлекаемых из почвы элементов минерального питания (отрицательный баланс) увеличится, а угроза деградация усилится.

С точки зрения экологии, экспорт аграрной продукции (в первую очередь растениеводства) можно рассматривать как некомпенсированный вывоз за границу основы плодородия почв — миллионов тонн макро- и микроэлементов минерального питания растений, включая стратегический и дефицитный во всем мире фосфор. По показателям фосфатного режима 22 % площади пашни страны занимают почвы с очень низким и низким содержанием подвижного фосфора, требующие первоочередного внесения высоких доз фосфорных удобрений и проведения приема химической мелиорации — фосфоритования [5]. Мировые цены на фосфорные удобрения достигли максимума за девять лет, увеличившись за февраль 2021 г. более чем на 40 %. (Пример: цена диаммофоса (FOB Балтика) — \$540/т или 40500 руб./т.)

Во время пандемии в условиях стагнации у хозяйств возникает необходимость сокращать растущие издержки. В первую очередь ограничиваются закупки агрохимикатов, рынок которых не регулируется. Ускорившиеся темпы инфляции, повышение налога на добычу полезных ископаемых в 3,5 раза и благоприятная мировая конъюнктура обуславливают быстрый рост их стоимости. В прогнозы Минсельхоза РФ по увеличению в среднесрочной перспективе ежегодных объемов применения химических мелиорантов (до 4–6 млн т физической массы известковых материалов) и минеральных удобрений (до 4–8 млн т д.в.) могут быть внесены существенные коррективы.

### Заключение

Отсутствует оформленное понятное и долгосрочное ресурсно-экологическое планирование,



нет государственных документов, которые бы определили, сколько, каких и где расположенных пахотных почв и сельскохозяйственных угодий нужно России. Правовое регулирование не дает понятного представления о месте почвенных ресурсов и почвенного покрова в организации землепользования, реализации земельной политики, ведении агропроизводства и формировании устойчивой националь-

ной продовольственной системы. Почвы остаются недооцененным национальным богатством.

При формировании планов развития АПК считается, что способность почв постоянно предоставлять "природо-ресурсный" кредит, как это происходит на протяжении последних 30-ти лет, пока еще до конца не исчерпана. Это не так. Потеря потенциального плодородия и

деградационные процессы с каждым годом усиливаются. Наступит момент, когда они станут необратимыми на значительных площадях. В случае сохранения действующего подхода, не соответствующего принципам устойчивого развития, пределы роста аграрной отрасли экономики будут обусловлены ежегодно уменьшающимся потенциалом плодородия российских почв.

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".

This research was performed according to the Development program of the Interdisciplinary Scientific and Educational School of M.V. Lomonosov Moscow State University "Future Planet and Global Environmental Change".

## Литература

1. **Государственный** (национальный) доклад о состоянии и использовании земель в Российской Федерации в 2019 году. М., Росреестр, 2020. 206 с.
2. **Российский** статистический ежегодник. 2020: Статистический сборник. М., Росстат, 2020. 700 с.
3. **Социально-экономическое** положение России. 2020. Вып. 12. М., Росстат, 2021. 376 с.
4. **Кашин В.И.** Доклад на заседании Президиума Российской академии наук на тему "Основные направления комплексного развития сельских территорий России и научное обеспечение их реализации" 22.12.2020. М., Комитет Государственной Думы по аграрным вопросам. [Электронный ресурс] URL: <http://www.komitet2-20.km.duma.gov.ru/Novosti-Komiteta/item/24761650/> (дата обращения: 20.02.2021).
5. **Доклад** о состоянии и использовании земель сельскохозяйственного назначения Российской Федерации в 2018 году. М., ФГБНУ "Росинформгротех", 2020. 340 с.
6. **Решение** Президиума Совета законодателей Российской Федерации при Федеральном Собрании Российской Федерации от 18.12.2020 "О мерах по обеспечению плодородия земель сельскохозяйственного назначения". [Электронный ресурс] URL: <http://www.szrf.km.duma.gov.ru/Resheniya-Prezidiuma-Soveta-zakonodatele/item/24830774/> (дата обращения: 20.02.2021).
7. **FAO.** 2019. The international Code of Conduct for the sustainable use and management of fertilizers. Rom, FAO, 2019. 56 p.
8. **FAO and ITPS.** 2015. Status of the World's Soil Resources: Main Report / Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental Technical Panel on Soils. Rome, Italy, FAO, 2015. 650 p.
9. **FAO** 2017. Voluntary Guidelines for Sustainable Soil Management. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, Italy, FAO, 2017. 26 p.

## References

1. **Gosudarstvennyi** (natsional'nyi) doklad o sostoyanii i ispol'zovanii zemel' v Rossiiskoi Federatsii v 2019 godu. M., Rosreestr, 2020. 206 s.
2. **Rossiiskii** statisticheskii ezhegodnik. 2020: Statisticheskii sbornik. M., Rosstat, 2020. 700 s.
3. **Sotsial'no-ekonomicheskoe** polozhenie Rossii. 2020. Vyp. 12. M., Rosstat, 2021. 376 s.
4. **Kashin V.I.** Doklad na zasedanii Prezidiuma Rossiiskoi akademii nauk na temu "Osnovnye napravleniya kompleksnogo razvitiya sel'skikh territorii Rossii i nauchnoe obespechenie ikh realizatsii" 22.12.2020. M., Komitet Gosudarstvennoi Dumy po agrarnym voprosam. [Elektronnyi resurs] URL: <http://www.komitet2-20.km.duma.gov.ru/Novosti-Komiteta/item/24761650/> (data obrashcheniya: 20.02.2021).
5. **Doklad** o sostoyanii i ispol'zovanii zemel' sel'skokhozyaistvennogo naznacheniya Rossiiskoi Federatsii v 2018 godu. M., FGBNU "Rosinformagrotekh", 2020. 340 s.
6. **Reshenie** Prezidiuma Soveta zakonodatelei Rossiiskoi Federatsii pri Federal'nom Sobranii Rossiiskoi Federatsii ot 18.12.2020 "O merakh po obespecheniyu plodorodiya zemel' sel'skokhozyaistvennogo naznacheniya". [Elektronnyi resurs] URL: <http://www.szrf.km.duma.gov.ru/Resheniya-Prezidiuma-Soveta-zakonodatele/item/24830774/> (data obrashcheniya: 20.02.2021).
7. **FAO.** 2019. The international Code of Conduct for the sustainable use and management of fertilizers. Rom, FAO, 2019. 56 p.
8. **FAO and ITPS.** 2015. Status of the World's Soil Resources: Main Report / Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental Technical Panel on Soils. Rome, Italy, FAO, 2015. 650 p.
9. **FAO** 2017. Voluntary Guidelines for Sustainable Soil Management. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, Italy, FAO, 2017. 26 p.

Д.М. Хомяков – д-р техн. наук, канд. биол. наук, зав. кафедрой, МГУ имени М.В. Ломоносова, e-mail: khom@soil.msu.ru • Д.А. Азиков – аспирант, МГУ им. М.В. Ломоносова, e-mail: azi-inna@yandex.ru

D.M. Khomiakov – Dr. Sci. (Eng.), Cand. Sci. (Biol.), M.V. Lomonosov Moscow State University, e-mail: khom@soil.msu.ru • D.A. Azikov – Post-graduate Student, M.V. Lomonosov Moscow State University, e-mail: azi-inna@yandex.ru

# ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ СТАБИЛЬНОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА РОДНИКОВЫХ ВОД

<sup>1</sup>С.Н. Никулина, <sup>1</sup>Т.А. Чудакова, <sup>2</sup>К.К. Суринова, <sup>2</sup>Е.А. Ларионов,  
<sup>2</sup>А.Е. Васюков, <sup>1</sup>Е.А. Чериканова

<sup>1</sup>Калужский филиал Московского государственного технического университета имени  
Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет),

<sup>2</sup>Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского

Представлена методика кондуктометрического определения коэффициентов двойного разбавления по результатам ежемесячных измерений в течение года удельной электрической проводимости неразведенной и разведенной в два раза подземной воды из 4-х родников. Первый коэффициент характеризует соотношение в исследуемой воде одно- и двухвалентных катионов и анионов, второй – содержание растворенных солей, что необходимо для установления гидрохимического типа исследуемых вод. Статический и динамический подход при интерпретации полученных результатов дает возможность оценить стабильность во времени минерального состава исследованных родниковых вод. Методика относится к экологически чистым, так как отходами служит природная вода, разведенная дистиллированной.

**Ключевые слова:** родниковая вода, подземные воды, минерализация вод, прямая кондуктометрия, типы природных вод

Статья поступила в редакцию 27.10.2020, доработана 30.11.2020, принята к публикации 18.12.2020

## Environmentally Friendly Conductometric Method for Monitoring the Stability of the Mineral Composition of Spring Waters

<sup>1</sup>S.N. Nikulina, <sup>1</sup>T.A. Chudakova, <sup>2</sup>K.K. Surinova, <sup>2</sup>E.A. Larionov, <sup>2</sup>A.E. Vasyukov,  
<sup>1</sup>E.A. Cherikanova

<sup>1</sup>Kaluga branch of Bauman Moscow state technical University (national research University) 248000  
Kaluga, Russia,

<sup>2</sup>Kaluga state University named after K. E. Tsiolkovski, 248023 Kaluga, Russia

A method for the conductometric determination of the double dilution coefficients according to the results of monthly measurements during the year of the specific electrical conductivity of undiluted and twice diluted underground water from 4 springs is presented. The first coefficient characterizes the ratio of mono- and bivalent cations and anions in the water under study, the second — the content of dissolved salts, which is necessary to establish the hydrochemical type of the investigated waters. The static and dynamic approach to the interpretation of the results obtained makes it possible to assess the stability over time of the mineral composition of the investigated spring waters. The technique is classified as environmentally friendly, since natural diluted distilled water serves as waste.

**Keywords:** spring water, groundwater, water salinity, direct conductometry, types of natural waters

Received 27.10.2020, revised 30.11.2020, accepted for publication 18.12.2020

DOI: 10.18412/1816-0395-2021-4-56-60

**Р**одники (источники), которые периодически притягивают жителей городов своей "экологической" чистой водой, представляют собой сосредоточенный выход грунтовых и подземных вод непосредственно на поверхность земли под влиянием естественных условий. Они зачастую являются исходными источниками поверхностных водоемов и играют важную роль в поддержании водного баланса и сохранении ста-

бильности биоценоза. Водоносные пласты, питающие родники, могут находиться на глубине нескольких десятков метров, что при благоприятных условиях должно исключать их загрязнение. Вода из родников может быть пресной или минерализованной. Проходя через слои песка и гравия, родниковая вода подвергается естественной очистке перед тем, как попасть на поверхность земли, поэтому она сохраняет природные качества,

структуру и свойства. Родниковые воды в целом ряде случаев используются для организации питьевого водоснабжения, обустройства курортных баз, санаториев, зон отдыха и т.д. В связи с исключительной чувствительностью к воздействию техногенных факторов важным объектом при изучении современного качества природной воды могут служить родники.

Многолетние исследования качества подземных вод родников

позволили выявить некоторые закономерности их влияния на здоровье населения, а также разграничить природные (естественные) и антропогенные факторы поступления загрязняющих веществ в родниковые воды [1–3]. В большинстве случаев минеральный состав родниковых вод контролируется не антропогенными, а естественными факторами, которые непосредственно связаны с физико-химическими свойствами подстилающих пород водоносных горизонтов. Природные условия для каждого родника индивидуальные, разнообразие подстилающих пород формирует неповторимый химический состав родниковых вод, поэтому полученные закономерности его формирования для одного источника не следует копировать на другой источник без проведения уточняющих исследований. Для контроля качества родниковых вод необходимо проводить мониторинг подземных вод каждого родника [4]. Такой мониторинг должен удовлетворять определенным требованиям [5] и проводиться с периодичностью контроля не реже 1 раза в месяц, а при анализе результатов контроля следует учитывать динамику уровней контролируемых показателей относительно фоновых величин. Поэтому при исследовании родниковых вод необходимо установление среднегодовых фоновых концентраций химических показателей качества воды, в том числе минерализации [6].

Минерализация — один из экологических критериев качества родниковых вод, которая отражает и учитывает условия нормального во времени функционирования подземной водной экологической системы. Минерализация — интегральный параметр. Она отражает суммарное содержание растворённых в воде солей без разделения их на группы или классы. Аналитический контроль минерализации родниковых вод во времени дает возможность оценить постоянство их минерального состава, например в течение года.

Основным методом определения минерализации служит гравиметрия [7], намного реже используется кондуктометрия [8]. С точки зрения экологической чистоты или "зеленой химии" [9, 10] предпочтительна кондуктометрия. Метод прямой кондуктометрии

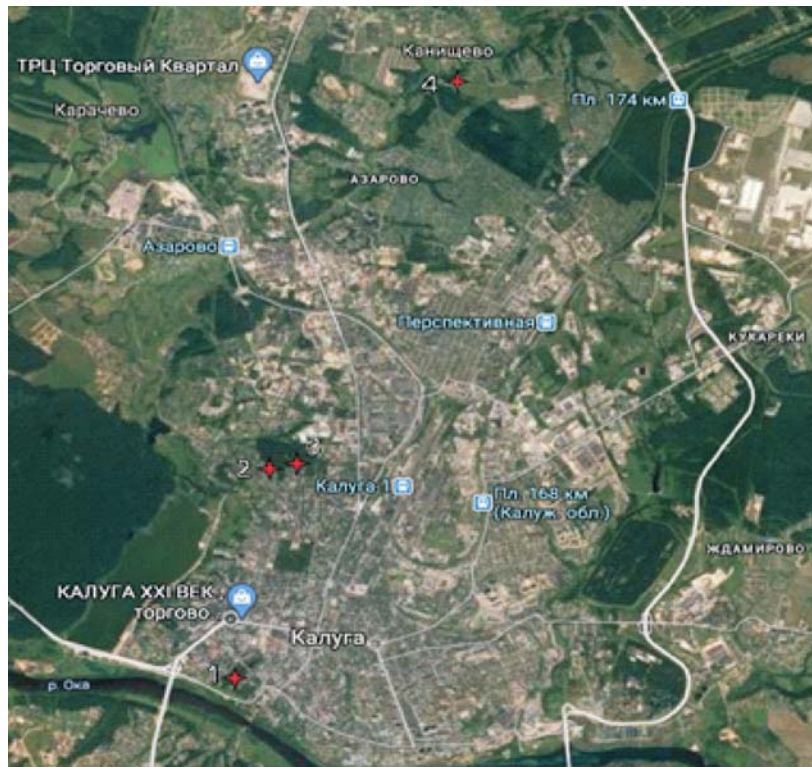


Рис. 1. Схема расположения исследуемых родников на карте г. Калуги  
Fig. 1. The layout of the investigated springs on the map of Kaluga

используется для определения удельной электрической проводимости (УЭП) исследуемой родниковой воды, разбавленной дистиллированной водой в  $n$  раз, и расчета коэффициента идентификации химического состава вод как тангенса угла наклона зависимости обратной УЭП от степени разбавления, который имеет строго определенное значение для данного минерального состава исследуемого водного раствора [11]. УЭП характеризует общую минерализацию и дает приближенное представление о концентрации некоторых компонентов, а также соотношениях между ними в растворе. Эта информация имеет важное значение для классификации природных вод [8].

Существенное значение исследования заключается в том, что по двукратному измерению УЭП воды ( $\chi_1$  — неразведенной и  $\chi_2$  — разведенной в 2 раза) можно получить информацию об общей минерализации и типе воды исходя из значений коэффициентов разбавления  $k_1 = \chi_2/(\chi_1 - \chi_2)$  и  $k_2 = \chi_1 \cdot \chi_2/(\chi_1 - \chi_2)$ . График в координатах  $k_1$ – $k_2$  позволяет выявить хлоридно-натриевые и сульфатно-кальциево-магниевые воды [8].

Цель работы — показать на примере родниковых вод возмож-

ности двукратного измерения УЭП неразведенной и разведенной в 2 раза пробы воды для экологической оценки стабильности во времени минерального состава подземных вод.

#### *Приборы, реактивы, объекты и методика исследований*

Для измерения УЭП использовался анализатор жидкости лабораторный серии Анион 4100 модель А4155 (К-А4155). Проверка работоспособности измерительных каналов проводилась в соответствии с руководством по эксплуатации [12] в процессе сравнения и анализа результатов измерений УЭП дистиллированной воды и стандартных растворов КСІ.

Стандартные растворы КСІ (ГОСТ 4234-77, х. ч.) готовились из фиксанала. Использовалась дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72 с УЭП менее 5 мкСм/см.

В качестве объектов исследования были выбраны подземные воды четырёх родников (рис. 1): родник № 1 — Березуевский овраг; родник № 2 — площадка около Свято-Лаврентьевского монастыря; родник № 3 — пересечение улиц Выгонная и Садовая; родник № 4 — район Азарова, правый склон р. Терепец. Пробы



**Таблица 1. Результаты измерения УЭП, мкСм/см, родниковых вод и их растворов\***Table 1. The results of measuring the SEP,  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , spring waters and spring water solutions\*

| Месяц, год отбора | Родник № 1 |          | Родник № 2 |          | Родник № 3 |          | Родник № 4 |          |
|-------------------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|
|                   | $\chi_1$   | $\chi_2$ | $\chi_1$   | $\chi_2$ | $\chi_1$   | $\chi_2$ | $\chi_1$   | $\chi_2$ |
| Октябрь 2017      | 993,1      | 516,3    | 835,2      | 426,0    | —          | —        | 550,0      | 288,9    |
| Ноябрь 2017       | 1007,6     | 513,6    | 842,4      | 428,2    | —          | —        | 542,2      | 289,8    |
| Декабрь 2017      | 1032,8     | 529,4    | 864,2      | 437,1    | 941,1      | 503,4    | 554,3      | 299,0    |
| Январь 2018       | 1020,4     | 534,8    | 872,5      | 444,6    | 943,4      | 499,0    | 562,8      | 299,0    |
| Февраль 2018      | 1039,6     | 552,5    | 896,3      | 454,5    | 964,7      | 502,7    | 573,5      | 301,0    |
| Март 2018         | 1048,2     | 549,4    | 898,7      | 466,4    | 965,1      | 505,2    | 568,5      | 304,9    |
| Апрель 2018       | 1057,4     | 554,5    | 916,5      | 469,3    | 966,1      | 503,9    | 578,0      | 305,0    |
| Май 2018          | 1040,9     | 547,9    | 928,9      | 474,4    | 971,8      | 500,8    | 571,5      | 304,3    |
| Июнь 2018         | 1042,0     | 553,5    | 949,6      | 489,0    | 972,8      | 502,7    | 578,1      | 305,6    |
| Июль 2018         | 1034,0     | 553,9    | 954,2      | 489,5    | 972,0      | 505,1    | 578,8      | 302,5    |
| Август 2018       | 1033,0     | 533,0    | 951,7      | 489,5    | 971,3      | 501,7    | 578,3      | 302,5    |
| Сентябрь 2018     | 1009,2     | 528,8    | 922,4      | 470,4    | 950,7      | 497,4    | 560,3      | 296,3    |
| Октябрь 2018      | 1015,9     | 531,9    | 916,4      | 467,3    | 961,2      | 503,1    | 571,0      | 302,1    |
| Макс.             | 1057,4     | 554,5    | 954,2      | 489,5    | 972,8      | 505,2    | 578,8      | 305,6    |
| Мин.              | 993,1      | 513,6    | 835,2      | 426,0    | 941,1      | 497,4    | 542,2      | 288,9    |
| Среднее           | 1034       | 543      | 916        | 468      | 962        | 502,3    | 571        | 302,0    |
| $S_r^{**}$        | 11         | 10       | 24         | 13       | 9          | 1,9      | 7          | 2,3      |
| $S_r, \%$         | 1,0        | 1,9      | 2,6        | 2,8      | 1,0        | 0,4      | 1,1        | 0,8      |

\*Разбавление дистиллированной водой в два раза при температуре  $t = 25^\circ\text{C}$ .\*\* $S_r$  – стандартное отклонение.

родниковой воды отбирали ежемесячно в период с октября 2017 по октябрь 2018 г.

В ходе эксперимента измеряли УЭП 40 мл аликвоты исследуемой воды, затем добавляли к этой аликвоте 40 мл дистиллированной воды из бюретки для достижения двухкратного разбавления и изме-

ряли УЭП полученного раствора через 1 мин интенсивного перемешивания раствора с использованием магнитной мешалки.

### Результаты исследований и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты измерения УЭП исследован-

ных подземных вод из 4-х родников и растворов этих вод, полученных разбавлением в 2 раза дистиллированной водой при температуре  $25^\circ\text{C}$ .

При сравнении средних значений УЭП с учетом стандартного отклонения ( $S_r$ ) видна следующая последовательность снижения минерализации исследованных вод: родник № 1 —  $(1034 \pm 11)$  мкСм/см; родник № 3 —  $(962 \pm 9)$  мкСм/см; родник № 2 —  $(916 \pm 24)$  мкСм/см; родник № 4 —  $(571 \pm 7)$  мкСм/см. Родниковые воды значительно различаются по минеральному составу, поэтому диапазоны колебаний УЭП ( $\chi_i \pm S_r$ ) исследованных вод не перекрываются. Для подземных вод исследованных родников численное значение  $S_r$  для УЭП находится в пределах 1,0–2,6 %, что соответствует погрешности прямых кондуктометрических измерений и дает основание считать минеральный состав родниковых вод данных источников относительно постоянным за период исследований.

Существенно больше информации можно получить, зная численные значения коэффициентов двойного разбавления исследованных родниковых вод (табл. 2).

Коэффициент разбавления  $k_1$  безразмерный, не зависит от концентрации ионов в исследуемом растворе, его физический смысл связан с соотношением количеств одно- и двухвалентных ионов в исследуемой природной воде. Ввиду того, что УЭП растворов солей, состоящих из одновалентных ионов (хлориды, ионы натрия и калия), в среднем на 50 % выше УЭП растворов солей их двухвалентных катионов и анионов (сульфаты, ионы магния и кальция) [8], то численное значение  $k_1$  природной воды с большим содержанием хлорида натрия будет ниже, чем значение  $k_1$  природной сульфатной воды с высокой жесткостью. В этой связи коэффициент  $k_1$  условно можно назвать "валентным".

Коэффициент  $k_2$  напрямую связан с концентрацией ионов в исследуемом растворе и имеет размерность УЭП. Численное значение коэффициента  $k_2$  в большинстве случаев совпадает с содержанием солей, вычисленных по результатам химического анализа в мг-экв/дм<sup>3</sup> [8]. Поэтому

**Таблица 2. Результаты вычисления коэффициентов двойного разбавления исследованных родниковых вод**

Table 2. Results of calculating the coefficients of double dilution of the tested spring waters

| Месяц, год отбора       | Родник № 1 |               | Родник № 2 |               | Родник № 3 |               | Родник № 4 |               |
|-------------------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|
|                         | $k_1$      | $k_2$ , См/см | $k_1$      | $k_2$ , См/см | $k_1$      | $k_2$ , См/см | $k_1$      | $k_2$ , См/см |
| Октябрь 2017            | 1,083      | 10,8          | 1,041      | 8,69          | —          | —             | 1,106      | 6,09          |
| Ноябрь 2017             | 1,040      | 10,5          | 1,034      | 8,71          | —          | —             | 1,148      | 6,23          |
| Декабрь 2017            | 1,052      | 10,9          | 1,023      | 8,84          | 1,150      | 10,8          | 1,171      | 6,49          |
| Январь 2018             | 1,101      | 11,2          | 1,039      | 9,07          | 1,123      | 10,6          | 1,133      | 6,38          |
| Февраль 2018            | 1,134      | 11,8          | 1,029      | 9,22          | 1,088      | 10,5          | 1,105      | 6,33          |
| Март 2018               | 1,101      | 11,5          | 1,079      | 9,70          | 1,098      | 10,6          | 1,157      | 6,58          |
| Апрель 2018             | 1,103      | 11,7          | 1,049      | 9,62          | 1,090      | 10,5          | 1,117      | 6,46          |
| Май 2018                | 1,111      | 11,6          | 1,044      | 9,70          | 1,063      | 10,3          | 1,139      | 6,51          |
| Июнь 2018               | 1,133      | 11,8          | 1,062      | 10,1          | 1,069      | 10,4          | 1,121      | 6,48          |
| Июль 2018               | 1,154      | 11,9          | 1,053      | 10,1          | 1,082      | 10,5          | 1,095      | 6,34          |
| Август 2018             | 1,066      | 11,0          | 1,059      | 10,1          | 1,068      | 10,4          | 1,097      | 6,34          |
| Сентябрь 2018           | 1,101      | 11,1          | 1,041      | 9,60          | 1,097      | 10,4          | 1,123      | 6,29          |
| Октябрь 2018            | 1,099      | 11,2          | 1,041      | 9,54          | 1,098      | 10,6          | 1,123      | 6,41          |
| Макс.                   | 1,154      | 11,9          | 1,079      | 10,1          | 1,150      | 10,8          | 1,171      | 6,58          |
| Мин.                    | 1,040      | 10,5          | 1,023      | 8,69          | 1,063      | 10,3          | 1,095      | 6,09          |
| Среднее                 | 1,105      | 11,4          | 1,047      | 9,6           | 1,093      | 10,5          | 1,125      | 6,42          |
| $S_r$                   | 0,020      | 0,3           | 0,012      | 0,3           | 0,018      | 0,1           | 0,018      | 0,08          |
| $S_r, \%$               | 1,8        | 2,8           | 1,2        | 3,2           | 1,7        | 0,9           | 1,2        | 1,2           |
| $K_{\text{стаб}}, \%^*$ | 13,9       | 11,0          | 15,9       | 5,4           | 8,1        | 7,0           | 4,7        | 8,2           |

\* $K_{\text{стаб}}$  – коэффициент стабильности.

коэффициент  $k_2$  условно можно назвать "эквивалентным".

Сравнение значений данных коэффициентов для подземных вод (см. табл. 2) показывает, что исследованные воды из родников № 1, № 2 и № 3 достаточно близки по минеральному составу, но тем не менее отличаются. На это указывает совпадение или перекрытие диапазонов значения  $k_1$  и достаточно близкие —  $(9,59–11,4) \cdot 10^4$  См/см, но не одинаковые средние значения  $k_2$ . В результате сравнения полученных значений коэффициентов для подземных вод из родников № 1, № 2 и № 3 с литературными данными [8, см. табл. 40] можно отнести воды данных источников к одному и тому же хлоридно-натриевому типу воды.

Из данных табл. 2 следует, что минеральный состав подземной воды из родника № 4 значительно отличается от минерального состава вод из других исследованных родников и по литературным данным [8, см. табл. 40] ближе всего к гидрокарбонатно-кальциевому типу.

На стабильность состава грунтовых и глубоких подземных вод, выходящих на поверхность, указывает постоянство численного значения  $k_2$  родниковой воды во времени. На рис. 2 представлена динамика "эквивалентного" коэффициента исследованных родниковых вод в период 2017–2018 гг.

Из графика видно сохранение стабильного минерального состава подземных вод в родниках № 3 и № 4 в течение всего периода исследований, а для родников № 1 и № 2 можно выделить два периода. Первый период — с октября 2017 г. по июль 2018 г., когда численное значение  $k_2$  возрастает в среднем на 1,5–2,0 % каждый месяц. С сентября наблюдается прекращение прироста и уменьшение значения  $k_2$ , что может указывать на появление в этот период природных факторов, оказывающих влияние на минеральный состав грунтовых и глубоких подземных вод, выходящих на поверхность в районе родников № 1 и № 2.

Количественно влияние различных факторов на стабильность состава грунтовых и глубоких подземных вод, выходящих на поверхность, можно оценивать по значению коэффициента стабильности ( $K_{\text{стаб}}$ ), который можно

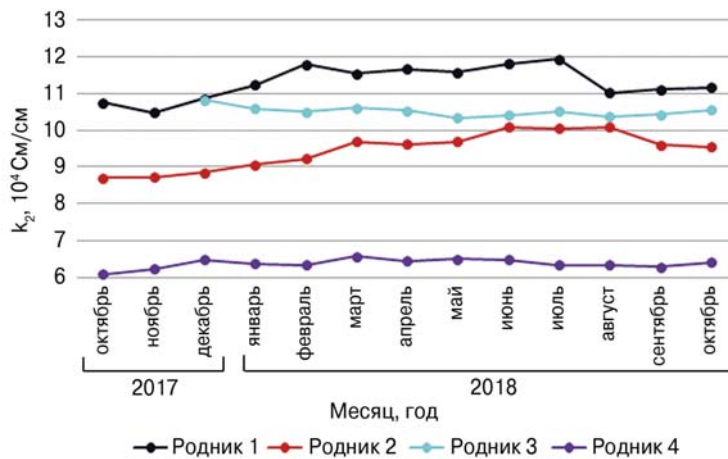


Рис. 2. Изменение "эквивалентного" коэффициента двойного разбавления исследованных родниковых вод в период 2017–2018 гг.

Fig. 2. Change in the "equivalent" coefficient of double dilution of the investigated spring waters through the period 2017–2018

представить в виде отношения разности между максимальным и минимальным значениями контролируемой величины к ее минимальному значению в долях или процентах. При этом следует за основу брать значение погрешности используемого метода определения, в нашем случае это кондуктометрия. Выше было показано, что для подземных вод исследованных родников численное значение  $S_r$  для УЭП находится в пределах 1,0–2,6 %, что соответствует погрешности прямых кондуктометрических измерений. Условно можно принять, что при значении  $K_{\text{стаб}} \leq 6$  % влияние факторов не существенно, при  $K_{\text{стаб}} > 10$  % наблюдается значительное влияние различных факторов на стабильность контролируемой величины. Промежуточным значениям соответствует наличие слабого воздействия.

Из данных, представленных в табл. 2, следует, что для подземных вод родников № 1 и № 2  $k_1$  имеет значение  $K_{\text{стаб}} > 10$  % (соответственно 13,9 и 15,9 %), что говорит о существенном колебании соотношения в родниковой воде одно- и двухвалентных катионов и анионов в исследуемый период и дает возможность выполнить количественную оценку стабильности минерального состава исследуемых вод.

### Выводы

Усовершенствованы критерии и показатели экологической оценки стабильности минерального состава подземных вод — статический и динамический подход при

интерпретации полученных результатов (коэффициент стабильности, два коэффициента двойного разбавления), что дает возможность провести экологический контроль и оценить стабильность во времени минерального состава исследованных родниковых вод.

Специфика кондуктометрической методики определения "валентного" и "эквивалентного" коэффициентов двойного разбавления заключается в ее индивидуальности, что дает возможность в совокупности отнести ее к экологически чистым методикам по следующим критериям:

- не используются химические реактивы, кроме дистиллированной воды;
- отсутствует стадия подготовки пробы для анализа;
- измеряют (возможно около источника) электропроводность исследуемой воды, а затем электропроводность этой воды, разведенной в 2 раза дистиллированной;
- время проведения измерения электропроводности двух растворов до 5 мин;
- рассчитывают коэффициенты двойного разбавления для экологической оценки качества исследуемых вод: первый коэффициент характеризует соотношение в исследуемой воде одно- и двухвалентных катионов и анионов, второй — содержание растворенных солей в мг-экв/дм<sup>3</sup>, что дает возможность установления гидрохимического типа природных вод;
- отходами (сточная вода) служит природная вода, разведенная дистиллированной.

## Литература

1. Бубнов А.Г., Буймова С.А., Костров В.В., Куприяновская А.П. Оценка влияния качества родниковых вод Ивановской области на здоровье населения. Экология и промышленность России. 2006. Ноябрь. С. 22–25.
2. Суслов М.И., Булкина К.А., Бубнов А.Г., Буймова С.А., Царёв Ю.В. Статистический анализ данных экологического мониторинга родниковых вод урбанизированных территорий. Южно-Сибирский научный вестник. 2016. № 3 (15). С. 15–19.
3. Маркина Т.А., Тихомирова Е.И., Бобырев С.В., Орлов А.А. Оценка экологического состояния родников г. Саратова по данным мониторинга за 2009–2013 гг. Фундаментальные исследования. 2014. № 5–6. С. 1207–1212.
4. Методические рекомендации по организации и ведению мониторинга подземных вод на мелких групповых водозаборах и одиночных эксплуатационных скважинах. [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru/document/902369266> (дата обращения: 09.10.2020).
5. СП 2.1.5.1059-01. Гигиенические требования к охране подземных вод от загрязнения. [Электронный ресурс]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/901794517> (дата обращения 09.10.2020).
6. Копытина М.Ю., Китаев Д.Н., Шукина Т.В., Апоикова Е.А. Диагностика загрязнения окружающей среды и комплексный подход к ее защите. Экология и промышленность России. 2017. Т. 21. № 4. С. 59–63.
7. ПНДФ 14.1:2.4.261-2010. Методика измерений массовой концентрации сухого и прокаленного остатка в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом. [Электронный ресурс]. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293812/4293812502.htm> (дата обращения 05.12.2020).
8. Воробьев И.И. Применение измерения электропроводности для характеристики химического состава природных вод. М., Изд-во АН СССР, 1963. 141 с. [Электронный ресурс] URL: <http://www.iprbookshop.ru/6113.html> (дата обращения 05.05.2020).
9. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. New York, Oxford University Press, 1998. P. 30.
10. Золотов Ю.А. "Зеленая" аналитическая химия. Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68. № 4. С. 315.
11. Vasyukov A., Loboichenko V., Bushtec S. Identification of bottled natural waters by using direct conductometry. Ecology, Environment and Conservation. 2016. Vol. 22 (3). S. 1171–1176. [Электронный ресурс]. URL: [http://envirobiotechjournals.com/issue\\_articles.php?iid=215&jid=3](http://envirobiotechjournals.com/issue_articles.php?iid=215&jid=3).
12. Анализаторы жидкости лабораторные серии Анион 4100. Руководство по эксплуатации ИН-ФА.421522.002. РЭ. Новосибирск, ООО НПП "Инфраспек-Аналит", 2011. 86 с.

## References

1. Bubnov A.G., Buimova S.A., Kostrov V.V., Kupriyanovskaya A.P. Otsenka vliyaniya kachestva rodnikovykh vod Ivanovskoi oblasti na zdorov'e naseleniya. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2006. Noyabr'. S. 22–25.
2. Suslov M.I., Bulkina K.A., Bubnov A.G., Buimova S.A., Tsarev Yu.V. Statisticheskii analiz dannykh ekologicheskogo monitoringa rodnikovykh vod urbanizirovannykh territorii. Yuzhno-Sibirskii nauchnyi vestnik. 2016. № 3 (15). S. 15–19.
3. Markina T.A., Tikhomirova E.I., Bobyrev S.V., Orlov A.A. Otsenka ekologicheskogo sostoyaniya rodnikov g. Saratova po dannym monitoringa za 2009–2013 gg. Fundamental'nye issledovaniya. 2014. № 5–6. S. 1207–1212.
4. Metodicheskie rekomendatsii po organizatsii i vedeniyu monitoringa podzemnykh vod na melkikh grupovykh vodozaborakh i odinochnykh ekspluatatsionnykh skvazhinakh. [Elektronnyi resurs] URL: <http://docs.cntd.ru/document/902369266> (data obrashcheniya: 09.10.2020).
5. SP 2.1.5.1059-01. Gigienicheskie trebovaniya k okhrane podzemnykh vod ot zagryazneniya. [Elektronnyi resurs]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/901794517> (data obrashcheniya 09.10.2020).
6. Kopytina M.Yu., Kitaev D.N., Shchukina T.V., Apoikova E.A. Diagnostika zagryazneniya okruzhayushchei sredy i kompleksnyi podkhod k ee zashchite. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2017. T. 21. № 4. S. 59–63.
7. PNDP 14.1:2.4.261-2010. Metodika izmerenii massovoi kontsentratsii sukhogo i prokalennogo ostatka v probakh pit'evykh, prirodnykh i stochnykh vod gravimetricheskim metodom. [Elektronnyi resurs]. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293812/4293812502.htm> (data obrashcheniya 05.12.2020).
8. Vorob'ev I.I. Primenenie izmereniya elektroprovodnosti dlya kharakteristiki khimicheskogo sostava prirodnykh vod. M., Izd-vo AN SSSR, 1963. 141 s. [Elektronnyi resurs] URL: <http://www.iprbookshop.ru/6113.html> (data obrashcheniya 05.05.2020).
9. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. New York, Oxford University Press, 1998. R. 30.
10. Zolotov Yu.A. "Zelenaya" analiticheskaya khimiya. Zhurnal analiticheskoi khimii. 2013. T. 68. № 4. S. 315.
11. Vasyukov A., Loboichenko V., Bushtec S. Identification of bottled natural waters by using direct conductometry. Ecology, Environment and Conservation. 2016. Vol. 22 (3). S. 1171–1176. [Elektronnyi resurs]. URL: [http://envirobiotechjournals.com/issue\\_articles.php?iid=215&jid=3](http://envirobiotechjournals.com/issue_articles.php?iid=215&jid=3).
12. Analizatory zhidkosti laboratornye serii Anion 4100. Rukovodstvo po ekspluatatsii IN-FA.421522.002. RE. Novosibirsk, OOO NPP "Infraspak-Analit", 2011. 86 s.

С.Н. Никулина – канд. техн. наук, доцент, Калужский филиал Московского государственного технического университета имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет) (КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана), e-mail: [voinsveta579@mail.ru](mailto:voinsveta579@mail.ru) • Т.А. Чудакова – магистрант, КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, e-mail: [tanya.chud@ya.ru](mailto:tanya.chud@ya.ru) • К.К. Суринова – студентка, Калужский государственный университет имени К.Э. Циолковского, e-mail: [surinova.kris@ya.ru](mailto:surinova.kris@ya.ru) • Е.А. Ларионов – канд. хим. наук, доцент, Калужский государственный университет имени К.Э. Циолковского, e-mail: [lealvmllee@mail.ru](mailto:lealvmllee@mail.ru) • А.Е. Васюков – д-р хим. наук, профессор, Калужский государственный университет имени К.Э. Циолковского, e-mail: [alex.vasyukov@gmail.com](mailto:alex.vasyukov@gmail.com) • Е.А. Чериканова – ст. преподаватель, КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, e-mail: [simplemiracle@yandex.ru](mailto:simplemiracle@yandex.ru)

S.N. Nikulina – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Kaluga branch of Bauman Moscow state technical University (national research University) (KB BMSTU), e-mail: [voinsveta579@mail.ru](mailto:voinsveta579@mail.ru) • T.A. Chudakova – Student, KB BMSTU, e-mail: [tanya.chud@ya.ru](mailto:tanya.chud@ya.ru) • K.K. Surinova – student, Kaluga State University named after K.E. Tsiolkovski, e-mail: [surinova.kris@ya.ru](mailto:surinova.kris@ya.ru) • E.A. Laronov – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Kaluga State University named after K.E. Tsiolkovski, e-mail: [lealvmllee@mail.ru](mailto:lealvmllee@mail.ru) • A.E. Vasyukov – Kaluga State University named after K.E. Tsiolkovski, e-mail: [alex.vasyukov@gmail.com](mailto:alex.vasyukov@gmail.com) • E.A. Cherikanova – Senior Teacher, KB BMSTU, e-mail: [simplemiracle@yandex.ru](mailto:simplemiracle@yandex.ru)



# ОЦЕНКА ЭКОТОКСИЧНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

**<sup>1</sup>А.Н. Тимошенко, <sup>1</sup>С.И. Колесников, <sup>1</sup>В.М. Вардуни,  
<sup>1</sup>Т.А. Тер-Мисакянц, <sup>1</sup>Е.Н. Неведомая, <sup>1</sup>К.Ш. Казеев**

**<sup>1</sup>Академия биологии и биотехнологий им. Д.И. Ивановского Южного федерального университета**

Представлена оценка экотоксичности наночастиц Cu и CuO по биологическим показателям состояния почвы как центрального биогеохимического звена наземных экосистем. Исследовали почвы, существенно различающиеся по свойствам, определяющим их устойчивость к загрязнению тяжелыми металлами: чернозем обыкновенный, серопески и бурую лесную почву. Загрязнение наночастицами Cu и CuO приводило к ухудшению биологических свойств почв. Наблюдалось достоверное снижение всех исследованных биологических показателей. Достоверных случаев гормезиса зафиксировано не было. Наночастицы CuO меди проявили большую экотоксичность, чем микрочастицы CuO. По степени устойчивости к загрязнению наночастицами Cu исследованные почвы образовали следующий ряд: чернозем обыкновенный > бурые лесные почвы > серопески. Легкий гранулометрический состав серопесков и кислая реакция среды бурых лесных почв, а также низкое содержание в этих почвах органического вещества способствуют высокой подвижности, а, следовательно, и высокой экотоксичности меди в этих почвах. Наночастицы CuO в меньшей степени повлияли на биологическое состояние чернозема обыкновенного, чем наночастицы Cu.

**Ключевые слова:** наночастицы, загрязнение, медь, биотестирование, нормирование, устойчивость, почвы

Статья поступила в редакцию 20.07.2020, доработана 20.01.2021, принята к публикации 02.02.2021

## Assessment of Ecotoxicity of Copper Nanoparticles

**<sup>1</sup>A.N. Timoshenko, <sup>1</sup>S.I. Kolesnikov, <sup>1</sup>V.M. Varduni, <sup>1</sup>T.A. Ter-Misakyants,  
<sup>1</sup>E.N. Nevedomaya, <sup>1</sup>K.Sh. Kazeev**

**<sup>1</sup>Academy of Biology and Biotechnology D.I. Ivanovsky Southern Federal University, 344090 Rostov-On-Don, Russia**

An assessment of the ecotoxicity of Cu nanoparticles and CuO was carried out on biological indicators of soil condition as the central biogeochemical link of terrestrial ecosystems. They studied soils that differ significantly in the properties that determine their resistance to pollution by heavy metals: common chernozem, seropesky and brown forest soil. Contamination with Cu and CuO nanoparticles led to a deterioration in the biological properties of soils. There was a significant decrease in all the biological indicators studied. No reliable cases of hormesis were recorded. Nanoparticles of CuO of copper showed big ecotoxicity, than CuO microparticles. According to the degree of resistance to contamination with Cu nanoparticles, the studied soils formed the following series: common chernozem > brown forest soils > seropesky. The light particle size distribution of seropescus and the acidic reaction of the environment of brown forest soils, as well as the low content of organic matter in these soils, contribute to the high mobility, and therefore high ecotoxicity, of copper in these soils. CuO nanoparticles affected the biological state of common chernozem to a lesser extent than Cu nanoparticles.

**Keywords:** nanoparticles, contamination, copper, biotesting, rationing, stability, soils

Received 20.07.2020, revised 20.01.2021, accepted for publication 02.02.2021

DOI: 10.18412/1816-0395-2021-4-61-65

**Н**едавнее быстрое развитие нанотехнологий усилило озабоченность по поводу воздействия искусственных наночастиц на окружающую среду и биоту. Большую часть из более чем 11 млн т наноматериалов, производимых ежегодно, составляют наночастицы металлов и оксидов металлов, которые в конечном итоге попадают в почву. Одним

из лидеров в применении нанопорошков являются наночастицы меди. Медьсодержащие наноматериалы используются во многих областях промышленности, в результате деятельности которых наночастицы меди попадают в окружающую среду, в том числе в почву [1].

Установлено, что наночастицы меди отрицательно влияют на ферментативную активность

почвы [2, 3], численность бактерий [4, 5] и растения [6]. Несмотря на то, что в последние годы токсичности наночастиц уделяется значительное внимание, все еще многие вопросы, связанные с их потенциальной опасностью, остаются нерешенными.

Цель работы — оценить экотоксичность наночастиц меди по биологическим показателям со-

Таблица 1. Характеристика и места отбора почв

Table 1. Soil sampling characteristics and locations

| Почва                                        | Экосистема                           | pH  | Место отбора                                                  | Координаты                           |
|----------------------------------------------|--------------------------------------|-----|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Чернозем обыкновенный тяжелосуглинистый      | Пашня                                | 7,8 | Ботанический сад ЮФУ, г. Ростов-на-Дону                       | 47°14'17.54" с.ш., 39°38'33.22" в.д. |
| Чернозем обыкновенный супесчаный (серопески) | Разнотравно-злаковая степь на песках | 6,8 | Ростовская область, Усть-Донецкий р-н, ст. Верхнекудзюченская | 47° 46.015' с.ш., 40° 51.700' в.д.   |
| Буряя лесная кислая (тяжелосуглинистая)      | Буково-грабовый лес                  | 5,8 | Республика Адыгея, окрестности п. Никель                      | 44° 10.649' с.ш., 40° 9.469' в.д.    |

Таблица 2. Биологические показатели чернозема обыкновенного при различной дозе загрязнений микрочастицами и наночастицами CuO

Table 2. Biological indicators of ordinary chernozem at different contamination levels with CuO microparticles and nanoparticles

| Загрязнение                         | Доза загрязняющего вещества |        |          |          | НСР <sub>0,05</sub> |
|-------------------------------------|-----------------------------|--------|----------|----------|---------------------|
|                                     | Контроль                    | 3 фона | 10 фонов | 30 фонов |                     |
| Общая численность бактерий, %       |                             |        |          |          |                     |
| CuO (микро)                         | 100                         | 89     | 70       | 51       | 13                  |
| CuO (нано)                          | 100                         | 57     | 38       | 24       | 8                   |
| Обилие бактерий рода Azotobacter, % |                             |        |          |          |                     |
| CuO (микро)                         | 100                         | 95     | 85       | 75       | 16                  |
| CuO (нано)                          | 100                         | 95     | 85       | 70       | 15                  |
| Активность каталазы, %              |                             |        |          |          |                     |
| CuO (микро)                         | 100                         | 75     | 67       | 63       | 6                   |
| CuO (нано)                          | 100                         | 72     | 62       | 56       | 6                   |
| Активность дегидрогеназ, %          |                             |        |          |          |                     |
| CuO (микро)                         | 100                         | 78     | 62       | 44       | 5                   |
| CuO (нано)                          | 100                         | 76     | 60       | 40       | 5                   |
| Всхожесть, %                        |                             |        |          |          |                     |
| CuO (микро)                         | 100                         | 95     | 80       | 73       | 15                  |
| CuO (нано)                          | 100                         | 78     | 65       | 55       | 12                  |
| Длина корней редиса, % от контроля  |                             |        |          |          |                     |
| CuO (микро)                         | 100                         | 81     | 69       | 31       | 11                  |
| CuO (нано)                          | 100                         | 63     | 58       | 35       | 10                  |
| ИПБС почвы, % от контроля           |                             |        |          |          |                     |
| CuO (микро)                         | 100                         | 87     | 75       | 58       | 73*                 |
| CuO (нано)                          | 100                         | 77     | 64       | 50       | 63*                 |
| *Среднее для трех доз.              |                             |        |          |          |                     |

\*Среднее для трех доз.

стояния почвы как центрального биогеохимического звена наземных экосистем.

### Объекты и методы исследования

Загрязнение наночастицами меди моделировали в лабораторных условиях. Было проведено два модельных эксперимента. В ходе первого модельного опыта исследовали влияние микрочастиц CuO и наночастиц CuO на чернозем обыкновенный в концентрациях 3, 10 и 30 фонов (фоновое содержание Cu в использованном черноземе обыкновенном составляет 41,13 мг/кг). В ходе второго эксперимента было изучено влияния разных концентраций наночастиц Cu (100,

1000, 10000 мг/кг) на почвы трёх типов: чернозем обыкновенный тяжелосуглинистый, чернозем супесчаный обыкновенный (серопески), бурые лесные кислые почвы. Эти почвы различаются по своим эколого-генетическим свойствам, а, соответственно, и по устойчивости к загрязнению наночастицами металлов (табл. 1).

Образцы почв для модельных экспериментов отбирали из верхнего слоя 0–10 см, так как именно в этом слое задерживается большая часть загрязняющих веществ.

Почву инкубировали в вегетационных сосудах при комнатной температуре (20–22 °C) и оптимальном увлажнении (60 % полевой влагоемкости) в трех-

кратной повторности. Состояние почв определяли через 10 сут после загрязнения.

Лабораторно-аналитические исследования выполнены с использованием общепринятых в биологии почв методов [7]. Общую численность бактерий в почве учитывали методом прямого люминесцентного микроскопирования по Звягинцеву и Кожевину на микроскопе "Микмед-11", обилие бактерий рода *Azotobacter* — методом комочков обрастания на среде Эшби, активность каталазы — по скорости разложения пероксида водорода по методу Галстяна, активность дегидрогеназ — по скорости окисления трифенилтетразолия хлористого по методу Галстяна в модификации Хазиева, фитотоксичность почв — по всхожести и длине корней редиса сорта "Жара".

На основе вышеперечисленных биологических показателей определяли интегральный показатель биологического состояния (ИПБС) почвы [7].

Степень информативности показателя оценивали по тесноте корреляции между показателем и содержанием в почве загрязняющего вещества.

Чувствительность показателей определяли путем анализа степени снижения его значений в вариантах с загрязнением по сравнению с контролем.

### Результаты исследования

Загрязнение чернозема обыкновенного микро- и наночастицами CuO привело к ухудшению его биологического состояния. Степень снижения зависела от природы загрязняющего вещества и его концентрации в почве (табл. 2).

На общую численность бактерий, активность каталазы и дегидрогеназ, всхожесть и длину корней семян редиса во всех исследуемых концентрациях наночастицы оксида меди оказали более сильное влияние, чем микрочастицы оксида меди. На обилие бактерий рода *Azotobacter* оксид меди и его наноформа оказали равное влияние в концентрациях 3 и 10 фонов. Увеличение дозы загрязняющего вещества до 30 фонов привело к более сильному влиянию наночастицы оксида меди. Наноча-

стицы CuO проявили большую экотоксичность, чем микрочастицы. Такая закономерность наблюдается не для всех тяжелых металлов [8].

Наиболее информативным показателем при загрязнении почвы оксидом меди и его наночастицами является обилие бактерий рода *Azotobacter* (табл. 3.)

Наиболее высокую чувствительность к загрязнению чернозема обыкновенного микро- и наночастицами CuO проявляет показатель общей численности бактерий (табл. 4).

В ходе исследования было проанализировано влияние наночастиц меди на биологические свойства трех почв: чернозема обыкновенного, серопесков и бурой лесной почвы. Было установлено, что привнесение даже минимальной исследованной дозы (100 мг/кг) вызывает резкое снижение исследуемых показателей. Чем выше концентрация загрязняющего вещества, тем сильнее ухудшаются биологические свойства исследуемых почв (табл. 5).

В результате загрязнения наночастицами Cu наблюдалось снижение общей численности бактерий, обилия бактерий рода *Azotobacter*, активности каталазы и дегидрогеназ, всхожести и длины корней редиса.

При загрязнении наночастицами Cu в концентрации 100 и 1000 мг/кг общая численность бактерий наиболее сильно снижалась на серопесках. В концентрации же 10000 мг/кг на серопесках отмечается тенденция к восстановлению данного показателя и они оказываются наиболее устойчивы среди исследованных почв. В концентрации 10000 мг/кг отмечается полное подавление численности бактерий рода *Azotobacter*. По степени устойчивости данного показателя к загрязнению наночастицами Cu почвы образуют следующий ряд: чернозем обыкновенный > бурые лесные почвы > серопески. Такая же последовательность почв образуется и при загрязнении почв макрочастицами меди [9].

Как отмечают многие исследователи, информация о механизмах токсичности наночастиц для бактерий незначительна [10].

**Таблица 3. Коэффициенты корреляции ( $r$ ) между загрязнением микро- и наночастицами CuO и его биологическими свойствами**

**Table 3. CuO micro- and nanoparticles pollution and its biological properties correlation coefficients ( $r$ )**

| Показатель                            | Микрочастицы CuO | Наночастицы CuO |
|---------------------------------------|------------------|-----------------|
| Общая численность бактерий            | -0,95            | -0,79           |
| Обилие бактерий р. <i>Azotobacter</i> | -0,95            | -0,98           |
| Активность каталазы                   | -0,71            | -0,75           |
| Активность дегидрогеназ               | -0,90            | -0,90           |
| Всхожесть                             | -0,91            | -0,83           |
| Длина корней редиса                   | -0,98            | -0,84           |

Примечание.  $p < 0,05$ .

**Таблица 4. Биологические показатели чернозема при загрязнении микро- и наночастицами CuO (среднее для трех доз), % контроля**

**Table 4. Biological indicators of chernozem contaminated with CuO micro- and nanoparticles (average for three doses), control %**

| Показатель                            | Микрочастицы CuO | Наночастицы CuO |
|---------------------------------------|------------------|-----------------|
| Общая численность бактерий            | 70               | 40              |
| Обилие бактерий р. <i>Azotobacter</i> | 85               | 83              |
| Активность каталазы                   | 68               | 63              |
| Активность дегидрогеназ               | 61               | 59              |
| Всхожесть                             | 83               | 69              |
| Длина корней редиса                   | 60               | 52              |

**Таблица 5. Биологические показатели чернозема обыкновенного, серопесков и бурой лесной почвы при различной дозе загрязнений наночастицами Cu**

**Table 5. Biological indicators of ordinary chernozem, seropes and brown forest soil at different doses of Cu nanoparticle contamination**

| Почва                                       | Доза загрязняющего вещества |           |            |             | HCP <sub>0,05</sub> |
|---------------------------------------------|-----------------------------|-----------|------------|-------------|---------------------|
|                                             | Контроль                    | 100 мг/кг | 1000 мг/кг | 10000 мг/кг |                     |
| Общая численность бактерий, %               |                             |           |            |             |                     |
| Чернозем обыкновенный                       | 100                         | 55        | 26         | 21          | 6                   |
| Серопески                                   | 100                         | 49        | 10         | 25          | 5                   |
| Буря лесная                                 | 100                         | 52        | 26         | 19          | 6                   |
| Обилие бактерий рода <i>Azotobacter</i> , % |                             |           |            |             |                     |
| Чернозем обыкновенный                       | 100                         | 95        | 65         | 0           | 7                   |
| Серопески                                   | 100                         | 77        | 51         | 0           | 10                  |
| Буря лесная                                 | 100                         | 77        | 51         | 0           | 10                  |
| Активность каталазы, %                      |                             |           |            |             |                     |
| Чернозем обыкновенный                       | 100                         | 73        | 66         | 58          | 6                   |
| Серопески                                   | 100                         | 85        | 73         | 70          | 7                   |
| Буря лесная                                 | 100                         | 67        | 58         | 48          | 6                   |
| Активность дегидрогеназ, %                  |                             |           |            |             |                     |
| Чернозем обыкновенный                       | 100                         | 38        | 35         | 23          | 4                   |
| Серопески                                   | 100                         | 56        | 46         | 41          | 5                   |
| Буря лесная                                 | 100                         | 35        | 33         | 20          | 4                   |
| Всхожесть, %                                |                             |           |            |             |                     |
| Чернозем обыкновенный                       | 100                         | 62        | 62         | 51          | 10                  |
| Серопески                                   | 100                         | 30        | 25         | 15          | 8                   |
| Буря лесная                                 | 100                         | 58        | 47         | 37          | 11                  |
| Длина корней редиса, % контроля             |                             |           |            |             |                     |
| Чернозем обыкновенный                       | 100                         | 72        | 58         | 15          | 7                   |
| Серопески                                   | 100                         | 15        | 24         | 15          | 7                   |
| Буря лесная                                 | 100                         | 45        | 38         | 15          | 6                   |
| ИПБС почвы, % контроля                      |                             |           |            |             |                     |
| Чернозем обыкновенный                       | 100                         | 66        | 53         | 28          | 62*                 |
| Серопески                                   | 100                         | 48        | 38         | 28          | 54*                 |
| Буря лесная                                 | 100                         | 56        | 42         | 23          | 55*                 |
| *Среднее для трех доз.                      |                             |           |            |             |                     |

\*Среднее для трех доз.



**Таблица 6. Коэффициенты корреляции ( $r$ ) между загрязнением наночастицами Cu чернозема обыкновенного, серопесков и бурой лесной почвы и их биологическими свойствами****Table 6. Correlation coefficients ( $r$ ) between contamination by ordinary chernozem Cu nanoparticles, gray sands and brown forest soil and their biological properties**

| Показатель                            | Чернозем обыкновенный | Серопески | Бурая лесная почва |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------|--------------------|
| Общая численность бактерий            | -0,61*                | -0,90*    | -0,58              |
| Обилие бактерий р. <i>Azotobacter</i> | -0,96*                | -0,67     | -0,92*             |
| Активность каталазы                   | -0,67*                | -0,64     | -0,64              |
| Активность дегидрогеназ               | -0,68*                | -0,54     | -0,55              |
| Всхожесть                             | -0,76*                | -0,52     | -0,62              |
| Длина корней редиса                   | -0,65                 | -0,42     | -0,68              |

\* $p < 0,05$ .**Таблица 7. Биологические показатели чернозема обыкновенного, серопесков и бурой лесной почв при загрязнении наночастицами Cu (среднее для трех доз), % контроля****Table 7. Biological indicators of ordinary chernozem, gray sands and brown forest soils when contaminated with Cu nanoparticles (average for three doses), control %**

| Показатель                            | Чернозем обыкновенный | Серопески | Бурая лесная почва |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------|--------------------|
| Общая численность бактерий            | 34                    | 28        | 32                 |
| Обилие бактерий р. <i>Azotobacter</i> | 53                    | 43        | 43                 |
| Активность каталазы                   | 66                    | 76        | 58                 |
| Активность дегидрогеназ               | 32                    | 48        | 29                 |
| Всхожесть                             | 58                    | 23        | 47                 |
| Длина корней редиса                   | 48                    | 18        | 33                 |

Основной причиной токсичности для бактерий называют ионы Cu, высвобождаемые из наночастиц CuO [11].

Что касается ферментативной активности почв, то дегидрогеназы оказались более чувствительны к загрязнению наночастицами меди, чем каталаза. Наиболее сильно активность ферментов снизилась в бурых лесных почвах. Серопески же в данном случае проявили себя как самые устойчивые почвы.

Механизм ингибирующего действия наночастиц металлов на ферменты, по-видимому, обусловлен их взаимодействием с сульфгидрильными группами [12].

На всхожесть и длину корней редиса наночастицы Cu наибольший токсический эффект оказали на серопесках. Чернозем обыкновенный оказался самым устойчивым по показателям фитотоксичности к загрязнению наночастицами меди.

Поскольку физические параметры и присутствие химических веществ в разных средах влияют на стабильность наночастиц, они могут вести себя по-разному в разных условиях. Состав наночастиц также может изменять их

свойства и, следовательно, их реактивность, проникновение и транслокацию внутри растения, что может привести к различным реакциям растений на одну и ту же наночастицу [13]. Механизмы токсичности НЧ ТМ для растений связывают с ингибированием основных физиологических процессов, включая фотосинтез, минеральное питание и связь с водой [14].

По результатам ИПБС почв выявлено, что к загрязнению наночастицами меди более устойчив чернозем обыкновенный. Бурые лесные почвы и серопески примерно в равной степени чувствительны к данному веществу.

Наиболее информативным показателем при загрязнении чернозема обыкновенного и бурой лесной почвы наночастицами меди является обилие бактерий рода *Azotobacter*, а при загрязнении бурой лесной почвы — общая численность бактерий (табл. 6.)

Чувствительность показателей к загрязнению наночастицами меди зависела от типа почвы (табл. 7).

При загрязнении чернозема обыкновенного и бурой лесной

почвы наночастицами Cu наиболее чувствительными показателями оказались активность дегидрогеназ и общая численность бактерий, при загрязнении серопесков — длина корней редиса и всхожесть.

При сравнении влияния сопоставимых доз наночастиц CuO и Cu на чернозем обыкновенный было выявлено, что наночастицы меди в оксидной форме сильнее влияют на показатели активности дегидрогеназ и всхожести семян редиса, чем наночастицы меди в металлической форме. На длину корней редиса сильнее повлияли наночастицы CuO, чем Cu. Общая численность бактерий, обилие бактерий рода *Azotobacter* и активность каталазы оказались в равной степени чувствительны к загрязнению оксидной и металлической формами наночастиц меди. Если судить по ИПБС почвы, то наночастицы CuO в меньшей степени повлияли на биологическое состояние чернозема обыкновенного, чем наночастицы Cu.

### Выводы

Загрязнение чернозема обыкновенного наночастицами Cu и CuO привело к ухудшению его биологических свойств. Как правило, наблюдали достоверное снижение всех исследованных биологических показателей. Достоверных случаев гормезиса зафиксировано не было.

Наночастицы CuO проявили большую экотоксичность, чем микрочастицы CuO.

По степени устойчивости к загрязнению наночастицами Cu исследованные почвы образовали следующий ряд: чернозем обыкновенный > бурые лесные почвы > серопески. Легкий гранулометрический состав серопесков и кислая реакция среды бурых лесных почв, а также низкое содержание в этих почвах органического вещества способствуют высокой подвижности, а, следовательно, и высокой экотоксичности меди в этих почвах.

Наночастицы CuO в меньшей степени повлияли на биологическое состояние чернозема обыкновенного, чем наночастицы Cu.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (№ 0852-2020-0029) и Президента Российской Федерации (НШ-2511.2020.11).

The research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state task in the field of scientific activity (no. 0852-2020-0029) and the President of the Russian Federation (NSH-2511.2020.11).

## Литература

1. Bondarenko O., Juganson K., Ivask A., Kasemets K., Mortimer M., Kahru A. Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review. *Arch. Toxicol.* 2013. Vol. 87. P. 1181–1200.
2. Колесников С.И., Тимошенко А.Н., Казеев К.Ш., Акименко Ю.В., Мясникова М.А. Оценка экотоксичности наночастиц меди, никеля и цинка по биологическим показателям чернозема. *Почвоведение*. 2019. № 8. С. 986–992.
3. Zhao S., Su X., Wang Y., Yang X., Bi M., He Q., Chen Y. Copper Oxide Nanoparticles Inhibited Denitrifying Enzymes and Electron Transport System Activities to Influence Soil Denitrification and N<sub>2</sub>O Emission. *Chemosphere*. 2020. № 245. P. 125394. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125394.
4. Ingle A.P., Duran N., Rai M. Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: a review. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2014. No. 98. P. 1001–1009.
5. Simonin M., Richaume A. Impact of engineered nanoparticles on the activity, abundance, and diversity of soil microbial communities: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. Vol. 22. No. 18. P. 13710–13723.
6. Tanha E.Y., Fallah S., Rostamnejadi A., Lok P. Particle size and concentration dependent toxicity of copper oxide nanoparticles (CuONPs) on seed yield and antioxidant defense system in soil grown soybean (*Glycine max* cv. Kowsar). *Science of The Total Environment*. 2020. No. 9. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136994.
7. Kolesnikov S.I., Kazeev K.S., Akimenko Y.V. Development of regional standards for pollutants in the soil using biological parameters. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2019. V. 191. No. 9. Article number 544.
8. Kolesnikov S.I., Timoshenko A.N., Kazeev K.S., Akimenko Y.V., Soldatov A.V. Comparison of ecotoxicity of nickel and iron oxides and their nanoforms. *Rasayan Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 12. No. 2. P. 549–553. DOI: 10.31788/RJC.2019.1225058.
9. Колесников С.И., Тлехас З.Р., Казеев К.Ш., Вальков В.Ф. Изменение биологических свойств почв Адыгеи при химическом загрязнении. *Почвоведение*. 2009. № 12. С. 1499–1505.
10. Jin L., Son Y., DeForest J.L., Kang Y.J., Kim W., Chung H. Single-walled carbon nanotubes alter soil microbial community composition. *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 466. P. 533–538.
11. Dimkpa C.O., McLean J.E., Britt D.W., Johnson W.P., Arey B., Lea A.S., Anderson A.J. Nanospecific inhibition of pyoverdine siderophore production in *Pseudomonas chlororaphis* O6 by CuO nanoparticles. *Chem. Res. Toxicol.* 2012. Vol. 25. No. 5. P. 1066–1074.
12. Li X., Yang Y., Jia L., Chen H., Wei X. Zinc-induced oxidative damage, antioxidant enzyme response and proline metabolism in roots and leaves of wheat plants. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2013. No. 89. P. 150–157.
13. Levard C., Hotze E.M., Lowry G.V., Brown G.E., Jr. Environmental transformations of silver nanoparticles: impact on stability and toxicity. *Environ Sci Technol.* 2012. Vol. 46. No. 13. P. 6900–6914.
14. Yadav G., Shrivastava P.K., Singh V.P., Prasad S.M. The intensity of light changes the degree of arsenic toxicity in seedlings *Helianthus annuus* L. *Biological Trace Element Research*. 2014. No. 158. P. 410–421.

## References

1. Bondarenko O., Juganson K., Ivask A., Kasemets K., Mortimer M., Kahru A. Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review. *Arch. Toxicol.* 2013. Vol. 87. P. 1181–1200.
2. Kolesnikov S.I., Timoshenko A.N., Kazeev K.Sh., Akimenko Yu.V., Miasnikova M.A. Otsenka ekotoksichnosti nanochastits medei, nikelya i tsinka po biologicheskimi pokazatelyam chernozema. *Pochvovedenie*. 2019. № 8. S. 986–992.
3. Zhao S., Su X., Wang Y., Yang X., Bi M., He Q., Chen Y. Copper Oxide Nanoparticles Inhibited Denitrifying Enzymes and Electron Transport System Activities to Influence Soil Denitrification and N<sub>2</sub>O Emission. *Chemosphere*. 2020. № 245. P. 125394. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125394.
4. Ingle A.P., Duran N., Rai M. Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: a review. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2014. No. 98. P. 1001–1009.
5. Simonin M., Richaume A. Impact of engineered nanoparticles on the activity, abundance, and diversity of soil microbial communities: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. Vol. 22. No. 18. P. 13710–13723.
6. Tanha E.Y., Fallah S., Rostamnejadi A., Lok P. Particle size and concentration dependent toxicity of copper oxide nanoparticles (CuONPs) on seed yield and antioxidant defense system in soil grown soybean (*Glycine max* cv. Kowsar). *Science of The Total Environment*. 2020. No. 9. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136994.
7. Kolesnikov S.I., Kazeev K.S., Akimenko Y.V. Development of regional standards for pollutants in the soil using biological parameters. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2019. V. 191. No. 9. Article number 544.
8. Kolesnikov S.I., Timoshenko A.N., Kazeev K.S., Akimenko Y.V., Soldatov A.V. Comparison of ecotoxicity of nickel and iron oxides and their nanoforms. *Rasayan Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 12. No. 2. P. 549–553. DOI: 10.31788/RJC.2019.1225058.
9. Kolesnikov S.I., Tlekhass Z.R., Kazeev K.Sh., Val'kov V.F. Izmenenie biologicheskikh svoystv pochv Adygei pri khimicheskoi zagryaznenii. *Pochvovedenie*. 2009. № 12. S. 1499–1505.
10. Jin L., Son Y., DeForest J.L., Kang Y.J., Kim W., Chung H. Single-walled carbon nanotubes alter soil microbial community composition. *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 466. P. 533–538.
11. Dimkpa C.O., McLean J.E., Britt D.W., Johnson W.P., Arey B., Lea A.S., Anderson A.J. Nanospecific inhibition of pyoverdine siderophore production in *Pseudomonas chlororaphis* O6 by CuO nanoparticles. *Chem. Res. Toxicol.* 2012. Vol. 25. No. 5. P. 1066–1074.
12. Li X., Yang Y., Jia L., Chen H., Wei X. Zinc-induced oxidative damage, antioxidant enzyme response and proline metabolism in roots and leaves of wheat plants. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2013. No. 89. P. 150–157.
13. Levard C., Hotze E.M., Lowry G.V., Brown G.E., Jr. Environmental transformations of silver nanoparticles: impact on stability and toxicity. *Environ Sci Technol.* 2012. Vol. 46. No. 13. P. 6900–6914.
14. Yadav G., Shrivastava P.K., Singh V.P., Prasad S.M. The intensity of light changes the degree of arsenic toxicity in seedlings *Helianthus annuus* L. *Biological Trace Element Research*. 2014. No. 158. P. 410–421.

А.Н. Тимошенко – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник, Академия биологии и биотехнологий Южного федерального университета (Академия биологии и биотехнологий ЮФУ), e-mail: aly9215@mail.ru • С.И. Колесников – д-р с.-х. наук, профессор, Академия биологии и биотехнологий ЮФУ, e-mail: kolesnikov@sfedu.ru • В.М. Вардун – аспирант, Академия биологии и биотехнологий ЮФУ, e-mail: vardunivladimir@gmail.com • Т.А. Тер-Мисакянц – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник, Академия биологии и биотехнологий ЮФУ, e-mail: rak@bk.ru • Е.Н. Неведомая – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник, Академия биологии и биотехнологий ЮФУ, e-mail: mj20@rambler.ru • К.Ш. Казеев – д-р геогр. наук, профессор, Академия биологии и биотехнологий ЮФУ, e-mail: kamil\_kazeev@mail.ru

A.N. Timoshenko – Cand. Sci. (Biol.), Senior Research Fellow, Academy of Biology and Biotechnology D.I. Ivanovsky Southern Federal University, (Academy of Biology and Biotechnology SFU), e-mail: aly9215@mail.ru • S.I. Kolesnikov – Academy of Biology and Biotechnology SFU, e-mail: kolesnikov@sfedu.ru • V.M. Varduni – Post-graduate Student, Academy of Biology and Biotechnology SFU, e-mail: vardunivladimir@gmail.com • T.A. Ter-Misakants – Cand. Sci. (Biol.), Senior Research Fellow, Academy of Biology and Biotechnology SFU, e-mail: rak@bk.ru • E.N. Nevedomaya – Cand. Sci. (Biol.), Senior Research Fellow, Academy of Biology and Biotechnology SFU, e-mail: mj20@rambler.ru • K.Sh. Kazeev – Dr. Sci. (Geogr.), Professor, Academy of Biology and Biotechnology SFU, e-mail: kamil\_kazeev@mail.ru



## К ВОПРОСУ О ТЕНЕВОЙ УТИЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ОТХОДОВ

<sup>1,2</sup>П.М. Гуреев, <sup>1</sup>А.А. Фаюстов, <sup>1</sup>И.С. Прохорова

<sup>1</sup>Государственный университет управления,

<sup>2</sup>Российский университет транспорта

Рассмотрены тенденции развития теневого сектора переработки отходов электронной и электротехнической продукции. Проанализированы особенности обращения с контрабандным перемещением электронных отходов в развивающиеся страны. Выделены основные методы противодействия незаконному обороту отходов электронных устройств и перспективные направления пресечения незаконного экспорта выбывших из эксплуатации электронных и электротехнических устройств.

**Ключевые слова:** отходы электронного и электротехнического оборудования, контрабандный экспорт, незаконный оборот, утилизация, переработка, вторичное сырье, экология, экологические проблемы

Статья поступила в редакцию 22.10.2020, доработана 11.12.2020, принята к публикации 11.02.2021

## On the Issue Of Shadow Disposal of Electronic Wast

<sup>1,2</sup>P.M. Gureev, <sup>1</sup>A.A. Fayustov, <sup>1</sup>I.S. Prochorova

<sup>1</sup>State University of Management, 109542 Moscow, Russia,

<sup>2</sup>Russian University of Transport, 127994 Moscow, Russia

The trends in the development of the shadow sector of waste processing of electronic and electrical products are considered. The features of handling the smuggling of electronic waste to developing countries are analyzed. The main methods of countering the illegal circulation of waste electronic devices and promising ways to prevent illegal exports of decommissioned electronic and electrical devices are highlighted.

**Keyword:** waste of electronic and electrical equipment, contraband export, illegal turnover, recycling, recycling, secondary raw materials, ecology, environmental problems

Received 22.10.2020, revised 11.12.2020, accepted for publication 11.02.2021

DOI: 10.18412/1816-0395-2021-4-66-71

**В** настоящее время проблемы экологической безопасности и связанные с ними вопросы утилизации отходов принимают глобальные масштабы. Инструментом решения этих проблем во многом является резкое ужесточение законодательства, направленное на защиту окружающей среды. Этот фактор изменяет процессы разработки, производства, использования и утилизации продукции во многих областях экономики.

Наиболее остро экологические проблемы проявляются при производстве и утилиза-

ции электронного и электрического оборудования (ЭЭО). В настоящее время в мире отмечается:

- постоянный рост объемов производства продукции;
- короткий жизненный цикл продукции;
- высокая себестоимость производства;
- сложности с утилизацией отслужившей продукции.

В то же время материальный и энергетический потенциал отходов электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО, е-отходы) достаточно высок и может быть

эффективно реализован, особенно в условиях истощения первичных природных ресурсов. В работе [1] отмечено, что "большинство проблем, вызываемых ростом объема е-отходов, связано с материалами, используемыми при производстве электронных компонентов... Они содержатся в химических реактивах, применяемых при изготовлении изделий электронной техники, а также в сотнях тон пластмасс, применяемых в ПК, сотовых телефонах, карманных компьютерах, электронных играх и т.п."



Постоянное увеличение объемов ОЭО делает актуальной проблему утилизации этих отходов, которая усугубляется объективными факторами:

- ростом объемов трансграничного перемещения ЭО с истекшим сроком службы;
- несоблюдением норм и правил утилизации ОЭО, что приводит к угрозе нанесения вреда здоровью людей и природной среде в глобальных масштабах;
- некорректным ведением учета и предоставлением статистической информации об экспорте и импорте ОЭО;
- негативным влиянием существующих процедур на скорость и объем утилизации ОЭО.

В 2016 г. объемы ОЭО в мире выросли на 8 % по сравнению с 2014 г. и достигли 44,7 млн т [2], при этом ежегодно утилизировалось не более 600 тыс. т ЭО. Объем образования отходов ОЭО только по России находился на уровне 1,2–1,3 млн т [3]. Все это вызвало такое явление, как экспорт ОЭО.

"Основную долю рынка образуют промышленные отходы, составляющие по различным оценкам порядка 75 % общего объема" — отмечается в работе [4]. При этом ОЭО являются одним из наиболее быстро растущих потоков коммунальных отходов, что связано с ростом числа людей, использующих электронные приборы и информационно-коммуникационные технологии, а крайне высокие темпы технологических изменений сокращают жизненный цикл ЭО и время применения ЭО, не предусматривающее ремонт или повторное использование. "Соответственно ежегодно увеличивается поток электроники, выведенной из эксплуатации. Хотя электронные отходы составляют менее 4 % муниципальных отходов, в них содержится более 75 % опасных веществ. Кроме этого, в "электронных отходах" содержатся редкоземельные и драгоценные

металлы и их концентрация сравнима с содержанием в руде" [5].

В середине 1980-х гг. произошла серия инцидентов, при которых большие партии опасных отходов из развитых стран были обнаружены в развивающихся странах. Причем транспортировка опасных отходов через государственные границы осуществлялась без оформления официальной документации. Это привело к тому, что в мае 1989 г. представителями 166 стран в г. Базеле (Швейцария) была подписана "Конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением". Данное соглашение предусматривало запрет неконтролируемого экспорта выбывшей из эксплуатации электрической и электронной техники из развитых стран в страны третьего мира, поглощающих более 80 % объема отходов электронного и электротехнического оборудования (ОЭО) Европы и США.

Дальнейшие усилия международного сообщества по регулированию и установлению международного контроля за оборотом опасных отходов привели к возникновению системы международных соглашений, основными из которых являются:

- IV Конвенция о запрете на ввоз в Африку и контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их использованием внутри Африки (1989 г. Ломе, Того) — вступила в силу в 1990 г., участвовало 60 стран);
- Конвенция о запрещении ввоза в Африку и контроле за трансграничной перевозкой и утилизацией в Африке опасных отходов (1991 г. Бамако, Мали) — вступила в силу в 1998 г., ратифицировали 24 страны;

- Конвенция о запрещении ввоза в островные государства опасных отходов и о контроле за трансграничной перевозкой и утилизацией опасных отходов в пределах Южно-Тихоокеанского региона (1995 г. Вайгани, Папуа —

Новая Гвинея) — вступила в силу в 2001 г., сторонами являются 13 государств);

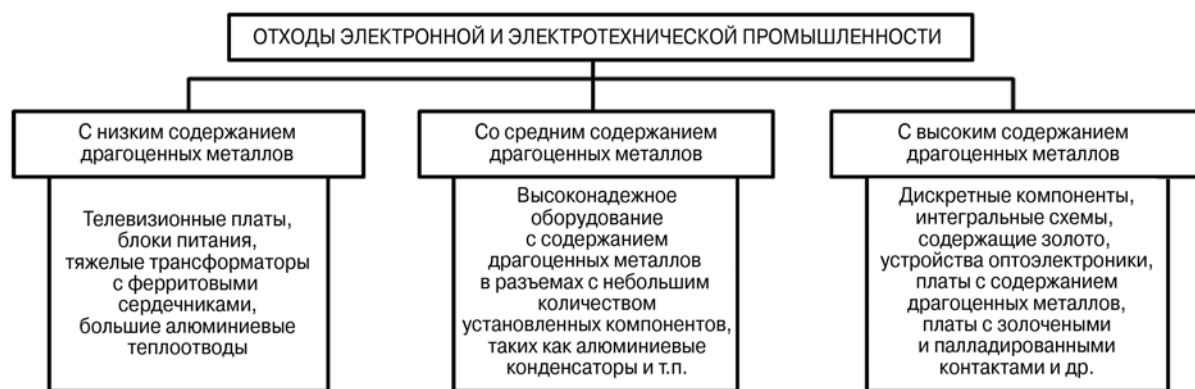
- Протокол об ответственности и компенсации за ущерб, причиненный трансграничными перевозками опасных отходов и их удалением 1999 г. Базель, Швейцария) — не вступил в силу;

- Конвенция о процедуре предварительного обоснованного согласия в отношении отдельных опасных химических веществ и пестицидов в международной торговле (1998 г. — Роттердам, Нидерланды) — вступила в силу в 2004 г., сторонами являются 143 государства;

- Конвенция о стойких органических загрязнителях (2001 г. Стокгольм, Швеция) — вступила в силу в 2004 г., сторонами являются 175 государств.

Налагаемые этими документами ограничения породили развитие теневого рынка ОЭО, который, по данным одной из самых авторитетных газет Испании "El Mundo", по обороту сопоставим с наркобизнесом [6]. "В европейских государствах, несмотря на принятую конвенцию о переработке электронного мусора, процветают нелегальные и более выгодные схемы обращения с такими отходами. После сбора электронного хлама он исчезает с официальных путей утилизации и появляется уже в странах третьего мира" [7].

Ярким примером незаконной утилизации опасных отходов служит инцидент с голландским судном "Пробо Коала", произошедший в 2006 г. Англо-голландская компания "Трафикура", зафрахтовавшая судно, попыталась организовать переработку 500 т токсичных отходов в Голландии на производственных мощностях компании "Амстердам порт сервис". Однако последняя изменила свое решение о переработке отходов, загрузила их на судно, вывезла отходы и сбросила их в море в районе г. Абиджан (Республика Кот-д'Ивуар). По официальной статисти-



Группирование ОЭЭО по содержанию драгоценных металлов

Grouping of WEEE according to the precious metal content

ке правительства Кот-д'Ивуара это привело к гибели 15 человек и госпитализации 69 человек. Всего же за медицинской помощью обратились 108 тыс. человек.

Одновременно с развитием экспорта ОЭЭО, как официального, так и теневого, наблюдается постоянный рост расходов развитых стран на импорт драгоценных и редкоземельных металлов, в том числе в составе электронной и бытовой техники. По некоторым данным, расходы составляют не менее 130 млн евро в год. При этом с целью экономии средств до 80 % ОЭЭО западных стран экспортируется по неофициальным каналам в развивающиеся страны. В настоящее время данному процессу противостоять достаточно трудно. Так, например:

- в Великобритании из фактически образуемых в течение года 1,4 млн т ОЭЭО "исчезает" 1,1 млн т;
- в США при достаточно большом объеме переработки и утилизации выбывшей из эксплуатации радиоэлектроники государственными проверками выявлено более сорока предприятий, занимающихся теневой продажей списанного ЭЭО;
- еженедельно из Германии только морским транспортом неофициально вывозится более ста контейнеров ОЭЭО [8].

Как правило, выбывшее из эксплуатации ЭЭО отправляется в страны третьего мира под видом товаров для продажи в

магазинах "second hand" или гуманитарной помощи. 80 % и 75 % ОЭЭО, производимых в США и странах ЕС, появляется в государствах Азии, Африки, в КНР [9]. Во многом благодаря этому в мире появились регионы, находящиеся на грани экологической катастрофы, например:

- Агбогблочи, Гана — район площадью 16 км<sup>2</sup> и населением 40 тыс. человек является огромной "электронной свалкой", где производится разбор ОЭЭО, завезенных из США, Канады, Австралии и стран ЕС в обход международных правил. Из завезенных под видом подержанной техники электронных устройств добываются ценные металлы, медь, алюминий, латунь, цинк для дальнейшей продажи. Применяемая технология выжигания старой электроники является причиной наличия в воздухе и почве множества токсичных веществ (свинец, ртуть, мышьяк, кадмий и др) высокой концентрации. Средняя продолжительность жизни людей, занятых переработкой ОЭЭО, составляет 35 лет [10];

- город Гуйю, КНР, куда прибывает до 56 % электронного лома со всего мира [11]. ОЭЭО с 1995 г. ввозятся в контейнерах через порты Гонконга и Наньхая, затем на грузовиках доставляются в г. Гуйю, где более 150 тыс. рабочих занимаются обработкой ОЭЭО. Это позволяет получать прибыль в размере 3 млрд долл. США в год скрытым организа-

торам этой "утилизационной" схемы [12].

Самые большие свалки электронного мусора расположены в Китае, Гане, Пакистане, Нигерии и Индии [13].

Многие производители ЭЭО разрабатывают и реализуют программы утилизации своей продукции, которая представляет собой восстановление ценных материалов путем плавления металлического содержимого. Это такие предприятия, как Union Menieur (Бельгия), Boliden (Швеция), Noranda (Канада), Johnson Matthey и Engelhard (Великобритания). Однако стоимость процесса утилизации такова, что, с экономической точки зрения, в переработку выгодно отправлять только ЭЭО с высоким содержанием драгоценных и цветных металлов, т.е. процедуру утилизации необходимо предварять разделением ОЭЭО на три категории в соответствии с содержанием драгоценных металлов (см. рисунок).

В практической работе гораздо проще и дешевле перенести переработку и захоронение ОЭЭО первой и второй категорий в другие страны, где оплата труда и экологические требования ниже, чем в стране-экспортере отходов. "Стоимость захоронения опасных отходов в промышленно развитой стране может достигать 5000 долларов за тонну, а при вывозе в одну из африканских стран — лишь около 10 долларов за тонну" [14]. Кроме этого, в ОЭЭО данных групп до-

статочной большой удельный вес составляют различные пластмассы, которые в общем объеме ОЭЭО по суммарной стоимости выше, чем присутствующие в ОЭЭО драгоценные металлы. Однако переработка таких отходов по экологически чистым и безотходным технологиям достаточно дорога и потому экономически невыгодна. Это является еще одним фактором роста экспорта, как легального, так и нелегального, ОЭЭО в страны третьего мира.

Ограничивает переработку ОЭЭО и высокая стоимость необходимого оборудования — стоимость создания одной технологической линии по переработке ЭЭО достигает 3 млн долл. США, а текущие расходы, например, на утилизацию одного компьютера в США составляют в среднем 25–30 долл. Причем эти суммы включаются в стоимость новой продукции, что снижает ее конкурентоспособность.

Решения относительно вопросов переработки и/или экспорта ОЭЭО "нередко принимают посреднические фирмы, занятые в сервисной цепочке и для которых более выгодным является передача ОЭЭО нелегальным агентам, чем официальным перерабатывающим заводам производителей техники и электроники [15]. Это можно подтвердить достаточно простым расчетом:

- 100 тыс. штук мобильных телефонов содержат около 25 кг серебра, 2,4 кг золота, 900 кг меди, другие ценные металлы, включая редкоземельные, что в сумме составляет около 500 тыс. долл. США;

- при фактическом количестве ежегодно выбрасываемых телефонов 160 млн ед. их утилизация генерирует доход в размере 1,28 млрд долл. США.

В целом теневая переработка в развивающихся странах только оргтехники приносит прибыль в объеме 3 млрд долл. США в год. Необходимо учитывать и то, что по оценкам экспертов количество производи-

мых ежегодно электронных отходов увеличится в мире более чем в два раза к 2050 г. и составит порядка 120 млн т [16].

По оценкам независимых экспертов, система утилизации ОЭЭО в Евросоюзе базируется на экспорте. Например, до недавнего времени более чем 70 % всех отходов электроники и бытовой электротехники на планете (около 50 млн т в год) импортировалось в Китай, в котором утилизация отходов производства и потребления, в первую очередь, импортируемого в страну, стала очень выгодным бизнесом. За 3 долл. США в день тысячи рук делают то, что в развитых странах будет стоить 3 млн долл. США за одну лишь технологическую линию, до которой весь мусор еще должны рассортировать высокооплачиваемые рабочие. В Финляндии служащий завода по переработке отходов зарабатывает до 2,5 тыс. евро в месяц, в США — 1,5 тыс. долл. [14].

Китай долгое время стимулировал импорт ОЭЭО всех групп (см. рисунок), так как рассматривал отходы производства как один из источников сырьевых ресурсов, необходимых для обеспечения экономического роста. К настоящему времени необходимость в таком привозном сырье отпала, так как в самом Китае ежегодно генерируется до 200 млн т. бытовых и 3,3 млрд т промышленных отходов, а общая масса не утилизируемых отходов составляет более 7 млрд т, из которых более 95 % размещается на незаконных свалках. Кроме того, до 20 % ввозимых в Китай отходов не рассортированы, т.е. запрещены Базельской конвенцией к экспорту-импорту. В связи с этим Министерством охраны окружающей среды КНР в 2018 г. был введен запрет на ввоз 24 видов отходов, в том числе на металлы и/или их соединения, содержащие мышьяк, изделия из текстиля, несортированную макулатуру, пластиковые отходы и пр. Принятию данного решения способствова-

ло и то, что резко увеличились объемы контрабанды опасных отходов из Европы и США. Например, в различных публикациях приводятся сообщения Таможенного управления КНР о том, что за первые шесть месяцев 2017 г. были пресечены попытки провоза через границу свыше 260 тыс. т. отходов, возбуждено 146 дел [17].

Запрет Китая на импорт отходов из США оказывает негативное влияние на американский рынок, повышает внутренние расходы на утилизацию отходов и, соответственно, снижает уровень конкурентоспособности американской продукции. Согласно американскому Институту индустрии переработки отходов (ISRI), только в 2016 г. экспорт американских отходов в Китай составил 5,6 млрд долл. США и предоставил промышленности 155000 рабочих мест, по данным работы [18]. Ежегодно из США экспортируется до трети всех собранных отходов, в том числе 80 % ОЭЭО (оргтехника, компьютеры, высокотехнологичное бытовое оборудование).

Естественно, что данная политика КНР встречает противодействие со стороны США и без дополнительно принимаемых мер приведет к обострению торговой войны между двумя этими странами.

Евросоюз также вынужден искать новые места для экспорта своих отходов. Страны Юго-Азиатского региона и Африки могут заменить страны Восточной Европы, занимающиеся такими примитивными методами утилизации отходов, как их захоронение. Например, Болгария, имеющая низкие налоги на этот вид утилизации, в 2014 г. захоронила 82 % отходов, Эстония, Кипр, Мальта, Греция, Румыния и Словакия аналогичным способом утилизировали более 50 % отходов. Безусловно, страной, принимающей большие объемы теневого потока ОЭЭО, из-за высокого уровня коррупции может стать Украина, где уже прорабатывается проект созда-



ния мусорных могильников на территории Чернобыльской зоны отчуждения.

Основываясь на приведенных выше аргументах, можно сказать, что в настоящее время для производителей ОЭЭ существуют только три пути утилизации ОЭЭО, которые являются достаточно неэкологичными: сжигание, захоронение и вывоз в другие страны (кроме Китая).

Без сомнения, третье направление утилизации ОЭЭО самое простое, быстрое, а главное дешевое. Следствием этого является создание предпосылок для роста теневого (нелегального) экспорта ОЭЭО. При этом существующие, в основном законодательные, методы противодействия незаконному обороту ОЭЭО демонстрируют низкую эффективность. В соответствии с перечисленными выше международными соглашениями страны, принимающие отходы, теперь были обязаны давать согласие на его переработку, при этом утилизация ОЭЭО должна вестись экологичным способом. Однако это требование выполняется далеко не всегда. Кроме того, существует поправка к Базельской конвенции, категорически запрещающая развитым странам экспортировать отработавшее ЭЭО в развивающиеся страны, однако она до сих пор не вступила в силу.

В Российской Федерации утилизация отходов регулируется Федеральным законом "Об отходах производства и потребления" № 89-ФЗ, в соответствии с которым все отходы с 1 августа 2014 г. размещаются

на так называемых объектах размещения отходов (ОРО), которые должны быть внесены в соответствующий государственный реестр (ГРОРО). Этот реестр на текущий момент регламентируется Приказом Росприроднадзора от 02.10.2018 № 398 "О включении объектов размещения отходов в государственный реестр объектов размещения отходов" (в редакции от 14.02.2019). ГРОРО систематизирует сведения об эксплуатируемых объектах размещения отходов, соответствующих требованиям законодательства, установленным в порядке их инвентаризации. Таким образом, согласно российскому законодательству утилизация отходов на полигонах, не внесенных в ГРОРО, является незаконной, что влечет за собой наказание в виде административного приостановления деятельности на срок до трех месяцев. Согласно статистике, на начало 2017 г. в России было 190 тыс. нелегальных мест размещения отходов. Всего за 2017 г. было ликвидировано 130 тыс. нелегальных полигонов. Следовательно, для легитимной деятельности организации, занятые в сфере утилизации ОЭЭО, должны пройти инвентаризацию своей деятельности. Порядок инвентаризации объектов утилизации определяется Правилами инвентаризации объектов размещения отходов [19]. Эти правила имеют ряд особенностей, которые формируют коррупционную составляющую законодательного регулирования деятельности ОРО. Во-первых, субъектами инвентаризации являются юридические ли-

ца и индивидуальные предприниматели, эксплуатирующие эти объекты, что определяет прямую заинтересованность в результатах инвентаризации и создает возможность некорректной инвентаризации объекта. Во-вторых, Правила не определяют точный и исчерпывающий перечень источников информации для проведения инвентаризации, что также позволяет в случае определенной заинтересованности субъективно представить результаты обследования. Наконец, срок проведения инвентаризации — 1 раз в пять лет, что усложняет мониторинг деятельности ОРО. Все эти аспекты формируют предпосылки существования теневой утилизации отходов на территории РФ.

Кардинальным решением вопроса борьбы с теневой утилизацией ОЭЭО можно считать только создание в развивающихся странах современных производственных мощностей по переработке сложных и опасных фракций ОЭЭО "за счет средств западных производителей техники и электроники, а также интеграцию использования ручного монтажа на стадии предварительной подготовки и механизированной обработки на конечной стадии переработки отходов" [14]. Такой подход позволит, с одной стороны, сохранить минимальный доход для малообеспеченных слоев населения, занятых в данной отрасли, и, с другой стороны, снизить издержки переработки электронных отходов в развивающихся странах.

#### Литература

1. Валентинова М. Электроника "дружественная" окружающей среде: проблемы и решения. Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2004. № 5. С. 50–53.
2. **Электротехнические отходы** (мировой рынок). Электронный портал "TADVISER: государство, бизнес, IT". [Электронный ресурс]. URL: <https://www.tadviser.ru/index.php> (дата обращения 25.02.2021).
3. Волкова А.В. Рынок утилизации отходов. Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики, Центр развития. [Электронный ресурс]. URL: <https://dcenter.hse.ru/data/2018/07/11/1151608260/202018.pdf> (дата обращения 25.02.2021).

#### References

1. **Valentinova M.** Elektronika "druzhestvennaya" okruzhayushchei srede: problemy i resheniya. Elektronika: Nauka, Tekhnologiya, Biznes. 2004. № 5. S. 50–53.
2. **Elektrotekhnicheskie otkhody** (mirovoy rynek). Elektronnyi portal "TADVISER: gosudarstvo, biznes, IT". [Elektronnyi resurs]. URL: <https://www.tadviser.ru/index.php> (data obrashcheniya 25.02.2021).
3. **Volkova A.V.** Rynok utilizatsii otkhodov. Natsional'nyi issledovatel'skii universitet Vysshaya shkola ekonomiki, Tsentrazvitiya. [Elektronnyi resurs]. URL: <https://dcenter.hse.ru/data/2018/07/11/1151608260/202018.pdf> (data obrashcheniya 25.02.2021).

4. **Масленников А.Ю.** Рынок утилизации электроники и электротехники. Отраслевой портал "Отходы.Ру". [Электронный ресурс]. URL: <https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=346> (дата обращения 25.02.2021).
5. **Масленников А.Ю.** Воздействие электронных отходов на окружающую среду. Отраслевой портал "Отходы.Ру". [Электронный ресурс]. URL: <https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=346> (дата обращения 24.02.2021).
6. **Электронный мусор.** Портал FISHKI.NET. [Электронный ресурс]. URL: <https://fishki.net/tag/jelektronnyj-musor/hot/> (дата обращения 24.02.2021).
7. **Отходы электронного и электрического оборудования.** Электронный портал "Жизнь без отходов". [Электронный ресурс]. URL: <https://bezotxodov.ru/jekologija/jelektronnyj-musor#i-4> (дата обращения 24.02.2021).
8. **Королева Н.В., Левченко А.С.** Мировые тенденции развития теневого сектора переработки электронных отходов. LVII Международная научная конференция "Актуальные научные исследования в современном мире". Журнал - Переяслав-Хмельницкий. 2017. Вып. 5–6 (25). С. 51–54.
9. **Незаконный оборот электронных отходов.** Электронный портал "Жизнь без отходов". [Электронный ресурс]. URL: <https://bezotxodov.ru/jekologija/jelektronnyj-musor#i-4> (дата обращения 24.02.2021).
10. **10 самых загрязнённых мест в мире.** Электронный портал "Географ". [Электронный ресурс]. URL: <https://zen.yandex.ru/media/ourhistory/10-samyh-zagryaznennyh-mest-mire-5bc8dab477635500ac5d67ae> (дата обращения 24.02.2021).
11. **Отходы электронного и электрического оборудования.** Электронный портал "Жизнь без отходов". [Электронный ресурс]. URL: <https://bezotxodov.ru/jekologija/jelektronnyj-musor#i-4> (дата обращения 25.02.2021).
12. **Гуйю** — крупнейшая свалка электронного мусора. Интернет-журнал "Factinteres". [Электронный ресурс]. URL: <https://factinteres.ru/guiyu-krupnejshaya-svalka-elektronnogomusora> (дата обращения 24.02.2021).
13. **Незаконный оборот электронных отходов.** Электронный портал "Жизнь без отходов". [Электронный ресурс]. URL: <https://bezotxodov.ru/jekologija/jelektronnyj-musor#i-4/> (дата обращения 24.02.2021).
14. **Бриних В.** Нелицеприятная правда об экспорте мусора в развивающиеся страны. Сайт Российской экологической партии "Зеленые" — 2018. [Электронный ресурс]. URL: <http://greenparty.ru/news/1636/> (дата обращения 24.02.2021).
15. **Карамышев А.Н., Казеева М.С., Абросимова Е.В., Федоров Д.Ф.** Анализ процессной методологии управления "бережливое производство". Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. № 3. С. 148–150. [Электронный ресурс]. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-protsessnoy-metodologii-upravleniya-berezhlivoe-proizvodstvo> (дата обращения 24.02.2021).
16. **A New Circular Vision for Electronics.** World Economic Forum 91-93 route de la Capite CH-1223 Cologny/Geneva Switzerland. [Электронный ресурс]. URL: [http://www3.weforum.org/docs/WEF\\_A\\_New\\_Circular\\_Vision\\_for\\_Electronics.pdf](http://www3.weforum.org/docs/WEF_A_New_Circular_Vision_for_Electronics.pdf) (дата обращения 24.02.2021).
17. **В Китае** запретят ввоз мусора из других стран. Сайт "Ecolog.by". [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ecolog.by/news/9785-v-kitae-zapretyat-vvoz-musora-iz-drugikh-stran/> (дата обращения 25.02.2021).
18. **WARAGDAPEACE.RU.** [Электронный ресурс]. URL: <https://www.warandpeace.ru/ru/news/view/129240/> (дата обращения 24.02.2021).
19. **Приказ Минприроды РФ от 25.02.2010 № 49** (в ред. от 09.12.2010 "Об утверждении Правил инвентаризации объектов размещения отходов" (Зарегистрировано в Минюсте РФ 08.06.2010 № 17520). [Электронный ресурс]. URL: <https://ivo.garant.ru/#/document/12176649/paragraph/1531:0> (дата обращения 25.02.2021).
4. **Maslennikov A.Yu.** Rynok utilizatsii elektroniki i elektrotehniki. Otrasevoi portal "Otkhody.Ru". [Elektronnyi resurs]. URL: <https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=346> (data obrashcheniya 25.02.2021).
5. **Maslennikov A.Yu.** Vozdeistvie elektronnykh otkhodov na okruzhayushchuyu sredu. Otrasevoi portal "Otkhody.Ru". [Elektronnyi resurs]. URL: <https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=346> (data obrashcheniya 24.02.2021).
6. **Elektronnyi musor.** Portal FISHKI.NET. [Elektronnyi resurs]. URL: <https://fishki.net/tag/jelektronnyj-musor/hot/> (data obrashcheniya 24.02.2021).
7. **Otkhody elektronnoy i elektricheskoy oborudovaniya.** Elektronnyi portal "Zhizn' bez otkhodov". [Elektronnyi resurs]. URL: <https://bezotxodov.ru/jekologija/jelektronnyj-musor#i-4> (data obrashcheniya 24.02.2021).
8. **Koroleva N.V., Levchenko A.S.** Mirovye tendentsii razvitiya tenevogo sektora pererabotki elektronnykh otkhodov. LVII Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya "Aktual'nye nauchnye issledovaniya v sovremennom mire". Zhurnal - Pereyaslav-Khmelnitskii. 2017. Vyp. 5–6 (25). S. 51–54.
9. **Nelegal'nyi oborot elektronnykh otkhodov.** Elektronnyi portal "Zhizn' bez otkhodov". [Elektronnyi resurs]. URL: <https://bezotxodov.ru/jekologija/jelektronnyj-musor#i-4> (data obrashcheniya 24.02.2021).
10. **10 samykh zagryaznennykh mest v mire.** Elektronnyi portal "Geograf". [Elektronnyi resurs]. URL: <https://zen.yandex.ru/media/ourhistory/10-samyh-zagryaznennyh-mest-mire-5bc8dab477635500ac5d67ae> (data obrashcheniya 24.02.2021).
11. **Otkhody elektronnoy i elektricheskoy oborudovaniya.** Elektronnyi portal "Zhizn' bez otkhodov". [Elektronnyi resurs]. URL: <https://bezotxodov.ru/jekologija/jelektronnyj-musor#i-4> (data obrashcheniya 25.02.2021).
12. **Guiyu** — krupneishaya svalka elektronnoy musora. Internet-zhurnal "Factinteres". [Elektronnyi resurs]. URL: <https://factinteres.ru/guiyu-krupnejshaya-svalka-elektronnogomusora> (data obrashcheniya 24.02.2021).
13. **Nelegal'nyi oborot elektronnykh otkhodov.** Elektronnyi portal "Zhizn' bez otkhodov". [Elektronnyi resurs]. URL: <https://bezotxodov.ru/jekologija/jelektronnyj-musor#i-4/> (data obrashcheniya 24.02.2021).
14. **Brinikh V.** Nelitsepriyatnaya pravda ob eksporte musora v razvivayushchiesya strany. Sait Rossiiskoi ekologicheskoy partii "Zelenye" — 2018. [Elektronnyi resurs]. URL: <http://greenparty.ru/news/1636/> (data obrashcheniya 24.02.2021).
15. **Karamyshev A.N., Kazaeva M.S., Abrosimova E.V., Fedorov D.F.** Analiz protsessnoy metodologii upravleniya "berezhlivoe proizvodstvo". Vestnik BG TU im. V.G. Shukhova. 2017. № 3. S. 148–150. [Elektronnyi resurs]. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-protsessnoy-metodologii-upravleniya-berezhlivoe-proizvodstvo> (data obrashcheniya 24.02.2021).
16. **A New Circular Vision for Electronics.** World Economic Forum 91-93 route de la Capite CH-1223 Cologny/Geneva Switzerland. [Elektronnyi resurs]. URL: [http://www3.weforum.org/docs/WEF\\_A\\_New\\_Circular\\_Vision\\_for\\_Electronics.pdf](http://www3.weforum.org/docs/WEF_A_New_Circular_Vision_for_Electronics.pdf) (data obrashcheniya 24.02.2021).
17. **V Kitae** zapretyat vvoz musora iz drugikh stran. Sait "Ecolog.by". [Elektronnyi resurs]. URL: <https://www.ecolog.by/news/9785-v-kitae-zapretyat-vvoz-musora-iz-drugikh-stran/> (data obrashcheniya 25.02.2021).
18. **WARAGDAPEACE.RU.** [Elektronnyi resurs]. URL: <https://www.warandpeace.ru/ru/news/view/129240/> (data obrashcheniya 24.02.2021).
19. **Prikaz Minprirody RF ot 25.02.2010 № 49** (v red. ot 09.12.2010 "Ob utverzhdenii Pravil inventarizatsii ob"ektov razmeshcheniya otkhodov" (Zaregistrirvano v Minyuste RF 08.06.2010 № 17520). [Elektronnyi resurs]. URL: <https://ivo.garant.ru/#/document/12176649/paragraph/1531:0> (data obrashcheniya 25.02.2021).



## Founders:

**Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis  
National University of Science and Technology "MISiS",  
Limited Liability Company "KALVIS" (Publisher)**

## Editorial Council

Chairman **V.I. Osipov** – Dr. Sci. (Geol.-Mineral.), Prof., Academician of RAS, Scientific Adviser of Sergeev Institute of Environmental Geoscience RAS (engineering-geological and geoenvironmental problems of cities and industrial centers, dangerous natural and anthropogenic-natural processes and evaluation of their risks)

### Members of Editorial Council

**Yu.A. Zolotov** – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Academician of RAS, Adviser of RAS, Head of Department of Analytical Chemistry, Lomonosov Moscow State University (analytical chemistry);

**Z.R. Ismagilov** – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Academician of RAS, Director of Institute of Coal Chemistry and Material Sciences SB RAS (chemistry of carbon materials and heterogeneous catalysis, environmental protection, processing radioactive waste, nanomaterials);

**V.D. Kal'ner** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Editor-in-Chief of journal "Ecology and Industry of Russia", President of LLC "Kalvis" Publisher (physical chemistry, materials science, environmental protection);

**L.I. Leont'ev** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Academician of RAS, Chairman of Scientific Council on Metallurgy and Material Sciences of Department of Chemistry and Material Sciences RAS (scientific foundations and technologies of complex processing of natural feedstock and anthropogenic waste, environmental problems of metallurgy);

**A.S. Noskov** (Deputy editor) – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Deputy Director of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (heterogeneous catalysis, processes and apparatuses of chemical technology, catalytic purification methods of environment);

**T.I. Ovchinnikova** – Dr. Sci. (Eng.), Head of Department, National

University of Science and Technology "MISiS" (Forecasting and assessment of technology-related risks);

**E.I. Pupyrev** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., President of the Inter-Regional Union of Designers (investigation into the environmental state of territories and control processes of engineering infrastructure of cities, waste utilization, complex improvement of territories of cities and regions)

## Editorial Board

**I.A. Arkhipchenko** (Deputy editor) – Dr. Sci. (Biol.), Head of Laboratory, All-Russia Research Institute for Agricultural Microbiology (St. Petersburg); **A.V. Vasil'ev** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of Department, Samara State Technical University (Samara); **Ya.D. Vishnyakov** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of Department, State University of Management (Moscow); **A.M. Gonopol'sky** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., The Russian State University of Oil and Gas of Gubkin I.M. (Moscow); **L.A. Gribov** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Corresponding Member of RAS, Adviser of RAS (Moscow); **Kaila Uyyha** – Prof., School of Science and Technology, Lahti Center (Finland); **V.N. Korotaev** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Pro-Rector for Science and Innovations, Perm National Research Polytechnic University (Perm); **E.Yu. Kulikova** – Dr. Sci. (Eng.), National University of Science and Technology "MISiS", Mining Institute (Moscow); **N.A. Makhutov** – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of RAS, Chief Researcher, Institute of Machines Science RAS (Moscow); **Metts los Kh.M.** – Prof., Wageningen University & Research Center (Holland); **G.S. Nechitailo** – Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, Institute of Biochemical Physics RAS (Moscow), prof. of Shenzhou Institute of China Academy Space Technology; **V.S. Petrosyan** – Dr. Sci. (Chem.), Honored Prof., Lomonosov Moscow State University (Moscow); **G.S. Podgorodetsky** (Deputy editor) – Cand. Sci. (Eng.), Director, SEC "New Metallurgical Technologies", National University of Science and Technology "MISiS" (Moscow); **Sergio Sibilio** – Full Professor, Seconda Università di Napoli, Department of Architecture and Industrial Design "Luigi Vanvitelli" (Italy); **S.G. Kharchenko** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Russian Academy of National Economy and State Service under the President of the Russian Federation (RANKhiGS) (Moscow); **L.E. Sheinkman** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Tula state University (Tula)

## Editorial Staff

Editor-in-Chief **V.D. Kal'ner**

Deputy Editor **N.G. Sal'nikova**

Phone: (495) 913-22-16

URL: [www.ecology-kalvis.ru](http://www.ecology-kalvis.ru); e-mail: [ecip1996@yandex.ru](mailto:ecip1996@yandex.ru)

Leading Editor **I.V. Dobrogorsky**

Subscription and Advertising Department **E.D. Nikolaeva**

Computer Makeup **E.R. Aronova**

Corrector **E.R. Aronova**

Translator **A.G. Yudin**



Publisher LLC "Kalvis"

Address: 119049, Moscow, p/o box 28.

Phone: (495) 913-80-94; (963) 664-77-65

URL: [www.kalvis.ru](http://www.kalvis.ru); e-mail: [info@kalvis.ru](mailto:info@kalvis.ru); [podpiska@kalvis.ru](mailto:podpiska@kalvis.ru)



Co-publisher RUDN University

Address: 117198, Moscow Mikhukho-Maklaya str.6

Phone: +7 (499) 936-87-87

URL: <http://www.rudn.ru>; e-mail: [information@rudn.ru](mailto:information@rudn.ru)

The authors are responsible for the content of contributions  
Editorial Staff has no possibility to return the submitted materials  
Editorial Staff is not responsible for the information in advertising materials

**The journal enters the list of scientific journals recommended by the Highest Attestation Commission of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations**

**The journal is included in the database of SCOPUS and Russian Science Citation Index (RSCI) on Web of Science and GeoRef**

Reprint is admitted only for permission of the Editorial Staff and with the obligatory reference to journal "Ecology and Industry of Russia"

The journal is registered at the Ministry of the Russian Federation for Matters of Press, TV and Radio Broadcasting, and Means of Mass Communications.

Certificate of Registration PI No. 77-12993

Published from 1996

Format 60×84 1/8. Publisher's accounting sheets 9,96





# ECOLOGY AND INDUSTRY OF RUSSIA

Monthly scientific and technical journal

---

## CONTENT

### Engineering Solutions

- 4** **L.A. Nikolaeva, E.M. Khusnutdinova.** Scientific Approaches in the Technology of Purification of Gas Emissions from Sulfur Oxide at Industrial Enterprises
- 10** **B.S. Ksenofontov, A.S. Kozodaev, R.A. Taranov, M.S. Vinogradov.** Improvement of the Technological Scheme of Physical and Chemical Wastewater Treatment

### Scientific Developments

- 14** **N.A. Salnikov, N.E. Nikolaykina, L.S. Bobe.** The Use of Low-Pressure Reverse Osmosis for the Organization of Recycling Water Supply
- 21** **E.A. Zakarin, T.V. Dedova, L.A. Balakay, K.A. Bostanbekov.** The Technology of Mapping the Risks of Atmospheric Pollution by Heat and Power Enterprises on the Example of the City of Almaty
- 28** **E.A. Krasavtseva, V.V. Maximova, V.A. Masloboev, D.V. Makarov, T.T. Gorbacheva.** Modeling the Interaction of the Fine Fraction of Loparite Ore Mill Tailings with Soil Waters

- 34** **O.P. Filippova, S.Z. Kalayeva, N.S. Yamanina, N.L. Markelova.** Study of the Possibility of Obtaining Asphalt Concrete with the Use of Waste from Engineering Industries

- 38** **F.F. Umurov, M.M. Amonova, M.R. Amonov.** Combined Method of Wastewater Treatment of Silk-Winding Industries

### Analysis. Methods. Prognosis

- 44** **Z.A. Termedashev, S.P. Volovik, I.G. Korpakova, L.F. Pavlenko, B.D. Eletskiy.** About the Nature of Origin of the Alkanes in the Productive Water Layer of the Open Regions of the East Part of the Black Sea
- 50** **D.M. Khomiakov, D.A. Azikov.** Ecological and Soil Aspects of Agriculture in Russia
- 56** **S.N. Nikulina, T.A. Chudakova, K.K. Surinova, E.A. Larionov, A.E. Vasyukov, E.A. Cherikanova.** Environmentally Friendly Conductometric Method for Monitoring the Stability of the Mineral Composition of Spring Waters
- 61** **A.N. Timoshenko, S.I. Kolesnikov, V.M. Varduni, T.A. Ter-Misakyants, E.N. Nevedomaya, K.Sh. Kazeev.** Assessment of Ecotoxicity of Copper Nanoparticles
- 66** **P.M. Gureev, A.A. Fayustov, I.S. Prochorova.** On the Issue Of Shadow Disposal of Electronic Wast
-



Один  
из крупнейших  
мировых  
производителей  
минеральных  
удобрений



Группа  
**АКРОН**

г. Великий Новгород,  
Россия, 173012  
Телефон: +7 (8162) 99-61-09  
Факс: +7 (8162) 73-19-40  
Email: root@vnov.acron.ru  
www.acron.ru

Центр международной торговли  
Краснопресненская наб., д. 12,  
г. Москва, Россия, 123610  
Телефон: +7 (495) 411-55-94  
Факс: +7 (499) 246-23-59  
Email: info@acron.ru

