



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

**Синтетическое топливо
из углекислого газа**

**Электролиз для переработки
подшламовых вод**

**Ликвидация нефтеразливов
в арктических акваториях**



2024

Т. 28. № 11



ТРУДНАЯ ЭКОЛОГИЯ СИБИРИ

The Difficult Ecology of Siberia

Для тех, кто живет в Сибири, не было удивительным, что среди 12 городов, нуждающихся в принятии срочных мер по снижению выбросов загрязнителей в атмосферу и включенных с этой целью в Федеральный проект "Чистый воздух", оказалась половина сибирских промышленных центров. А если учитывать и "грязные" города Урала, то окажется, что практически все города России с самой неблагоприятной атмосферой расположены за Уралом — 10 из 12!

Ежегодно Минприроды России публикует Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации. Что же можно узнать из последнего опубликованного доклада за 2022 г.? Конечно, нас будут, прежде всего, интересовать изменения окружающей среды тех регионов, где мы проживаем. Основные наиболее массовые загрязнители атмосферы в России — оксид углерода (CO), оксиды серы и азота (SO₂, NO_x), летучие органические соединения (ЛОС) и твердые частицы.

За развитие производства в любой стране (и Россия не исключение) приходится платить увеличением антропогенной нагрузки на окружающую среду. Создание абсолютно безвредных производств невозможно сейчас и, по-видимому, маловероятно в ближайшей перспективе. Строительство новых заводов — это всегда компромисс между ростом доходов населения и нанесенным ущербом окружающей среде.

Для оценки происходящих изменений в Государственном докладе можно найти несколько любопытных показателей. С одной стороны, экономика развивается в правильном направлении, если количество вредных выбросов в атмосферу при производстве единицы товара снижается. Этот процесс характеризуется отношением массы всех выбросов в атмосферу к стоимости внутреннего регионального продукта. В 2022 г. в России данный показатель составлял 0,11 т на 1 млн руб. Иными словами, при производстве товаров стоимостью 1 млн руб. в атмосферу выбрасывается 110 кг различных загрязнителей. С другой стороны, для нас с вами также важно, чтобы общее количество загрязнителей в окружающей нас атмосфере не увеличивалось, а уменьшалось! Таким образом, эти два показателя для нашей комфортной жизни должны снижаться одновременно.

Наиболее положительная тенденция наблюдалась за период с 2016 г. по 2021 г. в Центральном федеральном округе (ЦФО). Выбросы в атмосферу CO, NO_x, SO₂ практически не изменились, а выбросы летучих органических соединений незначительно росли. Зато удельные выбросы загрязнителей при производстве продукции изрядно уменьшились — с 0,22 т/млн руб. в 2016 г. до 0,07 т/млн руб. в 2021 г. Это значит, что в Центральном федеральном округе строятся самые современные и экологически безопасные заводы!

Что же происходит в Сибирском федеральном округе (СФО)? Там тоже снижаются удельные выбросы, но совсем не так, как в ЦФО. Удельные выбросы в 2021 г.

на территории Сибири составили 0,56 т/млн руб., т.е. в 8 (!) раз больше, чем в Европейской части России. Значит, самые грязные предприятия размещаются и продолжают строиться в Сибири! Поэтому пока СФО представляет собой самый экологически неблагополучный федеральный округ России, далеко обгоняя Урал, Приволжье и Дальний Восток. В СФО растут также выбросы в атмосферу практически всех основных загрязнителей — CO, NO_x, ЛОС.

Экология Сибири поражена и с другой стороны. Многим из нас знаком термин — "вечная мерзлота". Под ним понимается часть суши, где температура не повышается выше нуля градусов Цельсия в любое время года. Порой глубина промерзания земли достигает 1000 м! Может показаться, что это где-то в Антарктиде или на островах Северного ледовитого океана, в реальности же большая часть нашей страны (около 2/3 её территории) приходится на зону вечной мерзлоты, т.е. практически вся территория, начиная от Урала и до Дальнего Востока. Россия занимает 1/9 всей земной суши, но на ее долю приходится 1/3 всей мировой вечной мерзлоты! В этой местности существенно сокращен вегетационный период, когда растения могут расти и развиваться. Получается, что для восстановления своего "здоровья" у растений (впрочем, и у человека тоже!!) в Сибири гораздо меньше времени, чем на Черноморском побережье Кавказа или в Европейской части России. Мало того, для Сибири характерно проседание почвы за счет подтаивания ее верхних слоев в районах вечной мерзлоты примерно на 7 см/год. Это кажется немного, но требует постоянного контроля за транспортными магистралями, нефте(газо)проводами, промышленными объектами.

Основной источник выбросов в атмосферу Сибири — предприятия черной и цветной металлургии. Эти заводы были построены более полувека назад и используемые технологии с большим трудом поддаются экологическому усовершенствованию. Стоит обратить внимание, что относительно просто можно очищать выбросы в атмосферу от твердых частиц, но этот потенциал уже близок к исчерпанию и задача в большинстве случаев почти решена. Главная проблема теперь заключается в очистке газов от оксида углерода, оксидов серы, азота и летучих органических соединений. Затраты на ее решение по стоимости будут превышать в 5–10 раз расходы на улавливание пыли. Пожалуй, именно это направление требует как научных разработок, так и готовности к издержкам со стороны бизнеса и государства.

Вряд ли уровень и качество жизни в Сибири в обозримом времени смогут сравняться с благодатными южными регионами России. Однако природные богатства нашей страны, а значит и процветание России, связаны с Сибирью. Возможности Сибири, ее вклад в будущее страны остаются весьма недооцененным. Пока большие вложения были практически только в нефтегазовый комплекс Сибири. И какова отдача! Наверное, настала пора разрабатывать и другие возможности Сибирского края, осваивать которые могут только сибиряки, а значит первоочередная задача — создать им благоприятные условия жизни, безопасную окружающую среду. И тогда могущество России будет прирастать Сибирью!



А.С. Носков

Руководитель научного направления "Промышленный катализ", ФИЦ "Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН", член-корр. РАН, главный редактор журнала ЭКиП

A.S. Noskov

Head of the scientific direction "Industrial catalysis", Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, corresponding Member of RAS, Editor-in-Chief of journal "Ecology and Industry of Russia"

Учредители:

Сибирское отделение Российской академии наук (СО РАН),
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Национальный исследовательский технологический
университет "МИСиС",
ООО "Калвис"

Главный редактор журнала

член-корр. РАН **А.С. Носков**

Зам. гл. редактора по социально-правовым проблемам экологии

д-р техн. наук, проф. **В.Д. Кальнер**

Редакционный совет

Председатель – академик РАН **В.Н. Пармон**

Члены редакционного совета

А.М. Грачев (Москва, Норильск)

академик РАН **Ю.А. Золотов** (Москва)

академик РАН **Л.И. Леонтьев** (Москва)

академик РАН **В.И. Осипов** (Москва)

академик РАН **В.И. Сергиенко** (Владивосток)

д-р техн. наук **М.Р. Филонов** (Москва)

академик РАН **В.Ф. Шабанов** (Красноярск)

Редакционная коллегия

Заместители главного редактора

канд. хим. наук **М.Ю. Спасенных** (Москва)

д-р хим. наук, проф. РАН **О.П. Таран** (Красноярск)

д-р хим. наук, проф. **Д.В. Козлов** (Новосибирск)

Ответственный секретарь

С.С. Погодкина (Новосибирск)

Члены Редакционной коллегии:

д-р биол. наук, проф. **И.А. Архипченко** (Санкт-Петербург)

д-р техн. наук, проф. **А.В. Васильев** (Самара)

канд. экон. наук **Т.Н. Вдовина** (Омск)

д-р техн. наук, проф. **Я.Д. Вишняков** (Москва)

проф. **Гитас Иоаннис** (Греция)

д-р техн. наук, проф. **А.М. Гонопольский** (Москва)

д-р техн. наук **А.Н. Загоруйко** (Новосибирск)

д-р техн. наук, проф. **А.В. Клейменов** (Санкт-Петербург)

д-р хим. наук **А.С. Князев** (Томск)

д-р техн. наук, проф. **В.Н. Коротаев** (Пермь)

д-р хим. наук, проф. **Е.Ю. Куликова** (Москва)

д-р хим. наук, проф. **Д.Ю. Мурзин** (Финляндия)

канд. биол. наук, проф. **Г.С. Нечитайло** (Москва)

д-р хим. наук, заслуженный профессор МГУ **В.С. Петросян** (Москва)

д-р биол. наук, проф. **А.В. Пименов** (Красноярск)

д-р биол. наук, проф. **А.В. Пузанов** (Барнаул)

канд. хим. наук **М.А. Родкин** (США)

д-р биол. наук, член-кор. РАН **Г.С. Розенберг** (Тольятти)

д-р сельхоз. наук, академик РАН **И.Ю. Савин** (Москва)

проф. **Сержио Сибилло** (Италия)

д-р хим. наук, проф. **У Вэй** (Китай)

д-р хим. наук, проф. **В.Р. Флид** (Москва)

д-р физ.-мат. наук, проф. **С.Г. Харченко** (Москва)

д-р техн. наук, проф. **И.Г. Шайхиев** (Казань)

канд. техн. наук **Н.В. Юркевич** (Новосибирск)

Редакция

Главный редактор **А.С. Носков**

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

Телефон: +7 (985) 506-57-30

Сайт: www.ecology-kalvis.ru; эл. почта: 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: +7 (963) 664-77-65

Сайт: www.kalvis.ru

эл. почта: info@kalvis.ru; 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

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

Издается с 1996 г.

Формат 60×84 1/8. Уч.-изд. листов 9,51

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



ЭКОЛОГИЯ И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ РОССИИ

Ежемесячный научно-технический журнал

Содержание

Инженерные решения

- 4** И.Н. Зубков, А.Н. Салиев, М.А. Зубкова, Д.В. Телегин, О.П. Папета, А.В. Дульнев, Р.Е. Яковенко. Конверсия CO₂ в синтетические моторные топлива

- 10** М.А. Ковалёва, В.М. Мелкозеров, Ю.Н. Безбородов, Е.Д. Агафонов, В.Г. Шрам, Т.Н. Виниченко, Д.А. Шупранов, Н.Н. Лысянникова, А.Е. Мельникова, Ж.С. Шаршембиев. Очистка поверхности воды от нефти и нефтепродуктов в арктических условиях

Научные разработки

- 15** А.В. Ялалетдинова, П.В. Серебряков, М.Ю. Вождаева, Е.А. Мазлова, И.Г. Шайхиев, Е.А. Кантор. Анализ взаимосвязи цветности воды с дозой коагулянта в водоисточнике и возможность её учета при математическом моделировании
- 22** Л.П. Капелькина. Особенности рекультивации полигонов отходов в северо-западном регионе России
- 28** Н.В. Васюнина, И.В. Дубова, К.Е. Дружинин, Т.Р. Гильманшина. Переработка подшламовых вод глиноземного производства электролизом

- 33** Ю.В. Мозжегорова, Г.В. Ильиных, В.Н. Коротаев. Оценка углеродного следа производства конструкционных материалов, используемых в водородной энергетике

Анализ. Методики. Прогнозы

- 40** Д.А. Шляпин, Ю.В. Суровикин, И.В. Мишаков, Д.В. Агафонов, О.В. Нецкина. Способы утилизации литий-ионных аккумуляторов. Часть 2. Переработка электродных материалов
- 47** В.А. Наход, А.И. Малов, Е.Ю. Чуракова, О.В. Сидорова. Трансформация лесных фитоценозов вблизи предприятия по добыче гипса в Архангельской области
- 54** О.А. Локтионов, О.Е. Кондратьева, Д.О. Максимов, К.М. Хмелев. Анализ количественных оценок нетто-стока парниковых газов в российском секторе землепользования
- 60** Д.Н. Лопатина. Антропогенное воздействие на почвы городов Иркутска и Ангарска
- 66** А.С. Петухов, Т.А. Кремлева, Н.А. Хритохин, Г.А. Петухова. Сравнение способности древесных растений различных видов к аккумуляции тяжелых металлов в городской среде

КОНВЕРСИЯ CO₂ В СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА

¹И.Н. Зубков, ¹А.Н. Салиев, ¹М.А. Зубкова, ¹Д.В. Телегин,
¹О.П. Папета, ²А.В. Дульнев, ¹Р.Е. Яковенко

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени
М.И. Платова, г. Новочеркасск,
²ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР", г. Новомосковск

Исследован процесс конверсии CO₂ в синтетические углеводороды, включающий стадии получения синтез-газа на катализаторе НИАП 06-06 и синтеза углеводородов методом Фишера-Тропша на бифункциональном цеолитсодержащем катализаторе. Проведены экспериментальные исследования процесса каталитической конверсии CO₂ в синтез-газ с целью получения газа с соотношением H₂/CO, близким к требуемому соотношению для синтеза Фишера-Тропша. Показана возможность получения бензиновой и дизельной фракций углеводородов с высоким содержанием изомерных структур, повышающих эксплуатационные характеристики моторных топлив. Установлено, что выход углеводородов C₅₊ с 1 м³ исходного CO₂ и H₂ при температуре синтеза 220 °C составляет 44,5 г.

Ключевые слова: диоксид углерода (углекислый газ), катализаторы, синтез Фишера-Тропша, бензиновое топливо, дизельное топливо, высшие олефины

Статья поступила в редакцию 03.04.2024, доработана 02.09.2024, принята к публикации 05.09.2024

Conversion of CO₂ into Synthetic Motor Fuels

¹I.N. Zubkov, ¹A.N. Saliev, ¹M.A. Zubkova, ¹D.V. Telegin, ¹O.P. Papeta, ²A.V. Dulnev,
¹R.E. Yakovenko

¹South-Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov, 346428 Novocherkassk, Russia,
²NIAP-KATALIZATOR LLC, 301651 Novomoskovsk, Russia

The process of CO₂ conversion into synthetic hydrocarbons including the stages of synthesis gas production on the catalyst NIAP 06-06 and hydrocarbon synthesis by the Fischer-Tropsch method on a bifunctional zeolite-containing catalyst has been investigated. Experimental studies of the process of catalytic conversion of CO₂ into synthesis gas were carried out in order to obtain gas with the ratio of H₂/CO close to the required ratio for Fischer-Tropsch synthesis. The possibility of obtaining gasoline and diesel fractions of hydrocarbons with a high content of isomeric structures that increase the performance characteristics of motor fuels has been shown. The yield of hydrocarbons C₅₊ with 1 m³ of initial CO₂ and H₂ at the synthesis temperature of 220 °C is found to be 44.5 g.

Keywords: carbon dioxide (carbonic acid gas), catalysts, Fischer-Tropsch synthesis, gasoline fuel, diesel fuel, higher olefins

Received 03.04.2024, revised 02.09.2024, accepted for publication 05.09.2024

DOI: 10.18412/1816-0395-2024-11-4-9

Разработка технологий переработки углекислого газа, являющегося побочным продуктом различных промышленных процессов, в ценные химические продукты представляет собой актуальную и важную задачу в современном мире [1, 2]. Создание такого рода технологий открывает новые возможности для производства важных химических веществ, которые могут найти применение в различных отраслях, включая полимерную, топливную, парфюмерную и др. промышленность. На сегодняшний день активно проводятся научные исследования в этой области [3, 4] и существуют некоторые технические концепции, которые предлагают перспек-

тивные пути преобразования CO₂ в широкий набор продуктов. Значимая часть исследований направлена на разработку технологий гидрирования CO₂ для получения бензинового и дизельного топлива, олефинов, спиртов [5].

Процессы гидрирования CO₂ можно разделить на прямые и не прямые [6]. Получение углеводородов прямым гидрированием CO₂ может быть рассмотрено как модифицированный синтез Фишера-Тропша, в котором вместо CO используется CO₂ [7]. В этом случае доля превращенного CO₂ в углеводороды может составлять от 6 до 50 %, а в составе продуктов преобладают низкомолекулярные углеводороды [8, 9]. В непрямом

процессе диоксид углерода восстанавливается до монооксида углерода по обратной реакции водяного газа, получаемый при этом синтез-газ может быть эффективно использован для получения метанола или синтетических топлив методом Фишера-Тропша. Это позволит применять хорошо изученные и апробированные в промышленности катализаторы синтеза углеводородов из CO и H₂.

Нами разработан бифункциональный цеолитсодержащий катализатор, предназначенный для процесса получения топливных фракций углеводородов из CO и H₂ по методу Фишера-Тропша [10]. Ранее было выполнено термодинамическое моделирование

ции — рассчитывались по мольному соотношению продуктов. Погрешность в представлении экспериментальных результатов составляет ~ 5 отн. %.

Объем загрузки катализатора на стадии восстановления CO_2 со-

ставлял $1,5 \text{ см}^3$, на стадии синтеза углеводородов — 50 см^3 . Активацию катализаторов осуществляли водородом в следующих условиях: НИАП-06-06 при температуре 350°C , давлении $0,1 \text{ МПа}$, ОСГ 3600 ч^{-1} в течение 1 ч; катализатор синтеза углеводородов при температуре 400°C , давлении $0,1 \text{ МПа}$, ОСГ 1000 ч^{-1} в течение 3 ч.

Состав исходного газа, газообразных продуктов синтеза и углеводородов C_{5+} определяли методами газо-адсорбционной и газожидкостной хроматографии на приборах "Кристалл 5000" ("Хроматэк", Россия) и Agilent GC 7890A с масс-детектором MSD 5975C ("Agilent Technologies", США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) катализаторов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific ("Thermo Fisher Scientific", Швейцария) с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Углы сканирования 2θ составляли $5\text{--}90^\circ$, скорость сканирования $1,2^\circ/\text{мин}$.

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ) проводили на приборе ChemiSorb 2750 ("Micromeritics"). Предварительно катализаторы продували гелием при температуре 200°C в течение 1 ч. Условия проведения ТПВ: навеска ~ $0,12 \text{ г}$; азото-водородная газовая смесь (10 об. % H_2); расход смеси 20 мл/мин ; температурный диапазон $100\text{--}800^\circ\text{C}$; скорость нагрева 20°C/мин .

Прочность гранул катализатора на раздавливание определяли с помощью экстензометра ИПГ-1. Среднюю прочность гранул рассчитывали как среднее арифметическое из двадцати измерений.

Результаты и их обсуждение

Механическая прочность гетерогенных катализаторов, используемых в трубчатых реакторах — важный аспект для обеспечения эффективной работы всей технологической цепочки получения готового продукта. Механическая прочность на раздавливание катализатора НИАП 06-06 составляет $5,7 \text{ МПа}$ (по торцу) и $5,9 \text{ МПа}$ (по образующей), в то время как для катализатора синтеза углеводородов $1,8 \text{ МПа}$.

Исследование катализаторов методом РФА показало (рис. 2, а, кривая 1), что в составе катализатора НИАП 06-06 идентифицированы фазы оксидов меди CuO в интервале углов $2\theta \approx 21\text{--}83^\circ$, цинка ZnO при $2\theta \approx 24\text{--}89^\circ$ и алюминия Al_2O_3 — $2\theta \approx 24\text{--}89^\circ$. В составе бифункционального цеолитсодержащего катализатора (рис. 2, а, кривая 2) идентифицированы фазы оксидов Co_3O_4 (рефлексы в интервале $2\theta \approx 20\text{--}65^\circ$), Al_2O_3 (рефлексы при $2\theta \approx 40^\circ, 46^\circ$ и 68°) и цеолита ZSM-5 (рефлексы в области углов $2\theta \approx 2\text{--}30^\circ$). SiO_2 — рентгеноаморфен. Наличие трудно-восстанавливаемых фаз не обнаружено. Присутствие в катализаторах фазы Al_2O_3 обусловлено способами их получения. Так, Al_2O_3 в составе катализатора НИАП 06-06 является носителем, а в случае бифункционального цеолитсодержащего катализатора — формируется из бёмита в процессе термообработки. Низкая интенсивность рефлексов фазы Al_2O_3 обусловлена, вероятно, в первом случае малым содержанием в составе катализатора, а во втором — низкой степенью кристалличности. Размер частиц металлического кобальта, определенный на основании уравнения Шеррера [12], в бифункциональном цеолитсодержащем катализаторе равен 8 нм .

Для изучения процесса восстановления катализаторов использовали метод ТПВ (рис. 2, б). Согласно результатам ТПВ для катализатора НИАП 06-06 (рис. 2, б, кривая 1) характерно наличие одного пика поглощения водорода с максимумом при температуре 324°C , который соответствует переходу $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ [13].

Процесс восстановления оксида кобальта Co_3O_4 до металлического Co^0 идет поэтапно: $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$. Первая стадия процесса $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ протекает в интервале температур $300\text{--}350^\circ\text{C}$, а вторая $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ при $400\text{--}500^\circ\text{C}$. Согласно результатам ТПВ (рис. 2, б, кривая 2) восстановление кобальта в бифункциональном катализаторе идет последовательно и подтверждается наличием двух максимумов при температурах 355 и 451°C . Отношение площадей максимумов поглощения водорода, необходимого для перехода $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^0$, отличается от теоретически ожидаемого значения и

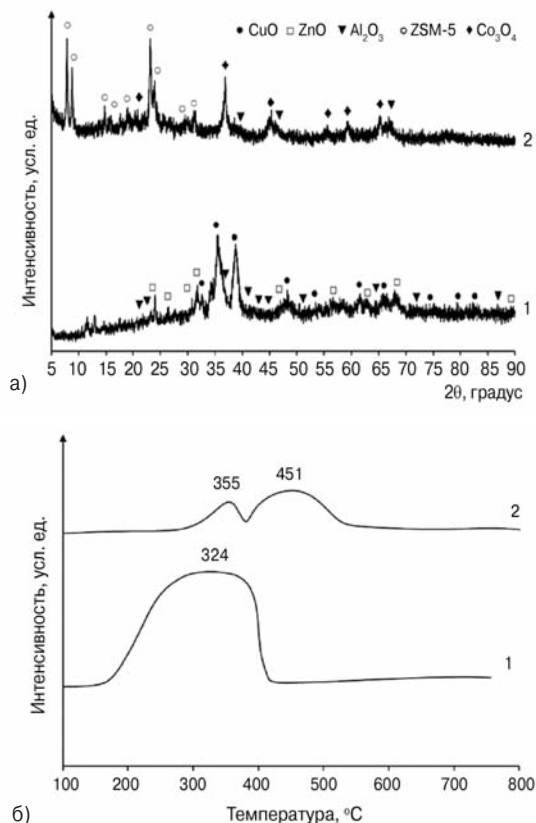


Рис. 2. Дифрактограммы (а) катализаторов в оксидной форме и спектры ТПВ (б) катализаторов: 1 — НИАП 06-06; 2 — бифункциональный цеолитсодержащий катализатор

Fig. 2. Diffractiongrams (a) of catalysts in oxide form and thermal imaging spectra (b) of catalysts: 1 — NIAP 06-06; 2 — bifunctional zeolite-containing catalyst

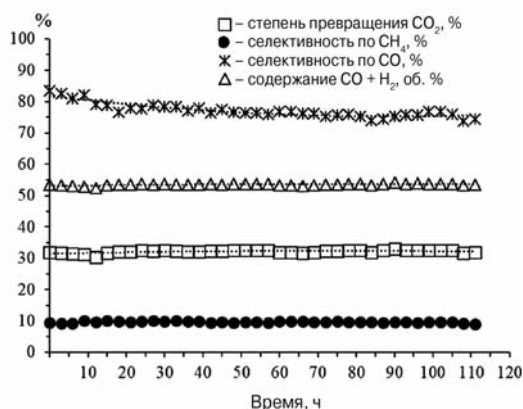


Рис. 3. Зависимость показателей восстановления CO_2 в синтез-газ при давлении $1,0 \text{ МПа}$, температуре 550°C , соотношении $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1$, ОСГ 19000 ч^{-1} от продолжительности синтеза

Fig. 3. Dependence of CO_2 reduction rates into synthesis gas at pressure 1.0 МПа , temperature 550°C , H_2/CO_2 ratio = 1, gas volume velocity 19000 h^{-1} on synthesis duration

составляет 2,7. Восстановленный кобальт представлен β -фазой, имеющей гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК) [10]. В целом, с учетом механизма формирования и функционирования активного компонента катализаторов, восстановление принято вести до перевода 40–60 % кобальта в металлическое состояние [14]. Таким образом, в настоящей работе активацию водородом выполняли при температуре 400 °С в течение 3 ч для достижения степени восстановления кобальта (отношение металлического кобальта к его общему содержанию в катализаторе), равной ~ 50 %.

Стадия восстановления CO₂. В табл. 2 представлены показатели процесса восстановления CO₂ при давлении 1,0 МПа, температуре 550 °С, соотношении H₂/CO₂ = 1, ОСГ 19000 ч⁻¹.

Степень превращения CO₂ составила 32,2 %, селективность по СО и CH₄ — 77,1 и 9,7 %. В составе сухого конвертированного газа (синтез-газ) содержание СО и H₂ составило 53,5 %, а соотношение H₂/СО равно 2,3. Катализатор НИАП-06-06 проявляет высокую производительность по синтез-газу — 15070 м³/(м³_{кат}·ч) и позволяет получать 1,6 м³ синтез-газа с 1 м³ CO₂.

Стабильность работы катализаторов — ключевой параметр их применимости для промышленной реализации технологии. Определено, что на протяжении всего периода испытания катализатора НИАП 06-06 в процессе восстановления CO₂ в синтез-газ основные показатели процесса (степень превращения CO₂, селективность по СО и CH₄, объемное содержание СО+H₂) практически не изменялись (рис. 3).

Стадия синтеза Фишера-Тропша. Результаты экспериментальных исследований процесса восстановления CO₂ показали возможность получения газа с соотношением H₂/CO, близкому к требуемому соотношению для синтеза Фишера-Тропша. Далее получаемый конвертированный газ задействовали для синтеза углеводородов на бифункциональном катализаторе при различных температурах процесса (рис. 4, табл. 3). Учитывая, что конвертированный газ содержит 44,5 % CO₂, то для установления его

влияния на синтез углеводородов проведены исследования на концентрированном синтез-газе при давлении 1,0 МПа, температуре 240 °С, соотношении H₂/CO = 2 и ОСГ 500 ч⁻¹.

Как правило, бифункциональные катализаторы синтеза Фишера-Тропша проявляют высокую активность при работе с концентрированным синтез-газом в диапазоне температур 230–250 °С [10]. При использовании синтез-газа, полученного восстановлением CO₂, степень превращения СО возрастает от 84,7 до 94,2 % в диапазоне температур 220–240 °С. Селективность по углеводородам C₅₊ снижается от 66,7 до 39,1 %. При этом закономерно с ростом температуры увеличивается селективность по метану. Наибольшая производительность по углеводородам C₅₊ достигнута при температуре 220 °С и составила 17,6 кг/(м³_{кат}·ч). В условиях синтеза углеводородов возможно образование CO₂ в результате протекания побочной реакции водяного газа. В настоящей работе в диапазоне выбранных технологических параметров объем CO₂ на выходе из реактора синтеза углеводородов превышает объем входящего в него CO₂. Можно заключить, что в данном процессе образуется дополнительное количество CO₂ (при 240 °С селективность образования 1,2 %), а входящий в состав конвертированного газа CO₂ является инертным компонентом и не участвует в синтезе углеводородов.

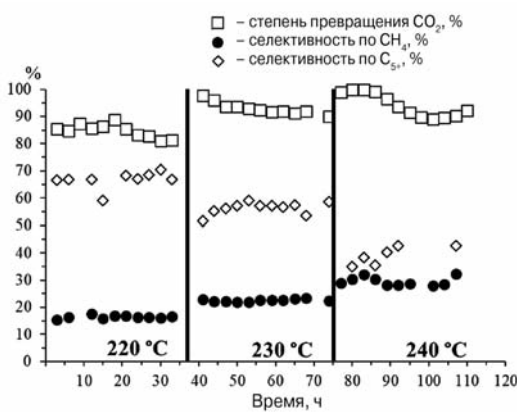


Рис. 4. Зависимость степени превращения CO, селективности по метану и углеводородам C₅₊ от продолжительности синтеза
Fig. 4. Dependence of the degree of CO conversion, selectivity for methane and C₅₊ hydrocarbons on the duration of synthesis

Использование концентрированного газа в аналогичных условиях синтеза приводит к снижению степени превращения СО до 86,9 %. Селективность по углеводородам C₅₊ возрастает до 70,9 % и, как следствие, производительность катализатора по углеводородам C₅₊ практически в 6 раз больше, чем на конвертированном газе. Таким образом, на концентрированном газе образуется больше углеводородов C₅₊, что может приводить к увеличению нагрузки на кислотный компонент катализатора (цеолит ZSM-5). Это способствует снижению интенсивности реакций гидрооблагораживания (крекинг, изомеризация) углеводородов на кислотных центрах цеолита ZSM-5. В условиях синтеза на конвертированном газе образу-

Таблица 2. Показатели процесса восстановления CO₂
Table 2. Indicators of CO₂ reduction process

Степень превращения CO ₂ , %	Состав сухого газа, об. %				Выход синтез-газа с 1 м ³ CO ₂ , м ³ /ч	Производительность по синтез-газу, м ³ /(м ³ _{кат} ·ч)	Содержание СО+H ₂ , об. %	Соотношение H ₂ /CO
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄				
32,2	37,2	16,3	44,5	2,0	1,6	15070	53,5	2,3

Таблица 3. Показатели синтеза углеводородов
Table 3. Indicators of hydrocarbon synthesis

Температура, °С	Степень превращения СО, %	Селективность, %		Производительность по углеводородам C ₅₊ , кг/(м ³ _{кат} ·ч)
		по CH ₄	по C ₅₊	
Конвертированный газ*				
220	84,7	16,4	66,7	17,6
230	93,0	22,5	56,3	15,4
240	94,2	29,6	39,1	11,6
Концентрированный газ**				
240	86,9	17,3	70,9	68,8

* Содержание, об. %: H₂ – 37,2; СО – 16,3; СО₂ – 44,5; CH₄ – 2,0.

** Содержание, об. %: H₂ – 66,7; СО – 33,3.

* Содержание, об. %: H₂ – 37,2; CO – 16,3; CO₂ – 44,5; CH₄ – 2,0.
** Содержание, об. %: H₂ – 66,7; CO – 33,3.

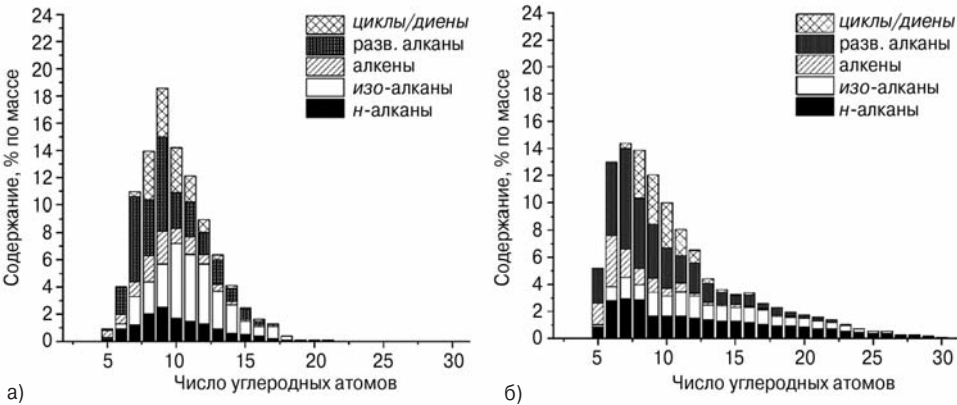


Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение углеводородов C_{5+} , полученных на конвертированном (а) и концентрированном (б) синтез-газе
Fig. 5. Molecular weight distribution of C_{5+} hydrocarbons obtained from converted (a) and concentrated (b) synthesis gas

ется меньше углеводородов C_{5+} , что приводит к интенсификации процессов их переработки на цеолите ZSM-5. Это способствует увеличению селективности образования газообразных продуктов и снижению длины углеводородной цепи углеводородов C_{5+} .

Действительно, в составе углеводородов C_{5+} (табл. 4), полученных на концентрированном газе, содержание бензиновой (C_5-C_{10}) и дизельной ($C_{11}-C_{18}$) фракций составляет 58,0 и 31,7 % по массе, а содержание продуктов C_{19+} достигает 10,3 % по массе. В то же время в составе продуктов C_{5+} , полученных на конвертированном газе при температуре синтеза 240 °С, содержание бензиновой и дизельной фракций составляет 62,1 и

37,6 % по массе, а содержание продуктов C_{19+} не превышает 0,3 % по массе.

Продукты синтеза, полученные на конвертированном газе, характеризуются повышенным содержанием разветвленных углеводородов (изо/н = 2,5). Так, содержание углеводородов разветвленного строения в бензиновой фракции ниже в 1,4 раза в сравнении с содержанием в дизельной фракции (показатели изо/н равны 2,2 и 3,0 соответственно). Значительное количество ненасыщенных углеводородов обнаружено в составе бензиновой фракции, в то время как в дизельной фракции их содержание в 2,8 раза ниже.

Молекулярно-массовое распределение углеводородов C_{5+}

для образцов синтетической нефти подтверждает описанные изменения (рис. 5). Длина углеводородной цепи синтезированных углеводородов в случае конвертированного газа не превышает 24 атомов углерода, а концентрированного — 30.

Распределение всех групп углеводородов является унимодальным с максимальным значением концентрации для углеводородов C_8-C_{12} для конвертированного и C_6-C_{10} для концентрированного газов.

Заключение

В работе выполнены экспериментальные исследования процесса конверсии CO_2 в синтетические углеводороды с использованием катализаторов, технологии приготовления которых апробированы в промышленных условиях. По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

- в течение всего периода испытаний (110 ч непрерывной работы) катализатор НИАП 06-06 в процессе восстановления CO_2 в синтез-газ, а также бифункциональный цеолитсодержащий катализатор продемонстрировали стабильность основных показателей процесса — степени превращения исходных компонентов, селективностей и производительности образования продуктов. Выход углеводородов C_{5+} с 1 м³ исходного CO_2 и H_2 при температуре синтеза 220 °С составил 44,5 г;
- показана возможность получения смеси углеводородов C_{5+} с суммарным содержанием бензиновой и дизельной фракций более 99 % по массе с высоким содержанием углеводородов изостроения в своем составе, повышающих эксплуатационные характеристики моторных топлив;
- установлено, что при повышении температуры процесса на стадии синтеза углеводородов при использовании синтез-газа, полученного восстановлением CO_2 , наблюдаются свойственные процессу синтеза углеводородов изменения селективности образования продуктов — увеличение газообразования и снижение доли образующихся углеводородов C_{5+} . Реализованные эксперименты обосновывают пригодность разработанных отечественных катализаторов для синтеза углеводородов из CO_2 .

Таблица 4. Состав углеводородов C ₅₊						
Table 4. Composition of C ₅₊ hydrocarbons						
Группа	Содержание, % по массе				изо/н	о/п
	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	Всего		
Конвертированный газ*						
н-алканы	8,5	5,4	0,3	14,2	2,5	0,9
изо-алканы	13,8	17,1	0,0	30,9		
алкены	7,6	2,9	0,0	10,5		
разв-алкены	22,0	8,0	0,0	30		
циклы/диены	10,2	4,2	0,0	14,4		
Всего	62,1	37,6	0,3	100,0		
Концентрированный газ*						
н-алканы	12,8	10,3	5,8	28,9	1,4	1,0
изо-алканы	7,1	9,6	3,3	20,0		
алкены	10,2	1,6	0,1	11,9		
разв-алкены	27,4	9,1	1,1	37,6		
циклы/диены	0,5	1,1	0,0	1,6		
Всего	58,0	31,7	10,3	100,0		
*Состав см. табл. 2.						
Примечание. изо/н – отношение содержания углеводородов изостроения к содержанию углеводородов нормального строения; о/п – отношение содержания олефинов к содержанию парафинов.						

Работа выполнена в рамках реализации национального проекта "Наука и университеты" при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2024-152/1 в лаборатории "Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами".

The work has been supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No 075-03-2024-152/1) at the Laboratory "Novel composite and functional materials with specific properties" within the framework of National Project "Science and Universities".

Литература

1. Dziejarski B., Krzyżyńska R., Andersson K. Current status of carbon capture, utilization, and storage technologies in the global economy: A survey of technical assessment. *Fuel*. 2023. Vol. 342. P. 127776.
2. Lange J.P. Towards circular carbo-chemicals—the metamorphosis of petrochemicals. *Energy & Environmental Science*. 2021. Vol. 14. № 8. P. 4358–4376.
3. Kamkeng A.D., Wang M., Hu J., Du W., Qian F. Transformation technologies for CO₂ utilisation: Current status, challenges and future prospects. *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 409. P. 128138.
4. Shah M.A., Shibiru A.L., Kumar V., Srivastava V.C. Carbon dioxide conversion to value-added products and fuels: opportunities and challenges: a critical review. *International Journal of Green Energy*. 2023. P. 1–20.
5. Dieterich V., Buttler A., Hanel A., Spliethoff H., Fendt S. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. *Energy & Environmental Science*. 2020. Vol. 13. № 10. P. 3207–3252.
6. Kaiser P., Unde R.B., Kern C., Jess A. Production of liquid hydrocarbons with CO₂ as carbon source based on reverse water-gas shift and Fischer–Tropsch synthesis. *Chemie Ingenieur Technik*. 2013. Vol. 85. № 4. P. 489–499.
7. Visconti C.G., Martinelli M., Falbo L., Fratalocchi L., Lietti L. CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over Co and Fe-based Fischer–Tropsch catalysts. *Catalysis Today*. 2016. Vol. 277. P. 161–170.
8. Xiong L., Liu S., Men Y., Li L., Niu X., Guo K., Xu J., An W., Wang J., Cong Y. Highly selective hydrogenation of CO₂ to C₅₊ hydrocarbons over Fe catalysts copromoted by K with Pd. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Vol. 10. № 5. P. 108407.
9. Ra E.C., Jang S., Oh D.G., Lee J.H., Kim H.E., Kim E.H., Kim K.Y., Lee M.H., Kim K.H., Kwak J.H., Lee J.S. A versatile hybrid catalyst platform of Na/ZnFe₂O₄ and zeolite for selective hydrocarbon production from CO₂ hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 470. P. 144335.
10. Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Papeta O.P., Kataria Y.V., Bakun V.G., Svetogorov R.D., Savost'yanov A.P. The influence of platinum on the catalytic properties of bifunctional cobalt catalysts for the synthesis of hydrocarbons from CO and H₂. *Catalysts*. 2024. Vol. 14. 351.
11. Зубков И.Н., Салиев А. Н., Тимохина М.А., Лавренов С.А., Иванова Т.Г., Таранушич В.А., Яковенко Р.Е. Теоретические и экспериментальные исследования конверсии CO₂ в синтез-газ. *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. 2023. № 3(219). С. 59–64.
12. Pour A.N., Hosaini E., Izadyar M., Housaindokht M.R. Particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis by Co catalyst supported on carbon nanotubes. *Chinese Journal of Catalysis*. 2015. Vol. 36. № 8. P. 1372–1378.
13. Ay S., Ozdemir M., Melikoglu M. Effects of metal promotion on the performance, catalytic activity, selectivity and deactivation rates of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *Chemical Engineering Research and Design*. 2021. Vol. 36. 175. P. 146–160.
14. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chemical reviews*. 2007. Vol. 107. № 5. P. 1692–1744.

References

1. Dziejarski B., Krzyżyńska R., Andersson K. Current status of carbon capture, utilization, and storage technologies in the global economy: A survey of technical assessment. *Fuel*. 2023. Vol. 342. P. 127776.
2. Lange J.P. Towards circular carbo-chemicals—the metamorphosis of petrochemicals. *Energy & Environmental Science*. 2021. Vol. 14. № 8. P. 4358–4376.
3. Kamkeng A.D., Wang M., Hu J., Du W., Qian F. Transformation technologies for CO₂ utilisation: Current status, challenges and future prospects. *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 409. P. 128138.
4. Shah M.A., Shibiru A.L., Kumar V., Srivastava V.C. Carbon dioxide conversion to value-added products and fuels: opportunities and challenges: a critical review. *International Journal of Green Energy*. 2023. P. 1–20.
5. Dieterich V., Buttler A., Hanel A., Spliethoff H., Fendt S. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. *Energy & Environmental Science*. 2020. Vol. 13. № 10. P. 3207–3252.
6. Kaiser P., Unde R.B., Kern C., Jess A. Production of liquid hydrocarbons with CO₂ as carbon source based on reverse water-gas shift and Fischer–Tropsch synthesis. *Chemie Ingenieur Technik*. 2013. Vol. 85. № 4. P. 489–499.
7. Visconti C.G., Martinelli M., Falbo L., Fratalocchi L., Lietti L. CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over Co and Fe-based Fischer–Tropsch catalysts. *Catalysis Today*. 2016. Vol. 277. P. 161–170.
8. Xiong L., Liu S., Men Y., Li L., Niu X., Guo K., Xu J., An W., Wang J., Cong Y. Highly selective hydrogenation of CO₂ to C₅₊ hydrocarbons over Fe catalysts copromoted by K with Pd. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Vol. 10. № 5. P. 108407.
9. Ra E.C., Jang S., Oh D.G., Lee J.H., Kim H.E., Kim E.H., Kim K.Y., Lee M.H., Kim K.H., Kwak J.H., Lee J.S. A versatile hybrid catalyst platform of Na/ZnFe₂O₄ and zeolite for selective hydrocarbon production from CO₂ hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 470. P. 144335.
10. Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Papeta O.P., Kataria Y.V., Bakun V.G., Svetogorov R.D., Savost'yanov A.P. The influence of platinum on the catalytic properties of bifunctional cobalt catalysts for the synthesis of hydrocarbons from CO and H₂. *Catalysts*. 2024. Vol. 14. 351.
11. Zubkov I.N., Saliev A. N., Timokhina M.A., Lavrenov S.A., Ivanova T.G., Taranushich V.A., Yakovenko R.E. Teoreticheskie i eksperimental'nye issledovaniya konversii SO₂ v sintez-gaz. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Severo-Kavkazskii region. Tekhnicheskie nauki*. 2023. № 3(219). S. 59–64.
12. Pour A.N., Hosaini E., Izadyar M., Housaindokht M.R. Particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis by Co catalyst supported on carbon nanotubes. *Chinese Journal of Catalysis*. 2015. Vol. 36. № 8. P. 1372–1378.
13. Ay S., Ozdemir M., Melikoglu M. Effects of metal promotion on the performance, catalytic activity, selectivity and deactivation rates of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *Chemical Engineering Research and Design*. 2021. Vol. 36. 175. P. 146–160.
14. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chemical reviews*. 2007. Vol. 107. № 5. P. 1692–1744.

И.Н. Зубков – канд. техн. наук, доцент, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова (ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова), e-mail: 71650021.qwe@mail.ru • А.Н. Салиев – канд. техн. наук, доцент, ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова, e-mail: saliev.aleksei@yandex.ru • М.А. Зубкова – техник НИИ "Нанотехнологии и новые материалы", ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова, e-mail: timoxmasha14@mail.ru • Д.В. Телегин – техник НИИ "Нанотехнологии и новые материалы", ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова, e-mail: ttelas@mail.ru • О.П. Папета – инженер-исследователь НИИ "Нанотехнологии и новые материалы", ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова, e-mail: olya.papeta@mail.ru • А.В. Дульнев – канд. техн. наук, технический директор, ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР", e-mail: dulnev@niap-kt.ru • Р.Е. Яковенко – канд. техн. наук, директор НИИ "Нанотехнологии и новые материалы", ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова, e-mail: jakovenko39@gmail.com

I.N. Zubkov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, South-Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov (SRSPU (NPI) named after M.I. Platov), e-mail: 71650021.qwe@mail.ru • A.N. Saliev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, SRSPU (NPI) named after M.I. Platov, e-mail: saliev.aleksei@yandex.ru • M.A. Zubkova – Technician of the Research Institute "Nanotechnologies and New Materials", SRSPU (NPI) named after M.I. Platov, e-mail: timoxmasha14@mail.ru • D.V. Telegin – Technician of the Research Institute "Nanotechnologies and New Materials", SRSPU (NPI) named after M.I. Platov, e-mail: ttelas@mail.ru • O.P. Papeta – Research Engineer of the Research Institute "Nanotechnologies and New Materials", SRSPU (NPI) named after M.I. Platov, e-mail: olya.papeta@mail.ru • A.V. Dulnev – Cand. Sci. (Eng.), Technical Director, NIAP-CATALIZATOR LLC, e-mail: dulnev@niap-kt.ru • R.E. Yakovenko – Cand. Sci. (Eng.), Director of the Research Institute "Nanotechnologies and New Materials", SRSPU (NPI) named after M.I. Platov, e-mail: jakovenko39@gmail.com



ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ ОТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В АРКТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

**¹М.А. Ковалёва, ¹В.М. Мелкозеров, ¹Ю.Н. Безбородов,
¹Е.Д. Агафонов, ¹В.Г. Шрам, ¹Т.Н. Виниченко, ¹Д.А. Шупранов,
¹Н.Н. Лысянникова, ¹А.Е. Мельникова, ²Ж.С. Шаршембиев**

¹Сибирский федеральный университет. Институт нефти и газа, г. Красноярск,

²Таласский государственный университет, г. Талас, Кыргызская Республика

Представлены результаты получения и исследования свойств композита для ликвидации нефти и нефтепродуктов на водных акваториях при низких температурах на основе олигомера, полученного из карбамидной смолы, обработанного раствором полимеров в органическом растворителе. Сделан вывод о том, что предложенный композит имеет высокую степень очистки от нефти и нефтепродуктов, которая не изменяется при понижении температуры до -40°C .

Ключевые слова: сорбенты, арктическая зона, устранение нефтеразливов, охрана окружающей среды, экосистема

Статья поступила в редакцию 08.07.2024, доработана 07.08.2024, принята к публикации 15.08.2024

Cleaning of Water Surface from Oil and Oil Products in Arctic Conditions

**¹M.A. Kovalyova, ¹V.M. Melkozerov, ¹Yu.N. Bezborodov, ¹E.D. Agafonov, ¹V.G. Shram,
¹T.N. Vinichenko, ¹D.A. Shupranov, ¹N.N. Lysyannikova, ¹A.E. Melnikova,
²Zh.S. Sharshembiev**

¹Siberian Federal University. Institute of Oil and Gas, 660041, Krasnoyarsk, Russia,

²Talas State University, 724200 Talas, Kyrgyz Republic

The results of obtaining and studying the properties of the composite for elimination of oil and petroleum products on water areas at low temperatures on the basis of oligomer obtained from urea resin and treated with polymer solution in organic solvent are presented. It is concluded that the proposed composite has a high degree of purification from oil and petroleum products, which does not change when the temperature drops to -40°C .

Keywords: sorbents, Arctic zone, elimination of oil spills, environmental protection, ecosystem

Received 08.07.2024, revised 07.08.2024, accepted for publication 15.08.2024

DOI: 10.18412/1816-0395-2024-11-10-14

Стратегия развития арктической зоны РФ определяет освоение новых нефтегазовых месторождений, а соответственно и обострение экологических проблем.

Добыча нефти на шельфе, а также ее транспортировка по водным акваториям сопровождаются рисками разливов в результате аварий, чрезвычайных ситуаций природного характера, криминальных врезок, военных действий и террористических актов.

Особенно опасны разливы нефти на водной акватории. Поскольку нефть легче воды, она растекается тонкой пленкой на значительную площадь. Уже через 10 мин после того, как в воде оказалась 1 т нефти, образуется нефтяное пятно площадью до 12 км^2 .

При этом наносится непоправимый ущерб всей водной и прибрежной экосистеме. В северных регионах он зачастую носит необратимый характер. Нефтяная пленка на поверхно-

сти воды изменяет состав спектра и интенсивность проникновения в воду света, нарушает обмен энергией, теплом, газами [1, 2].

Определяющий фактор для успешной ликвидации нефтеразливов — выбор наиболее рационального метода обезвреживания. В арктических условиях снижается эффективность использования отдельных методов, поэтому часто практикуют их комбинацию. Например, механические методы —

применение скиммеров, несмотря на универсальность и возможность всесезонного использования, не так эффективны для проведения операций локализации с водной поверхности. Для этого дополнительно задействуют сорбирующие боновые заграждения, позволяющие удерживать разлитую нефть. Недостаток данной технологии — ограниченная площадь сбора, так как боны, как правило, крепятся к стационарным сооружениям, закрепляющимся на берегу или разворачиваются с судов.

Еще один метод ликвидации нефтеразливов в настоящее время — применение диспергирующих веществ. Считается, что при диспергировании нефти в воде образующиеся мелкие устойчивые капли менее опасны для птиц и морских обитателей и легче разрушаются микробиологическим путем. Однако эффективность диспергаторов резко снижается при понижении температуры, следовательно работа с ними не рациональна в арктических условиях. К тому же сами диспергирующие вещества зачастую небезопасны с точки зрения влияния на экосистему [3].

Контролируемое сжигание нефтяных пятен позволяет быстро удалить нефть на суше, снегу, льду, воде. Это оперативный способ уменьшения объемов разлитой нефти, достоинством которого также является возможность применения в открытых водах в морских ледовых условиях.

Недостаток данного метода — ограниченность его действия, которое возможно только при достаточном объеме нефти. Минимальная толщина нефтяной пленки для свежей, сырой нефти должна составлять не менее 2–3 мм, а водонефтяных эмульсий и тяжелых нефтей — до 10 мм. Изолированные плавучие льдины, трудности при поджоге, воздействие продуктов горения на окружающую среду также уменьшают коэффициент эффективности метода [4].



Классификация сорбентов для нефти и нефтепродуктов
Classification of sorbents for oil and oil products

Наиболее широкими для ликвидации разлива нефти в условиях Арктики остаются механический и сорбционный методы, их развитие лежит в основе доступных и прогрессивных технологий и методов ликвидаций.

На данный момент в мире для ликвидации разливов нефти производятся и используются более двух сотен различных сорбентов. Они имеют широкую классификацию (см. рисунок).

Наиболее распространена классификация по природе сорбента, включающая неорганические сорбенты, к которым относятся все виды глин, диатомитовые породы, песок, цеолиты, туфа, пемза и др. Именно глина и диатомиты составляют большую часть продуктов на рынке сорбентов в силу их низкой стоимости и возможности крупномасштабного производства. Природные органические и органоминеральные сорбенты — древесная щепа, опилки, модифицированный торф, шерсть, макулатура. Синтетические сорбенты (Elastec, Прайсорб, Релэнд, SpillSorb) чаще всего используются в странах с высокоразвитой промышленностью. В основе их изготовления лежит включение полипропиленовых волокон, формируемых в нетканые рулонные материалы различной толщины. Часто используют полиуретан, формованный полиэтилен с полимер-

ными наполнителями и другие виды пластика [5, 6].

На выбор сорбента для ликвидации техногенных проливов оказывает большое влияние время и стоимость доставки, очевидно, что наиболее доступны сорбенты, которые можно долго хранить без потери сорбционных свойств или производить непосредственно в регионе возникновения экологической проблемы. В этом случае предпочтительнее использовать полимерные сорбенты, имеющие значительный срок хранения, лучшие сорбционные характеристики и отличающиеся несложными технологиями получения.

Так как наиболее эффективными в качестве нефтесорбентов считаются пористые материалы, сейчас широко развивается линейка полимерных сорбентов на основе образования олигомера из карбамидной смолы. Макропоры и переходные поры в их структуре выполняют функцию транспортных каналов, которые заполняются нефтью и нефтепродуктами в зависимости от поглощающей способности, которая достигает до 60 кг нефти / кг сорбента. Такого рода сорбенты возможно использовать для сбора на водной поверхности нефти, нефтепродуктов, масляных жидкостей, водномасляных и топливных эмульсий [7, 8].

Сорбенты на основе карбамида проявляют себя как наи-

Свойства полученного композита и прототипа Properties of the obtained composite and the prototype		
Показатель	Композит	Прототип
Сорбционная емкость, г нефти / г сорбента	30–35	40–45
Степень очистки поверхности от нефти, %:		
при +15 °С	90–98	60–70
при –40 °С	90–98	40–50
Десорбция, г нефти / г сорбента	1–2	7–10
Влагоемкость через 24 ч, г воды / г сорбента	1–2	6–10
Плавучесть, сут	более 14	7–10
Рабочая температура, °С	–50 + 150	–50 + 150
Способность к биоразложению сорбента	Да	Да
Длина гранул, мм / диаметр, мм	2–3/1–2	0,1–0,5 / 0,5

более эффективные средства ликвидации разливов нефтепродуктов. При этом сорбционная способность приведенных композиционных материалов на основе карбамида основана на капиллярном эффекте, который не позволяет собрать нефть и нефтепродукты в полном объеме, так как одновременно протекает и процесс десорбции, а значит при сборе пропитанного сорбата часть нефтепродуктов выделяется с поверхности сорбента. В результате на поверхности воды остаются углеводороды, которые продолжают наносить вред окружающей среде. Также у такого рода сорбентов большой коэффициент влагоемкости, а, следовательно, нанесенный на водную поверхность загрязненного участка сорбент дополнительно сорбирует и воду, вследствие чего происходит деструкция сорбата, он приобретает гелеобразное состояние, начинает частично терять плавучесть и, как правило, погружается на дно.

Еще одним недостатком имеющихся на рынке сорбентов на основе карбамида является мелкодисперсная структура, которая не позволяет точно наносить сорбент. При использовании они пылят и разносятся на дальние расстояния, тем самым увеличивая объемы необходимого для обработки материала. Эти обстоятельства еще более усугубляют экологическую обстановку,

что исключает возможность работы с ними в экстремальных арктических условиях [9, 10].

Помимо капиллярных механизмов на практике известны процессы, связанные с набуханием полимеров в нефти и нефтепродуктах.

В связи с этим представляется целесообразным обрабатывать сорбционные материалы на основе карбамида дисперсным раствором полимеров стереорегулярного типа, линейного или разветвленного строения.

В Сибирском федеральном университете на базе Института нефти и газа при участии института Севера и Арктики получен композит, сочетающий капиллярно-осмотические сорбционные механизмы и процессы набухания, что позволяет достичь наиболее эффективной очистки водной поверхностей от нефти и нефтепродуктов в условиях Арктики. Капиллярная сорбция эффективно осуществляется сорбентами на основе карбамида — ядром композита, а коагуляционные процессы за счет внешней оболочки — полимера.

В качестве прототипа принята композиция для полимерного сорбента, содержащая следующие компоненты, % по массе: карбамидоформальдегидную смолу 25–30; эмульгирующую стабилизирующую добавку 4–6; пенообразователь 3–5; хлорид сульфат тиосуль-

фат натрия, являющийся отходом производства диафена 10–13; пыль электрофильтров алюминиевого производства 8–14; кислотный отвердитель 9–12; вода — остальное (Пат. РФ № 2626207 С1).

В качестве покрытий применялись 7–15 % растворы полимеров в органическом растворителе. Для обработки могут быть использованы отходы производства синтетического каучука: структурированный полимер, образующийся в полимеризационных батареях, дегазаторах и сушильных агрегатах; высокопластичный полимер, забивающий оборудование; частично деструктурированный полимер или пластикат; загрязненный каучук, возникающий при очистке оборудования; коагулом, формирующийся при получении латексов и эмульсионных каучуков; крошка каучука.

При подборе растворителей необходимо учитывать температуру их кипения, она должна находиться в диапазоне от 70 до 120 °С. При меньшей температуре для растворителей будет характерна повышенная испаряемость. Верхний температурный диапазон обусловлен необходимостью удаления остатков растворителя из предлагаемого материала путем высушивания композита при температуре 130–150 °С. По этому критерию подходят такие растворители, как бензол, толуол, этилацетат, метилэтилкетон, диэтилкетон, метилпропилкетон, изооктан, тетрахлорметан и н-бутанол, четыреххлористый углерод. Этилацетат, метилэтилкетон и н-бутанол были исключены в связи с их высокой растворимостью в воде. Остальные растворители исследованы на образование необходимой вязкой консистенции. Для этого 10 г полимера помещали в колбу с притертой крышкой и заливали растворителем. Лучшими растворителями в данном случае показали себя ароматические и галогенсодержащие углево-

дороды. Образцы в них растворялись в течение 1–2-х дней, образуя вязкие растворы желтоватого цвета.

Для состава композита использовалась карбамидоформальдегидная смола с классом эмиссии формальдегида не более 0,2 %.

Свойства полученного композита и прототипа адаптированы и определены на основании ГОСТ 33627-2015 и ТУ 214-10942238-03-95. Контроль содержания нефтепродуктов в воде осуществлялся методом ИК-спектрометрии. Анализировалась нефть Юрубчено-Тохомского месторождения. По своим свойствам она относится к типу особо легких (плотность 821 кг/м³), парафинистым (содержание парафина в среднем 1,95 %), маловязким (вязкость 8,36 мПа·с), мало-смолистыми (смолистость в среднем 4,84 %).

Результаты испытаний представлены в таблице.

Исследования характеристик полученных сорбирующих материалов показали, что в результате обработки сорбирующей основы полимерами незначительно снижается сорбционная емкость по сравнению с прототипом. При этом степень очистки от нефти и нефтепродуктов становится значительно выше и не изменяется при понижении температуры до -40 °С. Это связано с двойственным действием полученного сорбирующего материала. При контакте полимерных компонентов с углеводородами вокруг них начинают образовываться мицеллы, что увеличивает вязкость нефтепродуктов, преобразуя их в высоко-

пластичную массу, при этом происходят процессы образования плотных конгломератов, которые легко удаляются с поверхности механическим способом. В результате происходит растворение полимера, являющегося оболочкой гранул предложенного композита, а оставшаяся нефть и нефтепродукты поглощает ядро — сорбент на основе карбамида.

Улучшены такие характеристики, как плавучесть, десорбция, влагоемкость.

Еще одно преимущество полученных материалов — размер полученных гранул. В данном случае эмульсия полимера выступает в качестве связующего компонента, что позволяет осуществлять процесс микрокапсулирования. Это повышает размер и прочность гранул, при этом мелко-дисперсная структура исходного сорбирующего олигомера преобразуется в среднedisперсную крошку в виде гранул, что уменьшает летучесть полученного композита по сравнению с прототипом и позволяет эффективно применять сорбирующий материал при порывах ветра.

В различных чрезвычайных ситуациях, связанных с разливами нефти и нефтепродуктов, в том числе в арктических условиях, необходим поиск оптимальных средств и методов для ликвидации последствий. Полученный композит может быть задействован при крупных разливах, условиях, когда требуется большой запас времени для сбора нефтепродуктов на водной поверхности.

Предложенный композит имеет улучшенные характери-

стики плавучести, десорбции, влагоемкости. При обработке загрязненных нефтепродуктами поверхностей практически предотвращаются процессы испарения нефтепродуктов, увеличивается общая степень очистки воды от нефти.

Эффективность данного композита не снижается при понижении температуры, что связано с двойственным действием, сочетающим коагуляционные процессы за счет внешней оболочки — полимера и процессов абсорбции за счет ядра — полимерного сорбента.

Сорбирующий композит является морозостойким, поддержание его физико-механических свойств возможно до -40 °С.

Полученный композит — нетоксичный и непатогенный материал, использующийся для ликвидации последствий разливов нефти и нефтепродуктов, не вызывает нарушения экологического равновесия в экосистемах и не оказывает вредного воздействия на биотипы различного трофического уровня.

Сорбирующий материал с сорбатом (нефтепродуктом) содержит до 95 % по массе жидких сорбированных нефтепродуктов. Его утилизацию возможно проводить путем создания твердого топлива, применимого в технике и в быту. Для этого необходима сушка и брикетирование.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о пригодности и эффективности разработанного композита для ликвидации крупных разливов нефти и нефтепродуктов в арктических условиях.

Литература

1. Шрам В., Безбородов Ю., Ковалёва М., Шупранов Д., Агафонов Е., Гуров Н., Лысянникова Н., Кравцова Е., Шаршембиев Ж. Аспекты нормативно-правового регулирования в области экологического контроля объектов нефтяной промышленности Красноярского края. Экология и промышленность России. 2023. Т. 27. № 8. С. 65–71.

References

1. Shram V., Bezborodov Yu., Kovaleva M., Shupranov D., Agafonov E., Gurov N., Lysyannikova N., Kravtsova E., Sharshembiev Zh. Aspekty normativno-pravovogo regulirovaniya v oblasti ekologicheskogo kontrolya ob"ektov neftyanoi promyshlennosti Krasnoyarskogo kraya. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2023. T. 27. № 8. S. 65–71.

2. Апулу О.Г., Потравный И.М., Сухорукова И.В. Методы обоснования и выбора технологий рекультивации загрязненных нефтью земель. Экология и промышленность России. 2021. Т. 25. № 6. С. 38–43.
3. Литвинец С.Г., Мартинсон Е.А., Кузнецов С.М. Сравнительная оценка эффективности твёрдых и жидких диспергентов в условиях моделирования разливов нефти и нефтепродуктов. Теоретическая и прикладная экология. 2022. Т. 1. С. 115–123.
4. Чернопятко С.А. Предотвращение и ликвидация морских разливов нефти в арктических условиях и обеспечение готовности к чрезвычайным ситуациям. Молодежь. Наука. Знание. 2012. Т. 1. С. 477–482.
5. Васильев С.И., Лапушова Л.А. Экологические аспекты деятельности нефтегазовой отрасли. Техника и технологии. 2016. Т. 9. С. 1366–1372.
6. Мелкозеров В.М., Васильев С.И., Журавлев Д.Н., Вильданов А.А., Шарипов И.А. Исследование свойств полимерных сорбентов различных модификаций, используемых для устранения нефтеразливов на водных акваториях Арктической зоны. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2019. № 1. С. 49–54.
7. Аренс В.Ж. Проблемы нефтяных разливов и роль сорбентов в её решении. Нефть, газ и бизнес. 2000. № 5. С. 2–6.
8. Мелкозеров В.М. Полифункциональные полимерные сорбенты с резервом высоких потенциальных возможностей для ликвидации техногенного загрязнения водных акваторий, почв арктической зоны и континентального шельфа, обеспечивающие экологическую безопасность Северного морского пути и арктического кластера. Мелкозеров В.М.. Труды 14-й Междунар. конф. и выставки по освоению ресурсов нефти и газа Российской Арктики и континентального шельфа стран СНГ (RAO/CIS Offshore 2019), Санкт-Петербург. СПб., Химиздат, 2019. С. 342–344.
9. Пат. 2626207 РФ. Композиция для полимерного сорбента и способ получения сорбента из композиции. МПК B01J20/26, B01J20/30. Мелкозеров В.М.; патентообладатель Мелкозеров В.М., заявитель ВГАОУ ВО "Сибирский федеральный университет", №2016120749, заявл. 26.05.2016; опубл.24.07.2017. Бюл. № 21.
10. Пат. 2604370 РФ. Способ получения полимерного сорбента МПК B01J20/30/ В.М. Мелкозеров, С.И. Васильев, Т. Фишер. Заявитель и патентообладатель ВГАОУ ВО "Сибирский федеральный университет", Мелкозеров В.М. № 2015137345/05, заявл. 01.09.2015; опубл. 10.12.2016.
2. Apulu O.G., Potravnyi I.M., Sukhorukova I.V. Metody obosnovaniya i vybora tekhnologii rekul'tivatsii zagryaznennykh нефть'yu zemel'. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2021. T. 25. № 6. S. 38–43.
3. Litvinets S.G., Martinson E.A., Kuznetsov S.M. Sravnitel'naya otsenka effektivnosti tverdykh i zhidkikh dispergentov v usloviyakh modelirovaniya razlivov nefi i nefteproduktov. Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2022. T. 1. S. 115–123.
4. Chernopyatko S.A. Predotvrashchenie i likvidatsiya morskikh razlivov nefi v arkticheskikh usloviyakh i obespechenie gotovnosti k chrezvychainym situatsiyam. Molodezh'. Nauka. Znanie. 2012. T. 1. S. 477–482.
5. Vasil'ev S.I., Lapushova L.A. Ekologicheskie aspekty deyatel'nosti neftegazovoi otrasli. Tekhnika i tekhnologii. 2016. T. 9. S. 1366–1372.
6. Melkozerov V.M., Vasil'ev S.I., Zhuravlev D.N., Vil'danov A.A., Sharipov I.A. Issledovanie svoystv polimernykh sorbentov razlichnykh modifikatsii, ispol'zuemykh dlya ustraneniya nefterazlivov na vodnykh akvatoriyakh Arkticheskoi zony. Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse. 2019. № 1. S. 49–54.
7. Arens V.Zh. Problemy neftyanykh razlivov i rol' sorbentov v ee reshenii. Neft', gaz i biznes. 2000. № 5. S. 2–6.
8. Melkozerov V.M. Polifunktsional'nye polimernye sorbenty s rezervom vysokikh potentsial'nykh vozmozhnostei dlya likvidatsii tekhnogennogo zagryazneniya vodnykh akvatorii, pochv arkticheskoi zony i kontinental'nogo shel'fa, obespechivayushchie ekologicheskuyu bezopasnost' Severnogo morskogo puti i arkticheskogo klastera. Melkozerov V.M.. Trudy 14-i Mezhdunar. konf. i vystavki po osvoeniyu resursov nefi i gaza Rossiiskoi Arktiki i kontinental'nogo shel'fa stran SNG (RAO/CIS Offshore 2019), Sankt-Peterburg. SPb., Khimizdat, 2019. S. 342–344.
9. Pat. 2626207 RF. Kompozitsiya dlya polimernogo sorbenta i sposob polucheniya sorbenta iz kompozitsii. MPK B01J20/26, B01J20/30. Melkozerov V.M.; patentoobladatel' Melkozerov V.M., zayavitel' VGAOU VO "Sibirskii federal'nyi universitet", №2016120749, zayavl. 26.05.2016; opubl.24.07.2017. Byul. № 21.
10. Pat. 2604370 RF. Sposob polucheniya polimernogo sorbenta MPK B01J20/30/ V.M. Melkozerov, S.I. Vasil'ev, T. Fisher. Zayavitel' i patentoobladatel' VGAOU VO "Sibirskii federal'nyi universitet", Melkozerov V.M. № 2015137345/05, zayavl. 01.09.2015; opubl. 10.12.2016.

М.А. Ковалёва – канд. хим. наук, доцент, Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, e-mail: lera0727@yandex.ru • В.М. Мелкозеров – канд. хим. наук, доцент, Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, e-mail: lm2623367@mail.ru • Ю.Н. Безбородов – д-р техн. наук, зав. кафедрой, Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, e-mail: Labsm@mail.ru • Е.Д. Агафонов – д-р техн. наук, профессор, Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, e-mail: agafonov@gmx.de • В.Г. Шрам – канд. техн. наук, доцент, Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, e-mail: shram18rus@mail.ru • Т.Н. Виниченко – ст. преподаватель, Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, e-mail: tvinichenko82@mail.ru • Д.А. Шупранов – канд. техн. наук, доцент, Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, e-mail: dimassio1@yandex.ru • Н.Н. Лысянникова – канд. техн. наук, доцент, Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, e-mail: nataly.nm@mail.ru • А.Е. Мельникова – студентка, Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, e-mail: no-reply@e.sfu-kras.ru • Ж.С. Шаршембиев – д-р техн. наук, ректор, Таласский государственный университет, e-mail: jyrgal.krtk@mail.ru

M.A. Kovalyova – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, e-mail: lera0727@yandex.ru • V.M. Melkozerov – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, e-mail: lm2623367@mail.ru • Yu.N. Bezborodov – Dr. Sci. (Eng.), Head of Department, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, e-mail: Labsm@mail.ru • E.D. Agafonov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, e-mail: agafonov@gmx.de • V.G. Shram – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, e-mail: shram18rus@mail.ru • T.N. Vinichenko – Senior Lecturer, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, e-mail: tvinichenko82@mail.ru • D.A. Shupranov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, e-mail: dimassio1@yandex.ru • N.N. Lysyannikova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, e-mail: nataly.nm@mail.ru • A.E. Melnikova – Student, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, e-mail: no-reply@e.sfu-kras.ru • Zh.S. Sharshembiev – Dr. Sci. (Eng.), Rector, Talas State University, e-mail: jyrgal.krtk@mail.ru

АНАЛИЗ ВЗАИМОСВЯЗИ ЦВЕТНОСТИ ВОДЫ С ДОЗОЙ КОАГУЛЯНТА В ВОДОИСТОЧНИКЕ И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕЁ УЧЕТА ПРИ МАТЕМАТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

¹А.В. Ялалетдинова, ²П.В. Серебряков, ²М.Ю. Вожаева,
³Е.А. Мазлова, ⁴И.Г. Шайхиев, ¹Е.А. Кантор

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет,

²ГУП РБ "Уфаводоканал",

³Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина,
г. Москва,

⁴Казанский национальный исследовательский технологический университет

Проанализирован характер изменения цветности воды в водоисточнике, который является основным при организации водоснабжения крупной городской агломерации. Показано, что корреляционный анализ характеризует связь между дозой коагулянта и цветностью воды как заметную (по шкале Чеддока), что предопределяет необходимость учета цветности воды как параметра, влияющего на выбор дозы коагулянта. Построены вариационные ряды, получены эмпирические и теоретические функции распределения цветности воды по месяцам. Достигнута возможность моделирования дозы реагентов по изменению цветности с учетом конкретных условий практически постоянного влияния сезонных и случайных факторов в выделенных периодах. Сделан вывод о том, что показатель цветности вносит значимый вклад в величину прогнозируемого значения дозы коагулянта.

Ключевые слова: цветность, доза реагента, шкала Чеддока, математическое моделирование

Статья поступила в редакцию 24.06.2024, доработана 12.08.2024, принята к публикации 30.09.2024

Analysis of the Interrelationship between Water Color and Coagulant Dose and the Possibility of Taking it into Account in Mathematical Modeling

¹A.V. Yalaletdinova, ²P.V. Serebryakov, ²M.Yu. Vozhdaeva, ³E.A. Mazlova, ⁴I.G. Shaikhiev,
¹E.A. Kantor

¹Ufa State Petroleum Technological University, 450062 Ufa, Russia,

²SUE RB "Ufavodokanal", 450098 Ufa, Russia,

³Gubkin Russian State University of Oil and Gas (NRU), 119991, Moscow, Russia,

⁴Kazan National Research Technological University, 420015 Kazan, Russia

The character of water chromaticity change in a water source, which is the main one for organizing water supply of a large urban agglomeration, is analyzed. It is shown that the correlation analysis characterizes the interrelationship between the coagulant dose and water chromaticity as noticeable (on the Cheddock scale), which predetermines the necessity to take into account water chromaticity as a parameter influencing the choice of coagulant dose. Variation series were constructed, empirical and theoretical functions of water chromaticity distribution by months were obtained. The possibility of modeling the reagent dose on the change of chromaticity taking into account specific conditions of practically constant influence of seasonal and random factors in the selected periods has been achieved. It is concluded that the chromaticity index makes a significant contribution to the value of the predicted value of coagulant dose.

Keywords: chromaticity, reagent dose, Cheddock scale, mathematical modeling

Received 24.06.2024, revised 12.08.2024, accepted for publication 30.09.2024

DOI: 10.18412/1816-0395-2024-11-15-21

В настоящее время проблема обеспечения качества питьевой воды усугубляется усиливающейся урбанизацией [1]. Формирование многокомпонентных развивающихся систем — городских агломераций — приводит к по-

явлению новых объектов, связанных с жизнедеятельностью населения и усилению антропогенной нагрузки на зоны водосбора [2]. Из-за увеличения числа источников загрязнений (промышленных предприятий, развивающейся транспортной

инфраструктуры, строительства, объектов формирования бытовых отходов и др.) возрастает антропогенная нагрузка, нарушается экологическое равновесие, снижается способность окружающей среды к самоочищению [3]. Начинают

проявляться не фиксируемые ранее загрязнители, дополняющие компонентный состав имеющихся природных загрязнителей [4]. Обобщенные и органолептические показатели качества воды, такие как мутность, цветность, окисляемость и др., характеризуют интегральную загрязненность воды, т.е. содержание в ней различных примесей, соотношения которых изменяются в зависимости от условий [5]. Влияние городских агломераций, возможно, становится настолько существенным, что изменяет основу обобщенных показателей по сравнению с природными водоемами [4]. Например, цветность воды в природных условиях характеризует наличие в воде окрашенных веществ органического происхождения, соединений трехвалентного железа и других металлов [6], которые либо входят в состав, либо сорбируются на органических кластерах в виде солей, малорастворимых кислот, оснований, гидратированных и прочих ассоциатов [7]. С другой стороны, под действием городских агломераций цветность определяется присутствующими в воде техногенными органическими (и неорганическими) веществами: полиароматическими, хлорированными полиароматическими углеводородами, в том числе суперэкоотоксикантами (бенз(а)пирен и диоксины), включая их комплексы [8]. Поэтому проявление влияния городских агломераций может сказываться на величине и изменении характера цветности воды в виде загрязнителей, которые поддаются коагуляции. Таким образом, при организации технологии водоподготовки промышленных и нагруженных сельтебных территорий появляется необходимость учета качества природных вод не только по мутности, но и по другим обобщенным показателям, в частности по цветности [9]. В подавляющем большинстве случаев основой для сопоставления исходного качества

воды и дозы коагулянта служат данные по мутности воды, а также по окисляемости, температуре и щелочности [10], поскольку они участвуют в процессе хлопьеобразования. Цветность как фактор, оказывающий заметное влияние на процесс коагуляции, не рассматривается [2], тем не менее известно, что цветность воды может снижаться в результате коагуляции [7].

В последнее время в практике водоснабжающих организаций для осуществления необходимого контроля качества воды все большее значение приобретают методы математического моделирования, которые позволяют корректировать дозу коагулянта по значениям исходных показателей качества воды [11]. Среди них можно выделить метод анализа временных рядов [7], обработку статистических данных и др. [12].

Нами на основе статистических данных цветности воды поверхностного водозабора крупной городской агломерации, предпринята попытка анализа связи "доза коагулянта — цветность воды" и использования цветности воды как параметра при математическом моделировании величины дозы коагулянта.

Характеристика объектов исследования и методология проведения анализа

В качестве исходных данных использованы результаты ежедневных измерений цветности (Ц) воды водоисточника (створ ПВ) и дозы коагулянта Д ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), используемой на очистных сооружениях поверхностного водозабора, расположенного на территории городской агломерации (ГА), за 22-летний период. Также приобщены данные по цветности воды в створах выше и ниже ГА за тот же период.

Для оценки вероятности превышения норматива по цветности проведена статистическая обработка. Выполнено разбиение исходных значений

цветности (объем выборки n) на интервалы одинаковой длины и установлены границы каждого интервала ($x_{\min i}, x_{\max i}$), определены частоты n_i и относительные частоты $w_i = n_i/n$ попадания значений в каждый интервал. Найдена эмпирическая функция распределения $F_n(x)$, являющаяся эмпирической вероятностью того, что значение случайной величины X не превысит значение аргумента x . Определена теоретическая функция распределения $F'(x)$. Для этого ряда накопленных относительных частот цветности $F_n(x)$ аппроксимированы функцией плотности гамма-распределения с параметрами a и b [13]. Значения параметров гамма-распределения вычислены по значениям выборочной средней и выборочной дисперсии эмпирического распределения $F_n(x)$ при помощи встроенных функций "СРЗНАЧ" и "ДИСП" в процессоре MS Excel.

Проверка соответствия эмпирического и теоретического распределений проведена по критерию согласия Колмогорова [14]. Вычислена мера расхождения между теоретическим и эмпирическим распределением $D = \max |F_n(x) - F'(x)|$ и определена величина $\lambda_\alpha = D\sqrt{n}$. При $\lambda \leq \lambda_\alpha$ (для выбранного уровня значимости $\alpha = 0,05$ табличное значение $\lambda_\alpha = 1,36$) теоретическая функция распределения достаточно точно описывает кривую эмпирического распределения.

При моделировании определяется значимость факторов, включаемых в модельное уравнение, при этом факторы, существенно не влияющие на выходную (зависимую) переменную, выводятся из уравнения, либо же происходит дополнение уравнения новыми факторами. Поэтому с помощью регрессионного анализа можно не только вычислить коэффициенты уравнения регрессии, но и рассчитать значимости входных переменных [13].

Коэффициенты уравнения множественной линейной ре-

грессии, а также значения t -статистики для оценки значимости коэффициентов уравнения, F -критерий Фишера для проверки надежности уравнения и коэффициент корреляции R , служащий количественной оценкой связи между фактором и его влиянием на результат, определены в процессоре MS Excel при помощи встроенного инструмента "Регрессия" пакета анализа в блоке инструментов "Анализ". Все расчеты проведены для уровня значимости $p = 0,1$.

Степень линейной связи между переменными оценена с помощью коэффициента корреляции Пирсона [13]. Качественная оценка коэффициента корреляции проведена по шкале Чеддока [14], которая позволяет определить тесноту связи в зависимости от значения коэффициента корреляции.

Результаты и их обсуждение

В последнее время, по всей вероятности, происходит перераспределение в количественной значимости факторов, которые устанавливают величины обобщенных и органолептических показателей качества воды. В этой связи появляется необходимость переоценки причин, определяющих величину и источники формирования этих показателей. Нами проведены исследования по анализу цветности воды водисточника как параметра, который может учитываться при количественном определении дозы коагулянта.

Одним из свидетельств в пользу влияния городской агломерации (ГА) на показатели качества воды, в том числе цветности, может служить результат определения вкладов компонент временного ряда цветности в створах водозаборов (аддитивная модель со среднегодовым методом сглаживания [13]). Так, обработка временного ряда цветности (22-летний период наблюдений) показывает, что случай-

ная составляющая возрастает более, чем на 10 % (с 30,3 до 40,8 %) при переходе от створа, расположенного до ГА, к створу, расположенному после ГА. Вклад сезонной компоненты снижается с 65,9 % (в створе выше ГА) до 48,2 % (в створе ниже ГА), а вклад тренд-циклической компоненты возрастает более чем в 2,5 раза (с 3,8 до 11,0 % соответственно).

Заметный вклад в изменения цветности вносит сезонная величина. Нами проведена свертка рядов данных по детерминированным компонентам, которые не учитывают вклад случайной величины, и построена модель, описывающая закономерные изменения цветности в воде створов в годичном цикле (рис. 1).

В модельном году выделены четыре фазы (I–IV) с характерными закономерностями изменения цветности воды в годичном цикле. Для I фазы (паводок) отмечается практически линейный рост значений показателя, II фаза характеризуется снижением цветности воды, в III фазу происходит незначительное повышение цветности воды, а IV фаза — снижение значений показателя до минимума.

Несмотря на то, что фазам присущи схожие особенности изменения показателя, для створов отмечаются расхождения во временных рамках. Например, II фаза в створе 1 и створе 2 длится с мая по октябрь, а в створе 3 — с мая по сентябрь. Возможно, причина-

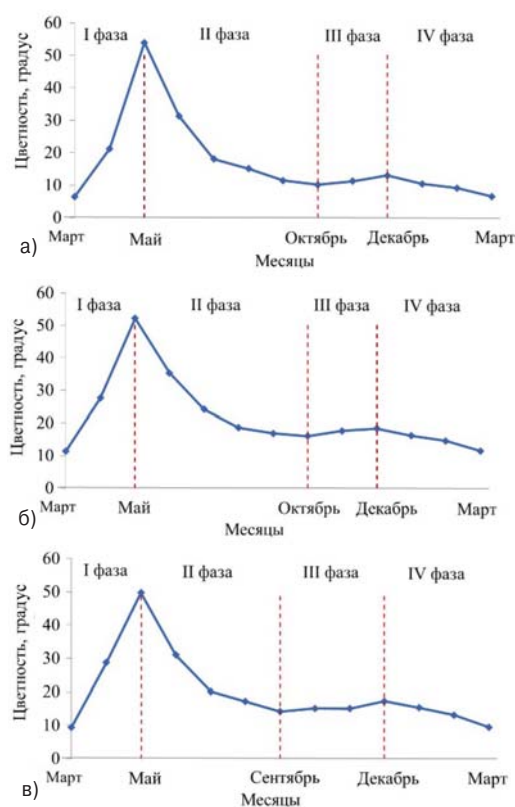


Рис. 1. Зависимость цветности от времени года по створам:

а – створ выше ГА; б – створ ПВ; в – створ ниже ГА

Fig. 1. Dependence of chromaticity on the time of the year by control stations:

a – control station above the urban agglomeration; b – surface water control station; c – control station below the urban agglomeration

ми этому служат различия в расположении водозаборов относительно городской агломерации и оказываемом ею влиянии на них. Следует отметить, что створы находятся на значительном расстоянии друг от друга и подвергаются воздействию различных антропогенных факторов, оказываемых разными по характеру частями ГА: на створ выше ГА воздействие со стороны ГА отсутству-

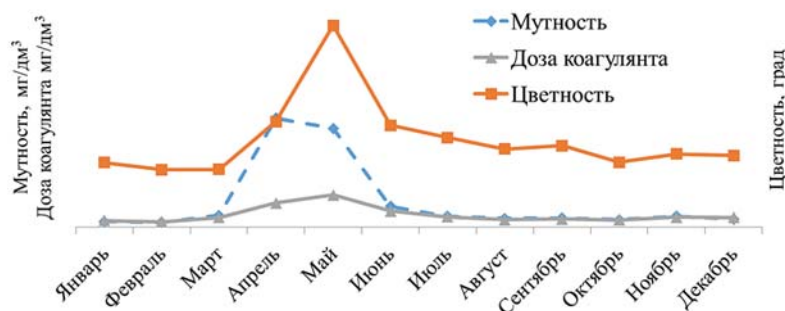


Рис. 2. Зависимость мутности, цветности воды и дозы коагулянта в створе ПВ от времени года (среднеголетние значения за 22-летний период)

Fig. 2. Dependence of turbidity, water chromaticity and coagulant dosage in the surface water control station on the time of the year (average annual values for 22 years)

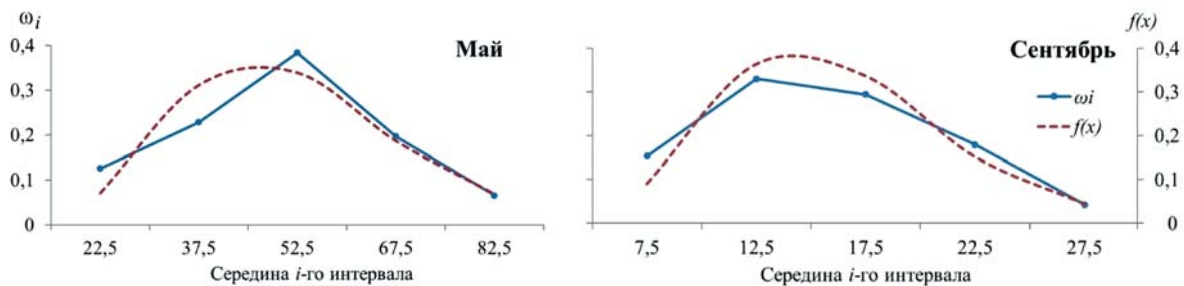


Рис. 3. Полигон относительных частот цветности ω_i и кривая функции плотности гамма-распределения $f(x)$
Fig. 3. Polygon of relative frequencies of chromaticity ω_i and curve of gamma distribution density function $f(x)$

ет, на створ ПВ оказывает воздействие промзона, на створ ниже ГА — помимо промышленной действует и селитебная зона. Таким образом, цветность воды может изменяться под влиянием как природных факторов, так и городской агломерации [6].

Результаты свертки временных рядов данных за 22-летний период по мутности, цветности и дозе коагулянта предполагают возможность наличия связи как между параметрами качества воды — мутностью и цветностью, так и между этими параметрами и величиной дозы коагулянта. Так, например, с марта по май доза коагулянта, как и цветность воды, возрастает. Однако мутность воды в апреле начинает снижаться, в то время как изменение цветности и дозы коагулянта происходит симбатно (рис. 2).

Ранее было показано, что на величину цветности влияет часть органического вещества, которое оказывает воздействие и на величину взвеси, опреде-

ляющей мутность воды [15]. Близкими являются коэффициенты парной корреляции между дозой коагулянта и параметрами качества воды водисточника: между мутностью и цветностью коэффициент корреляции составляет 0,54, что соответствует заметной связи [14]; между дозой коагулянта и мутностью — 0,77 (высокая связь [14]); между дозой коагулянта и цветностью — 0,65 (заметная связь [14]). Полученное значение коэффициента корреляции между дозой коагулянта и цветностью воды можно рассматривать как свидетельство того, что цветность содержит вещества, поддающиеся коагуляции.

Среднегодовые значения цветности изменяются в широком интервале значений от 4,7 до 82,1 градусов. В паводок цветность воды в отдельные годы достигает 113 градусов, в другие периоды не превышает нормативов. Поэтому представляется обоснованным провести математическое модели-

рование доз коагулянта по цветности по различным периодам года, характеризующимся разной величиной цветности [11]. Выделение временных периодов, в которых качество исходной воды по цветности отличается, проведено с учетом вероятностей превышения исследуемым показателем его норматива, вычисленных по гамма-распределениям: чем ближе значения теоретических функций распределения к нулю, тем выше вероятность превышения показателем норматива, и наоборот, когда значения функций стремятся к единице, снижается вероятность превышения норматива по цветности.

Следует отметить, что исходная выборка по цветности воды в реке (6574 значения) включает в себя ежедневные наблюдения. Общая тенденция изменения показателя в годовом цикле сохраняется — значения цветности колеблются в пределах некоторого интервала, а максимума достигают во время паводков (см. рис. 1). Однако определение вероятностей больших или меньших значений цветности для всего (годового) периода неинформативно, поскольку не даст возможности оценить, в какие именно месяцы года будет превышен или не превышен норматив, вследствие чего нами исследованы распределения цветности для каждого месяца. В качестве примера приведены результаты исследования для мая (значения показателя достигают максимума из-за паводка) и сентября (цветность не превышает норматива). Для каждой выборки

Таблица 1. Характеристики эмпирического и гамма-распределений цветности воды							
Table 1. Characteristics of the empirical and gamma distributions of water chromaticity							
Месяц	Интервал	Границы интервалов		Частоты n_i	Эмпирическая функция $F_n(s_2)$	Плотность гамма-распределения $f(s^*)$	Функция гамма-распределения $F'(s_2)$
		$S_{\text{нижн}}$	$S_{\text{верхн}}$				
Май	1	15,0	30,0	67	0,125	0,005	0,083
	2	30,0	45,0	122	0,354	0,021	0,382
	3	45,0	60,0	205	0,738	0,023	0,713
	4	60,0	75,0	105	0,934	0,012	0,902
	5	75,0	90,0	35	1,000	0,005	0,973
Сентябрь	1	5,0	10,0	82	0,154	0,018	0,105
	2	10,0	15,0	176	0,483	0,073	0,452
	3	15,0	20,0	157	0,777	0,067	0,783
	4	20,0	25,0	96	0,957	0,030	0,939
	5	25,0	30,0	23	1,000	0,009	0,987

(534 значения) определены границы интервалов, вычислены относительные частоты w_i (рис. 3) и значения эмпирической функции распределения $F_n(x)$ (табл. 1).

Предположено, с учетом формы изменения полигона относительных частот цветности ω_i (см. рис. 3), что эмпирическое распределение цветности воды может быть описано гамма-распределением. Действительно, для всех месяцев вычисленные параметры гамма-распределений a и b проверены при помощи критерия согласия Колмогорова [14] и подтверждена гипотеза о гамма-распределении цветности воды ($\lambda \leq \lambda_{0.05}$) (табл. 1, табл. 2).

Полученные функции распределения цветности воды позволяют провести вероятностную оценку наступления того или иного события, например превышения нормативов по цветности с помощью гамма-распределения (табл. 3).

Поскольку вероятности превышения цветностью норматива в каждый месяц различны, оценка связи между дозой коагулянта и цветностью приведена с учетом их значений. Дифференцирование года на периоды заключалось в группировке месяцев по значениям вероятностей, которые позволяют сформировать пять групп, характеризующихся достаточным количеством наблюдений и сравнительно небольшим изменением диапазонов вероятностей. Для каждого из выделенных временных периодов составлены новые ряды данных, полученные группировкой значений показателей, соответствующих конкретному временному периоду водоемного источника (табл. 4).

Проведен поиск связи между дозами реагентов и цветностью воды водоемного источника для каждого временного периода, найдены уравнения регрессии, устанавливающие связь "доза коагулянта — цветность" (табл. 5).

Таблица 2. Результаты проверки гипотезы о гамма-распределении цветности воды по критерию Колмогорова λ ($\lambda_{0.05} = 1,36$)

Table 2. Results of testing the hypothesis about gamma-distribution of water chromaticity by Kolmogorov's criterion λ ($\lambda_{0.05} = 1.36$)

Месяц	Параметры распределения		D	λ	Месяц	Параметры распределения		D	λ
	a	b				a	b		
Январь	2,246	0,149	0,016	0,38	Июль	7,189	0,310	0,029	0,64
Февраль	3,006	0,213	0,058	1,30	Август	8,066	0,455	0,029	0,68
Март	4,375	0,389	0,056	1,30	Сентябрь	9,444	0,584	0,049	1,13
Апрель	2,129	0,080	0,036	0,84	Октябрь	5,186	0,327	0,050	1,14
Май	9,017	0,174	0,043	0,99	Ноябрь	3,651	0,238	0,036	0,81
Июнь	7,782	0,231	0,026	0,59	Декабрь	2,824	0,158	0,015	0,35

Примечание. D – мера расхождения между теоретическим и эмпирическим распределениями.

Таблица 3. Вероятность превышения нормативов по цветности воды в реке*

Table 3. Probability of exceeding normative standards for water chromaticity in the river*

Месяц	Интервал значений цветности, градус		Месяц	Интервал значений цветности, градус	
	До 20	От 20 до 40		До 20	От 20 до 40
Январь	0,747	0,227	Июль	0,398	0,560
Февраль	0,798	0,193	Август	0,679	0,318
Март	0,931	0,069	Сентябрь	0,783	0,217
Апрель	0,433	0,370	Октябрь	0,757	0,239
Май	0,009	0,255	Ноябрь	0,758	0,232
Июнь	0,112	0,617	Декабрь	0,653	0,307

*Норматив цветности воды составляет 20 градусов.

Таблица 4. Временные периоды, выделенные по значениям вероятностей превышения норматива по цветности воды

Table 4. Time periods selected by the values of probability of exceeding the normative standards for water chromaticity

Период	Месяц	Характеристика по вероятности превышения норматива	Диапазон вероятностей	Число наблюдений n
1	Май, июнь	Большая вероятность	0–0,11	1305
2	Апрель, июль	Вероятность превышает 50 %	0,40–0,43	1292
3	Август, декабрь	Вероятность не превышает 50 %	0,65–0,68	1343
4	Январь, сентябрь, октябрь, ноябрь	Средняя вероятность	0,75–0,78	2555
5	Февраль, март	Большая вероятность не превышения	0,80–0,93	1202

Таблица 5. Параметры уравнений зависимости доз коагулянта ($Al_2(SO_4)_3$) от цветности в различные временные периоды*

Table 5. Parameters of equations of dependence of coagulant ($Al_2(SO_4)_3$) doses on chromaticity in different time periods*

Период	Уравнение	Параметры значимости уравнения**				
		R	R^2	F	t_1	t_2
1	$D(Al_2(SO_4)_3) = 3,47 + 0,06 \cdot Ц$	0,46	0,21	355	23,33	18,85
2	$D(Al_2(SO_4)_3) = 1,41 + 0,12 \cdot Ц$	0,56	0,31	592	10,7	24,34
3	$D(Al_2(SO_4)_3) = 0,80 + 0,07 \cdot Ц$	0,51	0,26	481	12,04	21,94
4	$D(Al_2(SO_4)_3) = 0,84 + 0,06 \cdot Ц$	0,51	0,26	896	21,5	29,93
5	$D(Al_2(SO_4)_3) = 1,83 - 0,03 \cdot Ц$	-0,27	0,07	94	43,7	-9,72

*См. табл. 4.

** R – коэффициент корреляции; R^2 – коэффициент детерминации; F – критерий Фишера; t_1 – значение t -статистики для первого коэффициента уравнения, t_2 – значение t -статистики для второго коэффициента уравнения.

В большинстве случаев (кроме пятого временного периода) коэффициенты корреляции характеризуют связи между дозой коагулянта и цветностью воды как заметные (см. табл. 5). Для пятого периода (февраль, март) значения t -статистики ниже критического ($<1,65$), что означает, что полученное уравнение не является статистически значимым. Можно предположить, что в этот период вода характеризуется минимальными значениями цветности и выбор дозы коагулянта существенным образом зависит от условий коагуляции. Низкие температуры обрабатываемой воды определяют небольшую скорость коагуляции, а обеспечение нормативных показателей качества воды требует повышенной дозы коагулянта [11].

Значимость полученных моделей "доза коагулянта — цветность воды" для большинства месяцев подтверждается вычисленными статистическими критериями (значением t -статистики), а значит, показатель цветности воды водоисточника — значимый фактор при определении дозы коагулянта.

Заключение

Известно, что при моделировании дозы коагулянта мутность воды является основным технологическим параметром. Как правило, цветность не рассматривается как параметр, оказывающий значимое влияние на величину дозы коагулянта. В условиях воздействия на водоисточник городской агломерации происходит некоторое перераспределение количественного влияния таких параметров, как мутность и окисляемость, на качество воды, подвергаемой коагуляции. С помощью регрессионного анализа выявлено, что между цветностью воды и дозой коагулянта существует определенная связь.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что для цветности воды водоисточника характерны сезонные колебания в рамках годового цикла. Аппроксимация эмпирического распределения некоторой непрерывной функцией позволяет установить, что распределения цветности воды могут быть описаны гамма-распределением. Применение законов распределения цветности воды для каждого месяца дает возможность количественно оце-

нить превышение норматива качества воды по этому показателю.

Дифференцирование годового цикла по значениям вероятностей создает условия для формирования временных периодов, которым свойственны характерные особенности изменения цветности, и определения зависимости доз коагулянта ($Al_2(SO_4)_3$) от цветности для каждого из них. Полученные уравнения регрессии подтверждают связь между изучаемыми показателями, а значения t -статистики характеризуют цветность как значимый фактор при определении дозы коагулянта.

Важно подчеркнуть, что цветность воды не всегда может проявляться как значимый фактор, требующий непрямого учета при моделировании дозы коагулянта. Однако в осложненных условиях, в частности при возможном влиянии на водоисточник различных факторов (например, со стороны городских агломераций), возникает необходимость исследования цветности воды водоисточника как параметра, который необходимо учитывать при моделировании управляющих качеством воды технологических параметров.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, публикационный номер FEUR — 2023 — 0006, проект "Разработка и создание малотоннажных продуктов и реагентов (ингибиторы коррозии и солеотложения, антиоксиданты, биоциды, присадки и др.) для процессов нефтегазохимии и очистки водных сред от загрязнений, замещающих импортные вещества и материалы. Теоретические и экспериментальные подходы".

The work was performed within the framework of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation state task in the field of scientific activity, publication number FEUR — 2023 — 0006, project "Development and creation of low-tonnage products and reagents (corrosion and scale inhibitors, antioxidants, biocides, additives, etc.) for petrochemical processes and water purification from pollution, replacing imported substances and materials. Theoretical and experimental approaches".

Литература

1. Опекунова М.Г., Никулина А.Р., Опекунов А.Ю., Кукушкин С.Ю., Федькина М.Ю. Скрининг ключевых биогеохимических индикаторов экологического состояния крупных промышленных агломераций (на примере Московского района Санкт-Петербурга). Экология и промышленность России. 2024. Т. 28. № 3. С. 44–49. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2024-3-44-49>.
2. Wu Yue, He Peiran, Zhang Jian, Wei Ning, Zhang Zhongguo, Zhang Fengshan, Cheng Hongshun. Treatment of Deinking Wastewater by Enhanced Coagulation-Flat Turning Cross-flow Ultrafiltration Process. Chinese Journal of Environmental Engineering. 2022. Vol. 16. No. 5. P. 1497–1505. <https://doi.org/10.12030/j.cjee.202201139>.

References

1. Opekunova M.G., Nikulina A.R., Opekunov A.Yu., Kukushkin S.Yu., Fed'kina M.Yu. Screening klyuchevykh biogeokhimicheskikh indikatorov ekologicheskogo sostoyaniya krupnykh promyshlennykh aglomeratsii (na primere Moskovskogo raiona Sankt-Peterburga). Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2024. T. 28. № 3. S. 44–49. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2024-3-44-49>.
2. Wu Yue, He Peiran, Zhang Jian, Wei Ning, Zhang Zhongguo, Zhang Fengshan, Cheng Hongshun. Treatment of Deinking Wastewater by Enhanced Coagulation-Flat Turning Cross-flow Ultrafiltration Process. Chinese Journal of Environmental Engineering. 2022. Vol. 16. No. 5. P. 1497–1505. <https://doi.org/10.12030/j.cjee.202201139>.

3. Маркушина Л.А. Эффективность экологических инициатив при оценке состояния окружающей среды города. Экономический вестник РГУ "Terra economica". 2010. Т. 3. № 2. С. 59–65.
4. Meyer T., Lei Y.D., Wania F. Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides during snowmelt within an urban watershed. *Water Research*. 2011. Vol.45. No. 3. P. 1147–1156. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.004>.
5. Juncosa R., Arango J.L., Vázquez R. Physicochemical Parameters in the Generation of Turbidity Episodes in a Water Supply Distribution System. *Water*. 2022. Vol. 14. P. 3383. <https://doi.org/10.3390/w14213383>.
6. Xu Y., Feng L., Hou X., Wang J., Tang J. Four-decade dynamics of the water color in 61 large lakes on the Yangtze Plain and the impacts of reclaimed aquaculture zones. *Science of The Total Environment*. 2021. Vol. 781. P. 146688. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146688>.
7. Malakootian M., Fatehizadeh A. Color removal from water by coagulation/caustic soda and lime. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2010. Vol. 7. No. 3. P. 267–272.
8. Бигалиев А.Б., Синтюрина А.В., Бияшева З.М. К вопросу о патогенном действии бензапирена, как загрязнителя окружающей среды (обзор). *Вестник КазНУ. Серия экологическая*. 2009. № 1 (24). С. 14–21.
9. Rosińska A., Dąbrowska L. Influence of type and dose of coagulants on effectiveness of PAH removal in coagulation water treatment. *Water Science and Engineering*. 2021. Vol. 14. No. 3. P. 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.wse.2021.08.004>.
10. Jr-Lin Lin, Aldeno Rachmad Ika. Minimization of halogenated DBP precursors by enhanced PACl coagulation: The impact of organic molecule fraction changes on DBP precursors destabilization with Al hydrates. *Science of The Total Environment*. 2020. Vol. 703. P. 134936. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134936>.
11. Linde J.C., Fosso-Kankeu E., Waanders F., Gericke G. Investigation of effective chemical flocculation conditions for the treatment of reverse osmosis reject water from coal power plant: a case study. *Desalination and Water Treatment*. 2020. Vol. 193. P. 251–265.
12. Dnyaneshwar W., Alka K. Applications of cascade feed forward neural network for modelling of coagulant dose in a drinking water treatment plant: comparative study. *Groundwater and Water Quality*. 2022. P. 191–198. https://doi.org/10.1007/978-3-031-09551-1_14.
13. Елисеева И.И., Курешева С.В., Костеева Т.В., Пантина И.В. Эконометрика. Учебник. М., Финансы и статистика. 2007. 576 с.
14. Кремер Н.Ш. Теория вероятностей и математическая статистика. Учебник для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М., ЮНИТИ-ДАНА. 2009. 551 с.
15. Ялалетдинова А.В., Еникеева Л.В., Воздаева М.Ю., Кантор Е.А. Статистические характеристики взаимосвязи мутности и расходов воды в реке, вызванных попусками водохранилища. *Теоретическая и прикладная экология*. 2018. № 1. С. 33–42. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2018-1-033-042>.
3. Markushina L.A. Effektivnost' ekologicheskikh initsiativ pri otsenke sostoyaniya okruzhayushchei sredy goroda. *Ekonomicheskii vestnik RGU "Terra economica"*. 2010. T. 3. № 2. S. 59–65.
4. Meyer T., Lei Y.D., Wania F. Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides during snowmelt within an urban watershed. *Water Research*. 2011. Vol.45. No. 3. P. 1147–1156. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.004>.
5. Juncosa R., Arango J.L., Vázquez R. Physicochemical Parameters in the Generation of Turbidity Episodes in a Water Supply Distribution System. *Water*. 2022. Vol. 14. P. 3383. <https://doi.org/10.3390/w14213383>.
6. Xu Y., Feng L., Hou X., Wang J., Tang J. Four-decade dynamics of the water color in 61 large lakes on the Yangtze Plain and the impacts of reclaimed aquaculture zones. *Science of The Total Environment*. 2021. Vol. 781. P. 146688. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146688>.
7. Malakootian M., Fatehizadeh A. Color removal from water by coagulation/caustic soda and lime. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2010. Vol. 7. No. 3. P. 267–272.
8. Bigaliev A.B., Sintyurina A.V., Biyasheva Z.M. K voprosu o patogennom deistvii benzapirena, kak zagryaznitelya okruzhayushchei sredy (obzor). *Vestnik KazNU. Seriya ekologicheskaya*. 2009. № 1 (24). S. 14–21.
9. Rosińska A., Dąbrowska L. Influence of type and dose of coagulants on effectiveness of PAH removal in coagulation water treatment. *Water Science and Engineering*. 2021. Vol. 14. No. 3. P. 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.wse.2021.08.004>.
10. Jr-Lin Lin, Aldeno Rachmad Ika. Minimization of halogenated DBP precursors by enhanced PACl coagulation: The impact of organic molecule fraction changes on DBP precursors destabilization with Al hydrates. *Science of The Total Environment*. 2020. Vol. 703. P. 134936. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134936>.
11. Linde J.C., Fosso-Kankeu E., Waanders F., Gericke G. Investigation of effective chemical flocculation conditions for the treatment of reverse osmosis reject water from coal power plant: a case study. *Desalination and Water Treatment*. 2020. Vol. 193. P. 251–265.
12. Dnyaneshwar W., Alka K. Applications of cascade feed forward neural network for modelling of coagulant dose in a drinking water treatment plant: comparative study. *Groundwater and Water Quality*. 2022. P. 191–198. https://doi.org/10.1007/978-3-031-09551-1_14.
13. Eliseeva I.I., Kuryseva S.V., Kosteeva T.V., Pantina I.V. *Ekonometrika. Uchebnik. M., Finansy i statistika*. 2007. 576 s.
14. Kremer N.Sh. *Teoriya veroyatnostei i matematicheskaya statistika. Uchebnik dlya vuzov. 3-e izd., pererab. i dop. M., YuNITI-DANA*. 2009. 551 s.
15. Yalaletdinova A.V., Enikeeva L.V., Vozhdaeva M.Yu., Kantor E.A. Statisticheskie kharakteristiki vzaimosvyazi mutnosti i raskhodov vody v reke, vyzvannykh popuskami vodokhranilishcha. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2018. № 1. S. 33–42. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2018-1-033-042>.

А.В. Ялалетдинова – канд. техн. наук, доцент, Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ), e-mail: hawk22.89@mail.ru • П.В. Сereбрияков – гл. инженер, ГУП РБ "Уфаводоканал", e-mail: serebryakov@uwc.ufanet.ru • М.Ю. Воздаева – д-р хим. наук, начальник Центральной химико-бактериологической лаборатории Центра аналитического контроля качества воды, ГУП РБ "Уфаводоканал", e-mail: vozhdavea@mail.ru • Е.А. Мазлова – д-р техн. наук, профессор, Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, e-mail: mazlova@hotmail.com • И.Г. Шайхив – д-р техн. наук, зав. кафедрой, Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail: ildars@inbox.ru • Е.А. Кантор – д-р хим. наук, профессор, УГНТУ, e-mail: evgkantor@mail.ru

A.V. Yalaletdinova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Ufa State Petroleum Technical University (USPTU), e-mail: hawk22.89@mail.ru • P.V. Serebriakov – Chief Engineer, SUE RB "Ufavadokanal", e-mail: serebryakov@uwc.ufanet.ru • M.Yu. Vozhdaeva – Dr. Sci. (Chem.), Head of the Central Chemical and Bacteriological Laboratory of the Center for Analytical Water Quality Control, SUE RB "Ufavadokanal", e-mail: vozhdavea@mail.ru • E.A. Mazlova – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (NRU), e-mail: mazlova@hotmail.com • I.G. Shaikhiev – Dr. Sci. (Eng.), Head of Department, Kazan National Research Technological University, e-mail: ildars@inbox.ru • E.A. Kantor – Dr. Sci. (Chem.), Professor, USPTU, e-mail: evgkantor@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ РЕКУЛЬТИВАЦИИ ПОЛИГОНОВ ОТХОДОВ В СЕВЕРО-ЗАПАДНОМ РЕГИОНЕ РОССИИ

¹Л.П. Капелькина

¹Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр РАН"

Рассмотрены экологические особенности полигонов твердых коммунальных отходов в северо-западном регионе РФ. Отмечена невозможность целевого использования земель сразу после завершения размещения отходов, предусмотренного нормативными документами. Подчеркнута некорректность действующих нормативных документов применительно к северо-западному региону России. Обоснована целесообразность проведения рекультивации в две стадии: на первой стадии осуществляется санитарно-гигиеническое направление – создание фитоценозов противоэрозионного и эстетического назначения, на второй стадии (спустя 2–3 десятилетия и более) после оценки экологической ситуации в районе полигона выбирается направление рекультивации и устанавливается целевое (хозяйственное) использование земель.

Ключевые слова: полигон, климатические особенности, газообразование, миграция загрязняющих веществ, 2-хстадийная рекультивация

Статья поступила в редакцию 18.03.2024, доработана 24.07.2024, принята к публикации 09.08.2024

Features of Landfill Reclamation in the North-Western Region of Russia

¹L.P. Kapelkina

¹St. Petersburg Research Center for Environmental Safety of the Russian Academy of Sciences — a separate structural unit of the Federal State Budgetary Institution of Science "St. Petersburg Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences", 1971 10 St. Petersburg, Russia

Ecological features of solid municipal waste landfills in the north-western region of the Russian Federation are considered. It was noted that it is impossible to use the land for the intended purpose, stipulated by regulatory documents, immediately after completion of waste disposal. The incorrectness of the current regulatory documents in relation to the north-western region of Russia is emphasized. The expediency of reclamation in two stages is substantiated: at the first stage, the sanitary-hygienic direction is carried out – the creation of phytocenoses of anti-erosion and aesthetic purpose, at the second stage (after 2–3 decades and more) after assessment of the ecological situation in the landfill area the direction of reclamation is chosen and the target (economic) land use is established.

Keywords: landfill, climatic features, gas formation, migration of pollutants, 2-stage reclamation

Received 18.03.2024, revised 24.07.2024, accepted for publication 09.08.2024

DOI: 10.18412/1816-0395-2024-11-22-27

Любой полигон твердых коммунальных, промышленных и строительных отходов, независимо от его местонахождения, занимаемой площади, видов и объемов размещаемых отходов, экологических требований, которые были соблюдены при его проектировании и размещении отходов, характеризуется определенным негативным влиянием на окружающую среду. Однако степень отрицательного влияния и ущерб, наносимый окружающей среде, в каждом конкретном случае различны.

Основным нормативным документом, устанавливающим порядок проведения работ по выбору участков для размещения отходов, проектированию, устройству, эксплуатации и рекультивации полигонов в Российской Федерации на протяжении длительного времени является "Инструкция по проектированию, эксплуатации и рекультивации полигонов для твердых бытовых отходов", разработанная в 1996 г. [1]. К настоящему времени введен в действие Свод правил — СП 320.1325800.2017 "Поли-

гоны для твердых коммунальных отходов. Проектирование, эксплуатация и рекультивация" [2], а также ГОСТ Р 56598-2015 "Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Общие требования к полигонам для захоронения отходов" [3]. В 2016 г. Федеральным законом от 03.07.2016 № 254 "О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации" для отходов был введен термин "объекты накопленного вреда окружающей среде" (НВОС) [4]. В настоящее время основными норма-

тивными документами в области рекультивации нарушенных земель является Постановление Правительства № 800 от 10.07.2018 "О рекультивации и консервации земель" и ГОСТ Р 59057-2020, предусматривающие правила и общие требования по рекультивации и ее проведение в различных направлениях [5, 6]. При проектировании и проведении работ по рекультивации земель на объектах захоронения и сопутствующих объектах обращения с отходами производства следует учитывать основные положения, изложенные в недавно вышедшем документе — СП 127.1333.2023 [7]. Различные аспекты рекультивации полигонов, их экологическое состояние рассмотрены в диссертационных работах [8–11].

Сбор и утилизация отходов на протяжении последних лет признаются особо актуальной задачей. Однако нерентабельность переработки большинства видов отходов, неразработанность технологий, а также относительная дешевизна земли для размещения отходов в России по сравнению с высокоразвитыми зарубежными странами (Японией, Германией, Англией, США) обуславливают для российских городов приоритет размещения отходов на полигонах и свалках. Для России размещение отходов на полигонах, по видимому, будет преобладающим направлением еще многие годы. В связи с этим вопрос рационального размещения отходов и рекультивации полигонов с минимизацией ущерба для окружающей среды — необходимая и важная задача.

Цель работы — оценить экологическое состояние полигонов отходов в северо-западном регионе России, обобщать и разработать предложения по совершенствованию работ по их рекультивации.

Рекультивация земель на территории полигонов, как и земель, нарушенных горнодобывающей промышленностью, обычно осуществляется в два этапа. Технический этап ре-

культивации включает подготовку земель для осуществления последующего биологического этапа. К техническому этапу относят доставку инертных и/или плодородных пород, планировку, формирование откосов и т.п. Биологический этап рекультивации, осуществляемый вслед за техническим этапом, включает мероприятия по восстановлению растительного покрова: посеву и посадке растений. Завершение работ по приему отходов на полигон осуществляется при доведении его высоты до проектных отметок.

Природно-климатические условия оказывают значительное влияние на условия эксплуатации, выбор направления и последующую рекультивацию земель. В условиях северо-западного региона России количество выпадающих осадков в 1,4–1,5 раз превышает испарение. Избыточная влажность обуславливает определенные экологические сложности. Вследствие превышения количества выпадающих осадков в зоне аэрации разложение отходов на полигонах происходит по аэробному механизму, преобладают окислительные процессы, а в глубоких слоях происходит метановое брожение. Растворимые формы органических и минеральных веществ вследствие недостаточно защищенного основания проникают на значительную глубину, вызывая загрязнение не только поверхностных, но и подземных вод. Поэтому для названной климатической зоны подготовка основания полигона, непроницаемого для жидких выделений, является

необходимым условием, которое определяет защиту как подземных, так и поверхностных вод от загрязнения.

Длительность протекания процессов газообразования и миграции загрязняющих веществ из тела полигона на окружающие земли обуславливают невозможность целевого хозяйственного использования территории полигонов в северо-западном регионе России сразу после окончания складирования отходов в заданном желаемом направлении, как это предусмотрено нормативными документами [1–3]. Негативные процессы в полигонах наблюдаются многие годы, и повлиять на снижение этих процессов весьма сложно. Они протекают независимо от человека.

В ближайшие 20–30 лет, пока существует опасность эмиссии газов, использование территории полигонов в хозяйственных целях нереально. Для сравнения приводится скорость эмиссии газов на территории бывшего полигона Яблоневка спустя 30 лет после его закрытия и действующих полигонов. Скорости выхода метана, представленные в нижеследующей таблице, на Яблоневом полигоне на порядок меньше, чем на действующих полигонах (фоновые значения 0,9 г/м³ против 8,0 г/м³; аномальные — 92 г/м³ против 300–1900 г/м³) (см. таблицу).

Необходимость учета факторов и условий, влияющих на процессы, протекающие в теле полигона в разных природно-климатических условиях, как при размещении от-

Скорость эмиссии газов на территории полигонов
Gas emission rate on the territory of landfills

Объект исследований	Газ	Скорость эмиссии, г/м ³	
		фоновое значение	аномальное значение
Полигон ТКО "Яблоневка"	CH ₄	0,9	92
	CO ₂	29	1700
Действующие полигоны ТКО	CH ₄	8	300–1900
	CO ₂	180	2200 и более
Природное болото средней части России	CH ₄	0,1	1,2
Подзолистая почва	CH ₄	0,025	–



Гибнущие посадки тополя на рекультивированном отвале (фото А.Н. Масюка)

Decaying poplar plantings on the reclaimed landfill (photo by A.N. Masyuk)

ходов, так и при рекультивации земель на полигоне, является важным условием, обеспечивающим экологическую безопасность. Если для условий северо-запада России превышение осадков над испарением диктует необходимость учета особенностей влажного климата и выделения большого количества загрязненных фильтратных вод, что предъявляет особые требования к выбору площадки с нефилтующим основанием, то в южных регионах страны превышение испаряемости над количеством выпадающих осадков и непромывной тип водного режима не требуют таких работ. Устройство нефилтующего основания здесь не является определяющим. Для полигонов, расположенных в южных районах, не характерна миграция загрязняющих веществ по профилю полигона на значительную глубину, а сами отходы подвержены быстрому высыханию. Негативное воздействие полигонов и свалок на северо-западе может продолжаться на протяжении многих лет даже после окончания складирования отходов и ес-

тественного и/или искусственного восстановления растительности.

Согласно Своду правил [2] (п. 4.4) на полигоны ТКО должны приниматься для захоронения отходы производства III–V классов опасности в ограниченном количестве (не более 30 % массы ТКО). На полигонах ТКО "запрещается захоронение отходов I–II классов опасности", но реально выполнить это положение практически невозможно. Фактически на полигоне можно встретить ртутные лампы (отход 1-го класса опасности), автомобильные аккумуляторы (отход 2-го класса) и другие опасные отходы. Факты наличия на полигонах более опасных отходов, чем предусмотрено нормативными документами, необходимо иметь в виду при выборе направлений хозяйственного использования земель полигонов.

Нормативными документами [1] (п. 3.10.4) и ГОСТ Р 56598-2015 [3] (п. 7.6) "признается наиболее приемлемым направлением дальнейшего использования территорий полигонов сельскохозяйственное, лесохозяйственное, рекреационное и строительное применение". Эти направления, на наш взгляд, нуждаются в дополнительном обосновании. Создание сельскохозяйственных угодий ограничивается крутизной откосов (для пахотных угодий предусматривается 2–3 градуса), необходимостью получения качественной сельскохозяйственной продукции, неблагоприятным рельефом, образующимся вследствие неравномерного оседания поверхности полигона над участками биоразлагаемых отходов. Строительное направление небезопасно при продолжающемся газообразовании.

До настоящего времени наиболее распространенным приемом при окончании работ по размещению отходов на полигонах является выполнение технического этапа, заключающегося в нанесении рыхлых

пород незначительной мощности на поверхность отходов и последующее проведение планировочных работ. Так, согласно документу [1], при проведении рекультивации предусматривается нанесение подстилающего слоя толщиной 15–20 см и сверху его 15 см насыпного плодородного слоя под многолетние травы. При посадке деревьев предлагаемая толщина насыпного слоя должна быть 20 см и 20–25 см над ним насыпного плодородного слоя. При использовании такой технологии на полигонах создание рекультивационного слоя толщиной 40–45 см под посадки деревьев является недостаточным, хотя и рекомендуемым документом [1]. Незначительный слой рыхлых моренных отложений или инертных пород может обеспечить удовлетворительный или хороший рост лесных (древесных) насаждений лишь в первые годы. Со временем создается несоответствие между разросшейся кроной подросших древесных растений и маломощной корневой системой, рост которой ограничивается незначительной толщиной корнеобитаемого слоя. Наблюдается изреживание насаждений, постепенное ухудшение роста и развития посадок, их гибель. На рисунке показаны гибнущие деревья на рекультивированном 35 лет назад отвале вследствие недостаточной толщины рекультивационного слоя (65 см) и неблагоприятных физических свойств субстрата.

Нормативным документом [2] (п. 9.3) предусмотрено нанесение плодородного слоя почвы до глубины проникновения (размещения) корневых систем взрослых деревьев. Корни деревьев во взрослом состоянии в зависимости от вида проникают на глубину 2 м и более, поэтому толщина насыпного слоя грунта должна быть не меньше для обеспечения хорошего роста взрослых деревьев. Такой объем (толщина) насыпного слоя потребует

дополнительного земельного отвода под карьер для заготовки грунтов (например, супесей) для создания рекультивационного слоя на полигоне, а также последующего проведения рекультивации самого карьера. При использовании для улучшения роста деревьев плодородных пород, например торфа, потребуется его заготовка и последующее решение проблемы рекультивации самого выработанного торфяника, т.е. создание качественного рекультивационного слоя на полигоне при лесохозяйственном направлении рекультивации обуславливает необходимость проведения рекультивации дополнительных площадей, нарушенных при заготовке растительных грунтов.

Следует подчеркнуть, что разные виды деревьев имеют различное строение корневых систем. Их корневые системы проникают на разную глубину в зависимости от вида (породы), рыхлости или плотности сложения грунтов или отходов, возраста и других факторов. На значительную глубину в природных условиях проникают корни сосны, тополя, дуба, в то время как ель имеет поверхностную корневую систему. Неплохие результаты наблюдаются на некоторых полигонах северо-запада при естественном поселении березы при условии нанесения на поверхность отходов инертных грунтов и близости нахождения полигонов к естественным лесным массивам, что создает возможность заноса семян. Целесообразным направлением может быть использование при рекультивационных работах кустарников, имеющих, как правило, корневые системы, проникающие на глубину до метра. Слабо изученным вопросом является влияние газообразования на корневые системы древесных пород на полигонах.

Вопрос применения рекреационного направления рекультивации полигона и организации на нем объектов отдыха

сразу после его закрытия также неоднозначен. Насколько целесообразно использовать территорию только что заполненного полигона для рекреации при наличии более ценных и благоприятных объектов для отдыха?

При отводе земель под организацию полигонов необходим тщательный и продуманный подход к выбору участков. При промывном типе водного режима, характерном для северо-западного региона, избежать загрязнения подземных вод на суглинистых грунтах практически не удастся. Опыт эксплуатации самого крупного на северо-западе полигона ПТО-3 "Новоселки", как показали ранее проведенные исследования, свидетельствует о наличии загрязнения поверхностных и подземных вод и миграции загрязняющих веществ. Правильно и тщательно, с учетом требований по охране окружающей среды, подготовленное основание под размещаемые отходы является залогом сохранения качества среды. Устройство односкатного, двухскатного или четырехскатного основания с приподнятой центральной частью и с нулевой фильтрацией является важным направлением, обеспечивающим сохранность подземных вод. К нефiltrующему основанию вплотную должны примыкать фильтратные каналы по сбору вод, которые, по возможности, должны "замыкаться" на ближайшие очистные сооружения, или необходимо устраивать рядом с полигоном локальные очистные сооружения.

Несомненно, наиболее важным направлением для северо-западного региона, как и для всей России, является раздельный сбор отходов, поиск направлений и технологий по их утилизации. Это позволит сократить площади земель, отводимых под складирование отходов, а проведение рекультивации земель на отвалах — вернуть в производственный процесс утраченные земли.

На основе исследований, проведенных на полигонах в северо-западном регионе, с учетом длительного негативного их влияния на окружающую среду, различий в составе, свойствах и объемах размещенных отходов, местах их нахождения, площадей, занятых отходами, и других факторов, для снижения отрицательного влияния полигонов наиболее целесообразным и экологически приемлемым направлением является проведение рекультивационных работ в два этапа.

На первом этапе осуществляется санитарно-гигиеническое направление рекультивации — создание устойчивого растительного покрова, способного снизить отрицательное влияние размещенных отходов на окружающую среду и улучшить эстетический вид местности. Благодаря созданию травянистых фитоценозов противоэрозионного и озеленительного назначения полигон на протяжении нескольких лет будет зрительно восприниматься как озелененный холм. Лишь спустя 2–3 и более десятилетия, когда будет завершены и значительно снижены на полигоне процессы газообразования и закончатся процессы миграции загрязняющих веществ из тела полигона, можно ставить вопрос о выполнении 2-го этапа рекультивации — целевом (хозяйственном) использовании территории полигона. Выбор целевого использования территории проводится после предварительного установления его экологической безопасности и технико-экономического обоснования выбранного направления. В течение 20–30 лет, пока существует опасность эмиссии газов, использование территории полигонов в хозяйственных целях нецелесообразно.

Выбор направления рекультивации конкретного полигона должен устанавливаться с учетом природно-климатических, хозяйственных, технологических, технико-экономических

и иных условий. Например, наличие избыточного количества грунта, образующегося при строительных и иных работах, может обусловить целесообразность перекрытия отходов на полигоне более мощным слоем инертных грунтов. Важно учитывать потребность региона в земельных площадях того или иного назначения. К каждому полигону должен быть дифференцированный подход.

После доведения высотных отметок полигона до проектных отметок должен осуществляться технический этап рекультивации, засыпка участка инертными грунтами и потенциально плодородными породами (при их наличии). Проведение планировочных работ, выравнивание должны быть обязательными операциями, поскольку непосредственное создание растительного покрова на отходах практически невозможно. Перекрытие размещенных отходов инертными минеральными грунтами придает более однородный гранулометрический и химический состав поверхностного слоя, а нанесение потенциально плодородных или плодородных пород (при их наличии) обусловит возможность как самозарастания участка при небольшой площади полигона и близости его к естественным ненарушенным участкам — источникам заноса семян растений, так и последующего биологического этапа рекультивации — посева многолетних трав. На этом этапе рекультивации стабилизируются процессы. Наряду с газообразованием и миграцией загрязняющих веществ на поверхности полигона появляются участки локального

понижения поверхности вследствие минерализации биоразлагаемых органических веществ в местах их наибольшего отложения при размещении отходов, изменяется рельеф поверхности.

Таким образом, ставится вопрос о санитарно-гигиеническом направлении рекультивации и снижении (но не ликвидации) отрицательного влияния полигона на окружающую среду, а затем решается вопрос о целевом (хозяйственном) использовании земель.

Проведение работ по рекультивации или консервации отвалов, сложенных отходами, на первых этапах лишь частично решает проблему снижения их отрицательного влияния. Но в результате проведения восстановительных работ (посев трав) на отвалах запускаются природные процессы почвообразования, начинается формироваться гумусовый (плодородный) горизонт почв, толщина которого увеличивается со временем. На отвале в результате проведенных мероприятий усложняется видовой состав растительного покрова, повышается его устойчивость, увеличивается биоразнообразие и общая продуктивность.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

Изучение вопросов рационального использования земель и обеспечение экологической безопасности является важнейшей задачей инженерной экологии в северо-западном регионе.

Климатические особенности северо-западного региона России (превышение выпадающих осадков над испарением)

обуславливают длительное негативное воздействие полигонов на окружающую среду: газообразование в теле полигона и миграцию загрязняющих веществ, что обуславливает невозможность целевого (хозяйственного) использования земель сразу после завершения работ по захоронению отходов.

Существующая нормативная база в области проектирования, эксплуатации и рекультивации полигонов отходов слабо адаптирована к условиям северо-западного региона и нуждается в совершенствовании.

Предлагается осуществлять рекультивацию полигонов в два этапа. После доведения поверхности полигонов до проектных отметок следует проводить санитарно-гигиеническое направление рекультивации — посев многолетних трав противоэрозионного, санитарно-гигиенического, эстетического назначения.

Через энное количество лет проводятся дополнительные исследования по оценке состояния полигона и осуществляется целевое использование земель с учетом потребности региона в площадях того или иного назначения.

Признавая важность соблюдения положений и правил, изложенных в нормативных документах, хотелось бы подчеркнуть необходимость более полного учёта региональных факторов и условий при проведении работ по рекультивации нарушенных земель на полигонах, так как нормативные документы отражают общие подходы и положения в целом и не могут учесть всех особенностей конкретного объекта в конкретных условиях.

Литература

1. **Инструкция** по проектированию, эксплуатации и рекультивации полигонов для твердых бытовых отходов" (утв. Министерством строительства РФ 02.11.1996). 1996. 51 с. [Электронный ресурс]. URL: <https://belfes.ru/Library/TKO/Instruction.pdf> (дата обращения 20.02.2024).

References

1. **Instruktsiya** po proektirovaniyu, ekspluatatsii i rekul'tivatsii poligonov dlya tverdykh bytovykh otkhodov" (utv. Ministerstvom stroitel'stva RF 02.11.1996). 1996. 51 s. [Elektronnyi resurs]. URL: <https://belfes.ru/Library/TKO/Instruction.pdf> (data obrashcheniya 20.02.2024).

2. **Свод правил СП 320.1325800.2017.** "Полигоны для твердых коммунальных отходов. Проектирование, эксплуатация и рекультивация" (утв. Приказом Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации от 17 ноября 2017 г. № 1555/пр и введен в действие с 18 мая 2018 г.). [Электронный ресурс]. URL: <https://www.minstroyrf.gov.ru/docs/16294/> (дата обращения 20.02.2024).
3. **ГОСТ Р 56598-2015 "Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Общие требования к полигонам для захоронения отходов"** (утв. Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30.09 2015г. № 1419-ст. Переиздание – август, 2019 г). М., Стандартинформ, 2019. 18 с.
4. **Федеральный закон № 254 от 03.07.2016.** "О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации". (вступил в силу с 04.07. 2016г.) [Электронный ресурс]. URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/40983> (дата обращения 20.02.2024).
5. **Постановление Правительства РФ № 800 от 10.07.2018 г.** "О проведении рекультивации и консервации земель" (вместе с "Правилами проведения рекультивации и консервации земель"). [Электронный ресурс]. URL: <https://base.garant.ru/71985800/?ysclid=m25yqi8kiv176040498> (дата обращения 20.02.2024).
6. **ГОСТ Р 59057-2020 "Охрана окружающей среды. Земли. Общие требования по рекультивации нарушенных земель".** М., Стандартинформ. 2020. 19 с.
7. **СП 127.13330.2023.** "Объекты размещения отходов производства. Основные положения по проектированию" (СНиП 2.01.28-85. "Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию"). [Электронный ресурс]. URL: <https://www.minstroyrf.gov.ru/docs/320873/> (дата обращения 20.02.2024).
8. **Подлипский И.И.** Эколого-геологическая характеристика полигонов бытовых отходов и разработка рекомендаций по рациональному природопользованию. Автореф. дис. ... канд. геолого-минер. наук. СПб., 2010. 24 с.
9. **Яковлева Ю.О.** Агроэкологическое состояние почвенно-растительного покрова и фильтрационных вод полигонов твердых коммунальных отходов Ленинградской области. Автореферат дис. ... канд. биол. наук. СПб., 2024. 23 с.
10. **Мочалова Т.Н.** Оптимизация территориальной схемы размещения и накопления твердых коммунальных отходов с целью снижения экологических рисков. Автореферат дис. ... канд. геогр. наук. Томск, 2018. 24 с.
11. **Малюхин Д.М.** Экологические аспекты использования органоматричных субстратов при рекультивации полигонов твердых коммунальных отходов. Автореферат дис. ... канд. геогр. наук. СПб, 2018. 22 с.
2. **Svod pravil SP 320.1325800.2017.** "Poligony dlya tverdykh kommunal'nykh otkhodov. Proektirovanie, ekspluatatsiya i rekul'tivatsiya" (utv. Prikazom Ministerstva stroitel'stva i zhilishchno-kommunal'nogo khozyaistva Rossiiskoi Federatsii ot 17 noyabrya 2017 g. № 1555/pr i vveden v deistvie s 18 maya 2018 g.). [Elektronnyi resurs]. URL: <https://www.minstroyrf.gov.ru/docs/16294/> (data obrashcheniya 20.02.2024).
3. **GOST R 56598-2015 "Resursosberezhenie. Obrashchenie s otkhodami. Obshchie trebovaniya k poligonam dlya zakhoroneniya otkhodov"** (utv. Prikazom Federal'nogo agentstva po tekhnicheskemu regulirovaniyu i metrologii ot 30.09 2015g. № 1419-st. Pereizdanie – avgust, 2019 g). M., Standartinform, 2019. 18 s.
4. **Federal'nyi zakon № 254 ot 03.07.2016.** "O vnesenii izmenenii v ot del'nye zakonodatel'nye akty Rossiiskoi Federatsii". (vstupil v silu s 04.07. 2016g.) [Elektronnyi resurs]. URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/40983> (data obrashcheniya 20.02.2024).
5. **Postanovlenie Pravitel'stva RF № 800 ot 10.07.2018 g.** "O provedenii rekul'tivatsii i konservatsii zemel'" (vmeste s "Pravilami provedeniya rekul'tivatsii i konservatsii zemel'"). [Elektronnyi resurs]. URL: <https://base.garant.ru/71985800/?ysclid=m25yqi8kiv176040498> (data obrashcheniya 20.02.2024).
6. **GOST R 59057-2020 "Okhrana okruzhayushchei sredy. Zemli. Obshchie trebovaniya po rekul'tivatsii narushennykh zemel'".** M., Standartinform. 2020. 19 s.
7. **SP 127.13330.2023.** "Ob"ekty razmeshcheniya otkhodov proizvodstva. Osnovnye polozheniya po proektirovaniyu" (SNiP 2.01.28-85. "Poligony po obezvrezhivaniyu i zakhoroneniyu toksichnykh promyshlennykh otkhodov. Osnovnye polozheniya po proektirovaniyu"). [Elektronnyi resurs]. URL: <https://www.minstroyrf.gov.ru/docs/320873/> (data obrashcheniya 20.02.2024).
8. **Podlipskii I.I.** Ekologo-geologicheskaya kharakteristika poligonov bytovykh otkhodov i razrabotka rekomendatsii po ratsional'nomu prirodopol'zovaniyu. Avtoref. dis. ... kand. geologo-miner. nauk. SPb., 2010. 24 s.
9. **Yakovleva Yu.O.** Agroekologicheskoe sostoyanie pochvenno-rastitel'nogo pokrova i fil'tratsionnykh vod poligonov tverdykh kommunal'nykh otkhodov Leningradskoi oblasti. Avtoreferat dis. ... kand. biol. nauk. SPb., 2024. 23 s.
10. **Mochalova T.N.** Optimizatsiya territorial'noi skhemy razmeshcheniya i nakopleniya tverdykh kommunal'nykh otkhodov s tsel'yu snizheniya ekologicheskikh riskov. Avtoreferat dis. ... kand. geogr. nauk. Tomsk, 2018. 24 s.
11. **Malyukhin D.M.** Ekologicheskie aspekty ispol'zovaniya organogennykh substratov pri rekul'tivatsii poligonov tverdykh kommunal'nykh otkhodov. Avtoreferat dis. ... kand. geogr. nauk. SPb, 2018. 22 s.

Л.П. Капелькина – д-р биол. наук, гл. науч. сотрудник, Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр РАН", e-mail: kapelkina@mail.ru

L.P. Kapelkina – Dr. Sci. (Biol.), Chief Research Fellow, St. Petersburg Research Center for Environmental Safety of the Russian Academy of Sciences – a separate structural unit of the Federal State Budgetary Institution of Science "St. Petersburg Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences", e-mail: kapelkina@mail.ru

ПЕРЕРАБОТКА ПОДШЛАМОВЫХ ВОД ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ

¹Н.В. Васюнина, ¹И.В. Дубова, ²К.Е. Дружинин, ¹Т.Р. Гильманшина

¹Сибирский федеральный университет, г. Красноярск,

²ООО "Индуст-ПРО", г. Красноярск

Проанализирована возможность применения электродиализа для переработки слабых алюминатных растворов (подшламовой воды) с целью их концентрирования и каустификации. Для проведения испытаний применялась трехкамерная электродиализная ячейка с гетерогенными катионообменными мембранами МК-40. Определены оптимальные режимные параметры процесса: межполюсное расстояние 3–4 см и плотность тока 2 А/дм² при рабочем напряжении на ячейке 20–26 В. Установлены удельный расход электроэнергии 9,7–20,6 кВт·ч/кг щелочи, эффективность каустификации 56,1–69,6 %, выход щелочи – 81 %.

Ключевые слова: электродиализ, подшламовые воды, концентрирование щелочных растворов, электродиализная ячейка, алюминатные растворы, кинетика концентрирования электродиализом

Статья поступила в редакцию 13.11.2023, доработана 26.03.2024, принята к публикации 18.07.2024

Processing of Sludge Water from Alumina Production by Electrodialysis

¹N.V. Vasiunina, ¹I.V. Dubova, ²K.E. Druzhinin, ¹T.R. Ghilmanshina

¹Siberian Federal University, 660041 Krasnoyarsk, Russia,

²Indast-PRO LLC, 660025 Krasnoyarsk, Russia

The possibility of using the electrodialysis for processing weak aluminate solutions (sludge water) for the purpose of their concentration and causticization is analyzed. For testing, a three-chamber electro-dialysis cell with heterogeneous cation exchange membranes MK-40 was used. The optimal operating parameters of the process were determined, as follows: pole-to-pole distance 3–4 cm and current density 2 A/dm² at the operating voltage on the cell of 20–26 V. Specific electricity consumption was established as 9.7–20.6 kWh/kg alkali, causticization efficiency 56.1–69.6%, alkali yield – 81%.

Keywords: electro-dialysis, sludge water, concentration of alkaline solutions, electro-dialysis cell, aluminate solutions, kinetics of concentration by electro-dialysis

Received 13.11.2023, revised 26.03.2024, accepted for publication 18.07.2024

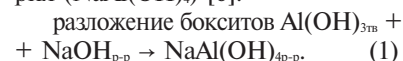
DOI: 10.18412/1816-0395-2024-11-28-32

Производство глинозема характеризуется большими материальными потоками, высоким потреблением электроэнергии и неблагоприятным воздействием на окружающую среду. В глиноземном производстве образуются большие объемы растворов — подшламовых вод, отработанных газоочистных растворов и других щелочных растворов слабой концентрации, которые требуют либо утилизации, либо вовлечения в производство. Большое количество таких растворов представляет опасность для экологической обстановки в районе производства [1]. Комплексная переработка исходного сырья и промежуточных продуктов, уменьшение расхода

энергии и улучшение экологической обстановки на предприятиях связаны с требованиями снижения эмиссии парниковых газов и расхода сточных вод согласно ISO-14001. В этих условиях крайне важно разрабатывать экологически чистые методы промышленной переработки. Электродиализ (ЭД) благодаря селективности, высокой эффективности переработки сточных вод без использования дополнительных химических реагентов может принести значительные экологические выгоды [2–5].

На сегодняшний день основными способами промышленного получения глинозема являются способы Байера, спекания и раз-

ные их комбинации, суть которых сводится к растворению богатых глиноземом минералов, например боксита в концентрированном растворе гидроксида натрия (NaOH) при высокой температуре, в ходе которого большая часть алюминийсодержащих частиц растворяется в виде алюмината натрия (NaAl(OH)₄) [6]:



После отделения нерастворимого остатка щелочной раствор глинозема, содержащий NaAl(OH)₄ и NaOH, охлаждают и осаждают гидроксид алюминия (гипбсит, Al(OH)₃):





В результате протекания реакций (1–3) с последующей фильтрацией пульпы образуются алюминатный раствор, направляемый далее на операции разложения (декомпозиции) с осаждением $\text{Al}(\text{OH})_3$, и шламы, которые после промывки от щелочи горячей подшламовой водой в сгустителях фильтруются, репульпируются холодной подшламовой водой и откачиваются на шламовые поля. Жидкая фаза пульпы отвального шлама (подшламовая вода), образующаяся в большом количестве, после отстаивания на шламовом поле системами водозабора подается к насосной станции и возвращается в технологический процесс.

На АО "Русал Ачинск" подшламовую воду используют в качестве газоочистного раствора на системах очистки отходящих газов печей спекания, что способствует снижению выбросов углекислого газа и диоксида серы, уменьшению потоков подшламовой воды и их концентрированию [7]. Однако в результате использования подшламовой воды в качестве газоочистного раствора на печах спекания происходит фактически карбонизация этих растворов и процент соды в растворе на выходе из газоочистной установки увеличивается более чем в два раза.

Щелочные малоконцентрированные растворы с целью их концентрирования могут подвергаться выпарке. Выпарка относится к процессам, требующим большого расхода энергии, особенно для низкоконтцентрированных растворов. В растворах переработки глинозема по способу Байер-спекания особенно много карбонатной щелочи, которая при выпарке так и остается в уже сконцентрированном растворе карбонатной.

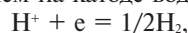
Внедрение технологии ЭД позволит уменьшить продолжительность процесса декомпозиции алюминатного раствора, приведет к значительному экономическому эффекту и росту общей производительности глиноземного предприятия, кроме того получение из таких растворов концентрированной каустической щелочи и осадка — гидроксида алюминия — позволило бы получить дополнительную прибыль [6, 8–10]. Применение ЭД для переработки щелочных алюминатных растворов

Таблица 1. Состав подшламовых вод АО "Ачинский глиноземный комбинат", г/л

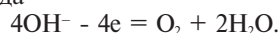
Table 1. Composition of the pond liquor water of JSC Achinsk Alumina Refinery, g/l

Содержание	На входе в ГОУ	На выходе из ГОУ	Проба
Щелочь:			
общая	17–22	17–22	18,15
каустическая $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{eq})}$	10,0–11,8	3,7–9,0	8,15
Сода*	35–40	55–75	55
Оксид алюминия Al_2O_3	1,8–2,1	1,7–1,9	1,7
*В %.			

экономически целесообразнее, чем использование других мембранных методов. При ЭД концентрировании карбонатная щелочь переходит в каустическую, так как из анодной камеры в катодную переходят только ионы Na^+ . При этом идет электрохимическое разложение воды с выделением на катоде водорода



а на аноде выделение кислорода



Для щелочных растворов с концентрацией менее 10 г/л процесс ЭД практически не имеет равных по стоимости переработки, отнесенной к 1 м³ раствора. При этом коэффициент использования электроэнергии при ЭД в среднем составляет не менее 70 %.

Разложение алюминатных растворов с высоким содержанием общей щелочи 116 г/л, каустической щелочи 97,6 г/л, Al_2O_3 — 94,2 г/л с использованием ЭД рассмотрено в работах [11–13], получены кинетические кривые разложения и показана возможность концентрирования растворов до 150 г/л и выше при сохранении скорости концентрирования. Для концентрирования слабощелочных алюминатных растворов с содержанием каустической щелочи 17,2 г/л определена оптимальная плотность тока 3,50–4,00 А/дм² [11]. Применение ЭД совместно с аэрационной отмывкой от красного шлама предложено авторами работы [2]. Добавление аэрации позволило улучшить отделение OH^- от нерастворимого осадка, повысить эффективность извлечения NaOH в раствор и отделение $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ из щелочного раствора. Кроме того, аэрация уменьшила загрязнение мембраны и за счет этого снизила энергопотребление электролизной системы.

Разделение щелочного алюминатного раствора, содержащего NaOH и $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, с использова-

нием ЭД исследовано авторами работы [14]. Авторы пришли к выводу, что для достижения высокой и долгосрочной эффективности разделения необходимы мембраны с более высокой стабильностью и селективностью.

В работе [14] для отделения NaOH от раствора алюмината натрия предложено объединение ЭД и электроэлектролиз (ЭЭД). Электроэлектролиз представляет собой комбинацию электролиза и электролиза с катионно- или анионообменной мембраной. Сочетание ЭД и ЭЭД может обеспечить как высокую эффективность очистки, так и низкую утечку $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, а также низкое потребление энергии.

Таким образом, многочисленные исследования по декомпозиции алюминатных растворов показывают направления поиска условий для повышения эффективности процесса, включая выбор мембран, совмещение процессов, изменение режимов. В то же время все проводимые исследования демонстрируют зависимость параметров процесса концентрирования и разделения от состава исходных щелочных алюминатных растворов, т.е. на данном этапе для внедрения процесса ЭД для переработки сточных вод необходимо проводить исследования для каждого конкретного производства.

Цель работы — выявление оптимальных параметров ЭД слабощелочной подшламовой воды, отобранной на выходе из газоочистной установки (ГОУ) печи спекания АО "Русал Ачинск", получение зависимостей по концентрированию алюминатных растворов ЭД по каустической и карбонатной щелочи.

Материалы и методы

Исследования по концентрированию алюминатных растворов электролизом проводились на подшламовой воде АО "Русал

Таблица 2. Режимные параметры процесса электродиализа
Table 2. Process mode parameters of electrodialysis

Управляемые параметры процесса		Контролируемые в ходе эксперимента параметры
Параметр	Значение	
Плотность тока, А/см ²	0,5–3,0	Na ₂ O _{кауст.}
Межполюсное расстояние, МПР, см	3–5	Na ₂ O _{общ.}
Продолжительность процесса, мин	15–120	Na ₂ O _{карб.}

Ачинск", усредненный состав которых приведен в табл. 1.

Плотность исходной подшламовой воды (ПШВ) при 25 °С составила 1,065 г/см³, удельная электропроводность — 0,295 См/см.

Исследования проводили в лабораторных условиях на ЭД установке, имеющей две диафрагменные перегородки, которые разделяют ячейку на три камеры (рис. 1, а). Размеры ячейки 220×115×100 мм. В качестве источника постоянного тока использовался линейный источник АКИП-1115, оснащенный цифровой индикацией силы тока и напряжения. Источник питания позволяет проводить эксперименты при силе тока от 0 до 60 А и настраивать как силу тока, так и напряжение. В качестве материала катода и анода использован титановый сплав ВТ1-0. Площадь поверхности электродов — 195 см². Во внешних камерах установлены аноды, во внутренней камере — катод (рис. 1, б). Интервал изменения межполюсного расстояния 3–5 см, плотности тока — 0,5–3,0 А/дм².

В процессе электродиализа через каждые 15 мин отбирали пробы для анализа, проводили замер температуры. Отобранные пробы анализировали на общую, каустическую и карбонатную щелоч-

ность согласно ГОСТ 31957, содержание оксида алюминия ГОСТ 2642.4-97. Исследуемые режимные параметры представлены в табл. 2.

Результаты и обсуждение

В ходе исследований было проанализировано влияние плотности тока и МПР на степень каустификации и концентрирования растворов. При уменьшении плотности тока менее 1 А/дм² процесс фактически не идет, при этом скорость перехода ионов Na⁺ из анодной камеры в катодную слишком низка при любом выбранном МПР.

Очевидно, что для увеличения полноты концентрирования необходимо увеличение плотности тока и уменьшение толщины диффузионного пограничного слоя. Однако при плотности тока, равной 3 А/дм², особенно при большом МПР, равном 5 см, в процессе электродиализа наблюдается сильное вспенивание раствора в анодной камере, происходит резкий рост рабочего напряжения на ячейке (через 40 мин от начала электродиализа рабочее напряжение на ячейке поднимается выше 30 В), как следствие, температура раствора к концу процесса поднимается выше 85 °С (при начальной температуре 22,3 °С). Сильный нагрев раствора при плотности тока

3 А/дм² снижает сроки работы мембран, ведет к перерасходу электроэнергии и избыточному испарению воды с открытой поверхности, что серьезно усложняет технологию.

Таким образом, при данных условиях электродиализа плотность тока, равная 3 А/дм², фактически приближается к предельной. Известно, что ограничение плотности тока при электродиализе связано с явлением концентрационной поляризации, возникающей на ионитных мембранах. Суть этого явления заключается в том, что движение ионов через мембрану под действием электрического тока идет быстрее, чем в растворе, что приводит к падению концентрации около принимающей стороны мембраны и к повышению концентрации около отдающей стороны. Существует такая плотность тока, называемая предельной, при которой концентрация переносимого иона около принимающей стороны мембраны снижается до 0 и начинается перенос ионов H⁺ и OH⁻, образовавшихся при электролизе воды. Этот процесс вызывает перерасход электроэнергии, не снижая солесодержания воды, и приводит к изменению pH среды, что может вызвать образование осадков на мембранах. Возможно некоторое повышение значения рабочей плотности тока выше предельного значения, если применить технологии реверсивного и импульсного ЭД, что существенно снизит ограничения, связанные с опасностью осадкообразования в процессе электродиализа.

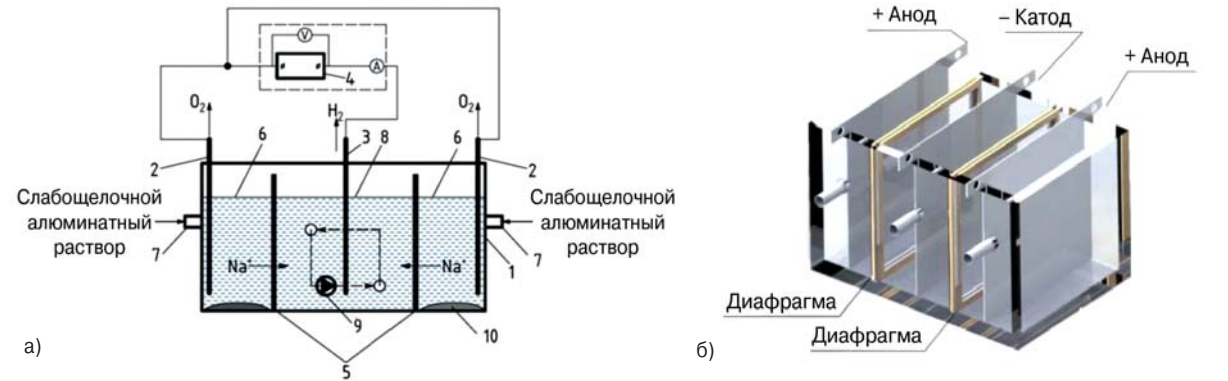


Рис. 1. Схема ЭД установки (а) и 3d-модель (б) электродиализной ячейки и ее подключения:
1 – электродиализная ячейка; 2 – аноды; 3 – катод; 4 – источник тока; 5 – диафрагменные перегородки с катионообменными мембранами; 6 – анодные камеры; 7 – патрубки; 8 – катодная камера; 9 – перистальтический насос; 10 – анодный шлам
Fig. 1. Diagram of the ED unit (a) and 3D-model (b) of the electrodialysis cell and its connections:
1 – electrodialysis cell; 2 – anodes; 3 – cathode; 4 – current source; 5 – diaphragm partitions with cation exchange membranes; 6 – anode chambers; 7 – pipes; 8 – cathode chamber; 9 – peristaltic pump; 10 – anode sludge

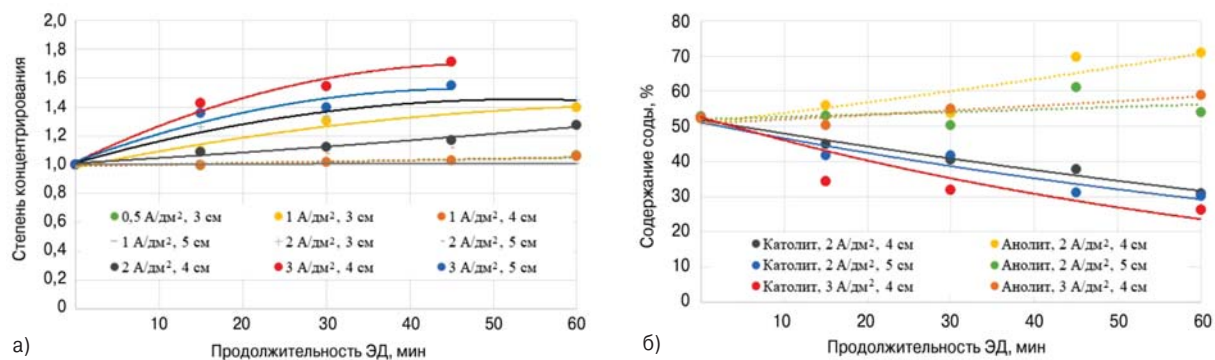


Рис. 2. Зависимость степени концентрирования (а) и содержания соды (б) в анодной и катодной зонах от продолжительности ЭД при разных параметрах процесса

Fig. 2. Dependence of the degree of concentration (a) and soda content (b) in the anode and cathode zones on the ED duration at various process parameters

Таблица 3. Параметры процесса ЭД

Table 3. ED process parameters

Плотность тока, А/дм ²	МПР, см	Температура, °С	Продолжительность процесса, мин	Рабочее напряжение, В	Степень концентрирования общей щелочности в катодной камере, %	Содержание соды, %	Эффективность каустификации, %	Выход щелочи, %	Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг щелочи
0,5	3	30	120	10,3	1,11	42,0	30,3	26,4	5,2
1,0	3	50	60	15	1,40	26,0	58,4	58,1	4,1
	4	62	60	16	1,08	52,4	5,6	28,7	28,7
	5	62	60	16,5	1,03	51,1	4,3	1,2	247,3
2,0	3	70	60	20,0	1,45	21,2	69,6	80,9	9,7
	4	74	60	26,0	1,28	20,7	56,1	81,4	20,9
	5	77	60	29,0	1,20	40,6	23,4	40,8	26,0
3,0	4	Выше 85	45	Свыше 30	1,34	18,0	69,6	86,7	12,5
	5	Выше 85	45	Свыше 30	1,55	18,2	52,7	50,11	13,6

При уменьшении межполюсного расстояния менее 3 см в анодной и катодной зонах образуются застойные области раствора с большой концентрацией и вязкостью, увеличивается толщина диффузионного пограничного слоя, что резко повышает величину катодной поляризации и усложняет ведение процесса. При увеличении межполюсного расстояния выше 5 см вследствие низкой удельной электропроводности слабощелочных растворов наблюдается чрезмерное падение напряжения в межполюсном пространстве, что, как следствие, приводит к резкому росту температуры электролита (выше 80 °С) и повышению расхода электроэнергии. Рабочее напряжение на ячейке увеличивается в течение всего эксперимента вследствие постепенного роста диффузионных ограничений и доходит до 30 В и выше (предельное выходное напряжение на используемом источнике тока). Степень концентрирования общей щелочи в растворе при выбранных режимных параметрах процесса монотонно возрастает и через 60 мин доходит до

1,40–1,45 (рис. 2, а). Содержание соды в растворе в процессе электролиза в течение часа снижается с 55 до 25–30 % при плотности тока 2–3 А/дм² (рис. 2, б). На основе расчета материального баланса определены основные показатели процесса (табл. 3). По результатам исследования полученный щелочной раствор содержит, г/л: 23,23 — общей щелочи; 18,33 — каустической щелочи; 4,78 — карбонатной щелочи (20,7 % соды); 1,7 — Al₂O₃. Степень концентрирования подшламовой воды составила по общей щелочности — 1,28, каустической — 2,25, содержание соды снизилось на 28,9 %. Эффективность каустификации составила 56 %, выход по току — 81,5 %, удельный расход электроэнергии при этом равен 20,9 кВт·ч на кг щелочи, концентрированной в катодной камере. В процессе электролиза произошло доразложение алюминатного раствора с выделением гидроксида алюминия в анодный шлам, что привело к снижению содержания Al₂O₃ в растворе, эффективность доразложения составила 10,5 %.

Выводы

В работе изучена возможность каустификации и концентрирования слабощелочных подшламовых вод глиноземного производства (с концентрацией общей щелочи менее 20 г/л) методом ЭД. Оптимальными режимными параметрами ЭД являются: плотность тока 2 А/дм² при МПР, составляющем 3–4 см. Рабочее напряжение на ячейке при данных режимных параметрах устанавливается на уровне 20–26 В, при этом удельный расход электроэнергии составляет 9,7–20,6 кВт·ч/кг щелочи, эффективность каустификации — 56,1–69,6 %, выход щелочи — ≈81 %. Таким образом, переработка подшламовых вод электролизом увеличит эффективность их использования в технологическом процессе за счет повышения концентрации каустической щелочи и снижения карбонатной. Все это приведет к уменьшению объемов сливов (в среднем 1,3–1,5 раза) на шламовые поля и улучшит экологическую обстановку вокруг предприятия по переработке глинозема.

Литература

1. Шепелев И.И., Пиляева О.В., Еськова Е.Н., Кирюшин Е.В. Внедрение экологических мероприятий с целью снижения воздействия глиноземного производства на состояние природной среды. Проблемы региональной экологии. 2021. № 3. С. 10–14.
2. Zhang Y., Shi Q., Luo M., Wang H., Qi X., C.-H. Hou, Li F., Ai Z., Araruna Junior J.T. Improved bauxite residue dealcalization by combination of aerated washing and electro dialysis. J. Hazard. Mater. 2019. Vol. 364. P. 682–690.
3. Hu B., Mu Z.D. Treatment of wastewater from alumina plant by electro dialysis. IOP Conf. Ser.: Earth Env. Sci. 2019. Vol. 295(3). P. 1–6. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/295/3/032090>
4. Gurreri L., Tamburini A., Cipollina A., Micale G. Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery. A systematic review on progress and perspectives. Membranes. 2020. Vol. 10. No. 7. P. 146.
5. Sedighi M., Usefi M.M.B., Ismail A.F., Ghasemi M. Environmental sustainability and ions removal through electro dialysis desalination: Operating conditions and process parameters. Desalination. 2023. Vol. 549. P. 116319.
6. Yan H., Wu C., Wu Y. Separation of alumina alkaline solution by electro dialysis: Membrane stack configuration optimization and repeated batch experiments. Separation and Purification Technology. 2015. Vol. 139. P. 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.004>.
7. Дружинин К.Е., Васюнина Н.В., Немчинова Н.В., Гильманшина Т.Р. Очистка отходящих газов печей спекания с использованием подшламовой воды в качестве газоочистного раствора. Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 3. С. 4–9.
8. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, Desalination. 2010 Vol. 264. P. 268–288.
9. Hu B., Mu Z.D. Treatment of wastewater from alumina plant by electro dialysis. IOP Conf. Ser.: Earth Env. Sci. 2019. Vol. 295(3). P. 1–6. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/295/3/032090>.
10. Haydarov A.A., Alyshanly G.I., Kuliyeve S.A., Mehmet D.T. Obtaining of alkaline from aluminate solution by electro dialysis method. Azerbaijan Chemical Journal. 2023. №. 2. P. 154–162.
11. Vetchinkina T.N., Tuzhilin A.S., Balmaev B.G. Decomposition and Concentration of Aluminate Solutions by Electro dialysis. Russian Metallurgy (Metally). 2022. Vol. 2022. No. 12. P. 1511–1517.
12. Тодоров С.А., Лайнер Ю.А., Медведев А.С. Утилизация низкоконцентрированных растворов с использованием электро диализа. Известия Высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2004. № 3. С. 37–39.
13. Lainer Y.A., Gorichev I.G., Todorov S.A. Aluminum hydroxide nucleation kinetics and mechanism during the electro dialysis decomposition of aluminate solutions. Russian Metallurgy (Metally). 2008. Vol. 2008. P. 301–305.
14. Yan H., Xue Sh., Wu C., Wu Y., Xu T. Separation of NaOH and NaAl (OH)₄ in alumina alkaline solution through diffusion dialysis and electro dialysis. Journal of Membrane Science. 2014. Vol. 469. P. 436–446.

References

1. Shepelev I.I., Pilyaeva O.V., Es'kova E.N., Kiryushin E.V. Vnedrenie ekologicheskikh meropriyatii s tsel'yu snizheniya vozdeistviya glinozemnogo proizvodstva na sostoyanie prirodnoi sredy. Problemy regional'noi ekologii. 2021. № 3. S. 10–14.
2. Zhang Y., Shi Q., Luo M., Wang H., Qi X., C.-H. Hou, Li F., Ai Z., Araruna Junior J.T. Improved bauxite residue dealcalization by combination of aerated washing and electro dialysis. J. Hazard. Mater. 2019. Vol. 364. P. 682–690.
3. Hu B., Mu Z.D. Treatment of wastewater from alumina plant by electro dialysis. IOP Conf. Ser.: Earth Env. Sci. 2019. Vol. 295(3). P. 1–6. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/295/3/032090>
4. Gurreri L., Tamburini A., Cipollina A., Micale G. Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery. A systematic review on progress and perspectives. Membranes. 2020. Vol. 10. No. 7. P. 146.
5. Sedighi M., Usefi M.M.B., Ismail A.F., Ghasemi M. Environmental sustainability and ions removal through electro dialysis desalination: Operating conditions and process parameters. Desalination. 2023. Vol. 549. P. 116319.
6. Yan H., Wu C., Wu Y. Separation of alumina alkaline solution by electro dialysis: Membrane stack configuration optimization and repeated batch experiments. Separation and Purification Technology. 2015. Vol. 139. P. 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.004>.
7. Druzhinin K.E., Vasyunina N.V., Nemchinova N.V., Gil'manshina T.R. Ochkistka otkhodyashchikh gazov pechei spekaniya s ispol'zovaniem podshlamovoi vody v kachestve gazoochkistnogo rastvora. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2020. T. 24. № 3. S. 4–9.
8. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, Desalination. 2010 Vol. 264. P. 268–288.
9. Hu B., Mu Z.D. Treatment of wastewater from alumina plant by electro dialysis. IOP Conf. Ser.: Earth Env. Sci. 2019. Vol. 295(3). P. 1–6. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/295/3/032090>.
10. Haydarov A.A., Alyshanly G.I., Kuliyeve S.A., Mehmet D.T. Obtaining of alkaline from aluminate solution by electro dialysis method. Azerbaijan Chemical Journal. 2023. №. 2. P. 154–162.
11. Vetchinkina T.N., Tuzhilin A.S., Balmaev B.G. Decomposition and Concentration of Aluminate Solutions by Electro dialysis. Russian Metallurgy (Metally). 2022. Vol. 2022. No. 12. P. 1511–1517.
12. Todorov S.A., Lainer Yu.A., Medvedev A.S. Utilizatsiya nizkokontsentrirrovannykh rastvorov s ispol'zovaniem elektrodializa. Izvestiya Vysshikh uchebnykh zavedenii. Tsvetnaya metallurgiya. 2004. № 3. S. 37–39.
13. Lainer Y.A., Gorichev I.G., Todorov S.A. Aluminum hydroxide nucleation kinetics and mechanism during the electro dialysis decomposition of aluminate solutions. Russian Metallurgy (Metally). 2008. Vol. 2008. P. 301–305.
14. Yan H., Xue Sh., Wu C., Wu Y., Xu T. Separation of NaOH and NaAl (OH)₄ in alumina alkaline solution through diffusion dialysis and electro dialysis. Journal of Membrane Science. 2014. Vol. 469. P. 436–446.

Н.В. Васюнина – канд. техн. наук, доцент, Сибирский Федеральный университет (СФУ), e-mail: nvvasyunina@yandex.ru • И.В. Дубова – канд. техн. наук, доцент, СФУ, e-mail: idubova@mail.ru • К.Е. Дружинин – заместитель директора, ООО «Индуст-ПРО», e-mail: Bearget@mail.ru • Т.Р. Гильманшина – канд. техн. наук., зав. кафедрой, СФУ, e-mail: gtr1977@gmail.com

N.V. Vasyunina – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Siberian Federal University (SFU), e-mail: nvvasyunina@yandex.ru • I.V. Dubova – Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, SFU, e-mail: idubova@mail.ru • K.E. Druzhinin – Deputy Director, Indast-PRO LLC, e-mail: Bearget@mail.ru • T.R. Gilmanshina – Cand. Sci. (Tech.), Head of Department, SFU, e-mail: gtr1977@gmail.com

ОЦЕНКА УГЛЕРОДНОГО СЛЕДА ПРОИЗВОДСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

¹Ю.В. Мозжегорова, ¹Г.В. Ильиных, ¹В.Н. Коротаев

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Представлены результаты анализа производства конструкционных материалов, используемых для изготовления оборудования, обеспечивающего жизненный цикл водорода. Выявлены аспекты жизненного цикла основных конструкционных материалов (сталь, алюминий, никель, медь, титан, платина, углепластики), применяемых в водородной энергетике. Приведены результаты оценки углеродного следа при производстве данных материалов в зависимости от технологий производства, используемого источника энергии и вторичного сырья. Установлено, что при создании водородной газотурбинной установки (ГТУ) основной вклад в углеродный след оказывают титановые (50,9 %) и никелевые (37,6 %) сплавы, несмотря на то, что более чем на 50 % ГТУ состоит из стали. Определено, что при производстве твердополимерных топливных элементов основной вклад в углеродный след вносят наименьшие по содержанию конструкционные материалы – платина (78,1 %) и углепластики (15,7 %) ввиду того, что имеют наибольший углеродный след на кг производимого материала.

Ключевые слова: углеродный след, конструкционные материалы, водородная энергетика

Статья поступила в редакцию 19.03.2024, доработана 27.08.2024, принята к публикации 05.09.2024

Assessment of the Carbon Footprint of Production of Construction Materials Used in Hydrogen Energy

¹Yu.V. Mozzhegorova, ¹G.V. Ilinykh, ¹V.N. Korotaev

¹Perm National Research Polytechnic University, 614000 Perm, Russia

The results of the analysis of production of construction materials used for manufacturing hydrogen life cycle equipment are presented. The aspects of the life cycle of the main construction materials (steel, aluminum, nickel, copper, titanium, platinum, carbon plastics) used in hydrogen power engineering are identified. The results of the carbon footprint assessment for the production of these materials are presented depending on the production technologies, the energy source used and the secondary raw materials. It is established that in the development of a hydrogen gas turbine unit (GTU) the main contribution to carbon footprint is made by titanium (50,9 %) and nickel (37,6 %) alloys, in spite of the fact that more than 50 % of GTU consists of steel. It has been determined that in the production of solid-polymer fuel cells the main contribution to the carbon footprint is made by the smallest construction materials — platinum (78,1 %) and carbon plastics (15,7 %) due to the fact that they have the largest carbon footprint per kg of produced material.

Keywords: carbon footprint, construction materials, hydrogen energy

Received 19.03.2024, revised 27.08.2024, accepted for publication 05.09.2024

DOI: 10.18412/1816-0395-2024-11-33-39

В настоящее время актуальным является использование экологически чистой, надежной и относительно экономичной энергии. На сегодняшний день ведутся активные разработки и исследования в области водородной энергетики, поскольку водород является топливом, при сжигании которого не образуются парниковые газы, а для его получения могут использоваться такие неисчерпаемые ресурсы, как вода и энергия солнца. Актуальность применения водорода в каче-

стве топлива обусловлена ограниченностью углеводородных источников энергии, негативным влиянием традиционных топлив на окружающую среду, недостаточной эффективностью "зеленой" энергетики [1].

В соответствии с Концепцией развития Водородной энергетики РФ помимо разработки и внедрения технологий получения низкоуглеродного водорода приоритетным является развитие производства оборудования, материалов, комплектующих и технологий применения водо-

родных энергоносителей в различных секторах экономики. Водород может быть использован в таких энергетических установках, как топливные элементы, двигатели внутреннего сгорания и газовые турбины. Однако для получения ожидаемого эффекта требуется достоверное определение углеродного следа на протяжении всего жизненного цикла водорода — от добычи сырья до конечного использования с учетом расхода основных ресурсов (электроэнергия, тепло, водопотребление и т.д.).

Основные конструкционные материалы, используемые в водородной энергетике, подразделяются на металлы и их сплавы (сталь, алюминий, никель и т.д.) и неметаллические материалы (композиты, полимеры и др.) [2–7].

Производство конструкционных материалов приводит к значительным воздействиям на окружающую среду, таким как выбросы парниковых газов, истощение природных ресурсов, потребление больших объемов водных ресурсов и т.д. Углеродный след конструкционных материалов может зависеть от добываемого сырья, технологий производства, используемого источника энергии, использования переработанного (вторичного) сырья, технологий улавливания и утилизации углекислого газа и пр. Таким образом, оценка углеродного следа и выявление аспектов жизненного цикла основных конструкционных материалов, использующихся

для производства оборудования, устройств и систем для водородной энергетике, является актуальной задачей.

В большинстве случаев в существующих исследованиях представлена оценка выбросов парниковых газов при производстве конструкционных материалов для оборудования, устройств и систем, используемых только на отдельных этапах жизненного цикла водорода. Данное исследование включает оценку углеродного следа при производстве основных конструкционных материалов на всех этапах жизненного цикла водорода.

Конструкционные материалы

Оборудование, устройства и системы, используемые на этапах жизненного цикла водорода, состоят из большого количества конструкционных материалов (более 30), в том числе различных сплавов, комбинированных и композиционных ма-

териалов. Оценка жизненного цикла устройств с декомпозицией на всю номенклатуру используемых конструкционных материалов связана с большими ограничениями, прежде всего доступностью актуальной информации. Поэтому на практике для оценки жизненного цикла устройств используют до 8–10 разновидностей приоритетных материалов, образующих основные выбросы парниковых газов при производстве.

Для анализа конструкционных материалов, применяемых в водородной энергетике, рассмотрены этапы жизненного цикла водорода с наиболее часто применяющимися технологиями:

- производство водорода — электролиз воды с протонообменной мембраной (ПОМ), электролиз воды в твердооксидном электролизере (ТОЭ), паровой риформинг метана;
- транспортировки водорода — трубопроводы, автоцистерны;
- хранения водорода — резервуары для сжатого и сжиженного водорода;
- использования водорода для производства электроэнергии — твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ), твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), газотурбинные установки (ГТУ).

В зависимости от технологии производства водорода, способа транспортировки и хранения водорода и устройства для его использования применяемая номенклатура конструкционных материалов может значительно различаться (табл. 1).

Для производства электролизеров с ПОМ используются металлы, такие как сталь, алюминевые, никелевые и медные сплавы, среди неметаллических материалов — композиты (углепластик, стеклопластик), синтетический каучук [4]. В твердооксидном электролизере помимо основных металлов используется перовскит в качестве катода, никелевые сплавы для анода и покрытия из керамических материалов для электродов. Установки по паровому риформингу ме-

Таблица 1. Конструкционные материалы, используемые на этапах жизненного цикла водорода

Table 1. Construction materials used in the stages of the hydrogen life cycle

Этап жизненного цикла водорода	Металлы					Неметаллические материалы		
	Сталь	Алюминий и его сплавы	Никель и его сплавы	Медь и ее сплавы	Прочее	Композиты	Полимеры	Прочее
Получение:								
электролиз воды с ПОМ [4]	+	+	+	+	Платина Кобальт	Углепластик, стеклопластик	ПЭВД Нейлон	Синтетический каучук
электролиз воды в ТОЭ [4, 5]	+	–	+	+	Платина	–	–	Керамика
паровой риформинг метана [6]	+	+	+	–	Платина	–	–	Керамика
Транспортировка:								
трубопроводы [2]	+	+	–	+	Кобальт	–	ПЭВД	–
автоцистерны [7]	+	+	–	–	–	Углепластик	ПЭВД ПА	–
Хранение:								
резервуары для сжатого водорода [5]	+	+	+	+	–	Углепластик	ПЭВД Нейлон	–
резервуары для сжиженного водорода [7]	+	+	–	–	Титан	Углепластик	–	–
Использование:								
ТПТЭ [5]	+	–	+	+	Титан Платина	Углепластик	ПЭТ	Графен, силикон
ТОТЭ [2, 5]	+	–	+	–	Платина	–	ПВХ	Керамика
ГТУ [3]	+	+	+	–	Титан	–	–	–

Примечание. ПЭВД – полиэтилен высокого давления, ПЭВД – полиэтилен низкого давления, ПА – полиамид, ПЭТ – полиэтилентерефталат, ПВХ – поливинилхлорид.

тана состоят из конструкционных материалов в виде стали, алюминиевых и никелевых сплавов, для мембран используется платина и керамические материалы [6].

Конструкционные материалы, используемые для систем и устройств по транспортировке и хранению водорода, подбираются таким образом, чтобы они выдерживали необходимые условия (температуру, давление), имели необходимые механические характеристики и не подвергались водородному охрупчиванию.

При использовании автомобильного транспорта водород перевозят в автоцистернах либо в сжатой газообразной форме, либо в жидкой форме. Основными конструкционными материалами, которые используются для автоцистерн, являются аустенитная коррозионно-стойкая сталь и алюминиевые сплавы [7]. В некоторых случаях вкладыши для автоцистерн могут изготавливаться из ПЭНД (полиамида), для укрепления стенок цистерн — углепластики.

При производстве трубопроводов для транспортировки водорода используются сталь, алюминиевые и медные сплавы, а также полимерные материалы. Пластик, такой как ПЭВД, используется при облицовке труб небольшого диаметра (толщина слоя 5 мм), обеспечивая гибкость и устойчивость к коррозии. В настоящее время при изготовлении труб для транспортировки водорода используются низкоуглеродные стали с покрытиями или лайнерами из алюминиевых или медных сплавов, что увеличивает устойчивость к водородной коррозии и срок службы, снижая при этом потери водорода при транспортировке [2].

При производстве резервуаров для хранения сжатого водорода используются сталь, алюминиевые, никелевые и медные сплавы, углепластик, ПЭНД и нейлон. Для хранения сжиженного водорода — сталь, алюминиевые и титановые сплавы, углепластик и стеклопластик [5,

7]. Для хранения или транспортирования сжатого водорода при давлениях 350–700 бар используются резервуары, изготовленные из композитов (углепластики) с вкладышами и закладными из стали, алюминия либо с полимерными покрытиями [5].

При анализе ранее проведенных исследований по оценке этапа производства устройств по использованию водорода для производства электроэнергии (топливные элементы, ГТУ) [2, 3, 6] было установлено, что учитывают порядка 2–15 различных конструкционных материалов. Основными материалами для производства топливных элементов является сталь (более 60 %), используемая для корпусных комплектующих, никелевые и медные сплавы, полимеры, углепластики и титан (в случае с ТПТЭ) и платина для изготовления катализаторов для основных токообразующих реакций [2, 5]. В ТОТЭ в качестве электролита, проводящего ионы кислорода, используется изолирующая твердооксидная керамика, чаще всего из циркония, стабилизированного иттрием. [2, 5]. При оценке этапа производства ГТУ в среднем выделяются 4–5 материалов, основными из которых являются металлы: сталь, алюминий, титан и никель [3].

На основании проведенного анализа конструкционных материалов, используемых на этапах жизненного цикла водорода, для последующей оценки были выбраны приоритетные материалы, используемые в большем количестве и/или образующие наибольший углеродный след при производстве — сталь, алюминий, никель, медь, титан и их сплавы, платина, углепластик.

Влияние жизненного цикла конструкционных материалов на углеродный след

Углеродный след конструкционных материалов так или иначе связан с различными аспектами жизненного цикла.

Углеродный след при производстве конструкционных материалов зависит от технологии и метода производства (например, доменная или электродуговая печь для стали), используемого сырья (первичное сырье или вторичное сырье), источника используемой электроэнергии (ТЭС, АЭС, ВЭИ и т.д.) и т.д.

Сталь. Для производства устройств и систем, используемых в водородной энергетике, сталь является одним из основных металлов. Производство чугуна и стали входит в число крупнейших промышленных источников выбросов углекислого газа в мире, на их долю приходится 25–30 % производственного сектора и 6–8 % общих выбросов парниковых газов в мире. Углеродный след выпуска стали складывается из трех этапов производства: добыча железной руды, получение железа и выплавка стали. Добыча железной руды относительно углеродоэффективна (0,25 т CO_2 -экв./т). Технологии выплавки стали оказывают значительное влияние на углеродный след. При использовании доменной печи с последующим выжиганием углерода в кислородно-конвертерном процессе выбросы составляют 2,32 т CO_2 -экв./т стали, при переплавке в электродуговой печи с использованием металлолома — 0,67 т CO_2 -экв./т, с использованием железа прямого восстановления — 1,65 т CO_2 -экв./т [8].

На выбросы CO_2 влияет источник электроэнергии. Так, углеродный след стали, произведенной с использованием электроэнергии, полученной из угля, составляет 1,9 т CO_2 -экв./т, при использовании ВИЭ и природного газа — 1,4 т CO_2 -экв./т, при использовании ВИЭ и водорода — 0,76 т CO_2 -экв./т. Каждая тонна лома, используемого для производства стали, позволяет снизить углеродный след до 0,4 т CO_2 -экв./т, потребление сырья, используемого для производства первичного материала, — 1,4 т железной руды, 740 кг угля и 120 кг известняка [8].

Алюминий и его сплавы. В настоящее время почти во всех процессах первичной выплавки алюминия используются угольные аноды, которые выделяют CO_2 в процессе электролиза (4,28 т CO_2 -экв./т). Подразделение компании "TÜV AUSTRIA Standards & Compliance" (Австрия) провело независимую верификацию показателей выбросов парниковых газов при производстве алюминия на Красноярском алюминиевом заводе "РУСАЛ" (Россия) и подтвердило, что алюминий, произведённый по технологии инертного анода с использованием энергии ГЭС, имеет удельные выбросы — 0,01 т CO_2 -экв./т металла. В зависимости от используемой энергии для производства алюминия углеродный след при использовании угля составляет 16,5 т CO_2 -экв./т, при использовании природного газа — 7,5 т CO_2 -экв./т, ГЭС — 2,4 т CO_2 -экв./т. Углеродный след при использовании вторичного сырья для производства алюминиевых сплавов составляет 0,6 т CO_2 -экв./т. При этом энергетические затраты на переплавку алюминия составляют всего 5 % от энергетических затрат на производство первичного алюминия [9].

Никель и его сплавы. Углеродный след никеля зависит от того, из какой руды он был произведен и какого класса. Углеродный след никеля класса 1 из сульфидной руды составляет 7,19 т CO_2 -экв./т, из латеритной руды — 27,5 т CO_2 -экв./т. Углеродный след никеля, произведённого с использованием угля, составляет 14,0 т CO_2 -экв./т, смешанных источников энергии — 14,0 т CO_2 -экв./т, с использованием ГЭС — 7,0 т CO_2 -экв./т, с использованием энергии природного газа — 6,0 т CO_2 -экв./т [10]. Никель и его сплавы, включая коррозионностойкие и жаропрочные сплавы (к примеру, используются в камере сгорания, турбине высокого давления и силовой турбине ГТУ), практически на 100 % подлежат вторичной переработке и могут быть переработаны бесконечно

без потери качества. Никель сохраняет большую часть своей первичной металлической ценности: ломы премиум-класса обычно содержат не менее 95 % стоимости первичного металла [11].

Медь и ее сплавы. Основными факторами, влияющими на углеродный след меди, являются использование различных марок руд и источников электроэнергии. Углеродный след производства меди и его сплавов в зависимости от производственного процесса (технологии плавки): при использовании пиromеталлургического метода — 1,1–8,5 т CO_2 -экв./т; при использовании гидрометаллургического метода — 1,1–7,6 т CO_2 -экв./т [12]. Использование разных источников энергии для производства меди влияет на углеродный след, при использовании смешанных источников энергии — 3,2 т CO_2 -экв./т, при использовании ВИЭ — 0,6 т CO_2 -экв./т. Вторичную медь можно извлечь из большинства видов конечной продукции и вернуть в производственный процесс без потери качества при переработке. Получение вторичной меди зависит от качества исходного материала и используемого металлургического процесса, при этом углеродный след снижается до 0,2–1,9 т CO_2 -экв./т [12].

Титан и его сплавы. Процесс получения металлического титана из руды достаточно трудоёмкий и дорогостоящий. Российская компания "ВСМПО-АВИСМА" — крупнейший в мире производитель титана, на долю которого приходится около 25 % мирового рынка титана. Углеродный след производства титановых сплавов зависит от многих факторов, таких как первичное сырьё, технология производства, источник электроэнергии, и составляет от 3,2 до 37,0 т CO_2 -экв./т. При производстве титана из природного рутила методом Кролла углеродный след составляет 35,6 т CO_2 -экв./т [13]. Использование переработанных титановых порошков при производстве тита-

на снижают углеродный след до 7,8 т CO_2 -экв./т. Однако при использовании переработанных титановых сплавов ограничены возможности изготовления ответственных деталей для ГТУ вследствие снижения у получаемых изделий прочностных свойств и устойчивости к высоким температурам.

Платина. Платина является чрезвычайно дефицитным ресурсом. С физико-химической точки зрения платина отличается высокой стабильностью и проявляет исключительную каталитическую активность, что делает ее наиболее широко используемым материалом в электролизерах и топливных элементах. Платина добывается и производится, в частности, в таких странах, как Южно-Африканская Республика, Российская Федерация, Канада, США, Зимбабве и Колумбия [14].

По данным работы [14], использование переработанной платины позволит снизить углеродный след до 1,35 тыс. т CO_2 -экв./т, что на 95 % ниже в сравнении с углеродным следом первичной платины (27,0 тыс. т CO_2 -экв./т). Значительное экологическое преимущество переработанной платины объясняется затратами энергии на первичную добычу руды, которые в 70–100 раз превышают затраты на переработку платины по сравнению с добычей руды.

Углепластики. Углепластики отличаются высокой прочностью, жесткостью, малой массой и по удельным характеристикам могут превосходить конструкционную сталь.

Углеродный след производства углепластика зависит от сырья, используемого для производства углеродного волокна (УВ). Так, при использовании УВ в углепластике на основе полиакрилонитрила (ПАН) углеродный след составляет 38,9 т CO_2 -экв./т, при использовании УВ на основе лигнина — 1,5 т CO_2 -экв./т. При использовании природного газа как источника энергии углеродный след углепластика составляет 21,51 т

CO₂-экв./т, при использовании ВИЭ — 10,43 т CO₂-экв./т. Напрямую использование переработанного углепластика невозможно, так как необходима достаточно сложная схема обращения с отходами углепластика. Для производства углепластика может использоваться вторичное УВ, имеющее меньший углеродный след (2,6 т CO₂-экв./т) в сравнении с первичным УВ (22,4 т CO₂-экв./т), при этом снижается потребление электроэнергии на 15 % [15].

Производство рассмотренных конструкционных материалов ежегодно увеличивается и имеет повышенный спрос в водородной энергетике, что приводит к увеличению выбросов парниковых газов. Для снижения выбросов парниковых газов при производстве конструкционных материалов необходимо увеличить переработку руд более низкого качества (для металлов), использовать вторичное сырье и ВИЭ. Можно ожидать, что по мере развития технологий и оптимизации производственных процессов углеродный след конструкционных материалов из вторичного сырья будет снижаться. С другой стороны, углеродный след для производства металлов из первичных источников со временем будет увеличиваться вследствие снижения содержания руд.

Углеродный след при производстве конструкционных материалов

Углеродный след производства конструкционных материалов различается в России и в мире вследствие разницы используемого сырья, способа добычи/производства, используемых источников энергии, доли используемого вторичного сырья. В табл. 2 представлены средние значения углеродного следа основных конструкционных материалов в мире и в России.

Из полученных результатов видно, что углеродный след производства стали, алюминия и никеля в РФ ниже, чем угле-

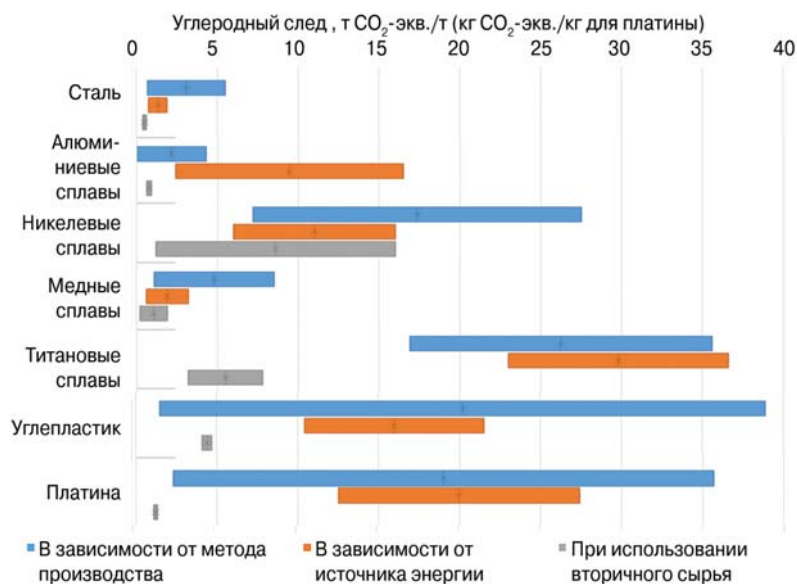


Рис. 1. Углеродный след основных конструкционных материалов, используемых в водородной энергетике [11, 12–15]

Fig. 1. Carbon footprint of the main construction materials used in hydrogen power engineering [11, 12–15]

родный след для этих материалов в среднем по миру. Это в большинстве случаев связано с использованием низкоуглеродных источников энергии (ГЭС, природный газ), усовершенствованными технологиями выплавки металлов и большим масштабом использования вторичного сырья при производстве стали. Высокое значение углеродного следа при производстве платины в сравнении с другими конструкционными материалами (выше в 1000 раз на тонну материала) связано с высоким потреблением электроэнергии при добыче и обогащении руды.

Для оценки углеродного следа при производстве основных конструкционных материалов были рассмотрены различные технологии производства, использование разных источников энергии и вторичного сырья (рис. 1).

По результатам оценки углеродного следа при производстве основных конструкционных материалов определено, что наибольший углеродный след имеет платина (2,3–35,6 кг CO₂-экв./т), углепластик (до 39,5 т CO₂-экв./т) и титановые сплавы (3,2–37,0 т CO₂-экв./т). Наименьший углеродный след при производстве имеют сталь (до

5,1 т CO₂-экв./т) и медные сплавы (до 8,5 т CO₂-экв./т).

Таким образом, углеродный след основных конструкционных материалов, используемых в водородной энергетике, может отразиться на углеродном следе всех этапов жизненного цикла водорода. Определено, что наибольшее влияние на углеродный след конструкционных материалов оказывает метод производства, количество и вид потребленной электрической энергии. Структура электрогенерирующих мощностей различных стран, а также различных регионов в пределах одной страны значительно отличаются друг от друга и зависят от климатических и географических условий,

Таблица 2. Углеродный след, т CO₂-экв./т, производства основных конструкционных материалов в мире и России [3]

Table 2. Carbon footprint, t CO₂eq/t, of production of main construction materials in the world and Russia [3]

Материал	В мире	В России
Сталь	1,6	1,4
Алюминий	12,5	4,0
Никель	13,0	8,1
Медь	3,7	5,7
Титан	18,5	н/д*
Платина	14750	21200
Углепластик	36,0	н/д*

*н/д – нет данных.

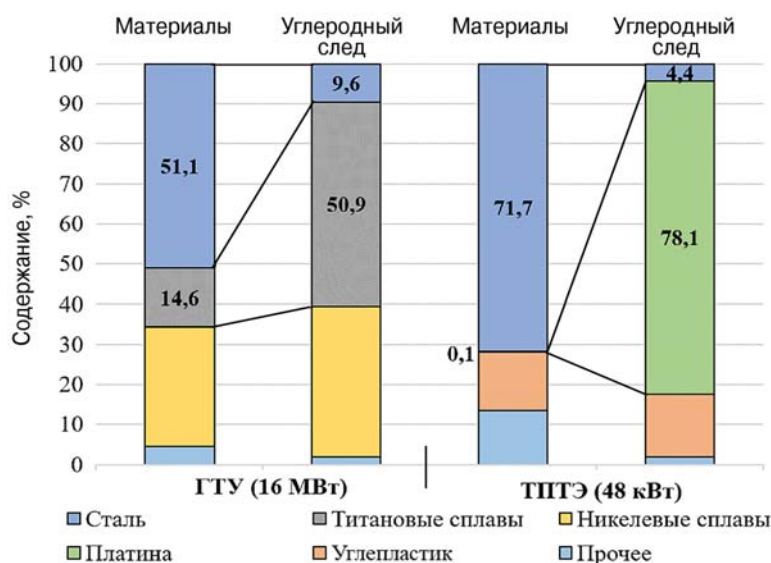


Рис. 2. Вклад конструкционных материалов в углеродный след производства устройств по использованию водорода

Fig. 2. Contribution of construction materials to the carbon footprint of production of hydrogen utilization plants

доступности топлива, природных ресурсов, уровня промышленного и технологического развития и др.

Углеродный след используемой электроэнергии для производства конструкционных материалов сказывается на результатах оценки углеродного следа производства устройств и систем, используемых в водородной энергетике. Использование электроэнергии, полученной из ВИЭ, для производства конструкционных материалов (например, "зеленая" сталь) будет иметь углеродный след намного ниже, чем при использовании энергии ископаемого топлива.

Для определения того, какой вклад конструкционные материалы вносят при производстве устройств по использованию водорода различной мощности и массой, была проведена оценка содержания конструкционных материалов и углеродного следа для газотурбинной установки (мощностью 16 МВт) и твердополимерного топливного элемента (мощностью 48 кВт), результаты представлены на рис. 2.

Проведенная оценка углеродного следа при производстве устройств по использованию водорода позволила определить вклад конструкционных материалов. При производстве газо-

турбинной установки основной вклад в углеродный след вносят титановые (50,9 %) и никелевые (37,6 %) сплавы, несмотря на то что более чем на 50 % ГТУ состоит из стали. Основным конструкционным материалом, используемым для производства ТПТЭ, является сталь (71,7 %), наименьшим по содержанию материалом является платина (0,1 %). Однако при производстве ТПТЭ основной вклад в углеродный след вносят платина (78,1 %) и углепластики (15,7 %) ввиду того, что имеют наибольший углеродный след на кг производимого материала.

Сравнивая ГТУ и ТПТЭ на 1 МВт установленной мощности, следует отметить, что углеродный след при производстве конструкционных материалов для топливного элемента выше (30 кг CO_2 -экв./МВт), чем для газовой турбины (0,11 кг CO_2 -экв./МВт). Это может быть связано с тем, что при производстве ГТУ используются конструкционные материалы с меньшим углеродным следом и ГТУ может вырабатывать большую электрическую мощность в сравнении с ТПТЭ на единицу массы конструкции.

Таким образом, для снижения углеродного следа устройств по использованию во-

дорода необходимо использовать исходные конструкционные материалы с наименьшим углеродным следом либо заменить на более экологичные конструкционные материалы.

Выводы

Водород является перспективным энергоресурсом с точки зрения декарбонизации промышленности и может быть использован в энергоносителях, таких как топливные элементы, двигатели внутреннего сгорания и газовые турбины, водородные энергетические установки для транспорта и энергетики. В водородной энергетике используется большое количество конструкционных материалов для производства оборудования, устройств и систем по получению, транспортированию, хранению и использованию водорода.

Выявленные аспекты жизненного цикла основных конструкционных материалов (сталь, алюминий, никель, медь, титан, платина, углепластики), используемых в водородной энергетике, позволили оценить их влияние на углеродный след. Оценка содержания конструкционных материалов и углеродного следа для устройств по использованию водорода показала, что при производстве ГТУ основной вклад в углеродный след оказывают титановые сплавы (50,9 %) и никелевые сплавы (37,6 %), при производстве ТПТЭ — платина (78,1 %) и углепластики (15,7 %), наименьшие по содержанию конструкционные материалы.

Декарбонизация производства конструкционных материалов, используемых на этапах жизненного цикла водорода, путем улавливания углекислого газа и использования ВИЭ имеет решающее значение для перехода стран к низкоуглеродной энергетике. Таким образом, более чистое производство конструкционных материалов приводит к снижению общих выбросов парниковых газов на этапах жизненного цикла водорода.

Исследование проведено при финансовой поддержке Минобрнауки России, проект FSNM-2023-0004 "Водородная энергетика. Материалы и технология хранения, транспортировки и применения водорода и водородсодержащих смесей".

The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FSNM-2023-0004 "Hydrogen energy. Materials and technology for storing, transporting and using hydrogen and hydrogen-containing mixtures").

Литература

1. Соснина Е.Н., Маслеева О.В., Крюков Е.В., Эрдили Н.И. Экологическая оценка жизненного цикла мини-ТЭЦ с различными типами двигателей. Известия ТулГУ. Технические науки. 2021. Вып. 4. С. 206–214.
2. Gulienetti A. Towards hydrogen transportation in gas transmission pipelines. Tesi Di Laurea Magistrale in Energy Engineering — Ingegneria Energetica, 2020. 155 p. [Электронный ресурс]. URL: https://www.politesi.polimi.it/retrieve/cb117ce4-c6cb-4566-aa4e-58211dd6f58a/2021_12_Gulienetti.pdf (дата обращения 13.01.2024).
3. Mozzhegorova Y., Ilinykh G., Korotaev V. Life Cycle Assessment of a Gas Turbine Installation. Energies. 2024. Vol. 17. P. 345.
4. Alamiery A. Advancements in materials for hydrogen production. A review of cutting-edge technologies. ChemPhysMater. 2024. Vol. 3. P. 64–73.
5. Baum Z.J., Diaz L.L., Konovalova T., Zhou Q.A. Materials Research Directions Toward a Green Hydrogen Economy. A Review. ACS Omega. 2022. Vol. 7. P. 32908–32935.
6. Quon W. A Compact and Efficient Steam Methane Reformer for Hydrogen Production. A Dissertation Presented to The Faculty of the Department of Chemical and Biomolecular, Engineering University of Houston. 2012. August. 432 p.
7. Kim M.-S., Lee T., Son Y., Park J., Kim M., Eun H., Park J.-W., Kim Y. Metallic Material Evaluation of Liquid Hydrogen Storage Tank for Marine Application Using a Tensile Cryostat for 20 K and Electrochemical Cell. Processes. 2022. Vol. 10. P. 2401.
8. Sustainability Indicators 2023 report. [Электронный ресурс]. URL: <https://worldsteel.org/steel-topics/sustainability/sustainability-indicators/> (дата обращения 19.01.2024).
9. Greenhouse Gas Emissions — Aluminium Sector. [Электронный ресурс]. URL: <https://international-aluminium.org/statistics/greenhouse-gas-emissions-aluminium-sector/> (дата обращения 27.09.2023).
10. Wei W. Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions of Nickel Products. Energies. 2020. Vol. 13(21). P. 5664.
11. Энциклопедия технологий 2.0: Производство металлов. Гл. ред. Д. О. Скобелев. ФГАУ "НИИ "ЦЭПП". М., СПб., Реноме, 2022. 378 с.
12. Nilsson A.E., Aragonés M.M., Arroyo F., Dunon V., Angel H., Komnitsas K., Willquist K. Review of the Carbon Footprint of Cu and Zn Production from Primary and Secondary Sources. Minerals. 2017. Vol. 7. P. 168.
13. Lyons R., Newell A., Ghadimi P., Papakostas N. Environmental impacts of conventional and additive manufacturing for the production of Ti-6Al-4V knee implant: A life cycle approach. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2021. Vol. 112 (2). P. 787–801.
14. Hwang H., Kweon T., Kang H., Hwang Y. Resource and Greenhouse Gas Reduction Effects through Recycling of Platinum Containing Waste. Sustainability. 2024. Vol. 16. P. 80.
15. Kanemasu M., Nishimura W., Yoshikawa A., Yamamori T., Kobayashi R. Reduction of Environmental Impact by Recycling Waste Composite Material for Aircraft. Mitsubishi Heavy Industries Technical Review. 2018. Vol. 55. No. 2. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.mhi.co.jp/technology/review/pdf/e552/e552040.pdf> (дата обращения: 10.02.2024).

References

1. Sosnina E.N., Masleeva O.V., Kryukov E.V., Erdili N.I. Ekologicheskaya otsenka zhiznennogo tsikla mini-TETs s razlichnymi tipami dvigatelei. Izvestiya TulGU. Tekhnicheskie nauki. 2021. Vyp. 4. S. 206–214.
2. Gulienetti A. Towards hydrogen transportation in gas transmission pipelines. Tesi Di Laurea Magistrale in Energy Engineering — Ingegneria Energetica, 2020. 155 p. [Elektronnyi resurs]. URL: https://www.politesi.polimi.it/retrieve/cb117ce4-c6cb-4566-aa4e-58211dd6f58a/2021_12_Gulienetti.pdf (data obrashcheniya 13.01.2024).
3. Mozzhegorova Y., Ilinykh G., Korotaev V. Life Cycle Assessment of a Gas Turbine Installation. Energies. 2024. Vol. 17. P. 345.
4. Alamiery A. Advancements in materials for hydrogen production. A review of cutting-edge technologies. ChemPhysMater. 2024. Vol. 3. P. 64–73.
5. Baum Z.J., Diaz L.L., Konovalova T., Zhou Q.A. Materials Research Directions Toward a Green Hydrogen Economy. A Review. ACS Omega. 2022. Vol. 7. P. 32908–32935.
6. Quon W. A Compact and Efficient Steam Methane Reformer for Hydrogen Production. A Dissertation Presented to The Faculty of the Department of Chemical and Biomolecular, Engineering University of Houston. 2012. August. 432 p.
7. Kim M.-S., Lee T., Son Y., Park J., Kim M., Eun H., Park J.-W., Kim Y. Metallic Material Evaluation of Liquid Hydrogen Storage Tank for Marine Application Using a Tensile Cryostat for 20 K and Electrochemical Cell. Processes. 2022. Vol. 10. P. 2401.
8. Sustainability Indicators 2023 report. [Elektronnyi resurs]. URL: <https://worldsteel.org/steel-topics/sustainability/sustainability-indicators/> (data obrashcheniya 19.01.2024).
9. Greenhouse Gas Emissions — Aluminium Sector. [Elektronnyi resurs]. URL: <https://international-aluminium.org/statistics/greenhouse-gas-emissions-aluminium-sector/> (data obrashcheniya 27.09.2023).
10. Wei W. Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions of Nickel Products. Energies. 2020. Vol. 13(21). P. 5664.
11. Entsiklopediya tekhnologii 2.0: Proizvodstvo metallov. Gl. red. D. O. Skobelev. FGAU "NII "TsEPP". M., Spb., Renome, 2022. 378 s.
12. Nilsson A.E., Aragonés M.M., Arroyo F., Dunon V., Angel H., Komnitsas K., Willquist K. Review of the Carbon Footprint of Cu and Zn Production from Primary and Secondary Sources. Minerals. 2017. Vol. 7. P. 168.
13. Lyons R., Newell A., Ghadimi P., Papakostas N. Environmental impacts of conventional and additive manufacturing for the production of Ti-6Al-4V knee implant: A life cycle approach. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2021. Vol. 112 (2). P. 787–801.
14. Hwang H., Kweon T., Kang H., Hwang Y. Resource and Greenhouse Gas Reduction Effects through Recycling of Platinum Containing Waste. Sustainability. 2024. Vol. 16. P. 80.
15. Kanemasu M., Nishimura W., Yoshikawa A., Yamamori T., Kobayashi R. Reduction of Environmental Impact by Recycling Waste Composite Material for Aircraft. Mitsubishi Heavy Industries Technical Review. 2018. Vol. 55. No. 2. [Elektronnyi resurs]. URL: <https://www.mhi.co.jp/technology/review/pdf/e552/e552040.pdf> (data obrashcheniya: 10.02.2024).

Ю.В. Мозжегорова – канд. техн. наук, доцент, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), e-mail: juliagubaha@mail.ru
 ● Г.В. Ильиных – канд. техн. наук, доцент, ПНИПУ, e-mail: galina.perm.59@yandex.ru ● В.Н. Коротаев – д-р техн. наук, профессор, ПНИПУ, e-mail: korotaev@pstu.ru

Yu.V. Mozzhegorova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Perm National Research Polytechnic University (PNRPU), e-mail: juliagubaha@mail.ru ● G.V. Ilinykh – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, PNRPU, e-mail: galina.perm.59@yandex.ru ● V.N. Korotaev – Dr. Sci. (Eng.), Professor, PNRPU, e-mail: korotaev@pstu.ru

СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Часть 2. Переработка электродных материалов

¹Д.А. Шляпин, ¹Ю.В. Суровикин, ¹И.В. Мишаков, ²Д.В. Агафонов,
¹О.В. Нецкина

¹Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск,

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

Описаны подходы к утилизации литий-ионных аккумуляторов с использованием методов гидрометаллургической и пирометаллургической переработки, рассмотрены их преимущества и недостатки. Обозначен глобальный характер проблемы, связанной с высокими темпами роста рынка литий-ионных аккумуляторов и неразвитостью инфраструктуры для их утилизации, что ведёт к загрязнению окружающей среды токсичными компонентами аккумуляторов. Сделан вывод о том, что разработку новых технических решений в этой области необходимо вести, соблюдая баланс между экономической эффективностью и соблюдением экологических норм.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, утилизация, гидрометаллургическая переработка, пирометаллургическая переработка, *direct recycling*, извлечение металлов

Статья поступила в редакцию 05.08.2024, доработана 27.08.2024, принята к публикации 19.09.2024

Methods of Utilization of Lithium-ion Batteries Part 2. Recycling of electrode materials

¹D.A. Shlyapin, ¹Yu.V. Surovikin, ¹I.V. Mishakov, ²D.V. Agafonov, ¹O.V. Netskina

¹Institute of Catalysis SB RAS, 630090 Novosibirsk, Russia,

²Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), 190013 Saint-Petersburg, Russia

Approaches to the utilization of lithium-ion batteries using hydrometallurgical and pyrometallurgical recycling methods are described, their advantages and disadvantages are considered. The global nature of the problem associated with high growth rates of lithium-ion batteries market and underdeveloped infrastructure for their utilization, which leads to environmental pollution by toxic components of batteries, is outlined. It is concluded that the development of new technical solutions in this area should be carried out with a balance between economic efficiency and compliance with environmental standards.

Keywords: lithium-ion batteries, utilization, hydrometallurgical recycling, pyrometallurgical recycling, *direct recycling*, metal recovery

Received 05.08.2024, revised 27.08.2024, accepted for publication 19.09.2024

DOI: 10.18412/1816-0395-2024-11-40-46

Масштабная электрификация всех сфер жизнедеятельности человечества в рамках перехода на новый технологический уклад, основанный на использовании "зелёных" источников энергии (солнца, ветра, прилива-отлива), производительность которых переменна во времени, требует специальных устройств для запасания энергии на пике мощности и дальнейшей передачи потребителям в период ее недостатка. Стационарные системы хранения электрической энергии уже производятся в мире [1], они основаны на применении для этой

задачи литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Переводятся на электро тягу с питанием от ЛИА также наземный, морской и воздушный транспорт, а ноутбуки, носимая и бытовая электроника, снабжённые ЛИА, уже давно вошли в наш быт. Небольшие устройства содержат в среднем от 2 до 20 г лития, аккумулятор электромобиля — 20 кг лития, устройство запасания энергии мощностью 10 МВт — не менее 700 кг этого элемента [2]. При этом ЛИА в небольшом электронном устройстве требует замены через три года, в автомобиле, стационарной системе за-

пасания энергии — через пять-десять лет [2]. Общее накопленное количество отработанных ЛИА к 2030 г. может достигнуть 11 млн т, а ежегодный его прирост к 2040 г. — 340 тыс. т [3]. При этом утилизируется менее 1 % выводимых из эксплуатации ЛИА [1], в том числе автомобильных аккумуляторов перерабатывается менее 5 % [4, 5]. К 2035 г. ожидается утилизация всего 7 млн т ЛИА [6], в то время как предполагаемый спрос на литий через 20 лет в 2–6 раз превысит потенциал его действующих месторождений [4]. Проблема приобретает глобальный ха-

ракти и требует адекватных технологических решений.

Цель настоящего обзора — рассмотрение различных подходов к способам утилизации ЛИА.

Методы извлечения лития

Пирометаллургическая переработка. Метод пирометаллургической переработки (ПП) заключается в высокотемпературном восстановлении соединений, входящих в состав электродных материалов ЛИА (рис. 1) [4, 7]. Согласно [3], при ПП (см. рис. 1) отработанные ЛИА подвергаются воздействию высокой температуры в окислительной среде, что приводит к разложению и сгоранию органических материалов, входящих в конструкцию сепаратора и твёрдого электролита ЛИА. В шлаке, оставшемся после сжигания, концентрируются соединения лития, кобальта, никеля, меди, алюминия, кремния, кальция и некоторое количество железа. Кобальт, никель и медь восстанавливаются карботермическим методом; из образующегося сплава далее извлекают отдельные металлы или их соединения. При ПП также расходуется большое количество энергии вследствие необходимости поддержания высокой рабочей температуры (~1500 °C).

Преимущества ПП, согласно [3, 8]:

- процесс состоит из простых операций;
- отсутствует необходимость в разделении и измельчении;
- в результате образуются продукты, пригодные для производства новых катодных материалов.

Недостатки ПП, согласно [4, 8]:

- выброс парникового газа CO₂;
- потребление значительного количества энергии;
- образующийся сплав металлов (кобальта, никеля, меди) требует дальнейшей дорогостоящей переработки;
- большинство материалов, входящих в состав ЛИА (пла-

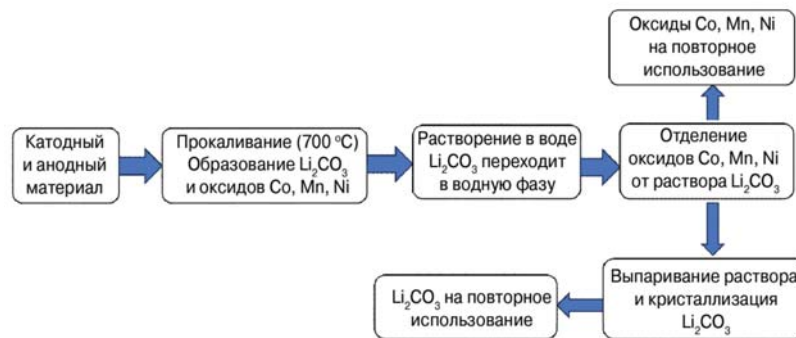


Рис. 1. Принципиальная схема ПП электродных материалов ЛИА [2]

Fig. 1. Principal scheme of the PR electrode materials of the LIA [2]

стик, графит и алюминий), теряются безвозвратно.

Согласно [7], к недостаткам ПП также следует отнести: образование токсичных газов при окислении компонентов электролита; необходимость сжигания полимеров, которые могут быть также вовлечены во вторичный оборот.

ПП экономически целесообразна при реализации в больших масштабах, однако отличается высокой энергоёмкостью. Кроме того, ПП не позволяет индивидуально выделить такие металлы, как литий, алюминий и марганец [4].

Гидрометаллургическая переработка. Метод гидрометаллургической переработки (ГП) предполагает выделение требуемых элементов/компонентов с помощью водных растворов химических реагентов (рис. 2) [4, 7]. Основные используемые реагенты — серная, соляная и азотная кислоты, водный раствор аммиака (NH₃ · H₂O), растворы гидроксидов натрия (NaOH) и калия (KOH) [4, 7, 9]. ГП основана на процессе выщелачивания кислотами или основаниями компонентов, входящих в состав ЛИА, с последующим их концентрированием и очисткой [3]. Необходимой предварительной стадией ГП служит механическая предобработка (МПО) — измельчение компонентов ЛИА. Ионы металлов извлекаются из полученного водного раствора с помощью таких методов, как ионный обмен, экстракция, химическое осаждение, элект-

ролиз. В качестве недостатков данного подхода указывается возможность потери части металлов как на стадии МПО, так и вследствие неполного извлечения металлов из раствора. С помощью ГП можно извлечь из компонентов ЛИА кобальт, литий, марганец, никель и, если присутствует, графит [9], не растворяющийся в результате обработки химическими агентами.

Согласно [3, 8], преимущества ГП:

- высокая чистота извлекаемых материалов;
- возможность повторного использования большинства компонентов ЛИА;
- низкая температура процесса, требующая меньших затрат энергии;
- более низкий уровень выбросов CO₂ по сравнению с ПП.

К недостаткам ГП, согласно [3, 8], следует отнести:

- увеличение стоимости разделения, поскольку такие элементы, как кобальт, никель, марганец, железо, медь и алюминий, в растворе имеют близкие свойства, что осложняет разделение;
- высокие затраты на процесс очистки сточных вод.

Согласно [7], недостатками ГП являются выделение в атмосферу соединений серы при работе с концентрированной серной кислотой и трудности, связанные с летучестью и сложностью регенерации в случае использования аммиака.

Применение ГП позволяет извлечь большую часть метал-

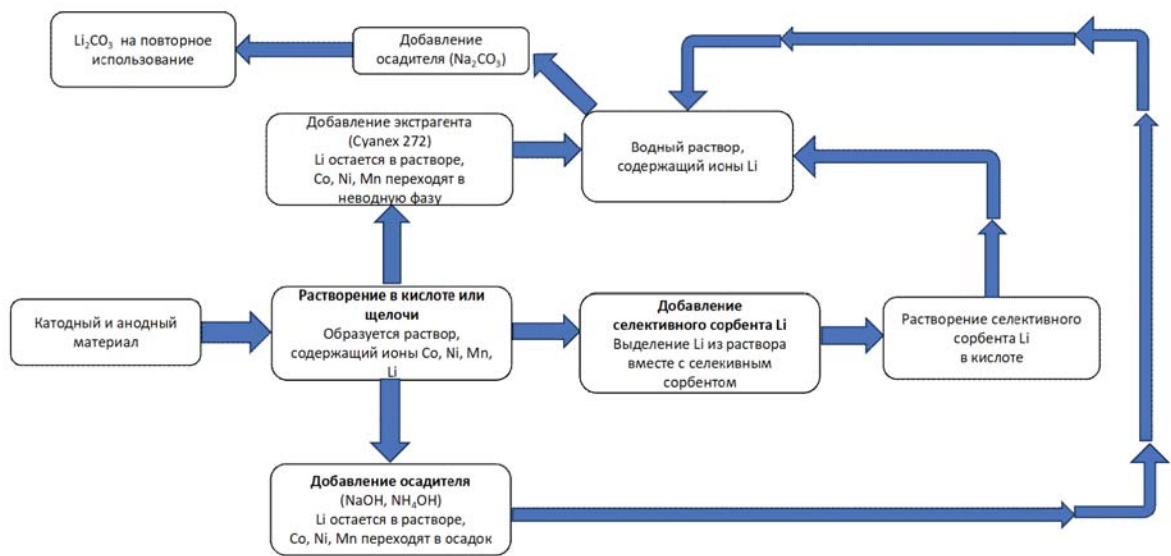


Рис. 2. Принципиальная схема ГП электродных материалов ЛИА [2]
Fig. 2. Principal scheme of the GR electrode materials of the LIA [2]

лов, содержащихся в ЛИА, используя комбинацию методов экстракции и разделения [4]. Тем не менее, при использовании этих методов реализация сложной комбинации процессов извлечения, в целом, оказывается весьма энергозатратной и требует большого количества реагентов.

Варьирование природы используемых растворителей — один из факторов, позволяющих повысить эффективность ГП. В качестве примера можно привести исследование [10], авторы которого задействовали

для извлечения компонентов ЛИА гидрофобные глубокоэвтектические растворители (HDESS) — новый класс растворителей, которые часто представляют собой смеси двух соединений, связанных водородными связями. Применив смеси "метилтриоктиламмоний хлорид (Aliquat 336) — L-ментол" и "Ди (2-этилгексил)фосфорная кислота (DEHPA) — L-ментол" для селективной экстракции ионов металлов, исследователи показали, что в оптимальных условиях: 80 °C; 2 М HCl, 6 ч, соотношение

"твёрдое вещество: жидкость" = 1:25, степень извлечения металлов (Li, Co, Al, Ni) превышает 98 %.

Электрохимическая экстракция лития (ЭЭЛ). Метод извлечения этого металла, по-видимому, наиболее экологичный (см. таблицу) и предполагает выделение лития из активных материалов электродов с помощью трёхэлектродной ячейки, снабжённой селективным литийпроводящим электролитом (рис. 3) [2]. Порошок активного электродного материала помещают в воду и вы-

Сравнительные характеристики методов извлечения лития [2]					
Comparative characteristics of lithium extraction methods [2]					
Показатель	Метод извлечения				Электрохимическая экстракция
	ПП	ГП			
		осаждение	экстракция	селективная адсорбция	
Эффективность извлечения, %	80–98,9	76–98,2	72–86,2	81,2	75–92
Чистота, %	98–99,95	96,5–99,97	74,2–99,97	>99,5	>99
Температура, °C	650–1700	50–100	60–90	30	Комнатная
Сложность	Две стадии: 1) прокаливание в отсутствие кислорода; 2) мокрая магнитная сепарация	Три стадии: 1) выщелачивание; 2) осаждение других металлов (регулирование pH); 3) осаждение лития;	Четыре стадии: 1) выщелачивание; 2) экстракция; 3) отделение раствора; 4) осаждение	Четыре стадии: 1) выщелачивание; 2) адсорбция на молекулярных ситах; 3) выщелачивание из молекулярных сит; 4) осаждение	Две стадии: 1) режим зарядки; 2) режим разрядки
Потенциальные загрязнители окружающей среды	Летучие органические соединения	Неорганические отходы Отходы, содержащие кислоты	Неорганические отходы. Отходы, содержащие кислоты Органические отходы	Отходы, содержащие кислоты	–
Степень коммерциализации	Процесс коммерциализован		Стадия научных исследований		

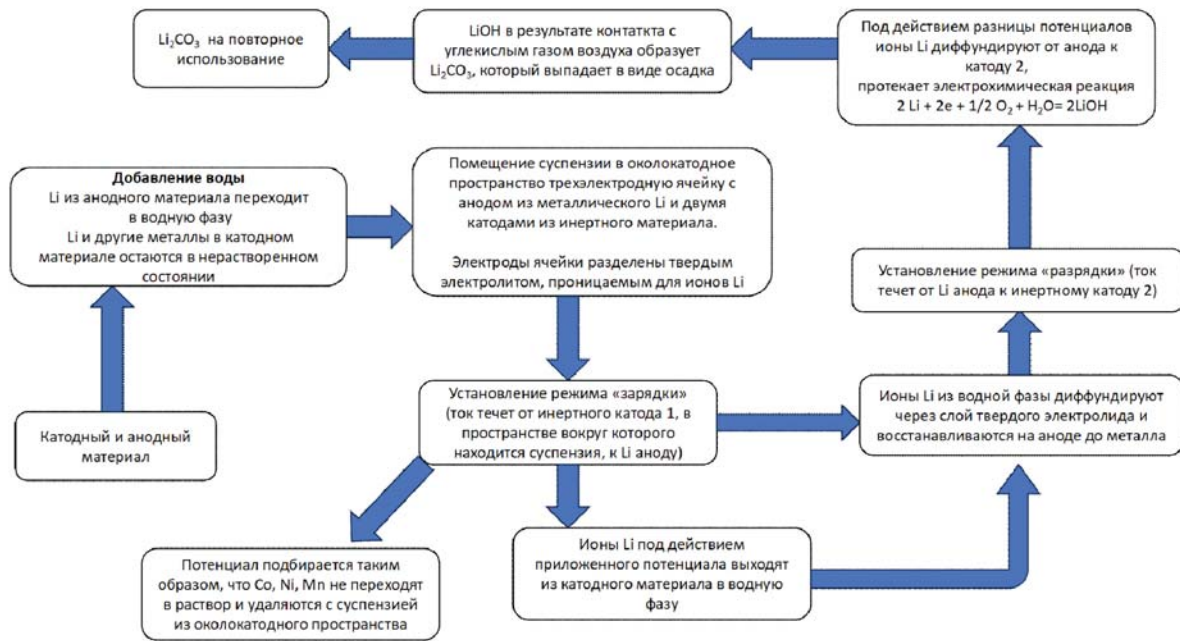
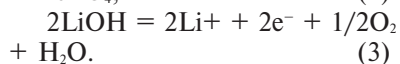
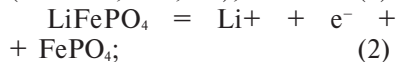
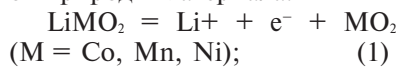


Рис. 3. Принципиальная схема извлечения лития из электродных материалов с помощью электрохимической экстракции [2]

Fig. 3. Principal scheme of lithium recovery from electrode materials by electrochemical extraction [2]

деляют литий с помощью керамического твёрдого электролита, проводящего ионы лития. Когда активный электродный материал помещают в воду, литий, находящийся в катодном материале, не растворяется, тогда как литий, содержащийся в анодном материале, растворяется в воде с образованием LiOH. При установлении режима зарядки литий переходит форму ионов Li(+) под действием приложенного потенциала, который подбирается специально в зависимости от природы материала:



Ионы лития далее диффундируют через твердый электролит и отлагаются в виде металла.

При установлении режима разрядки анод, на котором отложился литий ранее, становится катодом, и литий через литийпроводящий твёрдый электролит диффундирует к третьему электроду трехэлектродной ячейки, выполняющему роль анода. Происходит обратная (3) электрохимическая

реакция с образованием LiOH, который, вступая в контакт с CO₂, образует карбонат лития, осаждающийся в прианодном пространстве.

Direct recycling — извлечение основных компонентов без разрушения материалов ЛИА

Процесс Direct Recycling (DR) предполагает переработку с использованием исключительно физических способов разделения электродного материала без применения каких-либо химических процессов [3]. DR направлен на сохранение исходной химической структуры и технологической ценности материалов ЛИА путём их непосредственной переработки и повторного использования [4]. В основе лежит механическая разборка ЛИА с последующим отделением катодного и анодного материалов и их повторным использованием [7]. В подавляющем большинстве случаев предварительная сортировка и разбор отработанного ЛИА могут быть осуществлены только вручную, что связано со значительными отличиями для различных типов ЛИА, в том числе — в

форм-факторах ячеек различных производителей.

DR начинается с этапа разбора ЛИА вручную. При этом отработанные батареи разряжаются и разбираются на отдельные элементы; внешняя оболочка может быть снята и переработана отдельно. Далее с помощью жидкого или сверхкритического CO₂ удаляется электролит, после чего производят измельчение перерабатываемых компонентов и разделение катодных материалов [11, 12]. После удаления CO₂ электролит можно также использовать повторно [12]. Процесс DR, при котором сохраняется и вовлекается во вторичный оборот катодный материал, привлекает внимание благодаря низкому энергопотреблению и высокой скорости переработки [12].

В то время как для ГП и ПП материалов ЛИА необходимы значительные энергетические затраты [11], при DR образование отходов сводится к минимуму, а катодные материалы вовлекаются в переработку в виде многократных катодных смесей вместо отдельных компонентов [3]. Процесс DR более эффективен, чем ГП и ПП, поскольку

последние дают соли металлов, из которых далее необходимо получить аккумуляторные материалы [4]. DR позволяет сохранять ценность оригинальных аккумуляторных материалов при меньших затратах. Теоретически все компоненты ЛИА могут быть переработаны напрямую, включая графит, сепараторы, алюминиевые листы и электролиты. Как катодные, так и анодные материалы можно получить, восстановить и снова использовать без дополнительной обработки.

Методы повторного литирования оказались успешными в восстановлении катодных материалов ЛИА до первоначального состояния. Так, компания Re-Cell [13] показала, что повторное литирование искусственно состаренных коммерческих катодных материалов позволяет восстановить до 95 % их первоначальной ёмкости.

Основной недостаток подхода заключается в том, что в подавляющем большинстве случаев предварительная сортировка и разбор отработанного ЛИА может быть осуществлен только вручную.

Переработка ЛИА в Российской Федерации

В отечественной литературе представлен ряд технических решений, направленных на переработку ЛИА. Как правило, эти решения предполагают сочетание принципов ПП, ГП, МПО. Так, в патенте [14] описан способ переработки использованных ЛИА, включающий последовательные стадии измельчения, механического отсева металлических включений Cu и Al, удаление металлического Fe магнитной сепарацией, удаление органического связующего, выделение углерода методом флотации в концентрат, а лития и кобальта — в хвосты флотации, и наконец, получение из хвостов флотации товарных продуктов на основе кобальта и лития.

Патентом [15] защищен способ переработки ЛИА, включающий дробление, просеивание на виброситах дроблённого материала с получением фракций медно-алюминиевой фольги и пластика, прокаливание электродного материала, выщелачивание лития и его выделение с помощью катионита.

Патент [16] описывает технологию утилизации ЛИА и получения компонентов положительного электрода щелочных Ni-Cd аккумуляторов. Технология предусматривает измельчение и механическое разделение на несколько фракций, получение порошка графита и порошков оксидов Co, Li, Ni, Mn, Al. Оксид лития идёт на вторичное использование, а порошок графита, так же как и смесь гидроксидов никеля (II), кобальта (II), алюминия и марганца, можно применять как компонент положительного электрода щелочных Ni-Cd аккумуляторов.

В работах [17, 18] предложен одностадийный процесс отделения лития от попутных металлов при переработке ЛИА. Электродный материал, состоящий из анодного графита и катодного комплексного оксида, прокаливали при 400 °С, после чего выщелачивали компоненты раствором серной кислоты при температуре 60–90 °С в течение 2–3 ч. Далее в полученный раствор при температуре 40–80 °С добавляли шавелевую кислоту для осаждения нерастворимых в воде солей Co, Cu, Ni, Mn; степень осаждения металлов составляла не менее 99 %. Li при этом остаётся в растворе. После фильтрования в раствор добавляли Na_2CO_3 для получения конечного продукта — Li_2CO_3 . Оксалаты Co, Cu, Ni, Mn отправляются на прокаливание для дальнейшей переработки. Авторы исследования [19] предложили использовать реагент Суапекс®272 (бис(2,4,4-триметилпентил) фосфиновую кислоту) для отделения Mn, Co, Ni от щелочных металлов в растворе, полу-

ченным путём выщелачивания компонентов электродного материала серной кислотой.

В [20] предложена схема извлечения металлов из электродных материалов ЛИА нового поколения, в которых графитовые аноды заменены на литий-титанатные (LTO , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), что даёт преимущество в скорости заряда-разряда и безопасности их работы. Было установлено, что высокая степень извлечения Co, Ni, Mn, Ti и Li (более 97 %) достигается при использовании в качестве реагентов H_2SO_4 , H_2O_2 , температуре 80 °С, соотношении "твёрдое вещество : жидкость" = 0,020 г/мл и времени выщелачивания 4 ч. В случае применения соляной кислоты, температуре 80 °С и массовом соотношении "твёрдое вещество : жидкость" = 0,067 г/мл, времени выщелачивания, равном 4 ч, также достигается высокая степень извлечения для указанных элементов, за исключением титана. В итоге авторами предложен процесс ступенчатого извлечения активных металлов с использованием сначала соляной, а затем серной кислоты.

Что касается реальных производств по переработке ЛИА, согласно [21], в России промышленная переработка аккумуляторов включает их полный разряд "до нуля" с дальнейшим перемалыванием и сжиганием в специальных печах. Потом из полученного шлака гидрометаллургическими методами извлекаются ценные элементы, в первую очередь литий, кобальт и никель. Сообщается, что в ноябре 2023 г. в Дзержинске начато строительство экотехнопарка по переработке ЛИА. Проектирование и строительство предприятия ведёт "Концерн Титан-2", возводящий предприятия атомной отрасли. В экотехнопарке предусмотрены семь технологических линий мощностью до 50 тыс. т в год для переработки батарей с получением лития, алюминия, меди, железа, никеля, марганца, графита, кадмия

и кобальта. В настоящее время переработкой ЛИА занимается группа компаний "Мегаполис Ресурс", центры сбора отходов которой расположены во многих городах России [22].

Заключение

В мире наблюдается резкое увеличение количества отработанных ЛИА, попадающих в абсолютном большинстве на свалки, где находящиеся в них токсичные компоненты отравляют окружающую среду, а самовозгорание ЛИА служит причиной пожаров в местах складирования отходов. В то же время ресурсы действующих и перспективных месторождений лития ограничены, существует высокая вероятность нехватки лития в ближайшем будущем. Экологические и экономические факторы послужили основой для реализации во многих странах мира политики, направленной на регулирование переработки ЛИА и создание благоприятных условий для строительства соответствующих предприятий.

Однако, несмотря на прогресс, достигнутый в разработке и усовершенствовании методов переработки ЛИА, число предприятий в этой сфере по-прежнему немногочисленно. Сложившаяся ситуация обусловлена рядом факторов [4].

- **Фактор времени.** Развитие и создание инфраструктуры для процессов переработки большого количества ЛИА и их разнообразных компонентов требует

значительных временных затрат.

- **Экономический фактор.** Строительство типичного завода по переработке отходов, в зависимости от его местоположения и размера, оценивается в 3 млн долл. США и более, включая требования к земле, оборудованию, коммунальным услугам и рабочей силе. Стоимость энергии, необходимой для работы завода, затраты на реагенты для переработки ЛИА и очистку сточных вод делают переработку ЛИА весьма затратной отраслью. При этом затраты на добычу лития в настоящее время ниже, чем на его получение из отработанных ЛИА. Хотя переработка ЛИА, изготовленных из кобальтсодержащих материалов, имеет некоторую экономическую выгоду вследствие высокой рыночной стоимости этого металла, некоторые ЛИА, такие как LFP, изготавливаются из относительно недорогих металлов, вследствие чего экономическая ценность их компонентов не компенсирует высокую стоимость их переработки.

- **Технологический фактор.** Некоторые из описанных в литературе процессов эффективны лишь в лабораторном масштабе, однако пока непригодны для крупномасштабной переработки (например, переработка ЛИА вручную вследствие больших временных затрат или сложные многостадийные процессы).

- **Экологический фактор.** Образование токсичных отходящих газов при ПП приводит к

значительному загрязнению воздуха. Несмотря на то, что некоторые химические реагенты можно использовать повторно, при ГП неизбежно требуется очистка сточных вод. В ряде случаев уже было обнаружено загрязнение тяжёлыми металлами почвы, воздуха и воды вблизи мест переработки ЛИА. Кроме того, большинство предприятий, осуществляющих переработку ЛИА, сосредоточены на извлечении из них ценных металлов, а не на реализации процесса в режиме замкнутого цикла, что предполагает неизбежную нагрузку на окружающую среду.

- **Фактор безопасности.** По-прежнему существуют опасения по поводу безопасности переработки ЛИА, что связано с вероятностью взрыва во время транспортировки, сортировки, обработки и хранения большого количества батарей с различными требованиями к разрядке.

Поскольку доля основных секторов потребления ЛИА (электромобили и стационарные системы накопления энергии) в России невелика, отрасль их переработки находится в стадии становления. При этом уже существуют защищённые патентами отечественные технические решения по утилизации ЛИА. Государство осознаёт масштаб потенциальной нагрузки на окружающую среду, и, действуя через госкорпорации, решает задачи по строительству специализированных предприятий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0034).

This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for Boreskov Institute of Catalysis (project No FWUR-2024-0034).

Литература

1. <https://energy-storage.ru/> (дата просмотра — 02.09.2024).
2. Bae H., Kim Y. Technologies of lithium recycling from waste lithium-ion batteries: a review. *Materials advances*. 2021. V. 2. Iss. 10. P. 3234–3250. <https://doi.org/10.1039/D1MA00216C>.
3. Öztürk M. et al. Comparison of waste lithium-ion batteries recycling methods by different decision-making techniques. *Environmental Research and Technology*. 2023. V. 6. Iss. 3. P. 226–241. <https://doi.org/10.35208/ert.1243162>.

References

1. <https://energy-storage.ru/> (дата просмотра — 02.09.2024).
2. Bae H., Kim Y. Technologies of lithium recycling from waste lithium-ion batteries: a review. *Materials advances*. 2021. V. 2. Iss. 10. P. 3234–3250. <https://doi.org/10.1039/D1MA00216C>.
3. Öztürk M. et al. Comparison of waste lithium-ion batteries recycling methods by different decision-making techniques. *Environmental Research and Technology*. 2023. V. 6. Iss. 3. P. 226–241. <https://doi.org/10.35208/ert.1243162>.

4. Makwarimba C.P. et al. Assessment of recycling methods and processes for lithium-ion batteries. *Iscience*. 2022. V. 25. Iss. 5. 104321. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104321>
5. <https://www.weforum.org/agenda/2021/05/electric-vehicle-battery-recycling-circular-economy/>.
6. Muller P., Duboc R., Malefant E. Recycling electric vehicle batteries: ecological transformation and preserving resources. *Field Actions Science Reports. The journal of field actions*. 2021. Iss. 23. P. 74–81. <https://journals.openedition.org/factsreports/6690>.
7. Самарин А.Ш., Иванов А.В., Федотов С.С. Метод переработки материалов металл-ионных аккумуляторов на основе соединений ванадия и титана. Пат. РФ RU2792869C1. Приоритет от 07.12.2022. <https://patents.google.com/patent/RU2792869C1/ru?oq=RU2792869C1>.
8. Chen M. et al. Recycling end-of-life electric vehicle lithium-ion batteries. *Joule*. 2019. T. 3. №. 11. C. 2622–2646. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.014>.
9. Danino-Perraud R. "The recycling of lithium-ion batteries: A strategic pillar for the European battery Alliance," *Etudes de l'Ifri*. <https://www.ifri.org/en/publications/etudes-de-lifri/recycling-lithium-ion-batteries-strategic-pillar-european-battery-2020>.
10. Kozhevnikova A.V. et al. Application of hydrophobic deep eutectic solvents in extraction of metals from real solutions obtained by leaching cathodes from end-of-life Li-ion batteries. *Processes*. 2022. T. 10. №. 12. C. 2671. <https://doi.org/10.3390/pr10122671>.
11. Ciez R.E., Whitacre J.F. Examining different recycling processes for lithium-ion batteries. *Nature Sustainability*. 2019. T. 2. №. 2. C. 148–156. <https://doi.org/10.1038/s41893-019-0222-5>.
12. Huang B. et al. Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives. *Journal of Power Sources*. 2018. T. 399. C. 274–286. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.116>.
13. <https://recellcenter.org/>.
14. Наумов К.Д., Сапьянов С.А. Способ переработки отработанных литий-ионных аккумуляторов. Пат. РФ RU2768719C1. Приоритет от 22.09.2021. https://yandex.ru/patents/doc/RU2768719C1_20220324.
15. Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Дедюхин И.А., Смышляев Д.В., Боталов М.С. Способ переработки литий-ионных аккумуляторов. Пат. РФ RU2768846C1. Приоритет от 09.06.2021. https://yandex.ru/patents/doc/RU2768846C1_20220325.
16. Волинский В.В., Ушаков А.В., Брагин С.В., Ушакова Е.В., Ежов И.А. Способ переработки литий-ионных аккумуляторов с получением компонентов положительного электрода щелочных аккумуляторов. Пат. РФ RU2789852C1. Приоритет от 25.04.2022. https://yandex.ru/patents/doc/RU2789852C1_20230214.
17. <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/16225>.
18. <https://cyberleninka.ru/article/n/parametry-izvlecheniya-litiysoderzhaschih-soedineniy-organicheskimi-reagentami-iz-litii-ionnyh-akkumulyatorov>.
19. Юрасова О.В. и др. Извлечение кобальта, никеля и марганца из растворов переработки отработанных литий-ионных аккумуляторов экстракционными методами. *Успехи в химии и химической технологии*. 2023. T. 37. №. 17. C. 54. <https://elibrary.ru/item.asp?edn=vsqllz>.
20. Кожевникова А. В. и др. Выделение концентрата Ti (IV) из отработанных литий-ионных аккумуляторов. Теоретические основы химической технологии. 2023. T. 57. №5. C. 553–562. <https://doi.org/10.31857/S0040357123050111>.
21. <https://vc.ru/volts/965072-vsya-pravda-o-pererabotke-li-ion-batarei-v-rossii>.
22. <https://eco2eco.ru/>.
4. Makwarimba C.P. et al. Assessment of recycling methods and processes for lithium-ion batteries. *Iscience*. 2022. V. 25. Iss. 5. 104321. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104321>
5. <https://www.weforum.org/agenda/2021/05/electric-vehicle-battery-recycling-circular-economy/>.
6. Muller P., Duboc R., Malefant E. Recycling electric vehicle batteries: ecological transformation and preserving resources. *Field Actions Science Reports. The journal of field actions*. 2021. Iss. 23. P. 74–81. <https://journals.openedition.org/factsreports/6690>.
7. Samarina A.Sh., Ivanov A.V., Fedotov S.S. Metod pererabotki materialov metall-ionnykh akkumulyatorov na osnove soedinenii vanadiya i titana. Pat. RF RU2792869S1. Prioritet ot 07.12.2022. <https://patents.google.com/patent/RU2792869C1/ru?oq=RU2792869C1>.
8. Chen M. et al. Recycling end-of-life electric vehicle lithium-ion batteries. *Joule*. 2019. T. 3. №. 11. C. 2622–2646. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.014>.
9. Danino-Perraud R. "The recycling of lithium-ion batteries: A strategic pillar for the European battery Alliance," *Etudes de l'Ifri*. <https://www.ifri.org/en/publications/etudes-de-lifri/recycling-lithium-ion-batteries-strategic-pillar-european-battery-2020>.
10. Kozhevnikova A.V. et al. Application of hydrophobic deep eutectic solvents in extraction of metals from real solutions obtained by leaching cathodes from end-of-life Li-ion batteries. *Processes*. 2022. T. 10. №. 12. C. 2671. <https://doi.org/10.3390/pr10122671>.
11. Ciez R.E., Whitacre J.F. Examining different recycling processes for lithium-ion batteries. *Nature Sustainability*. 2019. T. 2. №. 2. C. 148–156. <https://doi.org/10.1038/s41893-019-0222-5>.
12. Huang B. et al. Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives. *Journal of Power Sources*. 2018. T. 399. C. 274–286. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.116>.
13. <https://recellcenter.org/>.
14. Naumov K.D., Sap'yanov S.A. Sposob pererabotki otrabotannykh litii-ionnykh akkumulyatorov. Pat. RF RU2768719C1. Prioritet ot 22.09.2021. https://yandex.ru/patents/doc/RU2768719C1_20220324.
15. Rychkov V.N., Kirillov E.V., Kirillov S.V., Bun'kov G.M., Dedyukhin I.A., Smyshlyayev D.V., Botalov M.S. Sposob pererabotki litii ionnykh akkumulyatorov. Pat. RF RU2768846S1. Prioritet ot 09.06.2021. https://yandex.ru/patents/doc/RU2768846C1_20220325.
16. Volynskii V.V., Ushakov A.V., Bragin S.V., Ushakova E.V., Ezhov I.A. Sposob pererabotki litii-ionnykh akkumulyatorov s polucheniem komponentov polozhitel'nogo elektroda shchelochnykh akkumulyatorov. Pat. RF RU2789852S1. Prioritet ot 25.04.2022. https://yandex.ru/patents/doc/RU2789852C1_20230214.
17. <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/16225>.
18. <https://cyberleninka.ru/article/n/parametry-izvlecheniya-litiysoderzhaschih-soedineniy-organicheskimi-reagentami-iz-litii-ionnyh-akkumulyatorov>.
19. Yurasova O.V. i dr. Izvlechenie kobal'ta, nikelya i margantsa iz rastvorov pererabotki otrabotannykh litii-ionnykh akkumulyatorov ekstraktsionnymi metodami. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2023. T. 37. №. 17. S. 54. <https://elibrary.ru/item.asp?edn=vsqllz>.
20. Kozhevnikova A. V. i dr. Vydelenie kontsentrata Ti (IV) iz otrabotannykh litii-ionnykh akkumulyatorov. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 2023. T. 57. № 5. S. 553–562. <https://doi.org/10.31857/S0040357123050111>.
21. <https://vc.ru/volts/965072-vsya-pravda-o-pererabotke-li-ion-batarei-v-rossii>.
22. <https://eco2eco.ru/>.

Д.А. Шляпин – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН), e-mail: dash@catalysis.ru • Ю.В. Суrowikin – канд. техн. наук, доцент, ИК СО РАН, e-mail: suruv@mail.ru • И.В. Мишаков – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, ИК СО РАН, e-mail: mishakov@catalysis.ru • Д.В. Агафонов – канд. техн. наук, зав. кафедрой, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), e-mail: agafon1949@rambler.ru • О.В. Нещкина – канд. хим. наук, зав. отделом, ИК СО РАН, e-mail: netskina@catalysis.ru

D.A. Shlyapin – Cand. Sci. (Chem.), Leading Research Fellow, Borekov Institute of Catalysis, e-mail: dash@catalysis.ru • Yu.V. Surovikin – Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor, Borekov Institute of Catalysis, e-mail: suruv@mail.ru • I.V. Mishakov – Cand. Sci. (Chem.), Leading Research Fellow, Borekov Institute of Catalysis, e-mail: mishakov@catalysis.ru • D.V. Agafonov – Cand. Sci. (Eng.), Head of Department, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), e-mail: agafon1949@rambler.ru • O.V. Netskina – Cand. Sci. (Chem.), Head of Department, Borekov Institute of Catalysis, e-mail: netskina@catalysis.ru

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЛЕСНЫХ ФИТОЦЕНОЗОВ ВБЛИЗИ ПРЕДПРИЯТИЯ ПО ДОБЫЧЕ ГИПСА В АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ



¹В.А. Наход, ¹А.И. Малов, ¹Е.Ю. Чуракова, ²О.В. Сидорова

¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова, Уральское отделение Российской академии наук, г. Архангельск,

²Северный Арктический федеральный университет (САФУ) имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск

Представлены результаты мониторинговых исследований лесной растительности вблизи предприятия по добыче гипса в Архангельской области. Выполнено исследование важнейших морфометрических показателей и жизнеспособности растений всех основных ярусов лесных сообществ, а также внеярусной биоты, к которой были отнесены эпифитные и эпиксильные мхи и лишайники. Показано, что состав и структура древостоя, травяно-кустарничкового, мохово-лишайникового ярусов, а также внеярусной биоты не претерпели заметных изменений. Отмечено, что на большинстве пробных площадей, которые располагаются в непосредственной близости от границы карьера, произошло увеличение численности подроста, изменение высоты и виталитета кустов подлеска.

Ключевые слова: месторождения минерально-сырьевых ресурсов, экологический мониторинг, растительность, особо охраняемые природные территории (ООПТ), Арктическая зона Российской Федерации (АЗРФ)

Статья поступила в редакцию 13.05.2024, доработана 10.07.2024, принята к публикации 21.08.2024

Transformation of Forest Phytocenoses Near the Gypsum Mining Enterprise in the Arkhangelsk Region

¹V.A. Nakhod, ¹A.I. Malov, ¹E.Yu. Churakova, ²O.V. Sidorova

¹Federal Research Center for Integrated Arctic Studies named after Academician N.P. Laverov, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 163020, Arkhangelsk, Russia,

¹Northern Arctic Federal University (NAFU) named after M.V. Lomonosov, 163002 Arkhangelsk, Russia

The results of monitoring studies of forest vegetation in the vicinity of a gypsum mining enterprise in the Arkhangelsk region are presented. The study of the most important morphometric parameters and vitality of plants of all main tiers of forest communities, as well as extra-tier biota, which included epiphytic and epixylous mosses and lichens, was carried out. It was shown that the composition and structure of the forest stand, herbaceous-shrub, moss-lichen tiers, as well as extra-tier biota did not undergo noticeable changes. It was noted that on the majority of sample plots, which are located in close proximity to the quarry boundary, there was an increase in the number of undergrowth, changes in the height and vitality of undergrowth bushes.

Keywords: deposits of mineral resources, environmental monitoring, vegetation, specially protected natural areas (SPNA), Arctic zone of the Russian Federation (AZRF)

Received 13.05.2024, revised 10.07.2024, accepted for publication 21.08.2024

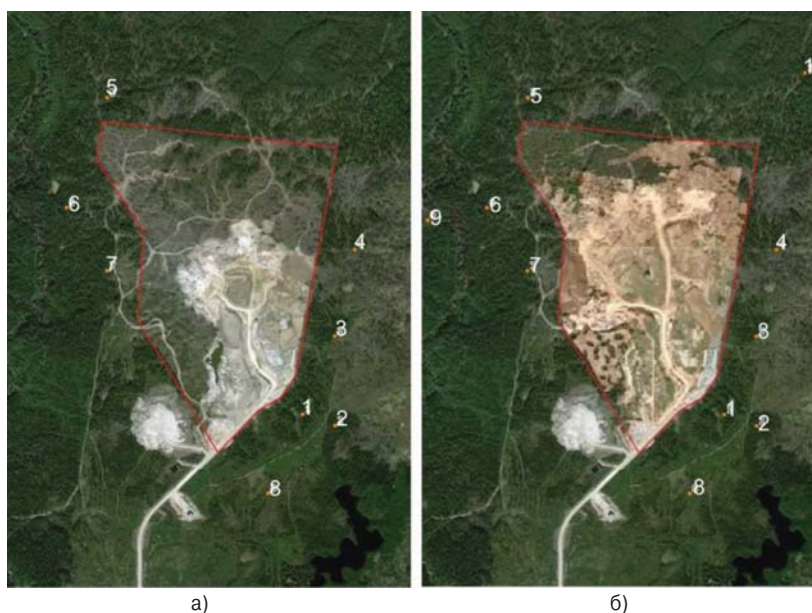
DOI: 10.18412/1816-0395-2024-11-47-53

Известно, что длительные техногенные нагрузки, связанные с разведкой, добычей и переработкой минеральных ресурсов, могут привести к существенной техногенной трансформации природных геосистем на значительной территории, а в отдельных районах — к коренному преобразованию геологической среды в природно-техногенную систему [1].

В настоящее время большое внимание уделяют изучению

воздействия на растительность добычи нефти, природного газа и алмазов [2–5], но хочется отметить, что количество предприятий, добывающих строительные горные породы, в разы больше. В то же время разработка месторождений общераспространённых полезных ископаемых, таких как гипс, известняк, гранит, с точки зрения влияния на растительный покров рассмотрена недостаточно подробно.

Цель данной работы — изучение изменений состояния растительного покрова в зоне воздействия месторождения гипса "Глубокое" в Архангельской области. В настоящее время в данном регионе разведано 4 месторождения гипса, но именно "Глубокое" представляет наибольший интерес в данном аспекте, поскольку его разрабатывают начиная с 2008 г. Кроме того, площадь месторождения с севера и с северо-востока огра-



Карта-схема расположения пунктов постоянного мониторинга растительности на территории месторождения гипса в 2020 г. (а) и 2023 г. (б) (точками отмечены места расположения постоянных ПП, красной линией – границы территории освоения)

Location map of permanent vegetation monitoring points on the territory of the gypsum deposit in 2020 (a) and 2023 (b) (dots indicate locations of permanent sample areas, red line – borders of the development area)

ничена Чугским государственным природным ландшафтным заказником регионального значения, который образован для сохранения карстовых ландшафтов, и существуют опасения, что добыча гипса может негативно влиять на природные компоненты заказника.

Материал и методы исследования

Месторождение "Глубокое" расположено в зоне северной тайги Архангельской области. Запасы гипса, составляющие более 20 млн т, добывают открытым способом с применением взрывных работ. Разрыхленная горная масса перерабатывается непосредственно в карьере на передвижной дробильно-сортировочной установке. Готовая продукция и отходы производства складываются в открытых конусных складах и вывозятся из карьера автотранспортом. Воздействие на растительный покров в основном обусловлено запылением при проведении буровых и выемочно-погрузочных работ, переработке горной массы в гипсовый камень, транспортировке отходов и товарной продукции. Проектом строительства карьера гипса на месторождении "Глубокое" установлены норма-

тивы предельно допустимых выбросов. Для неорганической пыли с содержанием SiO_2 до 20 % они составляют 44,619 т/год, а SiO_2 20–70 % — 3,278 т/год [6].

Для контроля состояния растительности на месторождении в 2020 г. выполнена закладка и геоботаническое описание 8 постоянных пробных площадей (ПП) размером 25×25 м. Выбор мест закладки осуществляли таким образом, чтобы максимально охватить разнообразие растительных сообществ и учесть сукцессионный статус фитоценозов для исключения возможности их существенных изменений в результате демуляции. В углах каждой ПП после разметки вкапывали маркировочные столбы. В 2023 г. выполнили повторное описание данных ПП, и, кроме того, учитывая расширение осваиваемой территории, заложили ещё 2 ПП для характеристики фонового состояния растительности.

Пробные площади были размещены в лесных сообществах следующих типов: ельники чернично-зеленомошные (ПП № 1, 7); ельник моршкovo-сфагновый (№ 2); ельник чернично-сфагновый (№ 3), сосняк черничный (№ 4, 9), елово-лиственничник разнотравно-зеленомош-

ный (№ 5), ельники разнотравные (№ 6, 10), сосняк моршкovo-сфагновый (№ 8). При этом ПП № 1, 3, 4, 5, 7 находятся в непосредственной близости от границ территории освоения, а ПП 2, 6, 8, 9 и 10 рассматриваются как фоновые (см. рисунок).

Описания сообществ выполняли по стандартной методике [7], которая была модифицирована для измерения и учета показателей динамики численности и жизненного состояния растений.

В соответствии с существующими методическими рекомендациями работы [8] наибольшее внимание уделяли измерению и учету морфометрических показателей и жизнестойкости растений нижних ярусов, включая подрост, подлесок и внеярусную биоту. В качестве оцениваемых параметров для древостоя были выбраны: сомкнутость крон; возраст, высота и диаметр стволов; доля сухостоя и фаутовых деревьев. Кроме того, отмечали количество валежа сильной, средней и слабой степени разложения. Для определения основных параметров древостоя использовали возрастную буров, сантиметровую ленту и высотомер. Высоту и диаметр измеряли у 20 деревьев каждой из основных пород. Если на пробной площади их было меньше, брали деревья, растущие непосредственно у границы пробной площади.

Для подростка и подлеска учитывали состав, численность и жизненное состояние. Учет численности подростка и подлеска выполняли на постоянных трансектах размером 2×20 м (по две на каждую пробную площадь). Их разбивали на квадраты 2×2 м, границы которых отмечали деревянными кольями. Счетными единицами для видов подростка были особи (за исключением осины, у которой возможно вегетативное размножение), для подлеска — преимущественно парциальные кусты. Высоту и жизнестойкость определяли для каждого измеряемого объекта.

У травяно-кустарничкового яруса определяли видовое разнообразие, покрытие, обилие, жизнестойкость, фенологическое состояние и высоту. Растения высотой до 4 м измеряли с точ-

ностью до 1 см с помощью рулетки, закрепленной на шесте, более высокие — с помощью высотомера. Проективное покрытие определяли с использованием сеточки Раменского, высоту — с точностью до 1 см с помощью металлической рулетки. Для мохово-лишайникового яруса выявляли видовое разнообразие, определяли проективное покрытие и среднюю высоту яруса, а также проективное покрытие для каждого вида. Все измерения для нижних ярусов выполняли в 20-кратной повторности так, чтобы количество измерений обеспечивало достоверность оценок в соответствии со стандартными методами статистики [9].

Поскольку авторы предполагали, что наиболее высокую чувствительность к фактору запыления могут проявлять эпифитные растения и лишайники, стандартная методика была дополнена исследованием внеярусной биоты. Для эпифитных и эпиксильных видов определяли видовое разнообразие, субстратную приуроченность и обилие (в баллах от 1 до 5) на основе глазной оценки.

В ходе камеральной обработки были оформлены и обобщены полевые материалы. При участии специалистов проведена точная идентификация видов мхов и лишайников. Средние значения анализируемых показателей рассчитывали с использованием пакета Excel. Обработку данных с целью выявления статистически значимых изменений средней высоты растений нижних ярусов, выполняли с ис-

пользованием пакета программ свободного доступа PAST.

Результаты исследования и их обсуждение

Растительные сообщества на территории месторождения в настоящее время представлены естественными спелыми и перестойными сообществами с участием в древостоях старовозрастных деревьев ели, сосны и лиственницы. Основные лесообразующие породы: ель и сосна, постоянно в качестве примеси присутствует береза. Возраст древостоев варьирует от 70 до 200 лет. Сомкнутость крон составляет от 0,3 до 0,7, высота древостоя — от 12 до 23 м, средний диаметр стволов ели — от $11,3 \pm 1,3$ см до $28,0 \pm 1,4$ см, березы — от $9,0 \pm 0,5$ см до $27,0 \pm 1,5$ см, сосны — от $17,5 \pm 0,9$ см до $30,3 \pm 6,8$ см (табл. 1). Количество валежа варьирует от 50 до 550 шт./га. Сухостой встречается в небольшом количестве — от 0 до 50 шт./га, чаще всего он еловый, березовый и сосновый, реже осиновый.

В составе и структуре древостоя за период наблюдений изменений не отмечено ни на одной из ПП. Дополнительный валеж и сухостой появился на ПП № 3 (1 валежина сосны и 1 остолоп березы) и ПП № 8 (1 валежина ели).

Подрост развит на всех ПП и представлен преимущественно елью с примесью березы, реже осиною, сосной, лиственницей. Численность подроста существенно варьирует: от 1875 до 7875 шт./га. В большинстве слу-

чаев преобладают неблагонадежные и сомнительные экземпляры. За период наблюдений статистически значимых изменений высоты подроста ни на одной ПП не выявлено, однако отмечены изменения его численности. В зоне фонового мониторинга на ПП № 2 и № 8 отмечено некоторое снижение количества елового подроста и увеличение в его составе доли неблагонадежных особей, на ПП № 6, напротив, количество елового подроста возросло. Вблизи границы карьера на всех пробных площадях, кроме ПП № 1, где произошло снижение численности елового подроста, количество подроста увеличилось, в основном это произошло за счет ели и березы (табл. 2).

Подлесок в изученных лесных сообществах отсутствует или характеризуется низкой численностью (от 1500 до 4500 шт./га), лишь на ПП № 5 она достигает 25625 шт./га (2023 г.). Чаще всего он состоит из *Rosa acicularis*, *Juniperus communis*, *Salix caprea* или *Sorbus aucuparia*, представлены также *Daphne mezereum*, *Rubus idaeus*, *Ribes hispidulum* и *Lonicera pallasii*. Жизненное состояние большинства видов среднее. Это характерно как для ПП в зоне фонового мониторинга, так и на ПП у границы карьера.

Выявленные различия между показателями 2020 и 2023 гг. оказались статистически значимы для группы площадок, расположенных непосредственно вблизи границы карьера. На ПП № 1 отмечено заметное сниже-

Таблица 1. Основные показатели структуры древостоя на постоянных ПП в 2020 г.

Table 1. Main indicators of forest stand structure at permanent sample areas in 2020

№ ПП	Сомкну- тость крон	Численность, шт./га	Возраст, лет	Формула	Средний диаметр стволов, см			Средняя высота, м		
					Ель	Береза	Сосна	Ель	Береза	Сосна
У границы карьера										
1	0,4	600	170	8Е2Б	13,9±1,1	12,6±1,6	–	12,6±0,3	12,2±0,5	–
3	0,4	875	230	7Е3Б+С	15,1±1,7	14,6±1,1	30,3±6,8	12,1±0,9	13,7±0,6	19,3±1,6
4	0,5	1025	70	5С4Б1Е	11,3±1,3	9,0±0,5	20,7±1,3	8,8±0,8	12±0,4	20,6±0,6
5	0,5	1050	190	4Е3Б2Лц1С	19,7±1,8	23,8±2,0	27,8±2,8	16,5±1,5	22,8±1,6	24,5±1,1
7	0,4	525	120	7Е3Б+С	22,3±1,6	24,3±1,4	–	18,0±1,0	20,1±0,8	–
Фоновый мониторинг										
2	0,3	575	150	9Е1Б	15,3±0,9	19,8±0,6	–	15,3±0,6	19,8±1,9	–
6	0,5	500	150	7Е3Б+С	28,0±1,4	27,0±1,5	–	21,5±0,7	20,7±0,9	–
8	0,3	525	180	10С+Б	–	12,8±1,9	17,5±0,9	–	10,3±1,1	11,8±0,3
9	0,5	680	150	8С1Е1Б	13,0±1,0	11,1±0,6	24,3±1,2	9,4±0,5	9,4±0,3	16,1±0,5
10	0,7	900	210	8Е4Б	20,2±1,9	27,7±2,1	–	12,3±1,1	16,8±0,4	–

ние численности и увеличение высоты и жизненности парциальных кустов *Rosa acicularis*, на ПП № 4 — увеличение численности и снижение высоты *Sorbus*

aucuparia. На ПП № 5 возросла численность и высота *Rosa acicularis*, численность *Sorbus aucuparia* и *Lonicera pallasii*, а на ПП № 7 у *Juniperus communis* су-

щественно увеличилась доля кустов хорошего и среднего виталитета (табл. 3).

Травяно-кустарничковый ярус чаще всего хорошо развит. Его проективное покрытие варьирует от 50 до 80 %, средняя высота — от $13,9 \pm 3,42$ до $53,9 \pm 5,58$ см, разнообразие — от 12 до 43 видов. Доминируют типично таежные виды кустарничков (*Vaccinium myrtillus*, *V. vitis-idaea*, *V. uliginosum*) и трав (*Carex globularis*, *Equisetum sylvaticum*, *Gymnocarpium dryopteris*, *Maianthemum bifolium*, *Rubus saxatilis*). Характерно участие некоторых болотных (*Chamaedaphne calyculata*, *Rubus chamaemorus*), сибирских (*Aconitum septentrionale*, *Atragene sibirica*, *Delphinium elatum*) и неморальных (*Actaea erythrocarpa*, *Geranium sylvaticum*, *Paris quadrifolia*) видов. Жизненное состояние большинства видов яруса хорошее как на ПП, расположенных вблизи карьера, так и на фоновых. На всех ПП отмечены статистически значимые изменения высоты растений, которые, как видно из табл. 4, в основном обусловлены несовпадением фазов, лишь на ПП № 8, которая располагается в зоне фонового мониторинга, изменения очевидно связаны с изменением влажности почвы и обусловлены развитием карстовых процессов.

Мохово-лишайниковый ярус на всех ПП почти сплошным ковром покрывает поверхность почвы, в его составе отмечено от 7 до 17 видов. Проективное покрытие варьирует от 50 до 95 %, а средняя высота от $3,8 \pm 0,3$ см до $4,2 \pm 0,5$ см. Основу яруса составляют зеленые мхи *Pleurozium schreberi* и *Hylocomium splendens*. Сфагновые мхи, занимают не более 60 % площади, доминируют *Sphagnum angustifolium*, *S. capillifolium*, *S. centrale*, *S. warnstorffii*. За период наблюдений снижение проективного покрытия мохово-лишайникового яруса отмечено для ПП № 3 (на 10 %) и № 8 (на 15 %), оно произошло за счет снижения покрытия сфагновых мхов, что может свидетельствовать об изменении условий увлажнения.

Разнообразие внеярусной биоты (эпифитных и эпиксильных лишайников и мхов) на

Таблица 2. Основные показатели структуры подроста ели и березы на постоянных ПП
Table 2. Main indicators of spruce and birch undergrowth structure at permanent sample areas

№ ПП	Виды растений	Год на-блюде-ний	Числен-ность, шт./га	Высота, см			Жизненное состояние, %				
				средняя	мини-мальная	макси-мальная	Бб	Бд	Сомн	Нб	Сух
У границы карьера											
1	Picea obovata	2020	3750	142,6±27,3	10	450	–	10	15	65	10
		2023	3625	146,8±19,5	13	450	3	7	10	66	14
	Betula pu-bescens	2020	4000	210,4±27,9	8	620	–	6	81	10	3
		2023	4000	193,3±23,8	36	480	–	6	91	–	3
	Pinus sylvestris	2020	250	183,5*	132	235	–	–	100	–	–
2023		250	189,5*	129	250	–	–	50	50	–	
3	Picea obovata	2020	875	295,1±78,2	57	520	–	–	–	78	22
		2023	1375	276,9±28,4	10	520	–	–	–	91	9
	Betula pu-bescens	2020	375	186,7±94,3	36	355	–	25	–	50	25
		2023	500	110,8±17,3	15	265	–	25	25	25	25
4	Picea obovata	2020	1750	181,2±36,9	31	460	–	90	–	10	–
		2023	2125	155,9±19,8	24	435	–	6	94	–	–
	Betula pu-bescens	2020	375	439,0±182	97	700	–	–	100	–	–
		2023	750	249,2±42,9	39	675	–	17	50	–	33
5	Picea obovata	2020	750	97,0±23,3	25	156	–	43	–	57	–
		2023	875	119,9±24,8	32	267	–	–	–	86	14
	Populus tremula	2020	750	143,8±29,5	71	220	–	–	100	–	–
		2023	1125	123,3±29,0	41	305	–	–	89	–	11
7	Picea obovata	2020	1750	116,0±12,6	23	176	7	21	–	72	–
		2023	1875	81,4±16,2	24	186	7	7	–	79	7
	Betula pu-bescens	2020	875	174,0±25,4	45	357	–	–	29	57	14
		2023	1125	134,3±21,7	54	263	–	–	67	–	33
	Pinus sylvestris	2020	125	310,0*	–	–	–	–	–	100	–
		2023	125	277,0*	–	–	–	–	–	–	100
	Populus tremula	2020	250	435,0*	205	230	–	–	100	–	–
		2023	375	134,0*	69	177	–	–	75	–	25
Фоновый мониторинг											
2	Picea obovata	2020	1250	123,7±38,5	12	325	–	–	–	100	–
		2023	1500	97,9±37,0	8	325	–	–	–	100	–
	Betula pu-bescens	2020	3000	14,8±1,6	3	38	–	11	75	14	–
		2023	3875	14,4±1,5	10	27	–	–	89	11	–
6	Picea obovata	2020	1875	53,5±13,7	5	159	–	13	47	40	–
		2023	2875	46,1±16,3	7	176	–	4	–	83	13
	Betula pu-bescens	2020	125	78,0*	–	–	–	–	–	–	100
		2023	250	42,0*	–	–	–	–	100	–	–
8	Picea obovata	2020	2375	138,8±20,7	17	335	–	–	26	63	11
		2023	2250	126,3±26,9	19	305	–	–	–	89	11
	Pinus sylvestris	2020	2000	210,6±34,0	29	375	25	–	44	31	–
		2023	2125	211,2±43,6	36	455,0	–	29	–	71	–
	Betula pu-bescens	2020	500	135,5±57,5	40	296	–	–	100	–	–
		2023	500	136,0±36,2	42	296	–	–	100	–	–
9	Picea obovata	2023	5000	169,4±51,9	46	650	–	–	–	75	25
	Betula pu-bescens	2023	2750	212,7±61,8	28	700	–	–	68	–	32
		Pinus sylvestris	2023	125	47,0*	–	–	–	–	–	100
10	Picea obovata	2023	2500	148,0±47,8	18	450	–	–	–	90	10
*На ПП единичные экземпляры.											

*На ПП единичные экземпляры.

разных ПП варьирует от 12 до 30 видов. При этом количество видов эпифитных лишайников на ПП, расположенных в непосредственной близости от границы карьера, составляет от 10 до 15 видов, а в зоне фонового мониторинга — от 11 до 15. Наиболее обильны виды кустистых и листоватых лишайников: *Alectoria sarmentosa*, *Hypogymnia physodes*, *Melanohalea septentrionalis*, *Platismatia glauca*, *Usnea dasypoga*. Разнообразие и обилие видов внеярусной биоты стабильно и существенно не изменилось в 2023 г. ни на одной пробной площади. Места произрастания редких видов эпифитных лишайников, занесенных в Красную книгу Архангельской области [10]: *Bryoria fremontii* (Tuck.) Brodo et D. Hawksw и *Lobaria pulmonaria* (L.) Hoffm., сохраняются как в зоне фонового мониторинга (ПП № 2, 6 и 8), так и в сообществах, расположенных в непосредственной близости от границы карьера (ПП № 3–5). На ПП № 10 (зона фонового мониторинга) в 2023 г. на валеже отмечен охраняемый в Архангельской области копрофильный мох — *Tetraplodon angustatus* (Hedw.) Bruch et al.

Заключение

Леса на территории месторождения в настоящее время представлены естественными спелыми и перестойными сообществами с участием в древостоях старовозрастных деревьев ели, сосны, лиственницы. Характеристики сообществ в основном типичны для лесов северотаежного типа, развитых в карстовых ландшафтах [11].

В целом каких-либо общих тенденций, обусловленных типом сообществ или их расположением относительно границы территории освоения, в период с 2020 по 2023 гг. не выявлено. Изменения состава и структуры древостоя за период наблюдений не отмечены ни на одной из пробных площадей. Заметного увеличения количества валежа и сухостоя не зафиксировано. На большинстве пробных площадей, которые располагаются в непосредственной близости от границы карьера, произошло увеличение числен-

Таблица 3. Основные показатели структуры подроста кустарника на постоянных ПП
Table 3. Main indicators of shrub undergrowth structure on permanent sample areas

№ ПП	Вид растений	Год наблюдения	Численность, шт./га	Высота, см			Жизненное состояние, %				
				средняя	минимальная	максимальная	хорошее	среднее	низкое	сухостой	
У границы карьера											
1	Rosa acicularis	2020	7500	252±29	120	58	3	31	50	16	
		2023	4625	388±26	15	86	32	51	14	3	
	Sorbus aucuparia	2020	5000	886±150	8	380	32	42	18	8	
		2023	5125	96,0±14,7	12	377	2	37	49	12	
4	Sorbus aucuparia	2020	3625	75,2±13,5	16	210	23	60	16	1	
		2023	4125	64,22±8,9	14	220	20	64	16	0	
5	Rosa acicularis	2020	12250	44,2±5,8	10	122	55	33	9	2	
		2023	18750	45,5±7,4	9	120	50	38	8	3	
	Sorbus aucuparia	2020	750	12,8±5,9	12	45	–	50	50	–	
		2023	375	34,0±4,9	24	52	–	100	–	–	
	Salix caprea	2020	125	153,0*	–	–	100	–	–	–	
		2023	125	183,0*	–	–	100	–	–	–	
	Lonicera pallasii	2020	2500	37,9±5,2	17,9	64	–	100	–	–	
		2023	4500	36,9±5,5	10	98	22	45	22	11	
	Daphne mezereum	2020	125	32,0*	–	–	–	–	100	–	
		2023	125	65,0*	–	–	100	–	–	–	
	Rubus idaeus	2020	375	48,0±21,7	21	90	33	–	67	–	
		2023	250	113,0*			100	–	–	–	
	Ribes hispidulum	2020	750	75,2±19,1	32	153	33	–	67	–	
		2023	1500	62,8±12,0	8	120	42	25	33	–	
	7	Rosa acicularis	2020	2625	37,6±3,8	8	87	38	48	14	–
			2023	2500	52,5±8,2	6	106	65	15	–	20
Sorbus aucuparia		2020	125	153,0*	–	–	–	100	–	–	
		2023	125	158,0*	–	–	–	100	–	–	
Juniperus communis		2020	2000	78,4±7,7	42	157	–	19	81	–	
		2023	2125	75,1±10,9	26	170	24	41	35	–	
Фоновый мониторинг											
2	Rosa acicularis	2020	3500	31,5±2,5	12	64	64	36	–	–	
		2023	2875	43,8±6,5	16	79	70	30	–	–	
	Sorbus aucuparia	2020	250	82,0*	43	121	–	100	–	–	
		2023	250	71,5*	63	80	–	100	–	–	
6	Rosa acicularis	2020	6625	49,2±5,3	16	101	27	47	11	15	
		2023	6750	56,9±6,2	24	110	6	41	30	23	
	Sorbus aucuparia	2020	750	114,7±33,2	8	234	17	50	33	–	
		2023	625	147,2±21,8	68	250	–	80	20	–	
	Juniperus communis	2020	500	63,5±7,7	35	76	100	–	–	–	
		2023	500	75,8±3,0	63	86	100	–	–	–	
	Daphne mezereum	2020	250	121,0*	56	65	100	–	–	–	
		2023	375	71,3*	51	92	25	–	75	–	
	Lonicera pallasii	2020	125	45,0*	–	–	–	100	–	–	
		2023	250	35,0*	–	–	–	100	–	–	
9	Rosa acicularis	2023	4375	29,0±3,1	19	40	–	100	–	–	
	Salix caprea	2023	375	67,0±2,1	60	73	–	–	75	25	
	Sorbus aucuparia	2023	4500	65,3±16,2	7	197	33	40	22	5	
10	Rosa acicularis	2023	6750	33,2±5,3	8	85	30	60	10	–	
	Sorbus aucuparia	2023	2000	85,1±22,3	7	197	6	82	6	6	

*На ПП единичные экземпляры.

Примечание. Для ПП № 3 и № 8 различия, выявленные между показателями 2020 и 2023 гг., оказались статистически незначимыми.

Таблица 4. Изменения высоты растений травяно-кустарничкового яруса, которые характеризуются как статистически значимые
Table 4. Changes in the height of herbaceous-shrub layer plants, which are characterized as statistically significant

Вид растений	Год наблюдений	Обилие по О. Друде	Покры- тие, %	Жизнен- ность	Фено- фаза	Высота, см
ПП № 1						
<i>Calamagrostis arundinacea</i>	2020	un	<1	III	~	23,6±1,84
	2023	+	<1	III	~	28,2±1,59
<i>Equisetum pratense</i>	2020	un	<1	I	Спор.	18,5±2,53
	2023	un	<1	I	Спор.	27,5±3,89
<i>E. sylvaticum</i>	2020	un	<1	I	Спор.	39,8±1,28
	2023	un	<1	I	Спор.	49,2±2,35
<i>Melampyrum pratense</i>	2020	sol	3	I	O	22,5±1,02
	2023	sol	3	I	O	17,1±0,88
<i>Solidago virgaurea</i>	2020	sp	4	I	Π	40,3±4,91
	2023	sp	4	I	Π	18,4±1,28
<i>Trientalis europaea</i>	2020	un	<1	I	#	6,6±0,53
	2023	un	<1	I	O	10,4±0,72
ПП №2						
<i>Trientalis europaea</i>	2020	sp	5	I	O	11,1±0,69
	2023	sp	3	I	O	15,9±0,81
ПП №3						
<i>Avenella flexuosa</i>	2020	rr	<1	I	#	34,4±8,82
	2023	rr	<1	I	~	10,5±0,56
<i>Carex globularis</i>	2020	cop1	3	I	#	24,9±1,21
	2023	cop1	3	I	~	29,6±1,43
ПП № 4						
<i>Avenella flexuosa</i>	2020	sol	<1	II	~	18,4±1,02
	2023	sol	<1	II	~	11,4±0,92
ПП № 5						
<i>Aconitum septentrionale</i>	2020	sp	5	I	O	108,9±9,99
	2023	sp	5	I	∩	53,5±2,49
<i>Calamagrostis arundinacea</i>	2020	sol	<1	II	~	36,4±1,49
	2023	sol	<1	II	~	62,2±3,44
<i>Delphinium elatum</i>	2020	rr	<1	I	O	156,5±7,55
	2023	rr	<1	I	∩	63,3±1,96
<i>Viola hirta</i>	2020	sol	1	I	#	20,8±3,12
	2023	rr	<1	II	#	12,4±0,52
ПП № 6						
<i>Rubus arcticus</i>	2020	rr	<1	II	~	10,9±1,31
	2023	rr	<1	I	O	17,4±1,64
<i>R. humulifolius</i>	2020	sol	1	I	+	12,5±0,64
	2023	sol	1	I	O	19,3±1,30
<i>Trollius europaeus</i>	2020	sp	1	I	#	49,8±4,86
	2023	sp	1	I	+	66,0±3,46
ПП № 7						
<i>Melampyrum pratense</i>	2020	sp	3	I	O	23,7±0,81
	2023	sp	3	I	O	17,4±0,91
<i>Vaccinium uliginosum</i>	2020	cop1	10	I	~	27,7±1,31
	2023	cop1	7	I	~	36,6±1,97
ПП № 8						
<i>Carex globularis</i>	2020	rr	+	II	~	21,1±1,21
	2023	rr	+	II	O	30,7±1,45
<i>Chamaedaphne calyculata</i>	2020	cop1	5	I	O	25,2±1,62
	2023	cop1	5	I	O	41,3±2,01
<i>Ledum palustre</i>	2020	cop1	7	I	#	39,5±2,12
	2023	cop1	7	I	O	27,6±1,81
<i>Rubus chamaemorus</i>	2020	cop2	20	I	+	5,8±0,34
	2023	cop2	20	I	+	9,8±0,47
<i>Vaccinium myrtillus</i>	2020	cop2	10	I	+	9,9±0,68
	2023	cop2	10	I	+	20,3±1,06
<i>V. uliginosum</i>	2020	sp	3	I	+	24,2±2,19
	2023	sp	3	I	+	30,7±1,45

ности подраста, изменение высоты и виталитета кустов подлеска. Это, видимо, связано с ростом освещенности после вырубки древостоя на месте разрабатываемого карьера и выпадением части деревьев в результате ветровала на границе леса и открытого пространства [12]. В травяно-кустарничковом ярусе на всех пробных площадях отмечены статистически значимые изменения высоты растений, которые в основном обусловлены несовпадением фенофаз. Каких-либо заметных тенденций не выявлено, исключение составляет только одна пробная площадь в зоне фонового мониторинга, где изменения в высоте растений могут свидетельствовать о снижении влажности, на этой же пробной площади отмечено существенное снижение покрытия сфагновых мхов. В целом в мохово-лишайниковом ярусе заметные изменения в видовом составе и проективном покрытии не зафиксированы. Разнообразие и обилие видов внеярусной биоты стабильно и существенно не изменилось в 2023 г. ни на одной

Пояснение к табл. 4 Explanation of the table 4	
Обилие по О. Друде	
un	Единственный экземпляр
+	Незначительное покрытие
sol	Единично
sp	Редко
rr	Чрезвычайно редко
cop1	Довольно обильно
cop2	Обильно
Жизненность	
I	Виды слабо вегетирующие, находятся в неблагоприятных условиях существования
II	Виды не цветут, только вегетируют
III	Виды проходят в данном сообществе полный нормальный цикл развития
Фенофаза	
~	Вегетация после цветения и высыпания семян
спор.	Спороношение
O	Растение находится в полном цвету
Π	Растение находится в фазе отцветания
#	Семена или плоды, созрели и высыпаются
∩	Растение находится в фазе зацветания
+	Растение уже отцвело, но семена еще не созрели и не высыпаются

из пробных площадей. Как в зоне фонового мониторинга, так и в непосредственной близости от границы карьера сохраняется разнообразие эпи-

фитных лишайников, в том числе редких, занесенных в региональную Красную книгу.

В настоящее время все лесные фитоценозы, в которых вы-

полнялись исследования, следует охарактеризовать как естественные, слабо трансформированные или не затронутые деятельностью человека.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН "Научные основы и социокультурные факторы сохранения и использования потенциала биологического разнообразия на Европейском Севере и в Арктике" (регистрационный номер — 122011400382-8).

The research was carried out within the framework of the state task of the Federal State Budgetary Educational Institution of the Russian Academy of Sciences "Scientific foundations and socio-cultural factors of conservation and use of the potential of biological diversity in the European North and in the Arctic" (registration number — 122011400382-8).

Литература

1. Рубцова Т.А., Горелов В.А. Влияние горнодобывающей промышленности на растительный покров Еврейской автономной области. Региональные проблемы. 2019. Т. 22. № 3. С. 50–57. DOI: 10.31433/2618-9593-2019-22-3-50-57.
2. Бузмаков С.А. Техногенез и трансформация природной среды в карстовом районе при добыче нефти. Сб. тр. VIII Междунар. научно-практ. конф. "Экологические проблемы. Взгляд в будущее". 2017. С. 51–55.
3. Бузмаков С.А., Хотяновская Ю.В., Андреев Д.Н., Егорова Д.О., Назаров А.В. Индикация состояния экосистем в условиях нефтепромыслового техногенеза. Географический вестник = Geographical bulletin. 2018. № 4(47). С. 90–102. DOI: 10.17072/2079-7877-2018-4-90-102.
4. Шулаев Н.С., Прыничникова В.В., Быковский Н.А., Кадиров Р.Р. Изучение воздействия нефтяного загрязнения почв на развитие высших растений на примере рогоза широколистного. Успехи современного естествознания. 2016. № 2. С. 193–197. URL: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=35813> (дата обращения: 23.05.2024).
5. Никифоров А.А., Миронова С.И. Техногенная трансформация растительности на территории Айхальского горно-обогатительного комбината (Западная Якутия). Arctic Environmental Research. 2017. Т. 17. № 1. С. 14–20. DOI: 10.17238/issn2541-8416.2017.17.1.14.
6. Шварцман Ю.Г., Малков А.С. Геоэкологические аспекты влияния освоения месторождения гипса "Глубокое" на атмосферу. Вестник САФУ. Естественные науки. 2014. № 1. С. 41–46.
7. Методы изучения лесных сообществ. СПб., НИИ-Химии СПбГУ, 2002. 240 с.
8. Надоховская Г.А., Шепелева Л.Ф. Организация долгосрочного локального мониторинга растительного покрова территории газовых и газоконденсатных месторождений Западной Сибири. Krylovia. 2000. Т. 2. № 1. С. 123–128.
9. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. М., ФИЗ-МАТЛИТ, 2006. 816 с.
10. Красная книга Архангельской области. Архангельск, САФУ, 2020. 478 с.
11. Браславская Т.Ю., Горячкин С.В., Кутенков С.А. и др. Флора и растительность Беломорско-Кулойского плато. Архангельск, САФУ, 2017. 280 с.
12. Genikova N., Mamontov V. Microhabitat Conditions Influencing Ground Vegetation Dominants in an Ecotone between a Spruce (Picea abies (L.) H.Karst.) Forest and Clear-Cut Site during Ten Post-Logging Years. Forests. 2023. Vol. 14. No. 11. 2125. <https://doi.org/10.3390/f14112125>.

References

1. Rubtsova T.A., Gorelov V.A. Vliyanie gornodobyvayushchei promyshlennosti na rastitel'nyi pokrov Evreiskoi avtonomnoi oblasti. Regional'nye problemy. 2019. T. 22. № 3. S. 50–57. DOI: 10.31433/2618-9593-2019-22-3-50-57.
2. Buzmakov S.A. Tekhnogenez i transformatsiya prirodnai sredy v karstovom raione pri dobyche nefii. Sb. tr. VIII Mezhdunar. nauchno-prakt. konf. "Ekologicheskie problemy. Vzglyad v budushchee". 2017. S. 51–55.
3. Buzmakov S.A., Khotyanovskaya Yu.V., Andreev D.N., Egorova D.O., Nazarov A.V. Indikatsiya sostoyaniya ekosistem v usloviyakh neftepromyslovogo tekhnogeneza. Geograficheskii vestnik = Geographical bulletin. 2018. № 4(47). S. 90–102. DOI: 10.17072/2079-7877-2018-4-90-102.
4. Shulaev N.S., Pryanichnikova V.V., Bykovskii N.A., Kadyrov R.R. Izuchenie vozdeistviya neftyanogo zagryazneniya pochv na razvitiye vysshikh rastenii na primere rogoza shirokolistnogo. Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2016. № 2. S. 193–197. URL: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=35813> (data obrashcheniya: 23.05.2024).
5. Nikiforov A.A., Mironova S.I. Tekhnogennaya transformatsiya rastitel'nosti na territorii Aikhal'skogo gorno-obogatitel'nogo kombinata (Zapadnaya Yakutiya). Arctic Environmental Research. 2017. T. 17. № 1. S. 14–20. DOI: 10.17238/issn2541-8416.2017.17.1.14.
6. Shvartsman Yu.G., Malkov A.S. Geoekologicheskie aspekty vliyaniya osvoeniya mestorozhdeniya gipsa "Glubokoe" na atmosferu. Vestnik SAFU. Estestvennye nauki. 2014. № 1. S. 41–46.
7. Metody izucheniya lesnykh soobshchestv. SPb., NI-IXhimii SPbGU, 2002. 240 s.
8. Nadokhovskaya G.A., Shepeleva L.F. Organizatsiya dolsrochnogo lokal'nogo monitoringa rastitel'nogo pokrova territorii gazovykh i gazokondensatnykh mestorozhdenii Zapadnoi Sibiri. Krylovia. 2000. T. 2. № 1. S. 123–128.
9. Kobzar' A.I. Prikladnaya matematicheskaya statistika. Dlya inzhenerov i nauchnykh rabotnikov. M., FIZ-MATLIT, 2006. 816 s.
10. Krasnaya kniga Arkhangel'skoi oblasti. Arkhangel'sk, SAFU, 2020. 478 s.
11. Braslavskaya T.Yu., Goryachkin S.V., Kutenkov S.A. i dr. Flora i rastitel'nost' Belomorsko-Kuloiskogo plato. Arkhangel'sk, SAFU, 2017. 280 s.
12. Genikova N., Mamontov V. Microhabitat Conditions Influencing Ground Vegetation Dominants in an Ecotone between a Spruce (Picea abies (L.) H.Karst.) Forest and Clear-Cut Site during Ten Post-Logging Years. Forests. 2023. Vol. 14. No. 11. 2125. <https://doi.org/10.3390/f14112125>.

В.А. Наход – аспирант, Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова, Уральское отделение Российской академии наук (ФИЦКИА УрО РАН), e-mail: Nakhod.Vitaliy@knauf.ru • А.И. Малов – д-р геол.-минерал. наук, директор, Институт геодинамики и геологии ФИЦКИА УрО РАН, e-mail: malovai@yandex.ru • Е.Ю. Чуракова – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник, ФИЦКИА УрО РАН, e-mail: alex0000001@yandex.ru • О.В. Сидорова – канд. биол. наук, доцент, Северный Арктический федеральный университет (САФУ) имени М.В. Ломоносова, e-mail: ovsidorova@yandex.ru

V.A. Nakhod – Post-graduate Student, Federal Research Center for Integrated Arctic Studies named after Academician N.P. Laverov, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (FRCIAS UB RAS), e-mail: Nakhod.Vitaliy@knauf.ru • A.I. Malov – Dr. Sci. (Geol.-Mineral.), Director, Institute of Geodynamics and Geology, FRCIAS UB RAS, e-mail: malovai@yandex.ru • E.Yu. Churakova – Cand. Sci. (Biol.), Senior Research Fellow, FRCIAS UB RAS, e-mail: alex0000001@yandex.ru • O.V. Sidorova – Cand. Sci. (Biol.), Associate Professor, Northern Arctic Federal University (NAFU) named after M.V. Lomonosov, e-mail: ovsidorova@yandex.ru

АНАЛИЗ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ОЦЕНОК НЕТТО-СТОКА ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ В РОССИЙСКОМ СЕКТОРЕ ЗЕМЛЕПОЛЬЗОВАНИЯ

¹О.А. Локтионов, ¹О.Е. Кондратьева, ¹Д.О. Максимов,
¹К.М. Хмелев

¹Национальный исследовательский университет "МЭИ", г. Москва

Проведен сравнительный анализ фактического нетто-стока парниковых газов российским сектором землепользования, который показал, что в зависимости от используемых методик и подходов, а также типа исходных данных информация о поглотительной способности может быть агрегирована в три группы: 1) исследования, основанные на процессном (инверсном) моделировании и методике ВНИИЛМ; 2) исследования со статистическим моделированием нетто-стока, а также подходы, регламентированные МГЭИК на базе государственного лесного реестра; 3) исследования, основанные на динамических глобальных моделях растительности (DGVM) и методике РОБУЛ, верифицированной МГЭИК, но с использованием в качестве исходных данных сведения государственного лесного реестра. Сформировано предположение, что существующая официальная российская методика РОБУЛ, совпадающая методологией МГЭИК, в настоящее время отражает консервативную оценку поглощающей способности российского сектора землепользования и может быть скорректирована с потенциальным увеличением до 35–45 % текущих значений за счет дополнительного учета в расчетах резервных лесов, а также результатов государственной инвентаризации лесов и нового государственного лесного реестра с высокой степенью пространственного разрешения.

Ключевые слова: поглощение парниковых газов, нетто-сток, углеродная нейтральность, декарбонизация, землепользование, бюджет углерода

Статья поступила в редакцию 01.08.2024, доработана 30.08.2024, принята к публикации 10.09.2024

Analysis of Quantitative Estimates of the Greenhouse Gases Net Flow in the Russian Land Use Sector

¹O.A. Loktionov, ¹O.E. Kondrateva, ¹D.O. Maksimov, ¹K.M. Khmelev

¹National Research University "MPEI", 11 1250 Moscow, Russia

A comparative analysis of the actual greenhouse gas net runoff by the Russian land use sector has been carried out, which showed that depending on the methodologies and approaches used, as well as the type of initial data, information on the absorptive capacity can be aggregated into three groups: 1) studies based on process (inverse) modeling and VNIILM methodology; 2) studies with statistical net runoff modeling and approaches regulated by the IPCC on the basis of the state forest registry; 3) studies based on dynamic global vegetation models (DGVM) and ROBUL methodology, verified by the IPCC, but using as input data information from the state forest registry. An assumption is made that the existing official Russian ROBUL methodology, which coincides with the IPCC methodology, currently reflects a conservative estimate of the absorption capacity of the Russian land use sector and can be adjusted with a potential increase to 35–45% of the current values due to additional accounting of reserve forests in the calculations, as well as the results of the state forest inventory and a new state forest registry with a high degree of spatial resolution.

Keywords: Greenhouse gas uptake, net runoff, carbon neutrality, decarbonization, land use, carbon budget

Received 01.08.2024, revised 30.08.2024, accepted for publication 10.09.2024

DOI: 10.18412/1816-0395-2024-11-54-59

Вопросы, связанные с углеродным регулированием и снижением антропогенных выбросов парниковых газов (ПГ), в два последних десятилетия являются высокозначимыми в контексте реализации инициативных мер и положений, изначально принятых в рамках Рамочной конвенции ООН об изменении климата

(РКИК). Однако такие механизмы, которые предполагал Киотский протокол как попытку контроля за процессами изменения климата и управления ими посредством внедрения экономических и технических мер ограничения выбросов ПГ, не привели к успешному выполнению обязательств, закрепленных в РКИК [1]. Планомерным раз-

витием Киотского протокола, завершившегося в 2012 г., стало принятие в 2016 г. нового международного соглашения, направленного на регулирование вопросов климатической политики на глобальном уровне — Парижского соглашения, ключевой целью которого является удержание прироста глобальной средней температуры ниже

2 °С сверх доиндустриальных уровней и приложении усилий для ограничения роста температуры до уровня 1,5 °С. В целях реализации нашим государством Парижского соглашения и во исполнение Указа Президента Российской Федерации от 04.11.2020 г. № 666 "О сокращении выбросов парниковых газов" была разработана и утверждена Распоряжением Правительства РФ от 29.10.2021 г. № 3052-р "Стратегия социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов ПГ до 2050 года" (СНУР).

Согласно СНУР, основная цель которой направлена на снижение выбросов ПГ, климатическое регулирование является одновременно стимулом для модернизации основных отраслей промышленности и повышения их энергоэффективности, а также инструментов для повышения конкурентоспособности российской продукции на мировом рынке. Тем не менее, последние несколько лет весьма остро стоит проблема, касающаяся оценки поглощающей способности сектора землепользования, изменений в землепользовании и лесного хозяйства (ЗИЗЛХ), вклад которого в абсорбцию CO₂ является одним из основных [2]. В соответствии со СНУР ключевая роль по достижению углеродной нейтральности отведена не столько ключевым эмитентам в лице энергетики и промышленности за счет секвестрационных технологий [3], сколько сектору ЗИЗЛХ. Согласно целевому (интенсивному) сценарию, к 2050 г. предполагается увеличение стока углерода в экосистеме (рост поглощающей способности зелеными насаждениями) с текущих 535 млн т до 1,2 млрд т CO₂ в лесном хозяйстве.

Однако в настоящее время существующее множество различных количественных оце-

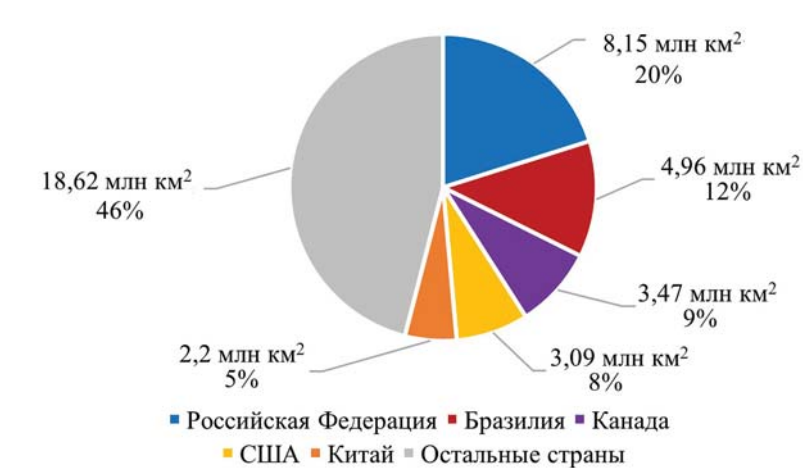


Рис. 1. Структура лесных земель различных стран с наибольшей площадью лесов по данным Всемирного банка

Fig. 1. Forest land structure of different countries with the largest forest area according to the World Bank data

нок о балансе (бюджета) углерода, характеризующихся высокой неопределенностью изменения нетто-стока, серьезно различаются и не дают конкретного представления о том, какая на самом деле поглотительная способность российского сектора ЗИЗЛХ и за счет каких мер и механизмов будет обеспечен дополнительный рост захвата углерода зелеными насаждениями в кратко- и среднесрочной перспективе в условиях изменения климатических факторов. Цель работы — сравнительный анализ фактической поглотительной способности (нетто-стока) парниковых газов российским сектором землепользования, а также оценка перспектив достижения углеродной нейтральности.

Обсуждение результатов

Сравнительный анализ удельных показателей поглощающей способности управляемых лесных земель на 1 км² по данным Национальных кадастров РКИК на 2021 г. демонстрирует высокие значения для РФ — 88,9 т CO₂/км² в сравнении с другими странами, обладающими сравнительно схожей структурой лесов: для Канады — 57,8 т CO₂/км², для Финляндии — 38,1 т CO₂/км². В совокупности с тем, что по оценкам

Всемирного банка порядка 20 % лесных территорий мира составляют леса России, являющиеся одним из основных экологических доноров с точки зрения поглощения ПГ, суммарные значения абсорбции ПГ лесными землями потенциально могут быть выше консервативных оценок, представленных в статистике международных агентств (рис. 1).

С точки зрения углеродного регулирования на национальном уровне и комплексного снижения эмиссии ПГ, согласно положениям СНУР, важными являются корректная оценка баланса углерода в лесах России и оценка его динамики в ближайшие десятилетия. На текущий момент существует достаточно много методологических исследований, математических моделей и подходов, направленных на определение поглощающей способности зеленых насаждений и лесных массивов.

На текущий момент традиционной методологией оценки национальных антропогенных поглощений парниковых газов для сектора ЗИЗЛХ являются Руководящие принципы национальных инвентаризаций ПГ Межправительственной группы экспертов по изменению климата (МГЭИК). Перечень пулов углерода и категорий землепользования является класси-

ческим и, не претерпевая серьезных изменений, рассматривается всеми исследователями при оценке бюджета углерода. Математический подход к оценке абсорбции CO_2 -экв. основан на двух различных методах. Метод поступлений-потерь биомассы включает в себя определение годового изменения запаса углерода как разность между годовыми поступлением и потерями углерода в т С, т.е. является функцией изменений и потерь углерода. Поступления могут быть связаны с ростом (увеличением биомассы) и переносом углерода из одного биопула (например, древостой, мертвая древесина, подстилка, почва и т.п.) в другой. Потери могут быть связаны с переносами углерода из биопулов в результате лесозаготовки, сбора древесного топлива и потери от природных нарушений на управляемых землях, таких как пожары, ураганы и др. Наиболее предпочтительным подходом, в связи с более высокой точностью и достоверностью результатов, считается метод разности запасов, который может быть охарактеризован разностью запаса углерода в резервуарах в два конкретных момента времени. Однако вне зависимости от применяемых подходов одной из сложностей является идентификация возраста, запаса и породного состава лесных площадей, используемых в качестве основных источников исходных данных для проведения расчетов.

В Национальном докладе о кадастре антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов, не регулируемых Монреальским протоколом (Росгидромет, ИГКЭ, 2023), обозначено, что в 2021 г. российские лесные земли поглотили 507 млн т CO_2 . Официальная российская методика, утвержденная Распоряжением Минприроды России от 30.06.2017 № 20-р и верифици-

рованная РКИК ООН, — методика Региональной оценки бюджета углерода лесов (РОБУЛ), разработанная ИГКЭ им. акад. Ю.А. Израэля и Центром по проблемам экологии и продуктивности лесов РАН. Ее подходы к оценке поглощающей способности полностью совпадают с методологией Руководства МГЭИК, опираются на метод поступлений-потерь и основаны на данных государственного лесного реестра (ГЛР), в том числе с применением расчетных национальных конверсионных коэффициентов. Однако ее прямое использование без модификаций обладает определенной погрешностью в $\pm 10\text{--}15\%$ из-за неточностей в структуре ГЛР относительно результатов государственной инвентаризации лесов (ГИЛ), а также заниженной на 20 % оценки стока углерода вследствие отсутствия учета при оценке резервных лесов (с 2022 г. внесены изменения по их учету, согласно Распоряжению Минприроды России от 20.01.2021 № 3-р). Количественные оценки бюджета (стока) углерода по методике РОБУЛ [4] варьируются от 0,44 до 0,98 с неопределенностью $\pm 0,2$ млрд т $\text{CO}_2/\text{год}$.

Достаточно близкой по методологическому подходу и характеру реализации к методике РОБУЛ является канадская методика CBM-CFS3, основанная на методе оценки баланса по разности запасов углерода, полученных в рамках периодических (последовательных, ежегодных) инвентаризацией лесных земель при условии постоянства площадей оцениваемого объекта. Поэтому количественные оценки бюджета (стока) углерода после применения данных методик на пробных площадях показывают соответствующий высокий уровень сходимости при использовании одинаковых исходных данных [4].

Также, получившая в последние годы наибольшую по-

пулярность, методика оценки стоков ПГ от ВНИИЛМ [5], основанная на имеющихся моделях хода роста основных лесообразующих пород, средних таксационных показателей и конверсионных коэффициентов из Методических указаний по количественному определению объема поглощения парниковых газов, утвержденных Приказом Минприроды России от 27.05.2022 № 371, регламентирует консервативную оценку баланса углерода по данным ГИЛ первого цикла, в 2,3 раза превосходящую ту, что приведена в Национальном докладе о кадастре антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями ПГ. Особенностью данной методики является:

- использование метода разности запасов углерода, как в CBM-CFS3;
- отсутствие двойного учета эмиссий углерода в результате заготовки древесины и/или пожаров;
- учет насаждений на землях сельскохозяйственного назначения;
- увеличенная до 1 м толщина поглощения почвой углерода (на текущий момент в России данное значение принимается равным 0,3 м).

Количественные оценки бюджета углерода по методике ВНИИЛМ варьируются от 1,45 до 1,92 млрд т $\text{CO}_2/\text{год}$ [6]. Однако важным недостатком данного подхода является то, что он основан на среднем приросте биомассы, что однозначно завышает количественные оценки изменения ее запаса в течение периода роста зеленых насаждений, при том что в структуре управляемых лесов находится до 55 % приспевающих, спелых и перестойных лесов, средний возраст которых составляет порядка 100 лет. Важным методологическим аспектом руководства МГЭИК является оценка прироста по возрастным группам/классам и недопустимость использо-

вания средних значений, предложенных во ВНИИЛМ, которые серьезно завышают результаты оценки поглощения углерода.

Наибольший нетто-сток парниковых газов характерен для исследований с процессным (инверсным) моделированием [7] и также в совокупности с данными с пробных площадей [8], где значения в среднем варьируются около 2,1 млрд т $\text{CO}_2/\text{год}$, а основой подхода является параметризация атмосферных транспортных моделей CO_2 . Одной из особенностей данного метода является измерение фактических концентраций CO_2 на метеорологических мачтах с получением средневзвешенных значений, исключая суточные колебания, на обширных территориях.

В последние годы наибольшее распространение приобрели динамические глобальные модели растительности — Dynamic Global Vegetation Models (DGVM), направленные на моделирование изменений в потенциальной растительности и связанных с ней биогеохимических и гидрологических циклах, в том числе при заданных вводных изменчивости климата. Так, например, на площадке Global Carbon Project ежегодно формируется отчет по исследованию [9] с описанием методологии и перечнем исходных данных, используемых для оценки антропогенных выбросов и абсорбции ПГ, в том числе их поглощение наземными экосистемами. Средневзвешенное значение наземного стока CO_2 для России [9–11] составляет от 0,68 до 1,1 млрд т $\text{CO}_2/\text{год}$.

Помимо использования методов моделирования воздействия изменения климата на естественную растительность и ее углеродный и водный циклы все больший уровень имплементации приходится на методологии оценки углеродного бюджета лесов стран на основе комплексного использования данных дистанционного зон-

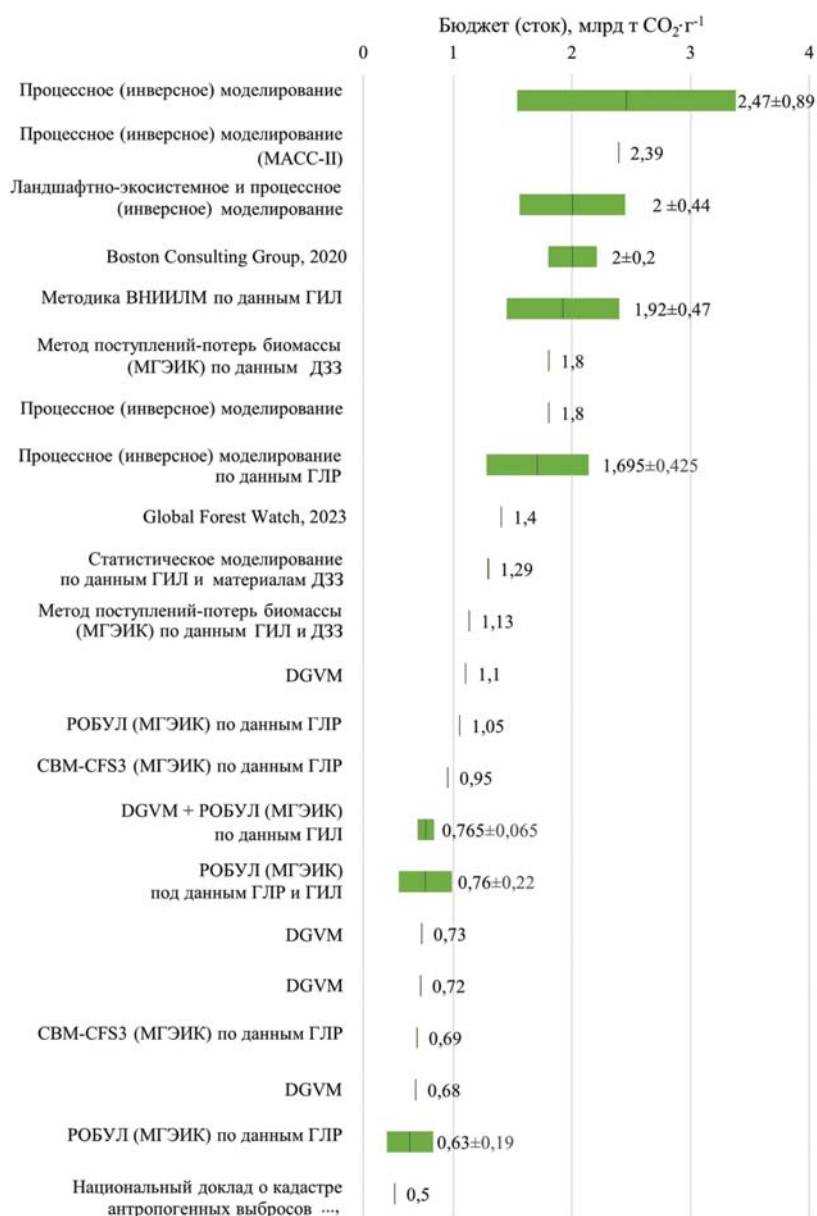


Рис. 2. Количественные оценки нетто-стока ПГ в российском секторе землепользования

Fig. 2. Quantitative estimates of GHG net runoff in the Russian land use sector

дирования земли из космоса в сочетании с информацией наземных наблюдений и моделями машинного обучения, компьютерного зрения. В результате масштабного проекта на основе информации о динамике запасов стволовой древесины и фитомассы по спутниковым данным дистанционного зондирования Земли, с использованием модифицированной системы РОБУЛ, модели DGVM получены результаты [12], что за период 2001–2020 г. общая величина запаса углерода лесов России выросла на 7 %, а средний ежегодный баланс углеро-

да (в пересчете на углекислый газ) в лесах России варьировался от 0,7 до 0,83 млрд т $\text{CO}_2/\text{год}$. Полученные результаты показывают, что нетто-сток лесов России на 39 % выше, чем при использовании данных ГЛР. Другие масштабные проекты, основанные на сбалансированном использовании методики РОБУЛ на базе геоинформационного подхода, базы данных метеорологических характеристик, моделей динамики наземной фитомассы и потоков углерода [13], в том числе с учетом данных ГИЛ [14], показали, что средневзве-

шенный нетто-сток парниковых газов для России составляет до 1,13 млрд т CO₂/год.

В рамках исследования агрегированы результаты отечественных и зарубежных оценок по годовой поглотительной способности ПГ российским сектором ЗИЗЛХ, которые приведены на рис. 2.

Важно акцентировать внимание на том, что для корректной оценки возможностей повышения поглощения ПГ лесами необходима реализация не только научного, но и экономически доступного потенциала с учетом политических и правовых факторов. Так, в подавляющем большинстве вышерассмотренных исследований по оценке потенциала поглощения ПГ наземными экосистемами не учитываются технологические возможности и необходимая инфраструктура, а в исследовании Института географии РАН даны консервативные оценки [15] по повышению нетто-стока на 380 млн т CO₂ к 2060 г. за счет развития лесоклиматических проектов, изменений методологий учета поглощения ПГ лесами, снижения пожарной эмиссии и мер по адаптации ведения лесного хозяйства к изменениям климата. Но даже указанная оценка предположительно является оптимистической, так как не учитывает ряд особенностей, таких как планируемое возрастание объема рубок, в соответствии со Стра-

тегией развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 г., утвержденной Распоряжением Правительства РФ от 11.02.2021 № 312-р, и завышенные оценки сокращения лесопожарной эмиссии в масштабах, которые до сих пор не достигнуты ни в одной стране мира, располагающей обширными массивами бореальных лесов (Канаде, США). Ведь даже цель, регламентированная Указом Президента от 15.06.2022 № 382 "О мерах по предупреждению лесных пожаров в Российской Федерации" об обеспечении сокращения в 2022–2030 гг. площади лесных пожаров не менее, чем на 50 % относительно 2021 г., что ориентировочно эквивалентно снижению на 140 млн т CO₂-экв., является достаточно труднореализуемой вследствие повышенной горимости лесного фонда России в последние годы.

Заключение

Таким образом, в связи с вышеобозначенным можно предположить, что существующая официальная российская методика РОБУЛ, совпадающая с методологией Руководства МГЭИК, в настоящее время отражает консервативную оценку поглощающей способности сектора ЗИЗЛХ РФ. Данная оценка в следующем национальном докладе о кадастре антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями ПГ вероятно мо-

жет быть скорректирована с потенциальным увеличением до 35–45 % от текущих значений за счет дополнительного учета в расчетах резервных лесов, а также результатов первого цикла ГИЛ и нового ГЛР с высокой степенью пространственного разрешения. Для исключения данной неопределенности в количественных и качественных данных, характеризующих лесные земли РФ, с 1 января 2025 г. начнёт работу обновлённый государственный лесной реестр согласно Постановлению Правительства РФ от 25.08.2023 №1378 "Об утверждении Правил ведения государственного лесного реестра".

Рекомендуется проведение научно-обоснованной корректировки и гармонизации методических подходов к учету поглощающей способности лесов: системы РОБУЛ (метод поступлений-потерь биомассы) и методики ВНИИЛМ (метод разности запасов), а также их валидации и верификации при соблюдении строгих протоколов экспертами МГЭИК, с учетом использования корректных исходных данных (количественные и качественные характеристики лесных и прочих земель, структура и возрастные характеристики древостоя, показатели прироста биомассы и пр.) для получения представительных и конкурентных оценок нетто-стока парниковых газов российским сектором ЗИЗЛХ на международном уровне.

Работа выполнена в рамках проекта "Исследование потенциала декарбонизации и снижения негативного воздействия на окружающую среду объектов энергетики при внедрении НДТ" при поддержке гранта НИУ "МЭИ" на реализацию программы научных исследований "Приоритет 2030: Технологии будущего" в 2022–2024 гг.

The investigation has been carried out within the framework of the project "Investigation of decarbonisation potential and the negative environmental impact reduction of energy facilities during the introduction of BAT" with the support of a subvention from the National Research University "MPEI" for implementation of the internal research program "Priority 2030: Future Technologies" in 2022–2024.

Литература

1. Яковлев И.А., Кабир Л.С., Никулина С.И. Климатическая политика Российской Федерации: международное сотрудничество и национальный подход. Финансовый журнал. 2020. Т. 12. № 4. С. 26–36. DOI: 10.31107/2075-1990-2020-4-26-36.

References

1. Yakovlev I.A., Kabir L.S., Nikulina S.I. Klimaticheskaya politika Rossiiskoi Federatsii: mezh-dunarodnoe sotrudnichestvo i natsional'nyi podkhod. Finansovyi zhurnal. 2020. T. 12. № 4. S. 26–36. DOI: 10.31107/2075-1990-2020-4-26-36.

2. Клименко В.В., Клименко А.В., Терешин А.Г. На пути к климатической нейтральности: выстоит ли русский лес против энергетики? Теплоэнергетика. 2024. № 1. С. 5–20. DOI: 10.56304/S0040363624010053.
3. Скобелев Д.О., Череповицына А.А., Гусева Т.В. Технологии секвестрации углекислого газа: роль в достижении углеродной нейтральности и подходы к оценке затрат. Записки Горного института. 2023. Т. 259. С. 125–140. DOI: 10.31897/PMI.2023.10.
4. Zamolodchikov D.G., Grabovskii V.I., Shulyak P.P. et al. Recent decrease in carbon sink to Russian forests. Doklady Biological Sciences. 2017. Vol. 476. P. 200–202.
5. Мальшева Н.В., Моисеев Б.Н., Филипчук А.Н. и др. Методы оценки баланса углерода в лесных экосистемах и возможности их использования для расчетов годичного депонирования углерода. Лесной вестник. 2017. Т. 21. № 1. С. 4–13.
6. Филипчук А.Н., Мальшева Н.В., Золина Т.А. и др. Бореальные леса России: возможности для смягчения изменения климата. Лесохозяйственная информация. 2020. № 1. С. 92–113.
7. Deng Z., Ciais P., Tzompa-Sosa Z.A. et al. Comparing national greenhouse gas budgets reported in UN-FCCC inventories against atmospheric inversions. Earth System Science Data. 2022. Vol. 14(4). P. 1639–1675.
8. Швиденко А.З., Щепашенко Д.Г. Углеродный бюджет лесов России. Сибирский лесной журнал. 2014. № 1. С. 69–92.
9. Friedlingstein P., O'Sullivan M., Jones M.W. et al. Global Carbon Budget 2022. Earth Syst. Sci. Data. 2022. Vol. 14. P. 4811–4900. DOI: 10.5194/essd-14-4811-2022.
10. Grassi G., Schwingshack C., Gassert T. et al. Harmonising the land-use flux estimates of global models and national inventories for 2000–2020. Earth Syst. Sci. Data. 2023. Vol. 15. P. 1093–1114. DOI: 10.5194/essd-15-1093-2023.
11. Harris N.L., Gibbs D.A., Baccin, A. et al. Global maps of twenty-first century forest carbon fluxes. Nat. Clim. Chang. 2021. Vol. 11. P. 234–240. DOI: 10.1038/s41558-020-00976-6.
12. Schepaschenko D., Moltchanova E., Fedorov S. et al. Russian forest sequesters substantially more carbon than previously reported. Sci Rep. 2021. Vol. 11. 12825. DOI: 10.1038/s41598-021-92152-9.
13. Коротков В.Н., Романовская А.А., Карелин Д.В. и др. Оценка потоков парниковых газов в экосистемах регионов Российской Федерации. М., Институт глобального климата и экологии имени академика Ю.А. Израэля, 2023. С. 47–323.
14. Romanovskaya A., Korotkov V. Balance of Anthropogenic and Natural Greenhouse Gas Fluxes of All Inland Ecosystems of the Russian Federation and the Contribution of Sequestration in Forests. Forests. 2024. Vol. 15(4). 707. DOI: 10.3390/f15040707.
15. Птичников А.В., Шварц Е.А., Попова Г.А. и др. Стратегия низкоуглеродного развития России и роль лесов в её реализации. Вестник Российской академии наук. 2023. Т. 93. № 1. С. 36–49. DOI: 10.31857/S0869587323010073.
2. Klimenko V.V., Klimenko A.V., Tereshin A.G. Na puti k klimaticheskoi neutral'nosti: vystoit li russkii les protiv energetiki? Teploenergetika. 2024. № 1. S. 5–20. DOI: 10.56304/S0040363624010053.
3. Skobelev D.O., Cherepovitsyna A.A., Guseva T.V. Tekhnologii sekvestratsii uglekislogo gaza: rol' v dostizhenii uglerodnoi neutral'nosti i podkhody k otsenke zatrat. Zapiski Gornogo instituta. 2023. T. 259. S. 125–140. DOI: 10.31897/PMI.2023.10.
4. Zamolodchikov D.G., Grabovskii V.I., Shulyak P.P. et al. Recent decrease in carbon sink to Russian forests. Doklady Biological Sciences. 2017. Vol. 476. P. 200–202.
5. Malysheva N.V., Moiseev B.N., Filipchuk A.N. i dr. Metody otsenki balansa ugleroda v lesnykh ekosistemakh i vozmozhnosti ikh ispol'zovaniya dlya raschetov godichno-go deponirovaniya ugleroda. Lesnoi vestnik. 2017. T. 21. № 1. S. 4–13.
6. Filipchuk A.N., Malysheva N.V., Zolina T.A. i dr. Boreal'nye lesa Rossii: vozmozhnosti dlya smygacheniya izmeneniya klimata. Lesokhozyaistvennaya informatsiya. 2020. № 1. S. 92–113.
7. Deng Z., Ciais P., Tzompa-Sosa Z.A. et al. Comparing national greenhouse gas budgets reported in UN-FCCC inventories against atmospheric inversions. Earth System Science Data. 2022. Vol. 14(4). P. 1639–1675.
8. Shvidenko A.Z., Shchepashchenko D.G. Uglerodnyi byudzhel' lesov Rossii. Sibirskii lesnoi zhurnal. 2014. № 1. S. 69–92.
9. Friedlingstein P., O'Sullivan M., Jones M.W. et al. Global Carbon Budget 2022. Earth Syst. Sci. Data. 2022. Vol. 14. P. 4811–4900. DOI: 10.5194/essd-14-4811-2022.
10. Grassi G., Schwingshack C., Gassert T. et al. Harmonising the land-use flux estimates of global models and national inventories for 2000–2020. Earth Syst. Sci. Data. 2023. Vol. 15. P. 1093–1114. DOI: 10.5194/essd-15-1093-2023.
11. Harris N.L., Gibbs D.A., Baccin, A. et al. Global maps of twenty-first century forest carbon fluxes. Nat. Clim. Chang. 2021. Vol. 11. P. 234–240. DOI: 10.1038/s41558-020-00976-6.
12. Schepaschenko D., Moltchanova E., Fedorov S. et al. Russian forest sequesters substantially more carbon than previously reported. Sci Rep. 2021. Vol. 11. 12825. DOI: 10.1038/s41598-021-92152-9.
13. Korotkov V.N., Romanovskaya A.A., Karelin D.V. i dr. Otsenka potokov parnikovyykh gazov v ekosistemakh regionov Rossiiskoi Federatsii. M., Institut global'nogo klimata i ekologii imeni akademika Yu.A. Izraeliya, 2023. S. 47–323.
14. Romanovskaya A., Korotkov V. Balance of Anthropogenic and Natural Greenhouse Gas Fluxes of All Inland Ecosystems of the Russian Federation and the Contribution of Sequestration in Forests. Forests. 2024. Vol. 15(4). 707. DOI: 10.3390/f15040707.
15. Ptichnikov A.V., Shvarts E.A., Popova G.A. i dr. Strategiya nizkouglerodnogo razvitiya Rossii i rol' lesov v ee realizatsii. Vestnik Rossiiskoi akademii nauk. 2023. T. 93. № 1. S. 36–49. DOI: 10.31857/S0869587323010073.

О.А. Локтионов – канд. техн. наук, доцент, Национальный исследовательский университет "МЭИ" (НИУ "МЭИ"), e-mail: LoktionovOA@mpei.ru • О.Е. Кондратьева – д-р техн. наук, зав. кафедрой, НИУ "МЭИ", e-mail: KondratyevaOYe@mpei.ru • Д.О. Максимов – студент, НИУ "МЭИ", e-mail: MaximovDO@mpei.ru • К.М. Хмелев – студент, НИУ "МЭИ", e-mail: KhmelevKM@mpei.ru

O.A. Loktionov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, National Research University "MPEI" (NRU "MPEI"), e-mail: LoktionovOA@mpei.ru • O.E. Kondratyeva – Dr. Sci. (Eng.), Head of Department, NRU "MPEI", e-mail: KondratyevaOYe@mpei.ru • D.O. Maksimov – NRU "MPEI", e-mail: MaximovDO@mpei.ru • K.M. Khmelev – Student, NRU "MPEI", e-mail: KhmelevKM@mpei.ru



АНТРОПОГЕННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ПОЧВЫ ГОРОДОВ ИРКУТСКА И АНГАРСКА

¹Д.Н. Лопатина

¹Институт географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, г. Иркутск

Проведено морфологическое полевое описание почвенных профилей территории Иркутской области. Взяты образцы почв, почвообразующих пород, а также растительности для дальнейшего проведения физико-химических анализов с целью определения свойств почв на исследуемых территориях. Проведена пробоподготовка почв, сделан анализ фитотоксичности почв. Выполнена обработка полученных данных, в результате которой выявлен процент всхожести семян редьки в верхних горизонтах почв ключевых участков городов Иркутска и Ангарска, измерена длина отростков и длина корней в почвах исследуемых образцов, рассчитан индекс токсичности почвы.

Ключевые слова: городские почвы, урбанозем, фитотоксичность почв, Иркутск, Ангарск, Прибайкалье

Статья поступила в редакцию 02.07.2024, доработана 31.07.2024, принята к публикации 10.09.2024

Anthropogenic Impact on Soils of Cities Irkutsk, Angarsk

¹D.N. Lopatina

¹Institute of Geography named after V.B. Sochava, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 664033 Irkutsk, Russia

The morphological field description of soil profiles of the territory of Irkutsk region was carried out. Samples of soils, soil-forming rocks and vegetation were taken for further physical and chemical analyses to determine soil properties in the studied areas. Sample preparation of soils was carried out, phytotoxicity of soils was analyzed. Processing of the obtained data was carried out, as a result of which the percentage of germination of radish seeds in the upper horizons of soils of the key areas of Irkutsk and Angarsk cities was revealed, the length of shoots and the length of roots in the soils of the studied samples were measured, the index of soil toxicity was calculated.

Keywords: urban soils, urban soil, phytotoxicity of soils, Irkutsk, Angarsk, Baikal region

Received 02.07.2024, revised 31.07.2024, accepted for publication 10.09.2024

DOI: 10.18412/1816-0395-2024-11-60-65

В современных условиях увеличивающегося антропогенного воздействия на окружающую среду, в особенности в городах, изучение загрязнения компонентов городской среды, в частности почв, приобретает особую актуальность.

Цель данной работы — изучение свойств типов городских почв гг. Иркутска и Ангарска.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Проведены полевые исследования почв гг. Ангарска и Иркутска, сделаны описания почвенных профилей.

2. Отобраны образцы почв, пород и растительности для дальнейшего анализа в лабораторных условиях.

3. По общепринятым методикам произведена пробоподготовка образцов и выполнен анализ на токсичность почв.

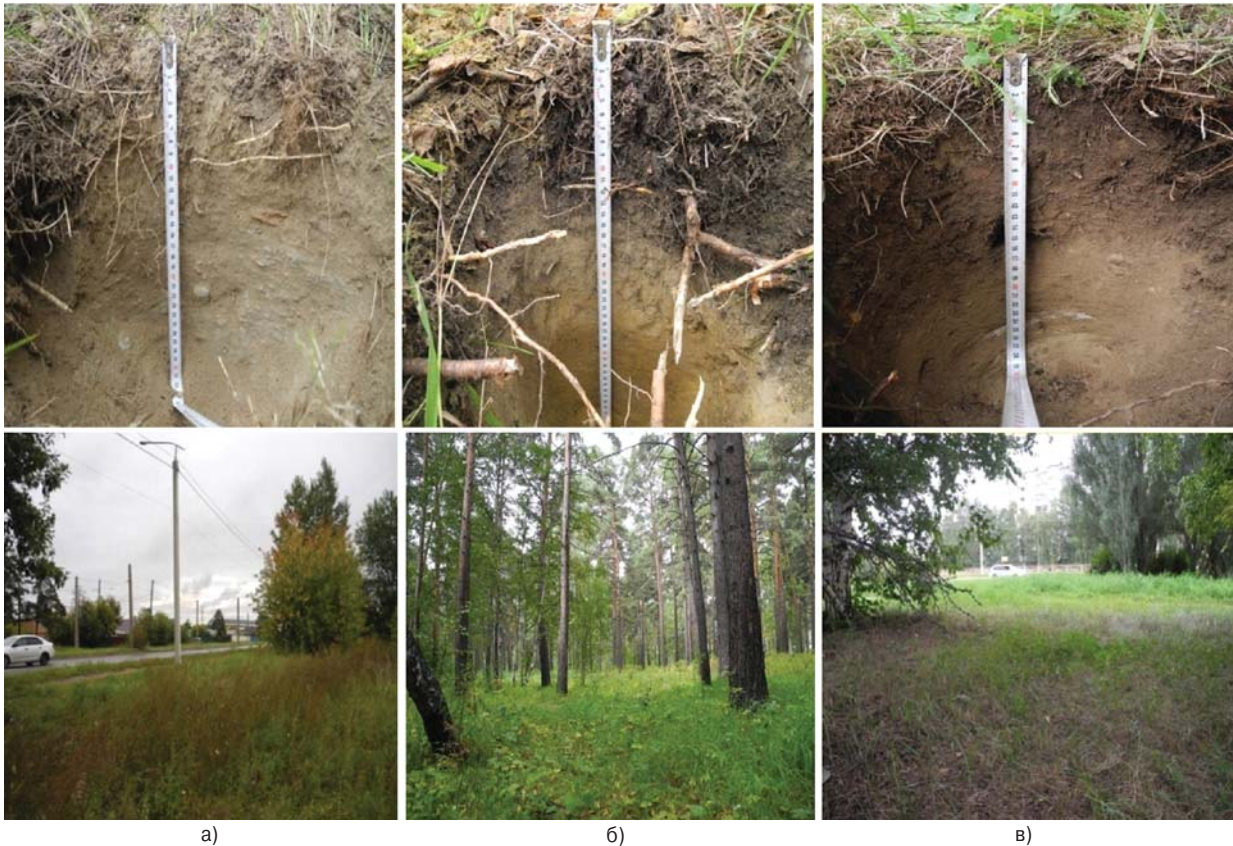
4. Проведена диагностика почв территории исследования, проанализированы некоторые свойства почв изучаемых территорий, определен процент всхожести семян, длина всходов и корней, посчитан индекс токсичности почвы.

Старинный сибирский город — г. Иркутск — в настоящее

время является крупным промышленным, торговым и культурно-образовательным центром Иркутской области.

Город нефтехимической промышленности — г. Ангарск — находится в междуречье Ангары и Китоя на плоской равнине. Возникновение и интенсивное строительство города связано с появлением Ангарского нефтехимического комбината.

Значительная часть г. Иркутска находится в пределах высокой поймы р. Ангары и террас Иркуты, Ушаковки, Каи, Топки и др. на аллювиальных отложениях совместно



Почвенные профили ключевых участков г. Ангарска:

а – урбо-абразем аккумулятивно-карбонатный (площадка 1А); б – дерново-подзолистая типичная почва (площадка 4А); в – темногоhumусовая типичная почва (площадка 6А)

Soil profiles of the key sites in Angarsk:

a – urbo-abrazem, accumulative-carbonate (site 1A); b – sod-podzolic typical soil (site 4A); c – dark humus typical soil (site 6A)

со склоновыми образованиями. Для склонов речных долин города Иркутска характерна пологость. На нижнекембрийских отложениях ангарской свиты (доломиты, карбонатные и кремнистые брекчии) встречаются нижнеюрские аргиллиты, песчаники. Далее залегают различные четвертичные отложения: аллювиальные, делювиальные, пролювиальные, элювиальные и другие). Современные породы представлены аллювиальными отложениями в поймах, делювиальными на склонах, пролювиальными в понижениях и конусах выноса, элювиальными — на водоразделах. В надпойменных террасах можно встретить лессовидные отложения.

В гг. Иркутске и Ангарске встречаются техногенные отложения — свалки, отсыпки, шлаки, бессистемно накапливающиеся культурные слои [1].

Климат гг. Иркутска и Ангарска резко континентальный,

суточные и годовые колебания температур воздуха значительные. В городских условиях юга Восточной Сибири важнейшей метеорологической характеристикой является ветер, так как он влияет на нижние слои атмосферы — их застой или перемешивание и т.д., а сплошная застройка городов увеличивает неровность поверхности, что, в свою очередь, уменьшает скорости ветра в приземном слое атмосферы в городах. Микроклимат гг. Иркутска и Ангарска связан со строением долин рек и переносом воздушных масс. Зимы характеризуются умеренными, иногда сильными, морозами, лето — в основном жаркое, зимой и весной дуют ветры [1].

Зеленые насаждения гг. Иркутска и Ангарска [1]: парки, сады, скверы, бульвары, насаждения в жилых микрорайонах и кварталах, при учебных и школьных заведениях, при клубах, дворцах культуры, на

участках промышленных предприятий, учреждений здравоохранения, а также насаждения на улицах, в санитарно-защитных зонах, на кладбищах, кроме того питомники и цветочные хозяйства.

Почва становится токсичной, когда в ней накапливаются тяжелые металлы, токсичные вещества. Известно, что почвы Иркутской области загрязнены тяжелыми металлами [4], а значит могут обладать токсическими свойствами. Это проявляется в подавлении развития растений и микроорганизмов. Выявлено, что в таких почвах содержится также большое число токсичных микроорганизмов различных систематических групп.

Когда уровень загрязнения почв повышен, видовая структура растений становится проще, потому что уменьшается количество редких видов, но на таких территориях могут формироваться новые виды,

Таблица 1. Почвенные профили площадок в г. Иркутске
Table 1. Soil profiles of the sites in Irkutsk

№ образца	Местоположение	Растительность	Порода	Тип почвы	Ствол	Отдел	Морфологическое описание почв
1	Берег реки Иркут, 300 м до Иркутского моста	Разнотравье, местами сорная	Аллювий	Урбо-аллювиальная гумусовая типичная	Синлитогенные	Аллювиальные почвы	0–11 см - АУ – серая, сухая, пыльная, супесь, слабоуплотненная, не вскипает; от 11 см – С – слоистая, серо-коричневая, включения камней по профилю, уплотненная, не вскипает
2	Берег реки Ушаковка, 10 м до впадения в Ангару	Луговая с остепненными участками	Аллювий	Урбо-аллювиальная темногумусовая	Синлитогенные	Аллювиальные почвы	0–8 см - АУ - не вскипает; 8–22 см - АУ – темный, сухой, рыхлый, слабое вскипание; от 22 см – Сса – темно-коричневый, уплотненный, сильное вскипание
3	Берег реки, Жилкино	Кустарники, разнотравье	Аллювий	Аллювиальная гумусовая	Синлитогенные	Аллювиальные почвы	0–12 см – АУ – коричневый, рыхлый, включения камней, не вскипает; от 12 см – С – светло-коричневый, уплотненный, каменистый, не вскипает
4	Рабочий поселок Маркова, 10 м до реки, недалеко автомобильная дорога	Луговое разнотравье, местами остепненная	Аллювий	Аллювиальная гумусовая	Синлитогенные	Аллювиальные почвы	0–10 см – АУ – рыхлый, серый, супесь, не вскипает; 10–0 см – АУС – уплотненный, коричневый, слоистый, не вскипает; от 30 см – С – плотный, светло-коричневый, слоистый, не вскипает
5	Новоленинские болота, 300 м до автомобильной дороги	Влаголюбивая, осока, разнотравье	Глинистые отложения	Торфяно-глеевые типичные	Постлитогенные	Глеевые почвы	0–36 см - Т – слой торфа; от 36 см - G – сизо-серый, мокрый, сочится влага, не вскипает
6	Озера по пути в Новоленино, овраг, 20 м до автомобильной дороги	Влаголюбивая, разнотравье	Аллювий	Аллювиальная гумусовая типичная	Синлитогенные	Аллювиальные почвы	0–12 см – АУ – коричневый, рыхлый, супесь, не вскипает; от 12 см – С – светло-коричневый, уплотненный, влажный, супесь, не вскипает, включения камней по профилю
7	Под Кайской горой, дачное садоводство, 100 м до берега р. Иркут	Остепненный луг	Карбонатная супесь	Темногумусовая типичная	Постлитогенного почвообразования	Органоаккумулятивные почвы	0–5 см – АУ – темный, рыхлый, супесь, не вскипает; 5–18 см – АУСа – темный, слабоуплотненный, супесь, слабое вскипание; от 18 см – Сса – коричневый, уплотненный, супесь, вскипает

которые имеют высокую стойкость к фитотоксичности почв.

Материалы и методы исследования

Диагностика почв проведена при помощи "Классификации и диагностики почв России" [3, 6], а также с использованием других литературных источников [8].

В ходе полевых исследований были изучены городские почвы на территории гг. Иркутска и Ангарска, проведены морфологические описания почвенных профилей (рис. 1, табл. 1, 2), выполнена систематика почв ключевых участков. Почвы городов отличаются разнообразием: от торфяно-глеевых (Новоленинские болота в г. Иркутске) до темногумусовых типичных (двор жилого дома в г. Ангарске).

Стоит отметить, что даже в городских условиях часто сохраняются островки естественных ландшафтов с естественными типами почв: это почвы парков, рощ, болот и других участков, где отмечено минимальное антропогенное воздействие, несмотря на общую высокую степень загрязненности городской среды.

Ниже приведены описания почвенных профилей ключевых участков (см. рисунок, табл. 1, 2) здесь представлены:

1 — типичная городская почва, которую по современной классификации почв на сайте "Классификация почв России" можно назвать урбоабразём аккумулятивно-карбонатный. Это почва с отсутствующим гумусовым горизонтом, вместо которого находится насыпь антропогенного пес-

ка, а внизу профиля — карбонатная порода;

2 — естественная дерново-подзолистая типичная почва в Парке Строителей, здесь полностью сохранены естественные генетические горизонты почвы;

3 — естественная темногумусовая почва во дворе жилого дома в г. Ангарске, на карбонатной породе и под остепненной растительностью.

Описание почвенных профилей некоторых ключевых участков

Проведен анализ фитотоксичности почв, согласно ГОСТ Р ИСО 22030-2009 [5]. Тестируемыми растениями при выполнении лабораторного опыта были выбраны семена редьки масличной, поскольку редька — культура, которая чувствительна к усло-

Таблица 2. Почвенные профили площадок в г. Ангарске
Table 2. Soil profiles of the sites in Angarsk

№ образца	Местоположение	Растительность	Порода	Тип почвы	Ствол	Отдел	Морфологическое описание почв
1А	Въезд в город Ангарск, 10 м до автомобильной трассы	Преобладает сорная, встречается разнотравье	Карбонатная супесь	Урбо-абразивно-аккумулятивно-карбонатный	Постлитогенного почвообразования	Абразивы	0–2 см – АУ – дернина, не вскипает от 10 % HCl; 2–12 см – ВСА – светло-коричневый, рыхлый, не вскипает от 10 % HCl, песок; 12–16 см – ВССА – светло-коричневый, слабоуплотненный, не вскипает, песок; с 16 см – ССА – серо-бежевый, уплотненный, вскипает, супесь
2А	Двор административного здания, сосновый лесок	Сосновый лесок, разнотравье	Супесь	Урбо-серая типичная	Постлитогенного почвообразования	Текстурно-дифференцированные	0–9 см – АУ – рыхлый, темный, не вскипает; 9–18 см – В – светло-коричневый, слабоуплотненный, не вскипает; от 18 см – С – светло-палевый, плотный, не вскипает
3А	Пригорок на ул. Карла Маркса, 5 м до автомобильной дороги	Разреженная, участками сорная	Супесь	Урбо-серо-гумусовая с погребенным гумусовым горизонтом	Постлитогенного почвообразования	Органо-аккумулятивные	0–6 см – АУ – коричневый, рыхлый, не вскипает; 6–8 см – светло-коричневый, слабоуплотненный; 8–13 см – светло-коричневый, плотный; 13–16 см – погребенный гумусовый горизонт, темный, не вскипает; от 16 см – светло-коричневый, плотный, супесь, не вскипает
4А	Парк Строителей, сосновый лес	Сосновый лес, лесное разнотравье	Супесь	Дерново-подзолистая типичная	Постлитогенного почвообразования	Текстурно-дифференцированные почвы	0–3 см – АУ – дерновый горизонт, не вскипает от 10 % HCl; 3–11 см – АУ – темный, рыхлый, структура мелкозернистая, не вскипает от 10 % HCl, супесь, переход постепенный; 11–14 см – АЕЛ – коричневый, слабоуплотненный, не вскипает, супесь, структура мелкозернистая, переход постепенный; 15–25 см – БЕЛ – светло-коричневый, уплотненный, не вскипает, супесь; с 25 см – светло-рыжий, плотный, супесь, не вскипает
5А	Улица Чайковского, сосновый парк	Сосны, лесное разнотравье	Супесь	Дерново-подзолистая типичная	Постлитогенного почвообразования	Текстурно-дифференцированные почвы	0–10 см – АУ – рыхлый, темный, не вскипает; 10–19 см АЕЛ – серый, уплотненный; от 19 см – БЕЛС – рыжий, плотный, не вскипает
6А	Двор жилого дома на другой стороне дороги от Сквера семьи	Насаждения. 1 ряд – лиственницы, 2 ряд – березы. Клевер, разнотравье. Трава разреженная, сухая, похожая на остепненную	Карбонатная супесь	Темногумусовая типичная	Постлитогенного почвообразования	Органо-аккумулятивные почвы	0–3 см – АУ – дерновый горизонт, сухой, пыльный, слабое кипение от 10 % HCl; 3–8 см – АУ – темный, рыхлый, сухой, пыльный, структура мелкозернистая, умеренное вскипание от 10 % HCl, супесь, включения камней; 8–11 см – АУВ – коричневый, сухой, пыльный, слабоуплотненный, вскипает, супесь, включения камней; 11–18 см – В – коричневый, сухой, пыльный, уплотненный, сильное вскипание, супесь, включения камней; с 18 см – С – светло-рыжий, сухой, пыльный, очень плотный, супесь, бурное вскипание; с 24 по 25 см – полоска извести, включения камней

виям произрастания и к воздействию тяжелых металлов. Взятые навески почвы массой 40 г помещены в стеклянные чашки Петри. Почва увлажнена дистиллированной водой и смешана до однородной массы. Предварительно увлажненные семена редьки уложены пинцетом на поверхность каждого образца и слегка вдавлены в почву. В каждую чашку, согласно методике, помещено 10 семян, в том числе в контрольную чашку (холостой опыт, без почвы). Работа проводилась в двух по-

вторностях. Результаты представлены в виде средних значений двух повторностей. Выполнен подсчет процента взошедших семян, а также измерены длины отростков и корней растений. Индекс токсичности подсчитан по формуле [2]:

$$I = [(Lk - Lo)/Lk]100 \%,$$

где I — токсичность; Lk — средняя длина проростков в контроле, мм; Lo — средняя длина проростков в опыте, мм.

Диапазон значений индекса токсичности, %: до 20 — допустимая степень токсичности; от

20 до 50 — проба токсична; от 50 — проба остро токсична [2].

Результаты и обсуждение

Ниже представлены результаты анализа на фитотоксичность почвы (процент проросших семян редьки в почвах гг. Иркутска и Ангарска) (табл. 3).

Из данных табл. 3 следует, что для некоторых образцов г. Иркутска характерна наибольшая всхожесть семян редьки (100 %) — это площадки на берегах Иркутска и Ушаковки (образцы 1, 2), наименьшая — для берега озера вблизи Ново-

Таблица 3. Процент проросших семян редьки в почвах гг. Иркутска и Ангарска
Table 3. Percentage of germinated radish seeds in soils of Irkutsk and Angarsk

№ образца	Местоположение	Процент проросших семян
г. Иркутск		
1	Берег реки Иркут, 300 м до Иркутского моста	100
2	Берег реки Ушаковки, 10 м до впадения в Ангару	100
3	Берег реки, Жилкино	80
4	Рабочий поселок Маркова, 10 м до реки, недалеко автомобильная дорога	70
5	Новоленские болота, 300 м до автомобильной дороги	80
6	Озера по пути в Новоленино, овраг, 20 м до автомобильной дороги	40
7	Под Кайской горой, дачное садоводство, 100 м до берега р. Иркут	77
г. Ангарск		
1А	Въезд в город Ангарск, 10 м до автомобильной трассы	55
2А	Двор административного здания, сосновый лесок	60
3А	Пригорок на ул. Карла Маркса, 5 м до автомобильной дороги	22
4А	Пригорок на ул. Карла Маркса, 5 м до автомобильной дороги (погребенный гумусовый горизонт)	65
5А	Парк Строителей, сосновый лес	80
6А	Улица Чайковского, сосновый парк	85
7А	Двор жилого дома на другой стороне дороги от Сквера семьи	55

лено (образец 6). Почвы других ключевых площадок характеризуются хорошей всхожестью семян (более 60 %). Для образцов почв парков и лесопосадок г. Ангарска характерен высокий процент пророста семян редьки. Наименьший процент всхожести семян — в образцах почв улиц и жилых дворов (образцы 1А, 3А, 7А). В почве с погребенным гумусовым горизонтом

на пригорке на улице Карла Маркса в г. Ангарске наблюдается крайне низкий процент проросших семян в верхнем гумусовом горизонте (образец 3А), а в погребенном горизонте, наоборот, наблюдается вполне удовлетворительный (65 %) процент проросших семян (образец 4А). Также одним из основных показателей при анализе всхожести семян в городских поч-

Таблица 4. Индекс токсичности почвы гг. Иркутска и Ангарска
Table 4. Soil toxicity index of Irkutsk and Angarsk

№ образца	Средняя длина отростков, мм	Средняя длина корней, мм	Сумма средних значений длины надземной и подземной части растений, мм	Индекс токсичности, %
г. Иркутск				
1	5,4	4,7	10,1	14,5
2	6,5	4,0	10,6	10,3
3	7,0	3,8	10,8	8,2
4	5,4	3,4	8,9	24,7
5	3,5	1,7	5,3	55,4
6	6,4	4,9	11,2	5,1
7	2,9	2,0	4,9	58,2
г. Ангарск				
1А	2,4	1,9	4,3	57,8
2А	4,7	2,8	7,5	25,9
3А	2,8	0,8	3,6	64,7
4А	3,6	2,8	6,4	36,6
5А	4,7	4,0	8,6	14,9
6А	4,9	4,9	9,8	2,6
7А	1,9	1,6	3,5	65,8

вах является длина проростков и длина корней.

Определено, что средние значения длин проростков и корней редьки в пробах почв г. Иркутска и его пригородных территорий оказались, в целом, немного выше в сравнении со средними значениями длин отростков и корней редьки в образцах почв по г. Ангарску.

Средняя длина проростков по г. Иркутску составляет 5,3 с доверительным интервалом 0,87. По г. Ангарску средняя длина проростков — 3,6 с доверительным интервалом 0,60. Средняя длина корней по г. Иркутску — 3,5 с доверительным интервалом 0,7, а по г. Ангарску средняя длина корней — 2,7 с доверительным интервалом 0,79.

Средняя сумма длин проростков и корней по г. Иркутску составляет 8,8 с доверительным интервалом 1,0, а по г. Ангарску — 6,3 с доверительным интервалом 0,95.

Согласно полученным средним значениям длин проростков и корней редьки в пробах, почвы г. Иркутска и его пригородных территорий, в целом, несколько менее фитотоксичны по сравнению с почвами г. Ангарска [7].

Однако процент всхожести семян не всегда может быть показательным, поскольку даже если семена проросли, дальнейший рост корней и всходов в токсичной почве может подавляться, поэтому необходимо учитывать длины отростков и корней всходов. Определен индекс токсичности почвы (табл. 4) с учетом длин надземной и подземной части растений.

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что в г. Иркутске, согласно методике подсчета индекса токсичности, допустимая степень токсичности выявлена в образцах: берег реки Иркут (образец 1); берег реки Ушаковки (образец 2); берег реки (Жилкино) (образец 3); берег озера (Новоленино) (образец 6).

Токсичность почвы выявлена в рабочем поселке Маркова, недалеко от автомобильной дороги (образец 4), а острая токсичность выявлена на территории Новоленинских болот и участке под Кайской горой (образцы 5 и 7).

В г. Ангарске, согласно методике, допустимая степень токсичности выявлена в почвах парка Строителей и парка на улице Чайковского (образцы 5А и 6А). Токсичность определена на площадке во дворе административного здания по улице Карла Маркса (образец 2А) и в погребенном горизонте почвы (образец 4А).

Острая степень токсичности выявлена недалеко от въезда в г. Ангарск, возле автомобильной дороги (образец 1А), в верхнем слое почвы с погребенным гумусовым горизонтом на улице Карла Маркса (образец 3А) и во дворе жилого дома недалеко от дороги напротив сквера Семьи (образец 7А).

Заключение

Согласно полученным результатам, в некоторых образцах г. Иркутска выявлен максимальный процент всхожести семян редьки (100 %) — это берега р. Иркут и Ушаковка (образцы 1 и 2), наименьшая — для берега озера вблизи Новоленино (образец 6). Подсчитанный индекс токсичности с учетом длин всходов и корней растений подтвердил, что образцы 1 и 2 характеризуются допустимой степенью токсичности, а наиболее токсичными оказались Новоленинские болота и участок под Кайской горой (образцы 5 и 7).

Для образцов почв парков и лесопосадок г. Ангарска характерен высокий процент пророста семян редьки (образцы 5А и 6А). Наименьший процент всхожести семян — в образцах почв улиц и жилых дворов. В почве с погребенным гумусовым горизонтом на улице Карла Маркса в г. Ангарске наблюдается крайне низ-

кий процент проросших семян в верхнем гумусовом горизонте, а в погребенном горизонте, наоборот, наблюдается вполне удовлетворительный (65 %) процент проросших семян. Согласно полученному индексу токсичности, в г. Ангарске допустимая степень токсичности также выявлена в почвах парка Строителей, парка на улице Чайковского (образцы 5А и 6А). Токсичными оказались почвы на площадке во дворе административного здания по улице Карла Маркса (образец 2А) и в погребенном горизонте почвы на площадке на улице Карла Маркса (образец 4А). Острая токсичность выявлена недалеко от въезда в г. Ангарск, возле автомобильной дороги (образец 1А), в верхнем слое почвы с погребенным гумусовым горизонтом на улице Карла Маркса (образец 3А) и во дворе жилого дома, который расположен напротив сквера семьи, недалеко от автомобильной дороги (образец 7А).

Исследование выполнено за счет средств государственного задания (№ госрегистрации темы АААА-А21-121012190055-7 (№ FWEM-2021-0002).

Research completed at the expense of state funds (State registration number of the topic АААА-А21-121012190055-7 (№ FWEM-2021-0002).

Литература

1. Атлас Иркутской области. М., Иркутск, Ин-т географии СО РАН. Роскартография, 2004.
2. Бардина Т.В., Бардина В.И. Экологический контроль почвогрунтов карьеров на территории водосбора р. Невы методами фитотестирования. Ученые записки РГГМУ. 2019. № 54. С. 91–99.
3. Воробьева Г.А. Почвы Иркутской области: вопросы классификации, номенклатуры и корреляции. Учеб. пособие. Иркутск, Изд-во Иркутского гос. ун-та, 2009. 149 с.
4. Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Китаев Н.А., Ломоносов И.С. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон). Новосибирск, Гео, 2008. 234 с.
5. ГОСТ Р ИСО 22030-2009. Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений. М., Изд-во стандартов, 2009. 20 с.
6. Классификация и диагностика почв России. Л.Л. Шишов, В.Д. Тонконогов, И.И. Лебедева, М.И. Герасимова. Смоленск, Ойкумена, 2004. 342 с.
7. Лопатина Д.Н. Фитотоксичность городских почв Иркутска и Ангарска. Региональные геосистемы. 2024. Т. 48. № 1. С. 106–117. DOI 10.52575/2712-7443-2024-48-1-106-117.
8. Brevik E.C., Miller B.A., Pereira P., Kabala C., Baumgarten A., Jordán A. Soil mapping, classification, and pedologic modeling: History and future directions. Geoderma. 2016. Vol. 264. P. 256–274.

References

1. Atlas Irkutskoi oblasti. M., Irkutsk, In-t geografii SO RAN. Roskartografiya, 2004.
2. Bardina T.V., Bardina V.I. Ekologicheskii kontrol' pochvogrunтов kar'ерov na territorii vodosbora r. Nevy metodami fitotestirovaniya. Uchenye zapiski RGGMU. 2019. № 54. S. 91–99.
3. Vorob'eva G.A. Pochvy Irkutskoi oblasti: voprosy klassifikatsii, nomenklatury i korrelyatsii. Ucheb. posobie. Irkutsk, Izd-vo Irkutskogo gos. un-ta, 2009. 149 s.
4. Grebenshchikova V.I., Lustenberg E.E., Kitaev N.A., Lomonosov I.S. Geokhimiya okruzhayushchei sredy Pribaykalya (Baikal'skii geoeologicheskii poligon). Novosibirsk, Geo, 2008. 234 s.
5. GOST RISO 22030-2009. Kachestvo pochvy. Biologicheskie metody. Khronicheskaya fitotoksichnost' v ot-noshenii vysshikh rastenii. M., Izd-vo standartov, 2009. 20 s.
6. Klassifikatsiya i diagnostika pochv Rossii. L.L. Shishov, V.D. Tonkonogov, I.I. Lebedeva, M.I. Gerasimova. Smolensk, Oikumena, 2004. 342 s.
7. Lopatina D.N. Fitotoksichnost' gorodskikh pochv Irkut-ska i Angarska. Regional'nye geosistemy. 2024. T. 48. № 1. S. 106–117. DOI 10.52575/2712-7443-2024-48-1-106-117.
8. Brevik E.C., Miller B.A., Pereira P., Kabala C., Baumgarten A., Jordán A. Soil mapping, classification, and pedologic modeling: History and future directions. Geoderma. 2016. Vol. 264. P. 256–274.

Д.Н. Лопатина – канд. географ. наук, ст. науч. сотрудник, Институт географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, e-mail: daryaneu@mail.ru

D.N. Lopatina – Cand. Sci. (Geography), Senior Research Fellow, Institute of Geography named after V.B. Sochava, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, e-mail: daryaneu@mail.ru

СРАВНЕНИЕ СПОСОБНОСТИ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ К АККУМУЛЯЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРОДСКОЙ СРЕДЕ

¹А.С. Петухов, ¹Т.А. Кремлева, ¹Н.А. Хритохин, ¹Г.А. Петухова

¹Тюменский государственный университет

Изучена почвенная и аэротехногенная миграция металлов в древесные растения (береза повислая (*Betula pendula*) и тополь бальзамический (*Populus balsamifera*)) из техногенных зон г. Тюмени. Отобраны пробы почвы и листьев деревьев на условно-фоновой территории, вблизи аэропорта, железнодорожного вокзала и автовокзала, а также в районе предприятий: моторостроительного, нефтеперерабатывающего, аккумуляторного и металлургического заводов. Определено содержание кислоторастворимой формы металлов в почвах и листьях методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Выявлено, что накопление металлов в почвах из техногенных зон г. Тюмени по сравнению с контролем убывало в ряду $Pb > Cd > Cr > Ni > Zn > Cu > Fe > Co > Mn$ и достигало 20 раз. Установлено накопление металлов листьями березы, которое относительно контроля убывало в ряду $Pb > Cr > Fe > Co > Cu > Ni > Zn > Mn > Cd$, и листьями тополя – $Cr > Fe > Pb > Zn > Cd > Cu > Co > Mn > Ni$. Выполнен анализ накопления и миграции металлов в почвах и деревьях из городской среды, позволивший выделить Cd, Pb и Cr как металлы с "наибольшим экологическим риском".

Ключевые слова: тяжелые металлы, почвы, древесные растения, городская среда, атмосферная миграция, аккумуляция

Статья поступила в редакцию 15.07.2024, доработана 15.08.2024, принята к публикации 01.09.2024

Comparison of the Ability of Woody Plants of Different Species to Accumulate Heavy Metals in Urban Environment

¹A.S. Petukhov, ¹T.A. Kremleva, ¹N.A. Khritonin, ¹G.A. Petukhova

¹Tyumen State University, 625003 Tyumen, Russia

Soil and aerotechnogenic migration of metals into woody plants (birch (*Betula pendula*) and balsam poplar (*Populus balsamifera*)) from technogenic zones of Tyumen was studied. Soil and tree leaves were sampled in the conditionally background area, near the airport, railway station and bus station, as well as in the area of enterprises: engine-building, oil refinery, battery and metallurgical plants. The content of acid-soluble form of metals in soils and leaves was determined by atomic emission spectroscopy. It was revealed that the accumulation of metals in soils from the anthropogenic zones of Tyumen compared to the control decreased in the series $Pb > Cd > Cr > Ni > Zn > Cu > Fe > Co > Mn$ and reached 20 times. The accumulation of metals by birch leaves was found to decrease in the series $Pb > Cr > Fe > Co > Cu > Ni > Zn > Mn > Cd$, and by poplar leaves – $Cr > Fe > Pb > Zn > Cd > Cu > Co > Mn > Ni$. The accumulation and migration of metals in soils and trees from the urban environment were analyzed, which allowed us to identify Cd, Pb and Cr as metals with the "highest ecological risk".

Keywords: heavy metals, soils, woody plants, urban environment, atmospheric migration, accumulation

Received 15.07.2024, revised 15.08.2024, accepted for publication 01.09.2024

DOI: 10.18412/1816-0395-2024-11-66-71

Развитие промышленного производства привело к росту объемов загрязняющих веществ. Данная проблема усугубляется в крупных городах из-за большого количества автотранспорта и высокой плотности населения. Среди таких веществ в городской среде тяжелые металлы (ТМ) играют важную роль в связи с наличием у них кумулятивного эффекта и способности к миграции по трофическим цепям [1].

Актуальной задачей является смягчение последствий загрязнения от промышленных источников и улучшение общей экологической

обстановки в городской среде. Одним из наиболее простых и эффективных подходов является озеленение городских территорий с использованием деревьев. Листья деревьев могут выступать в качестве фильтров воздуха и задерживать миграцию ТМ от промышленных источников в атмосфере [2].

Исследование накопления ТМ в древесных растениях различных видов может служить как для оценки экологической обстановки района исследования, так и для оценки эффективности озеленения и способности деревьев к фиторемедиации почв. Этой пробле-

ма ранее была рассмотрена в работах из различных городов России и мира [3–8]. Выявление видов растений, наиболее склонных к накоплению ТМ, как из почвы, так и атмосферы, поможет оптимизировать проведение экологического мониторинга и мероприятий по снижению воздействий антропогенной деятельности на окружающую среду.

Цель работы — изучение почвенной и аэротехногенной миграции ТМ в древесные растения (береза повислая и тополь бальзамический) из техногенных зон г. Тюмени.

Материал и методы исследования

Пробы почвы, листьев березы повислой (*Betula pendula*) и тополя бальзамического (*Populus balsamifera*) собраны в г. Тюмени в сентябре на следующих участках: контроль — участок на удалении 40 км от города; на удалении 200 м от аэропорта "Рошино"; железнодорожного вокзала (ЖД вокзал); автовокзала, а также на удалении 200 м от предприятий: моторостроительного завода (мотор. 3-д); нефтеперерабатывающего завода (НПЗ); аккумуляторного завода (аккумулятор. 3-д) и металлургического завода (УГМК). Выбор растений обусловлен широким распространением во всех районах исследования.

Пробы почвы отбирали методом конверта на глубину 0–10 см согласно ГОСТ 17.4.4.02-2017. Зеленые листья березы и тополя (не менее 100 шт. на каждом участке) отбирали на высоте 2–2,5 м. Одну часть листьев тщательно промывали бидистиллированной водой и высушивали на воздухе (отмытые листья), а другую высушивали и анализировали без предварительной подготовки (неотмытые листья). По разнице содержания ТМ в отмытых и неотмытых листьях оценивали вклад аэротехногенной миграции металлов.

В пробах почв извлекали кислоторастворимую форму металлов с помощью 5 М HNO_3 согласно РД 52.18.191-2018. Извлечение металлов из проб листьев деревьев также проводили 5 М HNO_3 . Пробоподготовку проводили в двух параллелях. Содержание металлов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе PlasmaQuant PQ 9000 (Германия) в центре коллективного пользования "Рациональное природопользование и физико-химические исследования" ТюмГУ.

Санитарно-гигиеническую оценку качества почв проводили по значению суммарного показателя загрязнения Z_c :

$$Z_c = \sum_{i=1}^n C_i / C_{\text{контроль}} - (n - 1),$$

где C_i — содержание кислоторастворимой формы металла в почве исследуемого района; $C_{\text{контроль}}$ — содержание кислоторастворимой формы металла в почве контроля; n — количество исследуемых металлов.

Таблица 1. Содержание, мг/кг, кислоторастворимой формы ТМ в почвах г. Тюмени

Content, mg/kg, of acid-soluble form of heavy metals in Tyumen soils

ТМ	Контроль	Авто-вокзал	Мотор. 3-д	НПЗ	Аккумулятор. 3-д	УГМК	Аэропорт	ЖД вокзал
Cu	6,1±0,2	12±1	7,5±0,3	9,4±0,3	20±1	15±1	14±1	30±2
Zn	15±1	25±2	13±1	27±2	45±3	44±3	33±2	84±5
Fe	4200±500	5200±400	2000±100	2500±500	8400±100	3700±500	7000±800	6400±900
Mn	580±20	550±20	380±10	370±10	480±10	430±10	600±10	300±10
Pb	7,9±0,2	9,7±0,5	8,1±0,4	14±1	156±9	13±1	17±1	120±4
Cd	≤0,01	0,02±0,01	≤0,01	0,03±0,01	0,17±0,01	0,10±0,01	0,15±0,01	0,17±0,01
Ni	13±1	24±1	14±1	23±1	38±2	19±1	31±2	145±4
Co	6,6±0,9	9,6±0,9	5,4±0,1	4,8±0,2	8,8±1,6	5,8±0,8	9,8±0,3	8,8±0,6
Cr	8,4±0,4	17±1	6,2±0,1	14±1	25±1	14±1	19±1	99±3

Для оценки биодоступности металлов рассчитывали фактор биоконцентрации как отношение содержания металла в отмытых листьях к содержанию кислоторастворимой формы в почве. Полученные результаты были подвергнуты стандартной статистической обработке с расчетом доверительного интервала при $P=0,95$ и проведением корреляционного анализа в программе Statistica 12.

Результаты и обсуждение

Результаты определения содержания ТМ в изученных почвах г. Тюмени представлены в табл. 1. Содержание большинства металлов было повышено по сравнению с контролем практически на всех участках в городской среде. В целом, накопление ТМ почвами относительно контроля убывало в ряду $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Mn}$. Превышение контроля достигало для Pb — 20 раз, для Cd — 17, Cr — 12, Ni — 11, Zn — 5,5 раз. В то же время накопления Fe, Co и Mn в почвах городской среды практически не наблюдалось, что свидетельствует о преимущественно природном фоне этих металлов в почве.

Содержание Cd, Cu, Zn и Fe в почвах г. Тюмени оказалось близким к их концентрациям в почвах г. Твери [9]. Аналогичное содержание Ni и Pb было зарегистрировано в почвах промышленной зоны в Узбекистане [10]. Содержание Mn в почвах г. Тюмени соответствовало его содержанию в почве из карьеров Челябинской области [11].

По степени накопления ТМ относительно контроля изученные участки можно расположить в следующий ряд: ЖД вокзал > аккумулятор. 3-д > УГМК > аэропорт > НПЗ > автовокзал > мотор. 3-д. По ре-

зультатам расчета суммарного показателя загрязнения район ЖД вокзала и аккумулятор. 3-да можно отнести к участку "высокого загрязнения" ($Z_c = 60, 45$ соответственно), район аэропорта — к участку "среднего загрязнения" ($Z_c = 22$), УГМК — "низкому загрязнению" ($Z_c = 14$). Зарегистрировано превышение ПДК по валовому содержанию Ni и Pb в районе ЖД вокзала в 1,8 и 1,2 раза соответственно.

Высокое содержание ТМ в почве вблизи ЖД вокзала, вероятно, связано со сгоранием ископаемого топлива, истиранием ходовой части поездов и рельсов, перевозкой грузов, содержащих металлы (руды, удобрения, цемент). Повышенное содержание Fe, Ni и Pb в районе аккумулятор. 3-да и ЖД вокзала может быть вызвано производством и использованием железо-никелевых и свинцово-кислотных аккумуляторов. Накопление Zn в почве в районе УГМК может быть вызвано применением оцинкованного лома в производстве стали. Содержание Co превышало контроль на 30–40 % только в районах с большим транспортным потоком: автовокзал, аэропорт и ЖД вокзал. Вероятно, это указывает на повышенную концентрацию Co в выхлопных газах от различных видов транспорта. Аналогично повышенное содержание Fe было отмечено в районах с большим количеством транспорта, вероятно, это связано с использованием соединений Fe, например ферроцена, в качестве присадок к топливу.

Содержание ТМ в листьях березы и тополя представлено в табл. 2. Концентрация всех металлов, за исключением Cd, в березе из городской среды была повышена по сравнению с контролем. В целом, накопление ТМ березой относи-

Таблица 2. Содержание (среднее $\pm$ доверительный интервал, мг/кг) ТМ в листьях березы и тополя в г. Тюмени (числитель – не отмытые листья, знаменатель – отмытые листья)

Table 2. Content (mean $\pm$ confidence interval, mg/kg) of heavy metals in leaves of birch and poplar in Tyumen (numerator – not washed leaves, denominator – washed leaves)

ТМ	Контроль	Автовокзал	Мотор. з-д	НПЗ	Аккумуля. з-д	УГМК	Аэропорт	ЖД вокзал
Береза								
Cu	3,4 $\pm$ 0,1 3,6 $\pm$ 0,1	4,4 $\pm$ 0,1 4,3 $\pm$ 0,1	3,8 $\pm$ 0,1 3,9 $\pm$ 0,1	5,7 $\pm$ 0,1 5,3 $\pm$ 0,1	4,5 $\pm$ 0,1 4,4 $\pm$ 0,1	8,3 $\pm$ 0,2 7,6 $\pm$ 0,1	3,1 $\pm$ 0,1 2,9 $\pm$ 0,1	3,9 $\pm$ 0,1 3,4 $\pm$ 0,1
Zn	94 $\pm$ 2 90 $\pm$ 2	82 $\pm$ 2 86 $\pm$ 3	102 $\pm$ 2 94 $\pm$ 2	154 $\pm$ 6 137 $\pm$ 7	113 $\pm$ 3 106 $\pm$ 5	138 $\pm$ 2 90 $\pm$ 1	80 $\pm$ 2 82 $\pm$ 1	83 $\pm$ 4 53 $\pm$ 1
Fe	84 $\pm$ 2 82 $\pm$ 1	153 $\pm$ 10 126 $\pm$ 2	88 $\pm$ 2 68 $\pm$ 2	365 $\pm$ 8 245 $\pm$ 5	151 $\pm$ 2 155 $\pm$ 5	480 $\pm$ 6 392 $\pm$ 4	97 $\pm$ 3 82 $\pm$ 4	219 $\pm$ 5 207 $\pm$ 4
Mn	272 $\pm$ 8 279 $\pm$ 10	112 $\pm$ 3 84 $\pm$ 1	412 $\pm$ 9 228 $\pm$ 2	399 $\pm$ 12 404 $\pm$ 11	112 $\pm$ 4 93 $\pm$ 2	228 $\pm$ 2 157 $\pm$ 2	303 $\pm$ 11 266 $\pm$ 10	49 $\pm$ 1 53 $\pm$ 4
Pb	0,07 $\pm$ 0,01 0,10 $\pm$ 0,03	0,48 $\pm$ 0,07 0,36 $\pm$ 0,02	1,3 $\pm$ 0,1 1,3 $\pm$ 0,1	1,3 $\pm$ 0,1 0,96 $\pm$ 0,07	6,4 $\pm$ 0,2 7,0 $\pm$ 0,5	5,1 $\pm$ 0,2 4,8 $\pm$ 0,1	0,14 $\pm$ 0,02 0,14 $\pm$ 0,02	1,4 $\pm$ 0,1 1,0 $\pm$ 0,1
Cd	0,20 $\pm$ 0,02 0,16 $\pm$ 0,01	0,02 $\pm$ 0,01 0,01 $\pm$ 0,01	0,15 $\pm$ 0,01 0,18 $\pm$ 0,02	0,07 $\pm$ 0,01 0,08 $\pm$ 0,02	0,06 $\pm$ 0,01 0,05 $\pm$ 0,01	0,21 $\pm$ 0,01 0,12 $\pm$ 0,01	0,08 $\pm$ 0,01 0,10 $\pm$ 0,01	$\leq$ 0,01 $\leq$ 0,01
Ni	4,1 $\pm$ 0,2 3,0 $\pm$ 0,1	7,6 $\pm$ 0,2 6,8 $\pm$ 0,3	3,8 $\pm$ 0,2 3,9 $\pm$ 0,2	4,1 $\pm$ 0,2 3,0 $\pm$ 0,1	3,0 $\pm$ 0,1 3,1 $\pm$ 0,2	3,8 $\pm$ 0,1 3,3 $\pm$ 0,1	6,0 $\pm$ 0,2 5,2 $\pm$ 0,1	4,6 $\pm$ 0,1 1,7 $\pm$ 0,1
Co	0,08 $\pm$ 0,01 0,08 $\pm$ 0,01	0,10 $\pm$ 0,01 0,09 $\pm$ 0,01	0,20 $\pm$ 0,01 0,20 $\pm$ 0,01	0,31 $\pm$ 0,02 0,31 $\pm$ 0,02	0,08 $\pm$ 0,01 0,06 $\pm$ 0,01	0,17 $\pm$ 0,01 0,09 $\pm$ 0,01	0,12 $\pm$ 0,01 0,14 $\pm$ 0,01	0,10 $\pm$ 0,01 0,10 $\pm$ 0,01
Cr	0,17 $\pm$ 0,01 0,10 $\pm$ 0,01	0,89 $\pm$ 0,05 0,57 $\pm$ 0,12	0,51 $\pm$ 0,04 0,32 $\pm$ 0,11	2,5 $\pm$ 0,1 1,3 $\pm$ 0,1	0,45 $\pm$ 0,07 0,47 $\pm$ 0,04	2,6 $\pm$ 0,1 2,1 $\pm$ 0,2	0,43 $\pm$ 0,02 0,34 $\pm$ 0,05	1,2 $\pm$ 0,1 1,0 $\pm$ 0,1
Тополь								
Cu	6,6 $\pm$ 0,1 6,2 $\pm$ 0,2	7,8 $\pm$ 0,2 8,1 $\pm$ 0,1	5,3 $\pm$ 0,1 5,5 $\pm$ 0,2	9,3 $\pm$ 0,1 7,6 $\pm$ 0,2	6,8 $\pm$ 0,1 5,8 $\pm$ 0,1	6,9 $\pm$ 0,1 5,7 $\pm$ 0,1	5,0 $\pm$ 0,1 4,8 $\pm$ 0,1	8,8 $\pm$ 0,2 8,2 $\pm$ 0,1
Zn	78 $\pm$ 1 64 $\pm$ 1	93 $\pm$ 3 79 $\pm$ 2	245 $\pm$ 7 254 $\pm$ 4	125 $\pm$ 2 128 $\pm$ 3	133 $\pm$ 2 115 $\pm$ 4	273 $\pm$ 7 234 $\pm$ 4	112 $\pm$ 2 115 $\pm$ 2	150 $\pm$ 2 136 $\pm$ 2
Fe	100 $\pm$ 3 76 $\pm$ 2	189 $\pm$ 7 116 $\pm$ 1	212 $\pm$ 8 123 $\pm$ 2	412 $\pm$ 4 250 $\pm$ 10	187 $\pm$ 2 147 $\pm$ 3	684 $\pm$ 10 264 $\pm$ 4	72 $\pm$ 1 65 $\pm$ 1	349 $\pm$ 8 165 $\pm$ 1
Mn	373 $\pm$ 9 262 $\pm$ 3	200 $\pm$ 4 210 $\pm$ 6	175 $\pm$ 2 119 $\pm$ 3	172 $\pm$ 4 180 $\pm$ 5	73 $\pm$ 2 78 $\pm$ 4	169 $\pm$ 4 118 $\pm$ 4	71 $\pm$ 1 64 $\pm$ 1	58 $\pm$ 1 60 $\pm$ 2
Pb	0,76 $\pm$ 0,02 0,62 $\pm$ 0,02	1,2 $\pm$ 0,1 0,70 $\pm$ 0,03	1,3 $\pm$ 0,1 1,1 $\pm$ 0,1	1,5 $\pm$ 0,1 1,0 $\pm$ 0,1	5,3 $\pm$ 0,1 4,5 $\pm$ 0,1	2,0 $\pm$ 0,1 1,1 $\pm$ 0,1	0,49 $\pm$ 0,01 0,43 $\pm$ 0,02	1,7 $\pm$ 0,1 0,89 $\pm$ 0,05
Cd	0,88 $\pm$ 0,02 0,67 $\pm$ 0,03	1,6 $\pm$ 0,1 1,6 $\pm$ 0,1	1,7 $\pm$ 0,1 1,3 $\pm$ 0,1	0,64 $\pm$ 0,05 0,60 $\pm$ 0,02	0,55 $\pm$ 0,02 0,56 $\pm$ 0,02	1,4 $\pm$ 0,1 1,1 $\pm$ 0,1	1,0 $\pm$ 0,1 0,89 $\pm$ 0,02	0,52 $\pm$ 0,02 0,51 $\pm$ 0,02
Ni	14 $\pm$ 1 11 $\pm$ 1	2,3 $\pm$ 0,1 1,5 $\pm$ 0,1	2,7 $\pm$ 0,1 2,5 $\pm$ 0,1	7,5 $\pm$ 0,2 5,1 $\pm$ 0,1	3,3 $\pm$ 0,1 2,3 $\pm$ 0,1	2,5 $\pm$ 0,1 1,4 $\pm$ 0,1	1,3 $\pm$ 0,1 1,5 $\pm$ 0,1	6,7 $\pm$ 0,2 6,3 $\pm$ 0,1
Co	1,9 $\pm$ 0,1 2,1 $\pm$ 0,2	1,6 $\pm$ 0,1 1,7 $\pm$ 0,1	1,0 $\pm$ 0,1 1,1 $\pm$ 0,1	1,5 $\pm$ 0,1 1,6 $\pm$ 0,1	0,38 $\pm$ 0,01 0,43 $\pm$ 0,04	0,72 $\pm$ 0,03 0,71 $\pm$ 0,02	0,83 $\pm$ 0,05 0,79 $\pm$ 0,04	1,1 $\pm$ 0,1 1,0 $\pm$ 0,1
Cr	0,49 $\pm$ 0,04 0,25 $\pm$ 0,02	1,1 $\pm$ 0,1 0,54 $\pm$ 0,04	1,1 $\pm$ 0,1 0,79 $\pm$ 0,10	3,3 $\pm$ 0,2 1,8 $\pm$ 0,1	0,87 $\pm$ 0,11 0,61 $\pm$ 0,10	3,2 $\pm$ 0,1 1,5 $\pm$ 0,1	0,37 $\pm$ 0,04 0,35 $\pm$ 0,06	1,7 $\pm$ 0,1 0,74 $\pm$ 0,06

тельно контроля убывало в ряду: Pb>Cr>Fe>Co>Cu>Ni>Zn>Mn>Cd. Превышение контроля для Pb достигало 95 раз, Cr — 22 раз, Fe — 5,7 раз, Co — 4 раз. Накопление Pb и Cr в растениях соответствовало их высокой степени накопления в почвах. Аккумуляция Fe в листьях относительно контроля была более выражена, чем в почвах, вероятно, из-за участия Fe в биохимических процессах, а накопление Cd было менее выражено, видимо, из-за его высокой токсичности и барьерных функций растений. В отличие от березы накопление металлов листьями

тополя было менее выражено по сравнению с контролем, а накопления Mn, Ni и Co не наблюдалось. Максимальное превышение контроля достигало 7 раз для Pb, Fe и Cr. Накопление металлов листьями тополя относительно контроля изменялось в ряду, близком к березе: Cr>Fe>Pb>Zn>Cd>Cu>Co>Mn>Ni, однако выделяется большее накопление Zn и Cd и меньшая аккумуляция Ni.

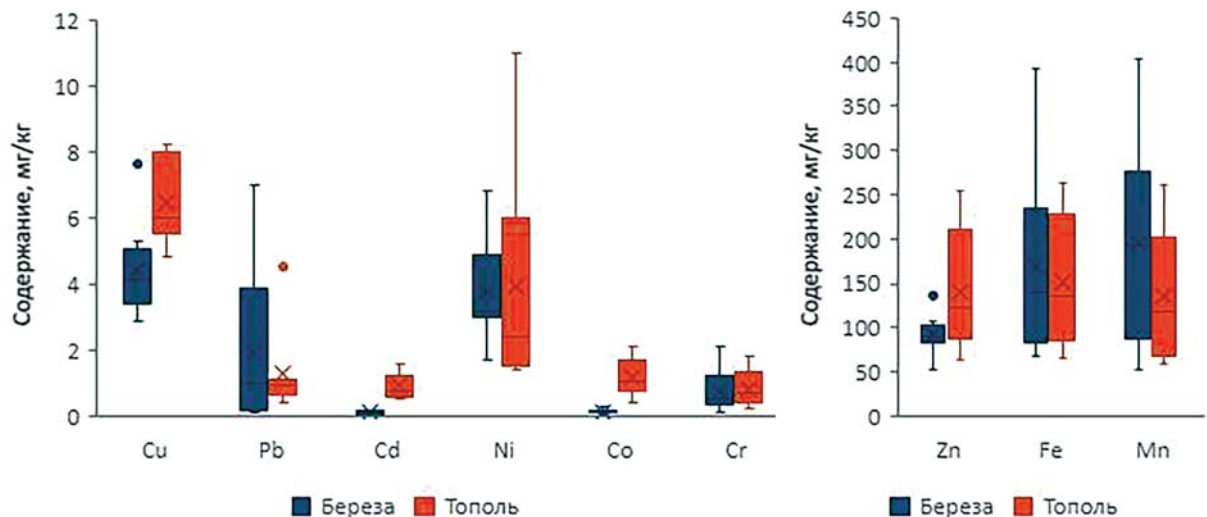
Сравнение абсолютного содержания металлов в листьях березы и тополя показывает близкое количество Ni и Cr, однако содержание Fe, Mn и Pb в целом выше в

листьях березы (см. рисунок). Содержание Cu, Zn, и в особенности Co и Cd было выше в листьях тополя. Вероятно, это отражает различную природную потребность деревьев разных видов к поглощению микроэлементов.

Содержание Cu и Pb в листьях березы в районе бывшей угольной шахты в Чехии оценивали в 6–14 и 0,8–9,5 мг/кг соответственно, что близко к полученным результатам [6]. Содержание Cu, Zn, Fe, Mn, Pb, Cd и Ni в листьях березы оказалось близким к их концентрациям в березе из парков и скверов г. Красноярск [3]. Листья березы в промышленной зоне г. Калининграда накапливали 80 мг/кг Zn и 360 мг/кг Mn [4], что соответствует результатам нашего исследования. Содержание Cu, Zn, Ni и Cd в листьях тополя из промышленной зоны г. Курска было близким к полученным результатам [5].

Рассмотренные районы можно расположить в следующий ряд по относительному накоплению металлов березой: УГМК > аккумуля. з-д > НПЗ > ЖД вокзал > мотор. з-д > автовокзал > аэропорт. В случае тополя получен практически идентичный ряд. Несмотря на "высокое загрязнение" в районе ЖД вокзала, накопление ТМ в листьях деревьев оказалось затруднено, вероятно, из-за адаптации растений к высокому уровню загрязнения путем исключения металлов в ризосфере. В отличие от накопления в почвах, отмечено высокое накопление Cr (березой и тополем) и Co (березой) в районе НПЗ, что, вероятно, обусловлено применением этих металлов в качестве катализаторов нефтехимических процессов. Отмечено максимальное накопление Fe в районе УГМК, что связано со сталеплавиным производством.

В связи с отсутствием ПДК металлов в растениях для санитарно-гигиенической оценки листьев деревьев использовали максимально-допустимый уровень (МДУ) химических элементов в кормах для сельскохозяйственных животных и государственную фармакопею Российской Федерации [12, 13]. Выявлено превышение МДУ по содержанию Pb в районе УГМК и аккумуля. з-да (5 мг/кг) фармакопейной нормы (6 мг/кг) вблизи аккумуля. з-да в случае березы. Содержание Fe, Zn, Ni, Cr



Содержание ТМ в отмытых листьях березы и тополя г. Тюмени
Heavy metals content in washed birch and poplar leaves of Tyumen

превышало МДУ (100; 50; 3; 0,5 мг/кг соответственно) практически на всех изученных участках, включая контроль, до 6,8, 5,5, 4,7 и 6,6 раз соответственно.

По результатам анализа отмытых и неотмытых листьев растений оценивали аэротехногенную миграцию металлов. Вклад аэротехногенной миграции уменьшался в ряду: Cr>Ni>Cd≈Mn>Fe>Zn≈Pb≈Co>Cu для листьев березы и для листьев тополя в аналогичном ряду: Cr>Fe>Pb>Ni>Mn>Cd>Zn≈Cu>Co, однако выделяется большее поглощение Pb и Fe и меньшее — Ni. Степень аэротехногенной миграции металлов в листья тополя была выше по сравнению с березой. В среднем воздушный перенос Cr, Ni и Cd в листья березы составлял 25–33 %, а Cr, Fe и Pb в листья тополя — 29–40 %. Вероятно, это обусловлено особенностью морфологии и анатомии листьев. В предыдущих исследованиях анализ пыли древесных растений указал на вклад атмосферного поступления Cu как минимум 30 % [7]. Снижение содержания Mn в отмытых листьях дуба в г. Риме по сравнению с неотмытыми составляло до 25 % [8], в нашем исследовании — 12–45 %. Почвенная миграция металлов в листья деревьев преобладала над воздушным переносом и составляла 65–100 %, за исключением отдельных случаев воздушного переноса Ni в листья березы, а Cr и Fe — в листья тополя.

Тенденция к воздушному переносу металлов наблюдалась на определенных участках, причем

результаты индикации по листьям березы и тополя оказались близкими. Аэротехногенная миграция была наиболее выражена и зарегистрирована практически для всех ТМ в районе УГМК, ЖД вокзала и автовокзала. Вероятно, это связано с выбросами дымовых труб сталеплавильного производства, выхлопными трубами автотранспорта, истиранием резиновых покрышек. В наименьшей степени воздушный перенос был характерен для районов аккумуляторного завода и аэропорта, однако и в этих районах в отдельных случаях он достигал 40 %. На контрольном участке для листьев березы наблюдался воздушный перенос металлов, обладающих наиболее высокой склонностью к аэротехногенной миграции (Cr, Ni, Cd). Вероятно, они образуют наиболее устойчивые аэрозоли, способные к переносу на большие расстояния,

что следует учитывать в использовании растительного сырья на загородных территориях. Однако в случае тополя, обладающего большей склонностью к сорбции металлов из атмосферы, наблюдался воздушный перенос практически всех изученных ТМ.

Результаты расчета фактора биоконцентрации (ФБК — отношение содержания ТМ в отмытых листьях к кислоторастворимой форме в почве) представлены в табл. 3.

В целом, для листьев березы значение ФБК металлов убывало в ряду Zn>Cd>Mn>Cu>Ni>Pb>Cr>Fe>Co, а для листьев тополя в ряду Cd>Zn>Cu>Mn>Ni≈Co>Cr>Pb>Fe. Выделяется относительно большая транслокация Co и меньшая для Pb. В случае большинства металлов (Pb, Co, Fe, Cr, Ni) зарегистрировано низкое значение ФБК, не превышающее

Таблица 3. Значения фактора биоконцентрации тяжелых металлов в листьях березы (в числителе) и тополя (в знаменателе) г. Тюмени								
Table 3. Values of heavy metal bioconcentration factor in birch leaves (numerator) and poplar leaves (denominator) in Tyumen								
ТМ	Контроль	Авто-вокзал	Мотор. 3-д	НПЗ	Аккумуля. 3-д	УГМК	Аэропорт	ЖД вокзал
Cu	0,59/1,02	0,37/0,70	0,64/0,86	0,56/0,81	0,22/0,29	0,50/0,38	0,21/0,34	0,11/0,28
Zn	5,85/4,18	3,90/3,22	7,18/24	5,13/4,97	2,37/2,57	2,07/5,40	2,50/3,75	0,63/1,62
Fe	0,02/0,02	0,02/0,02	0,03/0,06	0,10/0,10	0,02/0,02	0,11/0,07	0,01/0,10	0,03/0,03
Mn	0,53/0,45	0,15/0,39	0,61/0,32	1,70/0,51	0,19/0,21	0,37/0,28	0,45/0,11	0,31/0,21
Pb	0,02/0,08	0,04/0,07	0,16/0,14	0,07/0,06	0,05/0,01	0,36/0,07	0,01/0,06	0,01/0,01
Cd	16/67	0,58/81	18/134	4,23/20	0,27/0,29	1,27/11	1,14/5,91	0,02/3,02
Ni	0,23/0,89	0,28/0,06	0,35/0,17	0,13/0,22	0,11/0,06	0,17/0,08	0,17/0,06	0,01/0,04
Co	0,01/0,32	0,01/0,18	0,04/0,21	0,07/0,34	0,01/0,05	0,02/0,12	0,02/0,08	0,01/0,12
Cr	0,01/0,03	0,03/0,03	0,05/0,13	0,09/0,13	0,02/0,02	0,16/0,09	0,02/0,05	0,01/0,01
Примечание. Жирным шрифтом выделено значение ФБК≥1.								

единицы, что свидетельствует о низкой степени транслокации. Значение ФБК Fe был менее единицы при анализе подорожника в районе автотрассы [14]. Значение ФБК >1 для Cd, Zn, Cu и Mn указывает на способность ТМ преодолевать барьеры защитных систем растений и накапливаться в них даже при низких концентрациях в почвах. Ранее было обнаружено, что ФБК для мать-и-мачехи превышает единицу в районе полигона твердых бытовых отходов на севере Тюменской области [15]. Анализ ФБК показал, что в целом тополь способен к большей транслокации металлов из почвы по сравнению с березой, что особенно было выражено для Cd и Co, в меньшей степени — для Zn. Однако транслокация Mn, Ni и Pb была более характерна для березы.

В среднем, значение ФБК металлов для листьев тополя убывало в ряду: мотор. з-д > автовокзал > контроль > НПЗ > УГМК > аэропорт > аккумуля. з-д > ЖД вокзал. Аналогичная тенденция получена и при анализе листьев березы. Расчет ФБК указывает на различную биодоступность металлов и склонность к извлечению их из почвы, т.е. потенциал для фиторемедиации. Однако, как правило, значения ФБК в городской среде было ниже, чем в контроле. Этот эффект был наиболее выражен в районе с "высоким загрязнением" — ЖД вокзал. Полученный результат объясняется защитными механизмами растений и исключением их поступления в условиях загрязнения окружающей среды.

Корреляционный анализ выявил положительную взаимосвязь между содержанием кислоторастворимой формы Pb в почве с содержанием Pb в листьях тополя и березы ($R = 0,76$ и $0,59$ соответственно), что свидетельствует о более активном корневом транспорте металла при повышении его концентрации в почве. Однако содержание Zn, Ni и Co в почве отрицательно коррелировало с их уровнем в листьях березы ($R = -0,59$; $-0,66$; $-0,54$ соответственно). Вероятно, это связано с действием защитных систем растений, однако для тополя подобные корреляции не зарегистрированы.

Выявлены положительные корреляции между содержанием ТМ в почве, например, корреля-

ция Zn и Ni в почве ($R = 0,91$), Cr и Pb ($R = 0,64$), Co и Fe ($R = 0,86$), Cu и Cd ($R = 0,84$). Положительные корреляции преобладали и между содержанием ТМ в растениях, например для березы: Zn и Co ($R = 0,75$), Pb и Cu ($R = 0,59$), Mn и Cd ($R = 0,61$), для тополя: Ni и Co ($R = 0,65$), Ni и Mn ($R = 0,53$), Mn и Co ($R = 0,91$). Для листьев тополя и березы выявлена корреляция между содержанием Cr и Fe ($R = 0,95$, $0,98$ соответственно), что, вероятно, обусловлено совместным поступлением этих металлов и присутствием хрома в стальных изделиях. Полученные корреляции указывают на комплексное антропогенное поступление ТМ в окружающую среду.

Корреляционный анализ выявил отрицательные корреляции между содержанием Cr в почве и Mn в растении ($R = -0,50$ и $-0,52$ для березы и тополя соответственно), Mn в почве и Cr в растении ($R = -0,66$ и $-0,61$ для березы и тополя соответственно). Это свидетельствует об антагонизме транслокации Cr и Mn: присутствие одного металла в почве приводит к подавлению переноса другого в листья, вероятно, из-за литофильности и жесткости (по Пирсону) обоих катионов.

Анализ накопления ТМ в почвах и растениях, аэротехногенной миграции металлов, их биодоступности (по значению ФБК) позволил условно разделить изученные металлы на три группы.

1. "Металлы с наибольшим экологическим риском": Cd, Pb, Cr.

2. "Металлы с умеренным экологическим риском": Zn, Fe, Ni.

3. "Металлы с низким экологическим риском": Mn, Cu, Co.

При переходах между этими группами плавно уменьшается степень накопления металлов в почвах и листьях березы и тополя, склонность к воздушной миграции. Значение ФБК также в среднем снижается при переходе между группами, однако наблюдается большая неоднородность в связи с высокой биодоступностью Zn, Mn и Cu как эссенциальных микроэлементов.

Выводы

1. Накопление ТМ в почвах из техногенных зон г. Тюмени по сравнению с контролем убывало в

ряду Pb>Cd>Cr>Ni>Zn>Cu>Fe>>Co>Mn и достигало 20 раз. Накопление металлов листьями березы относительно контроля убывало в ряду Pb>Cr>Fe>Co>Cu>Ni>>Zn>Mn>Cd, а листьями тополя — Cr>Fe>Pb>Zn>Cd>Cu>Co>>Mn>Ni. Анализ накопления и миграции металлов в почвах и деревьях из городской среды позволил выделить Cd, Pb и Cr как металлы с "наибольшим экологическим риском".

2. Аэротехногенная миграция металлов наблюдалась для обоих изученных видов деревьев, однако для листьев тополя была более выражена по сравнению с березой. Индикация атмосферной миграции металлов в городской среде с использованием листьев тополя указала на следующую склонность металлов к воздушному переносу Cr>Fe>>Pb>Ni>Mn>Cd>Zn≈Cu>Co, а по листьям березы — Cr>Ni>>Cd≈Mn>Fe>Zn≈Pb≈Co>Cu. Степень аэротехногенной миграции металлов в отдельных случаях достигала 60 %, однако в целом преобладала транслокация металлов из почвы.

3. Использование листьев березы и тополя как индикаторов экологической обстановки в городской среде приводит к близким результатам по степени биодоступности, аэротехногенного переноса и накопления металлов в различных районах. Однако листья березы являются более чувствительным индикатором, так как степень накопления металлов в техногенных зонах по сравнению с контролем была выше, чем у листьев тополя.

4. Сравнение потенциала фиторемедиации с использованием древесных растений показало, что листья тополя обладают большей способностью к транслокации металлов, в особенности Cd, Co и Zn, однако транслокация Mn, Ni и Pb была более выражена для листьев березы. В среднем значение ФБК и абсолютное содержание металлов в листьях тополя было выше по сравнению с березой, что повышает эффективность фиторемедиации. Накопление металлов в листьях деревьев городской среды создает необходимость утилизировать их как опасный отход для предотвращения обратного поступления металлов в почву.

Литература

1. Rai P.K., Lee S.S., Zhang M., Tsang Y.F., Kim K. Heavy metals in food crops: health risks, fate, mechanisms and management. *Environment International*. 2019. No. 125. P. 365–385.
2. Shahid M., Natasha, Dumat C., Niazi N.K., Xiong T.T., Farooq A.B.U., Khalid S. Ecotoxicology of heavy metal(loid)-enriched particulate matter: foliar accumulation by plants and health impacts. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer, Cham. 2019. Vol. 253. P. 65–113.
3. Подлужная А.С., Бадмаева С.Е. Накопление тяжелых металлов в древесных растениях скверов и парков правобережья Красноярска. *Вестник КрасГАУ*. 2016. № 8. С. 91–96.
4. Масленников П.В., Дедков В.П., Куркина М.В., Васькин А.С., Журавлёв И.О., Бавтрук Н.В. Аккумуляция металлов в растениях урбоэкосистем. *Вестник Балтийского федерального университета им. Канта*. 2015. № 7. С. 57–69.
5. Неведров Н.П., Курасова В.И. Тяжелые металлы в тканях и органах *Populus Pyramidalis*. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2018. Т. 8. № 2. С. 125–131.
6. Kribek B., Mikova J., Knesl I., Mihaljevic M., Sykoro-va I. Uptake of trace elements and isotope fractionation of Cu and Zn by birch (*Betula pendula*) growing on mineralized coal waste pile. *Applied Geochemistry*. 2020. No. 122. P. 104741.
7. Gajbhiye T., Kim K., Pandey S.K., Brown J.C. Foliar transfer of dust and heavy metals on roadside plants in a subtropical environment. *Asian Journal of Atmospheric Environment*. 2016. Vol. 10. No. 3. P. 137–145.
8. Gratani L. Relationship between leaf life-span and photosynthetic activity of *Quercus ilex* in polluted urban areas (Rome). *Environmental Pollution*. 2000. No. 110. P. 19–28.
9. Мейсуро́ва А.Ф. Техногенное загрязнение почв тяжелыми металлами в г. Твери. *Вестник ТвГУ. Серия "Биология и экология"*. 2017. № 2. С. 324–342.
10. Kodirov O., Shukurov N. Heavy Metal Distribution in Soils near the Almalyk Mining and Smelting Industrial Area, Uzbekistan. *Acta Geol. Sin.* 2009. Vol. 83. No. 5. P. 985–990.
11. Семенова И.Н., Биктимерова Г.Я., Илбулова Г.Р., Исанбаева Г.Т. Содержание тяжелых металлов в почве окрестностей карьеров Челябинской области. *Современные проблемы науки и образования*. 2015. № 2. С. 561–566.
12. Временный максимально-допустимый уровень (МДУ) содержания некоторых химических элементов и госсипола в кормах для сельскохозяйственных животных и кормовых добавках 123-4/281-8-87. М., Государственный агропромышленный комитет СССР, Главное управление ветеринарии, 1987, 25 с.
13. ОФС 1.5.3.0009.15. Общая фармакопейная статья. Определение содержания тяжелых металлов и мышьяка в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах. М., Министерство здравоохранения Российской Федерации, 2015. 13 с.
14. Galal T.M., Shehata H.S. Bioaccumulation and translocation of heavy metals by *Plantago major* L. grown in contaminated soils under the effect of traffic pollution. *Ecological indicators*. 2015. No. 48. P. 244–251.
15. Popova E. Accumulation of heavy metals in soil and plants adjacent to municipal solid waste disposal facility. *IOP Conf. Series: Journal of Physics. Conf. Series*. 2019. P. 1145–1158.

References

1. Rai P.K., Lee S.S., Zhang M., Tsang Y.F., Kim K. Heavy metals in food crops: health risks, fate, mechanisms and management. *Environment International*. 2019. No. 125. P. 365–385.
2. Shahid M., Natasha, Dumat C., Niazi N.K., Xiong T.T., Farooq A.B.U., Khalid S. Ecotoxicology of heavy metal(loid)-enriched particulate matter: foliar accumulation by plants and health impacts. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer, Cham. 2019. Vol. 253. P. 65–113.
3. Podluzhnaya A.S., Badmaeva S.E. Nakoplenie tyazhelykh metallov v drevesnykh rasteniyakh skverov i parkov pravoberezh'ya Krasnoyarska. *Vestnik KrasGAU*. 2016. № 8. S. 91–96.
4. Maslennikov P.V., Dedkov V.P., Kurkina M.V., Vashcheikin A.S., Zhuravlev I.O., Bavtruk N.V. Akkumulyatsiya metallov v rasteniyakh urboekosistem. *Vestnik Baltiskogo federal'nogo universiteta im. Kanta*. 2015. № 7. S. 57–69.
5. Nevedrov N.P., Kurasova V.I. Tyazhelye metally v tkanyakh i organakh *Populus Pyramidalis*. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*. 2018. T. 8. № 2. S. 125–131.
6. Kribek B., Mikova J., Knesl I., Mihaljevic M., Sykoro-va I. Uptake of trace elements and isotope fractionation of Cu and Zn by birch (*Betula pendula*) growing on mineralized coal waste pile. *Applied Geochemistry*. 2020. No. 122. P. 104741.
7. Gajbhiye T., Kim K., Pandey S.K., Brown J.C. Foliar transfer of dust and heavy metals on roadside plants in a subtropical environment. *Asian Journal of Atmospheric Environment*. 2016. Vol. 10. No. 3. P. 137–145.
8. Gratani L. Relationship between leaf life-span and photosynthetic activity of *Quercus ilex* in polluted urban areas (Rome). *Environmental Pollution*. 2000. No. 110. P. 19–28.
9. Meisurova A.F. Tekhnogennoe zagryaznenie pochv tyazhelymi metallami v g. Tveri. *Vestnik TvGU. Seriya "Biologiya i ekologiya"*. 2017. № 2. S. 324–342.
10. Kodirov O., Shukurov N. Heavy Metal Distribution in Soils near the Almalyk Mining and Smelting Industrial Area, Uzbekistan. *Acta Geol. Sin.* 2009. Vol. 83. No. 5. P. 985–990.
11. Semenova I.N., Biktmerova G.Ya., Ilbulova G.R., Isanbaeva G.T. Soderzhanie tyazhelykh metallov v pochve okrestnostei kar'eroev Chelyabinskoi oblasti. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. 2015. № 2. S. 561–566.
12. Vremennyyi maksimal'no-dopustimyy uroven' (MDU) soderzhaniya nekotorykh khimicheskikh elementov i gossipola v kormakh dlya sel'skokhozyaystvennykh zhivotnykh i kormovykh dobavkakh 123-4/281-8-87. M., Gosudarstvennyi agropromyshlennyi komitet SSSR, Glavnoe upravlenie veterinarii, 1987, 25 s.
13. OFS 1.5.3.0009.15. Obshchaya farmakopeinaya stat'ya. Opredelenie soderzhaniya tyazhelykh metallov i mysh'yaka v lekarstvennom rastitel'nom syr'e i lekarstvennykh rastitel'nykh preparatakh. M., Ministerstvo zdravookhraneniya Rossiiskoi Federatsii, 2015. 13 s.
14. Galal T.M., Shehata H.S. Bioaccumulation and translocation of heavy metals by *Plantago major* L. grown in contaminated soils under the effect of traffic pollution. *Ecological indicators*. 2015. No. 48. P. 244–251.
15. Popova E. Accumulation of heavy metals in soil and plants adjacent to municipal solid waste disposal facility. *IOP Conf. Series: Journal of Physics. Conf. Series*. 2019. P. 1145–1158.

А.С. Петухов – канд. хим. наук, ассистент, Тюменский государственный университет (ТюмГУ), e-mail: a.s.petukhov@utmn.ru • Т.А. Кремлева – д-р хим. наук, профессор, ТюмГУ, e-mail: t.a.kremleva@utmn.ru • Н.А. Хритохин – канд хим. наук, профессор, ТюмГУ, e-mail: n.a.kritokhin@utmn.ru • Г.А. Петухова – д-р биол. наук, профессор, ТюмГУ, e-mail: g.a.petukhova@utmn.ru

A.S. Petukhov – Cand. Sci. (Chem.), Assistant, Tyumen State University (TyumSU), e-mail: a.s.petukhov@utmn.ru • T.A. Kremleva – Dr. Sci. (Chem.), Professor, TyumSU, e-mail: t.a.kremleva@utmn.ru • N.A. Khritohin – Cand. Sci. (Biol.), Professor, TyumSU, e-mail: n.a.kritokhin@utmn.ru • G.A. Petukhova – Dr. Sci. (Biol.), Professor, TyumSU, e-mail: g.a.petukhova@utmn.ru

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)

Editor-in-chief

Corresponding Member of RAS **A.S. Noskov**
Deputy Editor for Social and Legal Problems of Ecology
Dr. Sci. (Eng.), Prof. **V.D. Kalner**

Editorial Council

Chairman – Academician of RAS **V.N. Parmon**

Members of Editorial Council

A.M. Grachev (Moscow, Norilsk)
Academician of RAS **Yu.A. Zolotov** (Moscow)
Academician of RAS **L.I. Leont'ev** (Moscow)
Academician of RAS **V.I. Osipov** (Moscow)
Academician of RAS **V.I. Sergienko** (Vladivostok)
Dr. Sci. (Eng.) **M.R. Filonov** (Moscow)
Academician of RAS **V.F. Shabanov** (Krasnoyarsk)

Editorial Board

Deputy editors

Dr. Sci. (Chem.) **M.Yu. Spasennykh** (Moscow)
Dr. Sci. (Chem.), Prof. of RAS **O.P. Taran** (Krasnoyarsk)
Dr. Sci. (Chem.), Prof. **D.V. Kozlov** (Novosibirsk)

Executive Secretary

S.S. Pogodkina (Novosibirsk)

Members of Editorial Board

Dr. Sci. (Biol.), Prof. **I.A. Arkhipchenko** (St.-Petersburg)
Dr. Sci. (Eng.), Prof. **A.V. Vasilyev** (Samara)
Cand. Sci. (Econ.) **T.N. Vdovina** (Omsk)
Dr. Sci. (Eng.), Prof. **Ya.D. Vishnyakov** (Moscow)
Prof. **Ioannis Z. Gitas** (Greece)
Dr. Sci. (Eng.), Prof. **A.M. Gonopol'sky** (Moscow)
Dr. Sci. (Eng.) **A. N. Zagoruiko** (Novosibirsk)
Dr. Sci. (Eng.), Prof. **A.V. Kleymenov** (St.-Petersburg)
Dr. Sci. (Chem.) **A.S. Knyazev** (Tomsk)
Dr. Sci. (Eng.), Prof. **V.N. Korotaev** (Perm)
Dr. Sci. (Chem.), Prof. **E.Yu. Kulikova** (Moscow)
Dr. Sci. (Chem.), Prof. **D.Yu. Murzin** (Finland)
Cand. Sci. (Biol.), Prof. **G.S. Nechitailo** (Moscow)
Dr. Sci. (Chem.), Honored Prof. of MSU **V.S. Petrosyan** (Moscow)
Dr. Sci. (Biol.), Prof. **A.V. Pimenov** (Krasnoyarsk)
Dr. Sci. (Biol.), Prof. **A.V. Puzanov** (Barnaul)
Cand. Sci. (Chem.) **M.A. Rodkin** (USA)
Dr. Sci. (Biol.), corresponding member of RAS **G.S. Rozenberg** (Togliatti)
Dr. Sci. (Agric.), Academician of RAS **I.Yu. Savin** (Moscow)
Professor **Sergio Sibilio** (Italy)
Dr. Sci. (Chem.), Prof. **Wu Wei** (China)
Dr. Sci. (Chem.), Prof. **V.R. Flid** (Moscow)
Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. **S.G. Kharchenko** (Moscow)
Dr. Sci. (Eng.), Prof. **I.G. Shaikhiev** (Kazan)
Cand. Sci. (Eng.) **N.V. Yurkevich** (Novosibirsk)

Editorial Staff

Editor-in-Chief **A.S. Noskov**
Deputy Editor **N.G. Sal'nikova**
Phone: +7 (985) 506-57-60
URL: www.ecology-kalvis.ru; e-mail: 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: +7 (963) 664-77-65

URL: www.kalvis.ru
e-mail: info@kalvis.ru; podpiska@kalvis.ru



Co-publisher RUDN University
Address: 117198, Moscow Miklukho-Maklaya str.6
Phone: +7 (499) 936-87-87

URL: <http://www.rudn.ru>
e-mail: information@rudn.ru

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 9,51

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



ECOLOGY AND INDUSTRY OF RUSSIA

Monthly scientific and technical journal

CONTENT

Engineering Solutions

- 4** **I.N. Zubkov, A.N. Saliev, M.A. Zubkova, D.V. Telegin, O.P. Papeta, A.V. Dulnev, R.E. Yakovenko.** Conversion of CO₂ into Synthetic Motor Fuels
- 10** **M.A. Kovalyova, V.M. Melkozerov, Yu.N. Bezborodov, E.D. Agafonov, V.G. Shram, T.N. Vinichenko, D.A. Shupranov, N.N. Lysyannikova, A.E. Melnikova, Zh.S. Sharshembiev.** Cleaning of Water Surface from Oil and Oil Products in Arctic Conditions

Scientific Developments

- 15** **A.V. Yalaletdinova, P.V. Serebryakov, M.Yu. Vozhdaeva, E.A. Mazlova, I.G. Shaikhiev, E.A. Kantor.** Analysis of the Interrelationship between Water Color and Coagulant Dose and the Possibility of Taking it into Account in Mathematical Modeling
- 22** **L.P. Kapelkina.** Features of Landfill Reclamation in the North-Western Region of Russia
- 28** **N.V. Vasiunina, I.V. Dubova, K.E. Druzhinin, T.R. Ghilmanshina.** Processing of Sludge Water from Alumina Production by Electrodialysis

- 33** **Yu.V. Mozzhegorova, G.V. Ilinykh, V.N. Korotaev.** Assessment of the Carbon Footprint of Production of Construction Materials Used in Hydrogen Energy

Analysis. Methods. Prognosis

- 40** **D.A. Shlyapin, Yu.V. Surovikin, I.V. Mishakov, D.V. Agafonov, O.V. Netskina.** Methods of Utilization of Lithium-ion Batteries Part 2. Recycling of electrode materials
- 47** **V.A. Nakhod, A.I. Malov, E.Yu. Churakova, O.V. Sidorova.** Transformation of Forest Phytocenoses Near the Gypsum Mining Enterprise in the Arkhangelsk Region
- 54** **O.A. Loktionov, O.E. Kondrateva, D.O. Maksimov, K.M. Khmelev.** Analysis of Quantitative Estimates of the Greenhouse Gases Net Flow in the Russian Land Use Sector
- 60** **D.N. Lopatina.** Anthropogenic Impact on Soils of Cities Irkutsk, Angarsk
- 66** **A.S. Petukhov, T.A. Kremleva, N.A. Khritonin, G.A. Petukhova.** Comparison of the Ability of Woody Plants of Different Species to Accumulate Heavy Metals in Urban Environment

СОЗДАЕМ НОВОЕ БУДУЩЕЕ

ПРОИЗВОДИМ
МИНЕРАЛЬНЫЕ
УДОБРЕНИЯ
ДЛЯ ЛУЧШЕЙ
ЖИЗНИ



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

г. Великий Новгород,
Россия, 173012
Телефон: +7 [8162] 99-61-09
Факс: +7 [8162] 99-66-63
Email: root@vnov.acron.ru
www.acron.ru

