

ЖУРНАЛ  
ЭКОЛОГИИ И  
ПРОМЫШЛЕННОЙ  
БЕЗОПАСНОСТИ

2'2016

# ЖУРНАЛ ЭКОЛОГИИ И ПРОМЫШЛЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

№ 2 (66), 2016

Издается с 1999 г.

## Редакционная коллегия

Г.С. Дьяконов, д.х.н., проф., ректор КНИТУ, **гл. редактор**  
А.Н. Глебов, д.х.н., проф., **зам. гл. редактора**  
Г.К. Будников, д.х.н., проф. К(П)ФУ  
А.В. Васильев, д.т.н., проф. ТГУ (Тольятти)  
Н.Х. Газеев, д.э.н., проф. КНИТУ им. А.Н. Туполева  
А.В. Иванов, д.м.н., проф. КГМУ  
В.М. Захаров, д.б.н., проф., чл.-корр. РАН  
И.Р. Мингалеев, зам. министра промышленности и торговли РТ  
В.В. Кирсанов, д.т.н., проф. КНИТУ им. А.Н. Туполева  
И.А. Ларочкина, д.г.-м.н., проф., чл.-корр. АН РТ  
В.З. Латыпова, д.х.н., проф. К(П)ФУ  
Т.З. Лыгина, д.г.-м.н., проф. ЦНИИГеолнеруд  
Р.Г. Мелконян, д.т.н., проф. (Москва)  
Х.Г. Мусин, д.с.-х.н., зам. министра лесного хозяйства РТ  
В.С. Наумов, д.т.н., проф. ВГАВТ (Н. Новгород)  
Ю.П. Переведенцев, д.г.н., проф. К(П)ФУ  
Н.С. Попов, д.т.н., проф. ТГТУ (Тамбов)  
О.Н. Русак, д.т.н., проф. СПбГЛТУ  
Р.К. Садыков, к.г.н. ЦНИИГеолнеруд  
А.Г. Сидоров, руководитель федеральной службы по надзору в сфере природопользования (Москва)  
А.С. Сироткин, д.т.н., проф. КНИТУ  
Н.М. Солодухо, д.филос.н., проф. КНИТУ им. А.Н. Туполева  
О.Ю. Тарасов, к.х.н., **технический редактор**  
Н.П. Торсуев, д.г.н., проф. К(П)ФУ  
С.В. Фридланд, д.х.н., проф. КНИТУ  
В.Ч. Юранец, начальник контрольно-аналитического управления Росприроднадзора (Москва)

© При перепечатке ссылка на «Журнал экологии и промышленной безопасности» обязательна.

Свидетельство о регистрации СМИ – ПИ N ТУ 16-00277 от 22 декабря 2009 г.

ISSN 2079-911X

Почта России 00171

Журнал включен в РИНЦ (Лицензионный договор № 646-10/2013)

## Учредители

Министерство экологии и природных ресурсов РТ  
Академия наук РТ  
Татарстанское отделение Российской экологической академии

**Адрес редакции:** 420021, Казань, ул. Ахтямова, 1, оф. 401

**Телефон:** 8(905) 310-15-62

**E-mail:** ecoindsaf@gmail.com, rpec-ecocentr@mail.ru

**Сайт:** <http://sites.google.com/site/ecoindsaf/>

**СОДЕРЖАНИЕ****Материалы XI Всероссийской конференции  
«Промышленная экология и безопасность», посвященной памяти А.И. Щеповских**

Семина А.Г., Мещеряков А.В. Опыт ООО «НПП «Сфера» в решении экологических проблем промышленных и сельскохозяйственных производств.	5
Васильев А.В., Терещенко Ю.П. Очистка газовых выбросов нефтехимического производства с использованием активного ила	7
Шайдуллина А.А., Степанова С.В. Очистка нефтесодержащих вод термообработанными отходами злаковых культур	10
Силайчева М. В., Степанова С. В. Очистка воды от ионов железа (II) листовым опадом клёна с его последующей регенерацией	13
Савельев С.Н., Савельева А.В., Фридланд С.В. Совместная очистка сточных вод пиролиза углеводородного сырья и гальваностокков	15
Гафаров И.Г., Шамаев Д. Е., Шамаев О. Е. Придание селективных свойств сорбентам с помощью низкотемпературной плазмы	18
Тарановская Е.А., Собгайда Н.А., Морев П.А. Извлечение ионов тяжёлых металлов материалами на основе хитозана	21
Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Валидов Ш.З., Бабынин Э.В., Сапармырадов К.А., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Селекция культур микроорганизмов на резистентность к белому фосфору и их идентификация	22
Л.К. Мустафина, О.А. Богданова, Князев И.В., Тарасов О.Ю. К вопросу фосфатного загрязнения сточных вод	27
Лисин Р.А., Бурова И.Д. Гальванокоагуляционная очистка сточных вод приборостроительных предприятий	29
Назаренко А.А., Степанова С.В. Сорбционная очистка никельсодержащих вод термообработанными оболочками зерен овса	30
Мингазетдинов И.Х., Кулаков А.А., Газеев Н.Х. Новые устройства очистки сточных вод от загрязняющих веществ	32
Смирнов А.В., Юрченко В.А. Влияние окислительно-восстановительного потенциала среды на миграцию фосфора в системе активный ил - сточная вода на биологических очистных сооружениях г. Набережные Челны	33
Бальмова Е.С., Ахмадуллина Ф.Ю., Закиров Р.К. Система управления работой очистных сооружений на основе биодиагностики активного ила	37
Санатуллова З.Т., Шайхиев И. Г., Шмоткина А. Н. Очистка водных сред от нефти и масел отходом птицеводства – гусиным пухом	41
Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г. Очистка гальванических сточных вод ионообменной мембраной нейлон-ПАНИ	45
Шайдуллина И.А., Антонов Н.А., Сибгатова Д.И., Хасанов Р.Г., Дегтярева И.А., Латыпова В.З., Гадиева Э.Ш. Подбор эффективных биологических методов рекультивации почв, загрязнённых нефтепромысловой средой, для условий ПАО «Татнефть»	47
Каримуллин Л.К., Петров А.М., Вершинин А.А. Ответная реакция микробных сообществ на нефтяное загрязнение почв	49
Вершинин А.А., Петров А.М., Каримуллин Л.К. Биологическая активность дерново-подзолистых почв в условиях длительного нефтяного загрязнения	51
Волков В.Р., Андреева М.М., Глебов А.Н., Юранец В.Ч. Жители Татарстана о проблеме утилизации твердых бытовых отходов. Результаты социологического исследования	54
Пименов А.А., Васильев А.В. Особенности использования нецелевых продуктов нефтепереработки для повышения качества дорожных битумов	59
Ильина О.Н. Опыттно-производственное внедрение способа утилизации твердого нефтяного шлама при устройстве экспериментального участка автомобильной дороги в Республике Татарстан	62
Мифтахов Л.Н. Проблемы применения отработанного масла для смазки при проведении ремонтных работ на тепловых сетях	63

Фахреев Н.Н., Дыганова Р.Я. Актуальные проблемы птицеводческих хозяйств в связи с изменениями в законодательных актах	66
Юранец-Лужаева Р.Ч., Игнатъев Ю.А., Тарасов О.Ю. Особенности инструментального определения содержания нефтепродуктов в почвах	67
Зайнулгабидинов Э.Р., Игнатъев, Ю.А., Петров А.М. Использование аналитических характеристик состава n-алканов для моделирования степени деградации нефтезагрязненных почв	70
Свицков С.В. Горожанкин Е.И. Существующие методы и способы оценки запаха	75
Маслов Н.В., Сафиуллина Х.М., Евгеньев М.И. Применение российского аналога хромато-масс-спектрометра для целей экологического контроля и охраны окружающей среды	78

УДК 66.074.3

**Опыт ООО «НПП «Сфера» в решении экологических проблем промышленных и сельскохозяйственных производств****А.Г. Семи́н**, генеральный директор, **А.В. Мещеряков**, директор по науке

ООО «НПП «Сфера», г. Саратов

ООО «НПП «Сфера» активно работает на рынке с 1990 года и специализируется на проектировании и производстве пылегазоочистного оборудования для предприятий химической и нефтехимической, металлургии и машиностроения, энергетики, строительной и сельскохозяйственной отраслей. География внедрения продукции ООО «НПП «Сфера» - от Южно-Сахалинска до Республики Беларусь, от Казахстана до Архангельска.

Работа ООО «НПП «Сфера» направлена на решение экологических и технологических проблем различных предприятий.

Основной проблемой большинства промышленных предприятий является сдерживание роста производительности из-за экологической нагрузки на прилегающие территории. Некоторые производства, ранее построенные за пределами городов, из-за расширения городов оказались, чуть ли не, в центре города. Нарастить производственный потенциал на таких предприятиях за счет современных технологий, пусть даже и экологически чистых, практически невозможно без существенного поднятия эффективности имеющегося парка газо-пылеулавливающего оборудования. Примером может служить саратовское предприятие «Электроисточник». Применение высокоэффективного пылеулавливающего оборудования, произведенного ООО «НПП «Сфера» позволило не только оставить предприятие на прежнем месте, но и повысить производительность.

Научный и творческий подход к решению проблем увеличения производительности, позволили специалистам ООО «НПП «Сфера» повысить производительность газоочистного оборудования в полтора раза (со 150 тыс. до 225 тыс. м<sup>3</sup>/час). При этом была использована существующая система пылесбора без демонтажа строительных конструкций цеха очистки газа от шахтных печей переплавки вторичного свинцового лома и котлов рафинирования свинца ОАО Верх-Нейвинский завод цветных металлов УГМК.

Другой, не менее серьезной проблемой, встречающейся на предприятиях, это уборка помещений от просыпей, очистка помещений от пыли, очистка подкрановых путей. Часто это встречается на предприятиях переработки нерудного сырья, на металлургических предприятиях.

Так на предприятии компании ОАО «Оренбургские минералы» очень часто образуются просыпи от технологического оборудования при пе-

ремещении продуктов переработки хризолитовой руды. Это могли быть просыпи с размером камня до 50-75 мм или хризолитового песка. Помимо всего этого технологическое оборудование покрывалось тонкой пылью от помольных процессов. Данную проблему специалисты ООО «НПП «Сфера» решили по заказу ОАО «Оренбургские минералы» с помощью общезаводской пылесосной станции производительностью по очищаемому воздуху 2500 м<sup>3</sup>/час позволяющей в течении получаса убирать просыпь камня до 75 мм объемом в 2 кубических метра, на что в прежнее время затрачивался труд 4 рабочих в течении смены.



При этом продукт не выбрасывается, а возвращается в производственный цикл. Станция позволяет обслуживать практически всё предприятие от отметки «минус 5 метров» до отметки «плюс 39 метров».



Аналогичная установка меньшей производительности, установленная на ОАО «Нижекамсктехуглерод», позволяет убирать просыпи техуглерода на складе фасовки продукции, на площади

2000 кв. метров, с максимальной удаленностью до 100 метров, что не является пределом для данной установки. Собранный техулерод возвращается в цикл производства. Руководству предприятия предлагалось использовать данный метод транспортирования техулерада на соседнее предприятие - потребителя продукции ПАО «Нижнекамскшина». В настоящее время весь техулерод затаривается в хопры и составом перегоняется к потребителю. Использование вакуумного транспорта позволит исключить из производственной цепочки подвижной железнодорожный транспорт, сократить время транспортировки в разы и снизить себестоимость конечной продукции.

Межотраслевое функционирование пылегазоочистного оборудования ООО «НПП «Сфера» позволяет обмениваться опытом применения оборудования из одних отраслей на производствах других отраслей. Так, например, на базе вышеописанных пылесосных станций можно создавать узлы разгрузки в речных и морских портах, осуществлять транспортировку зернопродукции в пределах элеваторов.

Большое внимание специалисты ООО «НПП «Сфера» уделяют проблемам в сельском хозяйстве. Так были реализованы проекты по обеспыливанию узлов разгрузки зерновозов на предприятиях глубокой переработки зерновых.

Совместно с ОАО «Завод котельного оборудования» (г.Алексеевка, Белгородской области) разработан проект использования отходов предприятия по производству куриного мяса для выработки пара на нужды производства. Данный проект позволяет использовать подстилку, помет для сжигания в котлах, генерирующих 12 т/час пара, который используется в производстве. Аналогичные проекты реализованы и на маслоэкстракционных заводах при сжигании лузги. В частности наши фильтры предусмотрены и на котлах для Казанского МЭЗ. Фильтры позволяют сжигать отходы без увеличения экологической нагрузки на прилегающую селитебную зону.

В нефтехимии Татарстана также используется оборудование, производимое ООО «НПП «Сфера». Примером успешного сотрудничества являются проекты, реализованные на ПАО "Нэфис Косметикс".

На многих предприятиях, применяющих вакуумные машины остро стоит вопрос с выбросами масляного аэрозоля. Специалисты ООО «НПП «Сфера» разработали и внедрили систему очистки воздуха от вакуумных машин. В частности для вакуумной плавки цветных металлов на Московском заводе по обработке спецсплавов. Реализованный проект позволяет очищать с высокой эффективно-

стью от масляного аэрозоля и возвращать уловленное масло в производственный цикл.

Специалисты имеют большой опыт по переделке существующих электрофильтров в высокоэффективные рукавные фильтры. При принятии решения о развитии направления «Реконструкция электрофильтров» специалисты нашего предприятия ставили перед собой сразу несколько задач, решение которых убеждало бы эксплуатационников электрофильтров, что принятое решение о реконструкции не только не усложнит эксплуатацию ГОУ, но сделает ее более наглядной, экономичной и эффективной.

Основное положение при реконструкции электрофильтра – используется корпус существующего электрофильтра, если его состояние удовлетворительно по герметичности и теплоизоляции. Как правило того объема, в котором расположен однополюсный или многополюсный электрофильтр, с запасом хватает для установки в его же корпусе рукавного фильтра аналогичной производительности, кроме того, зачастую, имеется возможность увеличить производительность в разы.

Ниже приведены преимущества, которые дает реконструкция электрофильтра в рукавный фильтр по сравнению с прямой заменой электрофильтра на рукавный фильтр:

- Уменьшение металлоемкости газоочистки за счет использования корпуса электрофильтра;
- Отсутствует в полном объеме демонтажные работы на электрофильтре и частично монтажные работы рукавного фильтра. Демонтажу подвергается только внутренние конструкции – коронирующие и осадительные электроды, механизм встряхивания;
- Остается прежняя система пылеудаления. Если она не устраивает эксплуатационника – она модернизируется;
- Остаются прежними подводящие и отводящие газоходы, остается прежней тягодутьевая машина;
- В корпусе электрофильтра, как правило, размещается и подшатровое помещения для обслуживания рукавного фильтра.

С момента реализации первого проекта (2001 год) «Реконструкция вертикального электрофильтра «Лурги» на ЗАО «Магистраль» (г. Санкт-Петербург) за сушильным барабаном и шаровой мельницей помола минерального порошка для асфальтобетонного завода, производительностью по очищаемому газозвоздушному потоку 40 тысяч м<sup>3</sup>/час специалисты ООО «НПП «Сфера» накопили значительный опыт.

Количество реконструированных электрофильтров в рукавные превысило 100. К крупным

проектам реконструкции электрофильтров можно отнести проект, реализованный на ПАО «Арселор Миттал Кривой Рог» ОИЦ за вращающимися печами обжига извести, производительностью по очищаемому воздуху 200 тыс. м<sup>3</sup>/час.

Специалисты ООО «НПП «Сфера» готовы к любому сотрудничеству и оказанию помощи в решении экологических проблем предприятий различных отраслей.

ООО «НПП «Сфера» является членом некоммерческого партнерства «Межрегионального объединения проектных организаций «ОборонСтройПроект» и имеет Свидетельство № П-05-0574-6455010363-2015 от 9 июля 2015 г. На предприятии действует система менеджмента качества применительно к проектированию, производству и монтажу систем очистки промышленных выбросов, оказанию услуг по экологическому проектированию и мониторингу, соответствующая требованиям ГОСТ ISO 9001-2011 (ISO 9001:2008).

Выпускаемая ООО «НПП «Сфера» продукция соответствует требованиям Таможенного Союза, о чем свидетельствуют:

Декларация о соответствии ТС №RU Д- RU.MH09.B.00004 на основании протокола испытаний №003-2014- 034 испытательного центра

ООО "Астория", регистрационный номер РОСС RU.0001.21MЭ68;

Сертификат соответствия №ТС RU С- RU.MH09.B.00002.

Патентная чистота обеспечивается рядом патентов, правообладателем которых является ООО «НПП «Сфера». На предприятии работают квалифицированные специалисты, в том числе имеющие два высших образования, ученую степень. Имеется собственная аккредитованная эко-аналитическая лаборатория.

Отличительными особенностями очистных установок нашего производства являются:

- обеспечение высокоэффективной пылегазоочистки при работе с сильнозапылёнными и высокотемпературными потоками;
- способность возвращать ценные пылящие материалы в производство;
- применение современных фильтрующих материалов, имеющих длительный срок эксплуатации;
- способность осуществлять тонкую очистку пылевых потоков с возвратом очищенного воздуха в производственные помещения (кроме веществ I класса опасности).

УДК 66.074.3

## **Очистка газовых выбросов нефтехимического производства с использованием активного ила**

**А.В. Васильев**, д.т.н., проф., **Ю.П. Терещенко**

Самарский государственный технический университет, г. Самара, e-mail: vasilyev.av@samgtu.ru

Одним из основных источников загрязнения природной среды является индустрия [1-7]. При этом химическое загрязнение в условиях урбанизированных территорий является одной из наиболее острых проблем. Химические вещества с различными физико-химическими свойствами и токсичностью используются для технологических нужд на любом из производственных предприятий. Но при этом химические вещества на предприятиях химии и нефтехимии являются главным производственным фактором. Поэтому нефтехимическое производство неминуемо связано с появлением отходов, состоящих из широкого спектра загрязняющих веществ.

Интенсификация синтеза новых химических веществ с неустановленной степенью токсичности и использование их в промышленности и быту зачастую приводит к ухудшению качества жизни человека. Газовые выбросы современных нефтехимических предприятий содержат в своем составе вещества от 1 до 4 класса опасности, в числе которых можно выделить: предельные, непредельные и

ароматические углеводороды, алкилнитрил, ацетонитрил, этилендихлорид, метанол, органические кислоты и ангидриды, оксиды азота, углерода, аммиак, сероводород и сероуглерод [2, 6].

Большая часть из представленных веществ обладают токсическими свойствами. Таким образом, в промышленных выбросах нефтехимии присутствуют вещества с общетоксическими свойствами, воздействующие на центральную нервную систему, кровь и кроветворные органы (угарный газ, сероводород, ароматические углеводороды); раздражающие вещества, влияющие на слизистые оболочки глаз, носа, гортани и кожные покровы (аммиак, оксиды серы и азота); сенсibiliзирующие вещества, способные вызывать заболевания кожи, астму, аллергические реакции и болезни крови при систематическом воздействии (ароматические углеводороды); вещества, имеющие канцерогенный эффект либо способствующие накоплению канцерогенов в организме (ароматические углеводороды, спирты); вещества, влияющие на репродуктивную функцию (стирол) [2].



Один из главных источников эмиссии загрязняющих токсичных веществ на предприятиях нефтехимии – это промышленные и вентиляционные выбросы. В частности, одним из основных источников выбросов при производстве синтетических каучуков являются сушильные камеры [1]. Основными компонентами отработанного воздуха являются токсичные углеводороды и влага. Традиционные методы не справляются с очисткой газовых выбросов нефтехимического производства, а в некоторых случаях могут служить причиной возникновения вторичного источника загрязнения.

Анализ мирового опыта в области наиболее эффективных методов очистки газовых выбросов нефтехимических производств показал, что одним из наиболее перспективных методов является биохимический метод очистки, отличающийся от физико-химических и химических методов экологичностью, экономичностью и эффективностью по удалению широкого спектра токсичных органических веществ. Данный метод базируется на способности микроорганизмов биодеструкторов с помощью особых ферментов окислять широкий круг сложных веществ органического происхождения до углекислого газа и воды. В связи с высокими адаптационными свойствами многих микроорганизмов практически все органические вещества, в том числе и вновь синтезированные, а также некоторые неорганические вещества, при определенных условиях, могут быть подвергнуты биохимическому разложению. Биологические методы отличает не только эффективность, но и простота, а также надёжность.

Однако в России широкому распространению и внедрению биологических методов на нефтехимическом производстве мешает ряд проблем, решение которых откроет новые возможности реализации экологичных биотехнологий в производственном процессе очистки газов.

Для анализа путей интенсификации процесса биологической газоочистки нами проведены экспериментальные исследования по оценке скорости биодеструкции загрязняющих веществ, образующихся в процессе работы сушильных камер нефтехимического производства, в модельном растворе (суспензия активного ила и смесь загрязняющих

веществ). Целью экспериментальных исследований было получение зависимости удельной скорости биодеструкции загрязняющих веществ  $v$ ,  $г/кг \cdot час$  от их концентрации  $C_{ЗВ}$ ,  $мг/л$  и концентрации активного ила  $C_{АИ}$ ,  $г/л$ .

Эксперименты по биодеструкции загрязняющих веществ (ЗВ) сообществом активного ила проводились на модельных растворах. Для проведения исследований активный ил отбирался со станции по биологической очистке сточных вод ООО "Тольяттикаучук" в начале зоны аэрирования иловой смеси. При проведении исследований предполагалось, что активный ил уже адаптирован к модельным веществам, взятым в эксперименте, так как состав газовых выбросов идентичен составу сточных вод предприятия.

На I этапе исследований готовили 100 см<sup>3</sup> модельного раствора смеси. Для этого загрязняющие вещества последовательно взвешивали, помещали в колбу Эрленмейера объемом 250 см<sup>3</sup> и доводили до метки суспензией активного ила (концентрация активного ила во всех разведениях модельного раствора колебалась от 2,9-3,46 г/л), затем тщательно перемешивали.

На II этапе исследований для приготовления 100 см<sup>3</sup> модельного раствора смеси загрязняющие вещества также последовательно взвешивали, помещали в колбу Эрленмейера объемом 250 см<sup>3</sup> и доводили до метки суспензией активного ила, затем тщательно перемешивали в течение 36-60 ч.

Для обеспечения минерального питания микроорганизмов перед приготовлением модельного раствора в суспензию активного ила добавляли соли в следующих концентрациях: (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> - 10 г/л; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> - 10 г/л; MgSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O - 0,7 г/л; микроэлементы: KJ - 20 мг/л; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> - 20 мг/л; MnSO<sub>4</sub>×5H<sub>2</sub>O - 20 мг/л; (NH<sub>4</sub>)MoO<sub>4</sub> - 20 мг/л; FeSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O - 100 мг/л.

В таблице 1 представлен состав загрязняющих веществ (ЗВ), используемых в эксперименте.

Каждый вариант разведения на всех этапах был представлен в трех повторностях с контролем. В качестве контрольного разведения использовали дистиллированную воду со смесью ЗВ той же концентрации, что и в модельном растворе.

Таблица 1

Состав загрязняющих веществ, используемых при моделировании очистки газовых выбросов сушильных камер, и их физические свойства

№ п/п	Наименование загрязняющего вещества	Физические свойства	
		t <sub>кип</sub> , °C	Агрегатное состояние
1	Стирол	145,0	жидкое
2	Изопрен	34,1	жидкое
3	Изопентан	28,0	жидкое



Процесс окисления ЗВ контролировали и проводили в условиях периодического культивирования в течение 30-60 часов. Аэрацию и перемешивание модельного раствора, общим объемом 100 см<sup>3</sup> осуществляли в конических колбах Эрленмейера. Перемешивание осуществляли на устройстве ПЭ-6500 (рис.1). Исследования проводили при нормальных условиях.

Процесс контролировали по следующим параметрам:

- концентрация ЗВ в модельном растворе (газовый хроматограф Кристаллюкс 4000М);
- сухой вес активного ила;
- свойства активного ила;
- уровень дегидрогеназной активности микробиоценоза (согласно Патенту № 2476598).

- Кислотность среды (рН) контролировали с помощью измерителя электропроводности/рН CyberScan PC 510.

Условия проведения экспериментов на I и II этапе исследований отражены в таблицах 2 и 3.



Рисунок 1. Перемешивающее устройство с установленными колбами Эрленмейера, содержащими модельный раствор

Таблица 2

Концентрации загрязняющих веществ и активного ила на I этапе экспериментальных исследований

№ п/п	Наименование загрязняющего вещества	Начальная концентрация С <sub>0ЗВ</sub> , мг/л					Концентрация активного ила в модельном растворе, С <sub>АИ</sub> , г/л
		1вар	2вар.	3вар.	4вар.	5вар.	
1	Стирол	100	200	300	450	550	2,9 - 3,46
2	Изопрен	50	100	150	200	250	
3	Изопентан	50	60	80	100	150	

Таблица 3

Концентрации загрязняющих веществ и активного ила на II этапе экспериментальных исследований

№ п/п	Наименование загрязняющего вещества	Концентрация активного ила во всех вариантах модельного раствора, С <sub>АИ</sub> , г/л				Начальная концентрация С <sub>0ЗВ</sub> , мг/л
		1вар	2вар.	3вар.	4вар.	
1	Стирол	2,5	3,5	4,5	5,5	300
2	Изопрен					150
3	Изопентан					100

Результаты экспериментальных исследований представлены на рисунке 2 в координатах  $f(t)=C_{ЗВ}/C_{0ЗВ}$ . С помощью полученных кривых (рис. 2) определяли графическим способом (касательные к кривым в 5 точках)  $\Delta C_{ЗВ}/\Delta t$ , далее оценивали удельную скорость биодеструкции ЗВ микроорганизмами активного ила по формуле:

$$v = \frac{1}{C_{АИ}} \times \frac{\Delta C_{ЗВ}}{\Delta t} \quad (1)$$

Таким образом, экспериментально установлена в условиях периодического культивирования зависимость между концентрацией активного ила в абсорбенте с концентрациями загрязняющих веществ, присутствующих в составе выбросов сушильных камер. Оптимальная концентрация ила колеблется в пределах 3,25-4,25 г/л, суммарная концентрация ЗВ, при которой обеспечивается максимальная удельная скорость биодеструкции 34 мг/г·ч, равна 350-600 мг/м<sup>3</sup>.

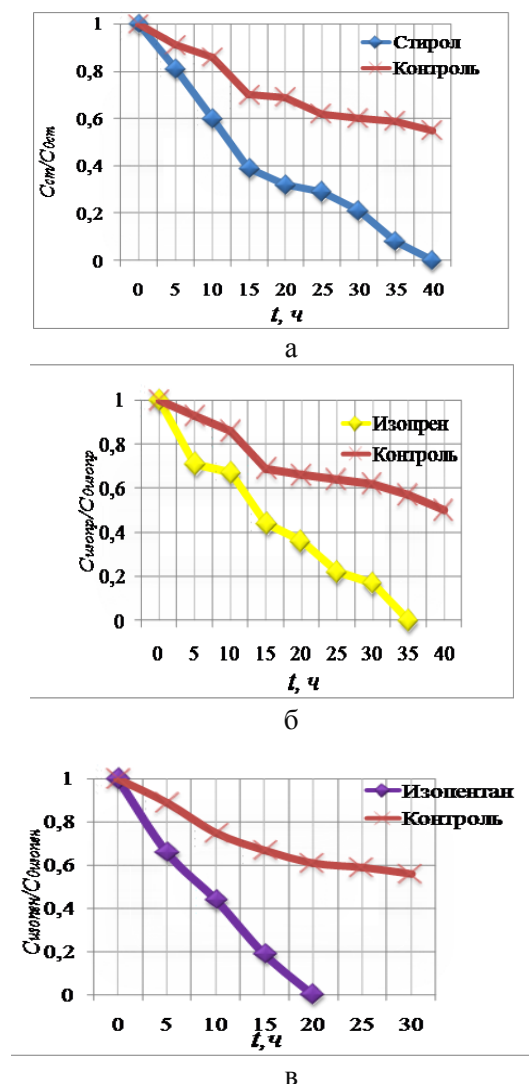


Рисунок 2. Зависимость удельной концентрации загрязняющих веществ от времени. Начальные концентрации ЗВ: а)  $C_{\text{ист}} = 300$  мг/л; б)  $C_{\text{Изопр}} = 150$  мг/л; в)  $C_{\text{Изопент}} = 80$  мг/л (начальная концентрация активного ила  $C_{\text{АИ}} = 2,9$  мг/л)

УДК 628.33

## Очистка нефтесодержащих вод термообработанными отходами злаковых культур

А.А. Шайдуллина, магистрант, С.В. Степанова, к.т.н., доцент

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, e-mail: aliashaidul@mail.ru

Наиболее распространенными загрязняющими веществами поверхностных вод являются нефтепродукты, фенолы, аммонийный и нитритный азот, легкоокисляемые органические вещества и другие. Вышеперечисленные загрязнения оказывают существенное негативное воздействие на фауну и флору, но еще больший вред приносят продукты их разложения [1].

Основными источниками загрязнения нефтью и нефтепродуктами являются добывающие предприятия, системы перекачки и транспортировки, неф-

тяные терминалы и нефтебазы, хранилища нефтепродуктов, железнодорожный транспорт, речные и морские нефтеналивные танкеры, автозаправочные комплексы и станции. Объемы отходов нефтепродуктов и нефтезагрязнений, скопившиеся на отдельных объектах, составляют десятки и сотни тысяч кубометров [2].

Нефтяные загрязнения нарушают ход естественных биохимических процессов, ведут к истощению запасов водного кислорода, расходуемого на окисление органических веществ. Наличие на

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балабеков, О.С. Очистка газов в химической промышленности / О.С. Балабеков, Л.Ш. Балтабаев. - М.: Химия. - 1991. - 256 с.
2. Бобков, А.С. Охрана труда и экологическая безопасность в химической промышленности: учебник для вузов. изд. 2-е / А.С. Бобков, А.А. Блинов, И.А. Роздин, Е.И. Хабарова. - М.: Химия. - 1998. - 400 с.
3. Васильев А.В. Глобальный экологический кризис и стратегии его предотвращения. Региональные аспекты защиты окружающей среды. Учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по экологическим специальностям / А. В. Васильев, Л. А. Перешивайлов; Федеральное агентство по образованию, Тольяттинский гос. ун-т. Тольятти, 2005.
4. Васильев А.В. Обеспечение экологической безопасности в условиях городского округа Тольятти: учебное пособие / А.В. Васильев - Самара: Изд-во Самарского научного центра РАН, 2012. - 201 с.
5. Васильев А.В., Нустрова Е.А. Перспективы и проблемы создания химических парков: пути снижения негативного экологического воздействия (на примере ЗАО "Тольяттисинтез"). Экология и промышленность России. 2013. № 7. С. 42-45.
6. Васильев А.В., Заболотских В.В., Терещенко И.О., Терещенко Ю.П. Информационно-аналитическая система оценки рисков здоровью населения в условиях урбанизированных территорий. Экология и промышленность России. 2013. № 12. С. 29-31.
7. Vasilyev A.V., Gusarova D.V. Analysis of lubricating cooling liquids negative influence to the human's health and the ways of it reduction. Safety of Technogenic Environment. 2013. № 4. С. 37-41.

поверхности воды нефтяной пленки резко снижает способность водоемов к самоочищению и поступлению в воду атмосферного кислорода, ведет к усилению анаэробных процессов. Скорость накопления нефти в водных и почвенных экосистемах от техногенного воздействия далеко опережает их естественную биодеградацию [1].

Среди методов, успешно применяемых для решения этой задачи, одним из самых эффективных способов является сорбционная очистка, преимуществам которой относятся возможность удаления загрязнений самой широкой природы до любых остаточных концентраций, управляемость процессом, отсутствие вторичных загрязнений [3].

Наибольший интерес вызывают сорбенты, изготовленные из отходов различных производств. Используя их в качестве сорбентов, решаются сразу две основные экологические проблемы: очистка загрязненной воды и утилизация отходов.

В качестве поглотителей нефтепродуктов широко используют отходы сельскохозяйственного производства [4] – солома злаковых культур, оболочки плодов пшеницы, овса, ячменя, гречихи, риса, лужга подсолнечника, свекловичный жом, скорлупа арахиса и другие [5].

Для увеличения поглотительной способности сорбентов применяются различные способы обработки исходного растительного материала – меха-

нические, физические, химические и физико-химические методы, включая термическую обработку сырья [6].

При термической обработке отходов происходит изменение исходных характеристик сорбента (цвет, насыпная плотность, микроструктура) [7].

В исследовательской работе в качестве сорбционных материалов рассматривались оболочки плодов овса (ОПО), термически обработанные оболочки плодов овса (ТОПО) и для сравнения брался активированный уголь марки МС, сорбатом являлась девонская нефть Тумутукского месторождения. Термическая обработка ОПО проводилась при температуре 150-160 °С в течение 15 мин.

В состав оболочек овса входят: лигнин – 29,2 %, пентозаны – 21,2 %, С – 42,4 %, в небольшом количестве Н – 5,8 % и N – 1,9 %. Оболочки не представляют пищевой ценности и в процессе переработки удаляются [8].

Известно, что нефтесорбенты должны обладать высокой нефтеемкостью, флотуруемостью (плавучестью), низким водопоглощением и высокопористой поверхностью [9].

Для изучения возможности использования в качестве сорбента ОПО, ТОПО и активированного угля сначала определили основные характеристики сорбционных материалов, представленных в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики сорбционных материалов

Показатель	ОПО	ТОПО	Активированный уголь
Влажность, %	8,34	1,11	5,22
Плавучесть, %	15,25	22,62	0
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,19	0,12	0,43
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	5,58	4,50	1,12
Сорбционная емкость по йоду (йодное число, см <sup>3</sup> /г)	3,52	2,87	5,07

Данные, представленные в таблице 1, показывают, что ТОПО обладают наименьшей влажностью  $W=1,11\%$ , хорошей плавучестью  $P=22,62\%$  по отношению к ОПО и активированному углю. Данный параметр является очень важным, так как особую проблему представляет удаление нефти с поверхности воды, большим суммарным объемом пор 4,50 см<sup>3</sup>/г по отношению к активированному углю.

При использовании ОПО, ТОПО и активированного угля для сорбции девонской нефти получили зависимости, которые отображены на рисунке 1. Для этого проводили следующий эксперимент: в 7 чашек Петри наливали по 35 см<sup>3</sup> девонской нефти, далее опускали навеску сорбционного материала массой 1 г в латунном коробе и выдер-

живали 1, 3, 5, 10, 15, 20 и 30 минут. Насыщенный нефтью образец взвешивали на лабораторных весах, и по результатам эксперимента строили график зависимости.

Данные, представленные на рисунке 1, показывают, что поглощение девонской нефти с течением времени идет равномерно, и с увеличением выдержки нефтеемкость сорбционного материала возрастает. Полное насыщение сорбатом происходит за 20 минут для ОПО и активированного угля, для ТОПО – за 1 минуту. Из полученных данных видно, что лучшим сорбционным материалом для удаления нефти и нефтепродуктов являются ТОПО, нефтеемкость которых составляет 6,01 г/г.

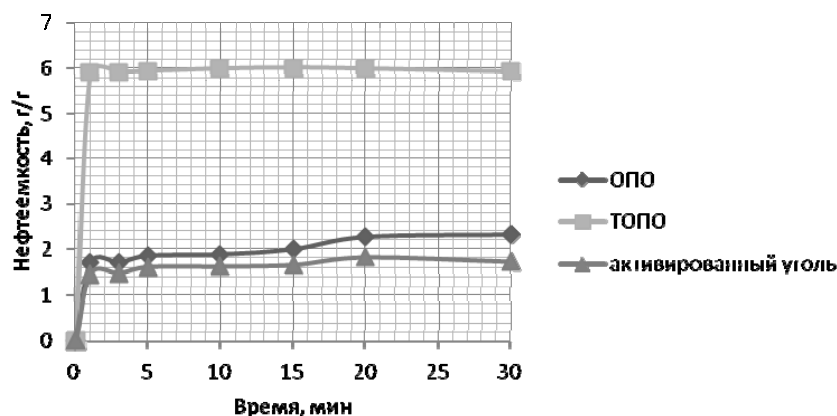


Рисунок 1. Зависимость нефтеемкости сорбционных материалов от времени

При выборе адсорбента нужно учитывать и водопоглощение. Эксперимент проводили аналогично определению нефтеемкости сорбционных мате-

риалов, и построили график зависимости, который представлен на рисунке 2.

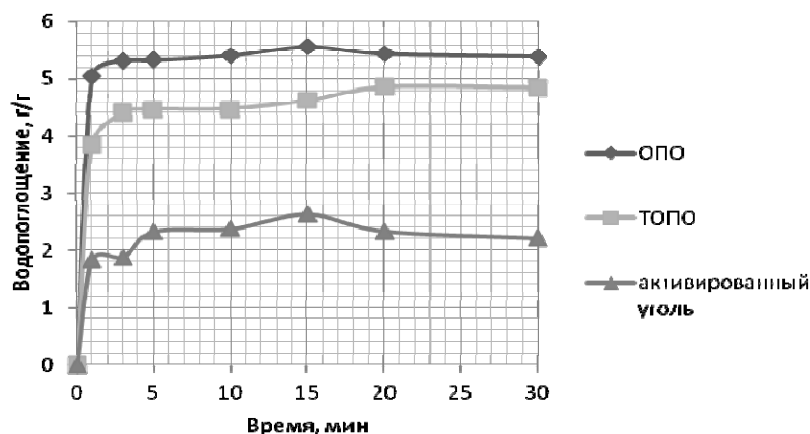


Рис. 2. Зависимость водопоглощения сорбционного материала от времени

Как видно из рисунка 2, полное насыщение пор ОПО и активированного угля водой происходит в течение 15 минут, а ТОПО в течение 20 минут. Способность впитывать воду у ОПО больше на 0,71 г/г, чем у ТОПО и на 2,94 г/г, чем у активированного угля, так как ОПО обладают высокой пористостью.

Проведенные исследования показывают возможность использования ТОПО в качестве нефтесорбента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев И.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод фильтровально-сорбционными методами / И.А. Лебедев, Л.Ф. Комарова, М.А. Полетаева, Е.Г. Коценко // Ползуновский вестник. - 2006. - №2. - С. 380-385.
2. Мухутдинов А.А. Основы и менеджмент промышленной экологии / Казань: Магариф, 1998. - 380 с.
3. Марченко Л.А. Исследование возможности сорбционной очистки при ликвидации нефтяных загрязнений / Л.А. Марченко, Е. А. Белоголов, А.А. Марченко, О.Н. Бугаец, Т.Н. Боковикова // Журнал КубГАУ. - 2012. - №10(84). - С. 1-10.
4. Собгайда Н.А. Сорбционные материалы для очистки сточных и природных вод от нефтепродуктов / Вестник ХНАДУ. - 2011. - № 52, - С. - 120-124.
5. Осокин В. М. Сомин В. А. Исследования по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки воды // Ползуновский вест. - 2013. - №1 - С. 282.
6. Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Войт А.В., Земнухова Л.А. Сорбенты на основе рисовой шелухи для удаления ионов Fe(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) из растворов //Химия растительного сырья. - 2009. - № 4. - С. 171-176.
7. Макарова Ю.А. Снижение влияния сточных вод химических и нефтехимических предприятий на водные объекты с применением сорбентов на основе модифицированных отходов производства агропромышленного комплекса: автореф. дис. канд. техн. наук. ЭТИ (филиал) СГТУ – Казань – 2011. - С. 20.
8. Степанова С. В., Шайхiev Т. И., Фридланд С. В. Очистка модельных вод, содержащих ионы меди, отходами переработки зерновых культур // Вестник КНИТУ. - 2013. - Т. 16, № 15. - С. 318 – 321.
9. Луценко А.Н. О применении инновационных сорбентов и устройств для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов // Интернет-журнал "Технологии техно-сферной безопасности". - 2012. - № 3(43). - С. 1-8.

УДК 628.33

**Очистка воды от ионов железа (II) листовым опадом клёна с его последующей регенерацией****М. В. Силайчева**, магистрант, **С. В. Степанова**, к.т.н., доцент

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г.Казань, e-mail: silmarina93@mail.ru

**Аннотация.** Целью работы является исследование возможности повторного применения кленового опада в качестве сорбционного материала для очистки модельной воды, загрязненной ионами железа (II). Сорбционный процесс проводился в течение 60 мин. Регенерация сорбционного материала осуществлялась раствором соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> в течение 45 мин. Было последовательно проведено несколько циклов «сорбция-десорбция» для установления момента истощения сорбционного материала.

**Ключевые слова:** модельная вода, ионы железа (II), сорбция, кленовый опад, десорбция.

Присутствие тяжелых металлов (ТМ) в окружающей среде является серьезной проблемой по причине их токсичности, тенденции к биоаккумуляции, что является угрозой, как для жизни человека, так и для живых объектов природной среды. Общеизвестным является факт, что ТМ могут навредить нервной системе и костям человека, а также могут блокировать функциональные группы важнейших ферментов [1]. В последнее время в природных и сточных водах наблюдается повышенное содержание ионов железа, которые способны вызывать нарушение слизистой оболочки кишечника и развитие печеночной недостаточности у людей, механическое повреждение и асфиксию рыб и икры [2].

В настоящее время большое внимание уделяется внедрению различных путей очистки, не требующих больших вложений финансовых средств и не оказывающих негативного влияния на окружающую природную среду. Актуальным видится использование в качестве сорбентов и их модификатов различных отходов от переработки природного сырья. К таковым отходам относится и листовый опад, ежегодно накапливающийся на территории населенных пунктов [3]. В данной работе в качестве сорбционного материала (СМ) применялся кленовый листовый опад (КЛО) деревьев вида *Acer platanoides* (клен остролистный). Известно, что опад клена остролистного содержит: лигнина – 17,3 %, целлюлозы – 16,3 % [4], дубильных веществ – 1,6 % [5]. Наличие данных веществ способствует протеканию хемосорбционных процессов с участием функциональных групп в составе названных биополимеров.

Ранее в работах [6, 7] показана возможность сорбции кленовым опадом ионов железа (II), со-

держащихся в модельных водах. Также рассматривалась кинетика и механизм сорбционного процесса при различных температурах с вычислением термодинамических параметров и констант скоростей процесса. Установлено, что оптимальное время сорбции составляет 60 мин. Однако, в ходе проведенных экспериментов возник вопрос о повторном использовании отработанного сорбционного материала, поскольку КЛО, содержащий ионы железа (II), может стать причиной вторичного загрязнения окружающей среды при попытке его утилизации.

В работе [8] предлагается использовать для регенерации в статическом режиме водные растворы соляной и серной кислот следующего разбавления: от 1:1 до 1:9. Установлено, что при использовании соляной кислоты, оптимальными являются разбавления 1:6 и 1:8, что соответствует молярной концентрации 1,0-1,2 моль/дм<sup>3</sup>. В случае применения серной кислоты оптимальными также являются разбавления 1:6 и 1:8, что соответствует молярной концентрации 1,1-1,2 моль/дм<sup>3</sup>.

Для проведения экспериментов в настоящем исследовании в качестве модельного поллютанта использовался FeSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O, причем навески брались с учетом кристаллизационной воды. Эксперименты по определению кратности использования КЛО для сорбции ионов железа из модельного раствора проводились путем выдерживания СМ в модельной воде при постоянном перемешивании в течение 60 мин при комнатной температуре. Соотношение массы СМ (г) к объему модельной воды (см<sup>3</sup>) составило 2,5:100. Проводилось по три параллельных опыта.

Процесс сорбции проводился в несколько этапов до полного насыщения СМ. На I этапе сорбции в плоскодонную колбу объемом 250 см<sup>3</sup> приливалось 200 см<sup>3</sup> модельной воды, содержащей ионы железа (II) с концентрацией 1000 мг/дм<sup>3</sup>, и насыпался предварительно высушенный и измельченный до размера фракции 5 мм КЛО в количестве 5 г. Далее, содержимое колбы подвергалось перемешиванию при помощи лабораторного шейкера в течение 60 мин. После окончания процесса сорбции содержимое колб отделялось от СМ, который высушивался до достижения постоянной массы, а в фильтрах определялась концентрация ионов Fe(II) комплексометрическим методом [9].

Аналогично проводились эксперименты сорбции (II-IV), где в качестве СМ брался отработанный кленовый опад предыдущего этапа, до достижения остаточной концентрации ионов железа в фильтратах  $1000 \pm 0,5$  мг/дм<sup>3</sup>. Исходная концентрация модельной воды  $C(Fe)_{исх}$  (мг/дм<sup>3</sup>), остаточная концентрация ионов железа  $C(Fe)_{ост}$  (мг/дм<sup>3</sup>), степень очистки  $\varphi$  (%) и погрешность эксперимента  $\varepsilon$  (%) представлены в таблице 1.

Таблица 1  
Результаты экспериментов «сорбция I-IV»

Процесс	$C(Fe)_{исх}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C(Fe)_{ост}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\varphi \pm \varepsilon$ , %
Сорбция I	1000	528,08	$50,8 \pm 6,2$
		621,60	
		495,60	
Сорбция II		908,88	$2,5 \pm 2,3$
		908,88	
		929,60	
Сорбция III		936,32	$0,69 \pm 0,48$
		940,80	
		925,68	
Сорбция IV		999,4	$0,01 \pm 0,01$
		999,5	
		999,6	

На основе данных таблицы 1, можно сделать вывод, что эффективность очистки на первом этапе сорбции составляет  $\varphi_1 = 50,8$  %. После проведения процесса сорбции II становится ясно, что эффективность удаления ионов железа (II) резко снижается и составляет всего  $\varphi_2 = 2,5$  %. На стадии сорбции III можно говорить о приближении к истощению сорбционных свойств КЛЮ, поскольку поглощение ионов железа (II) практически не происходит (эффективность  $\varphi_3 = 0,69$  %), что также подтверждается проведенным нами процессом сорбции IV, где степень очистки практически равна нулю ( $\varphi_4 = 0,01$  %). Таким образом, после осуществления 4-х этапов сорбции, наступает полное истощение сорбционных свойств КЛЮ. Суммарное содержание ионов железа (II) после проведения 4-х этапов сорбции и полного насыщения СМ составило 596,49 мг, сорбционная емкость СМ – 23,86 мг/г.

Следующим ступенью исследования являлось определение возможности регенерации отработанного КЛЮ после сорбции ионов железа.

Эксперименты по десорбции проводились следующим образом: отработанный СМ (после этапа сорбции) выдерживался в молярном растворе соляной кислоты (1М HCl) при постоянном перемешивании в течение 45 мин и температуре  $20 \pm 3$  °С в соотношении 2,5:100 – масса отработанного СМ (г)

к объему 1М раствора HCl (см<sup>3</sup>). Проводилось три параллельных опыта.

После окончания процесса десорбции содержимое колб отделялось от регенерированного СМ, который высушивался до достижения постоянной массы, а в фильтратах определялась концентрация ионов Fe(II) комплексонометрическим методом [9].

Аналогично проводились эксперименты по десорбции (II-III), где в качестве навески брался регенерированный кленовый опад предыдущего этапа, до достижения постоянной концентрации ионов железа в фильтратах. Количество ионов Fe(II), выделившееся в фильтрат после десорбции  $\chi$  (%) и погрешность эксперимента  $\varepsilon$  (%) приведены в таблице 2.

На основании данных, приведенных в таблице 2, сделан вывод, что после процесса I этапа десорбции в фильтрат выделилось лишь  $\chi_1 = 35,6$  % от числа поглощенных ионов железа (II), следовательно, основная часть адсорбированных в ходе сорбции I ионов Fe(II) остается на поверхности и в массе СМ, что обусловлено взаимодействием ионов железа (II) с функциональными группами лигнина, целлюлозы и дубильных веществ [3, 10].

Таблица 2  
Результаты экспериментов «десорбция I-III»

Процесс	$C(Fe)_{ост}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\chi \pm \varepsilon$ , %
Десорбция I	245,28	$35,6 \pm 13,4$
	181,44	
	209,44	
Десорбция II	124,88	$20,8 \pm 1,8$
	120,40	
	127,12	
Десорбция III	160,72	$27,1 \pm 1,0$
	162,40	
	162,40	

В ходе процесса десорбции II этапа продолжается выделение в фильтрат ранее адсорбированных ионов Fe(II), их количество составляет  $\chi_2 = 20,8$  % от общего числа поглощенных ионов. На стадии десорбции III этапа происходит дальнейшее выделение ионов Fe(II) в фильтрат, при этом количество выделившихся ионов железа (II) несколько возросло по сравнению с десорбцией II стадии ( $\chi_3 = 27,1$  %). Проведение IV стадии десорбции не осуществлялось, поскольку истощение КЛЮ практически наступило после стадии сорбции III, что подтверждается сорбцией IV, следовательно, проведение стадии десорбции IV нецелесообразно.

На основе анализа полученных данных, можно утверждать, что СМ целесообразно использовать

только для первичной сорбции, поскольку в дальнейшем происходит резкий спад в поглощении загрязняющих ионов ТМ, в данном случае ионов Fe(II), а последующая регенерация не позволяет полностью восстановить сорбционную способность КЛЮ в полном объеме. Данный факт свидетельствует об экономической нерациональности проведения процесса десорбции, т.к. для возврата СМ на повторное использование после регенерации требуется обеспечить высокую степень десорбции иона металла (выше 95 %) [11]. В нашем случае степень десорбции после каждого процесса регенерации не превышала 35,6 %. В качестве рекомендаций по улучшению процесса регенерации отработанного СМ могут выступать: увеличение времени десорбции и концентрации раствора соляной кислоты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Varma G. A comparative study on the removal of heavy metals by adsorption using fly ash and sludge: A review / G. Varma, R. K. Singh, V. Sahu // IJAEM. – 2013. – Vol. 2, № 7. – P. 45-56.
2. Железо Электронный ресурс: сельскохозяйственная электронная библиотека знаний. – Режим доступа: <http://www.cnsbh.ru/AKDIL/0033a/base/k0090006.shtm>, свободный.
3. Юсупова А. И. Очистка сточных вод, содержащих ионы металлов, сорбентами и экстрактами из таннинсодержащих отходов: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 03.02.08. Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – 2015. – 16 с.
4. Milton Ward G. Lignin and cellulose content of ben-thic fine particulate organic matter (FROM) in Oregon Cas-

cade Mountain streams / G. Milton Ward // J. N. Am. Benthol. Soc. – 1986. – Vol. 5, № 2. – P. 127-139.

5. On the issue of environment-oriented measures to eliminate the causes and reduce the effects of technogenic impact on the territory / S.A. Sedov et al // Biosci. Biotech. Res. Asia. – 2014. – Vol. 11 – P. 169-172.

6. Силайчева М.В., Гальблауб О.А., Степанова С.В. Использование кленового опада для очистки водных объектов от ионов железа (II) / Сб. докладов II Международной молодежной научной конференции «Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов», Белгород, Ч.2, стр. 235-237, 2014.

7. Силайчева М. В. Кинетика сорбции ионов железа (II) кленовым опадом / М. В. Силайчева, С. В. Степанова, И. Г. Шайхiev // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 20. – С. 257-259.

8. Сырых, Ю. С. Сорбционная доочистка производственных стоков от ионов тяжелых металлов: автореф. дис... канд. тех. наук: 05.23.04. Иркутск. гос. тех. ун-т. – 2010. – 19 с.

9. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод, Химия, Москва, 1984, С. 112-113.

10. Демин В. А. Химия процессов целлюлозно-бумажного производства. Часть I. Структура, свойства и химические реакции лигнина: учебное пособие для подготовки дипломированного специалиста. Сыктывкар: СЛИ, 2008. – 64 с.

11. Аронбаев С. Д. Изучение сорбции ионов тяжелых металлов биосорбентом на основе клеточных стенок дрожжей, иммобилизованных в Саальгинатный гель в статическом и динамическом режимах // Universum: Химия и биология: электрон. науч. журн. 2016. № 6 (24). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3255> (дата обращения: 09.08.2016).

УДК 628.34

#### Совместная очистка сточных вод пиролиза углеводородного сырья и гальваностокков

**С.Н. Савельев**, к.т.н., доцент, **А.В. Савельева**, аспирант, **С.В. Фридланд**, д.х.н., проф.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, e-mail: save-lyevsn@rambler.ru

Предприятия нефтегазохимического комплекса по уровню отрицательного воздействия на окружающую среду занимают одно из первых мест среди отраслей народного хозяйства [1].

Актуальной проблемой современной химической, нефтехимической, легкой, фармацевтической и других отраслей промышленности является очистка сточных вод от токсичных органических веществ, содержание которых даже в небольших концентрациях делают невозможным применение широко распространенного, универсального и недорогого метода биологической очистки.

Особую экологическую опасность представляют сточные воды, образующиеся после щелочной промывки газов пиролиза углеводородного сырья

от сероводорода и углекислого газа – серно-щелочные сточные воды. Они содержат высокие концентрации сульфидов [2], имеют сложный органический состав, характеризуются высокими значениями химического потребления кислорода (ХПК). В их составе присутствуют токсичные трудноокисляемые химическими и биологическими методами растворенные и эмульгированные углеводороды [3]. Кроме того серно-щелочная сточная вода имеет высокую щелочность, нейтрализация которой технической серной кислотой приводит к образованию сульфатов в концентрациях существенно больших регламентируемых норм. Исходные показатели серно-щелочной сточной воды представлены в таблице 1.



Таблица 1

Исходные показатели серно-щелочной сточной воды

ХПК, мгО <sub>2</sub> /л	Щелочность, мг-экв/л	Значение pH	Пленкообразующие углеводороды
20158	2153	> 12	наличие

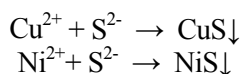
Для предотвращения сбоя в работе биологических очистных сооружений (БОС) на предприятиях используют многократное разбавление таких сточных вод, что не приводит к решению проблемы удаления пленкообразующих углеводородов и является нерациональным, так как при этом увеличивается объем стока, и, следовательно, растут затраты на его очистку.

Современная ориентация реализации экологических мероприятий связана с сокращением нагрузки на окружающую среду за счет снижения сбросов в водоемы неочищенных сточных вод, создание замкнутых производственных циклов водоснабжения, что требует интенсивных усилий по разработке эффективных технологий очистки сточных вод, внедрения в эту область более совершенных и универсальных методов и их аппаратного оформления.

Данная ситуация обуславливает необходимость внедрения стадии предварительной очистки с целью удаления сульфидов, устранения плавающих углеводородов, снижения значения ХПК и щелочности.

Исходя из того, что большая часть органических загрязнений серно-щелочной сточной воды приходится на высокотоксичный, биохимически трудноокисляемый бензол (51,4 %) [3], а также учитывая небольшой объем стока и его высокую температуру с целью рекуперации бензола и снижения значения ХПК на первом этапе работы произведена простая перегонка до получения дистиллята в количестве 0,5 % от перегоняемой жидкости. После перегонки значения ХПК снизилось до 15047 мгО<sub>2</sub>/л.

С целью дальнейшего удаления сульфидов путем высаживания на втором этапе работы добавляли в серно-щелочную сточную воду отработанные медь- и никельсодержащие стоки гальванического производства до момента прекращения образования осадка. В результате образования нерастворимых в воде осадков сульфидов тяжелых металлов по схеме:



произведено практически полное удаление сульфидов, приводящее к снижению значений ХПК до 2840 и 2706 мгО<sub>2</sub>/л и щелочности до 430 и 373 мг-экв/л, при применении в качестве реагентов

никель- и медьсодержащих гальванических стоков соответственно.

Так как значение ХПК сточной воды превышало допустимое значение для сброса на БОС (1500 мгО<sub>2</sub>/л) необходимо было провести глубокую очистку сточных вод от органических веществ.

Для глубокой очистки сточных вод от углеводородов в настоящее время применяются адсорбционные, мембранные, окислительные и экстракционные методы очистки, однако ни один из вышеуказанных методов не лишен недостатков и имеет свою область применения [4].

Проведенный анализ литературных источников показал, что, учитывая специфику состава серно-щелочных вод – высокое значение щелочности и многообразие присутствующих органических веществ (в том числе высокотоксичных), обуславливающих высокое значение ХПК, наиболее приемлемый метод очистки данных вод – окисление, который позволяет окислить и деструктурировать большинство органических соединений до менее токсичных и более легко поддающихся биологической очистке. Из литературных данных также известно, что окисление углеводородов в щелочной среде позволяет добиться наиболее глубокого окисления при меньшем расходе окислителей. Кроме того при этом устойчивыми продуктами окисления в некоторых условиях являются органические кислоты позволяющие частично нейтрализовать высокую щелочность указанных вод.

Значительно уменьшить экономические затраты на расходы окислителей и увеличить эффективность очистки можно применением катализаторов, в качестве которых используются металлы переменной валентности. С их участием происходит интенсификация процессов окисления за счет образования активных гидроксильных и пероксидных радикалов и вовлечения кислорода воздуха в окислительный процесс [5].

Для интенсификации очистки сточных вод можно использовать гомогенный, гетерогенный, жидкофазный и газофазный катализ. Принимая во внимания тот факт, что в сточных водах пиролиза содержатся серосодержащие соединения, являющихся каталитическими ядами для гетерогенных катализаторов, применение гомогенных катализаторов более целесообразно. Преимущества жидкофазного окисления также очевидны в связи с экономическими и экологическими показателями, предъявляемыми к

современным химическим технологиям очистки сточных вод. Однако использование жидкофазного гомогенного катализа является эффективным только при соблюдении оптимальных параметров, таких как концентрация и природа катализатора, pH среды, давление, температура [6].

Ускоряющее действие катализаторов весьма специфично и сильно отличается по эффективности и механизму воздействия от влияния других параметров процесса, поэтому исследованию влияния катализаторов на интенсификацию очистки сточных вод пиролиза углеводородного сырья и был посвящен следующий этап настоящей работы.

Принимая во внимание, что существенно интенсифицировать процесс окисления и сократить расход окислителей можно применением в качестве катализаторов ионов тяжелых металлов (ИТМ), высокую щелочность сточных вод пиролиза, а также то, что в России наиболее доступным и нашедшим широкое распространение в практике очистки сточных вод от ИТМ является метод щелочного осаждения, в работе представлялось интересным рассмотреть возможность совместной очистки сточных вод пиролиза и сточных вод содержащих ИТМ.

В настоящей работе в качестве углеводородсодержащей сточной воды использовали освобожденную от сульфидов ранее представленным способом серно-щелочную сточную воду, в которую для создания избытка ионов никеля или меди добавляли различное количество никель- или медьсодержащих стоков гальванического производства.

Проведенные исследования влияния pH среды (pH = 7,6 и 10,7) на интенсивность окисления углеводородов кислородом воздуха и озono-воздушной смесью (ОВС) с добавлением различных концентраций  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , позволили установить, что наибольший каталитический эффект достигается при окислении ОВС с добавлением никельсодержащих гальванических стоков и проведении процесса при начальном значении pH равным 10,7.

Анализ графических зависимостей изменения значений ХПК от времени окисления ОВС с добавлением различных концентраций  $\text{Ni}^{2+}$ , представленных на рисунке 1, свидетельствует о целесообразности проведения окисления углеводородов сточной воды для достижения значения ХПК ниже 1500  $\text{мг O}_2/\text{л}$  ОВС (с концентрацией озона 3  $\text{мг/л}$ ) в течение 30 минут с добавлением 250  $\text{мг/л}$  избытка  $\text{Ni}^{2+}$ .

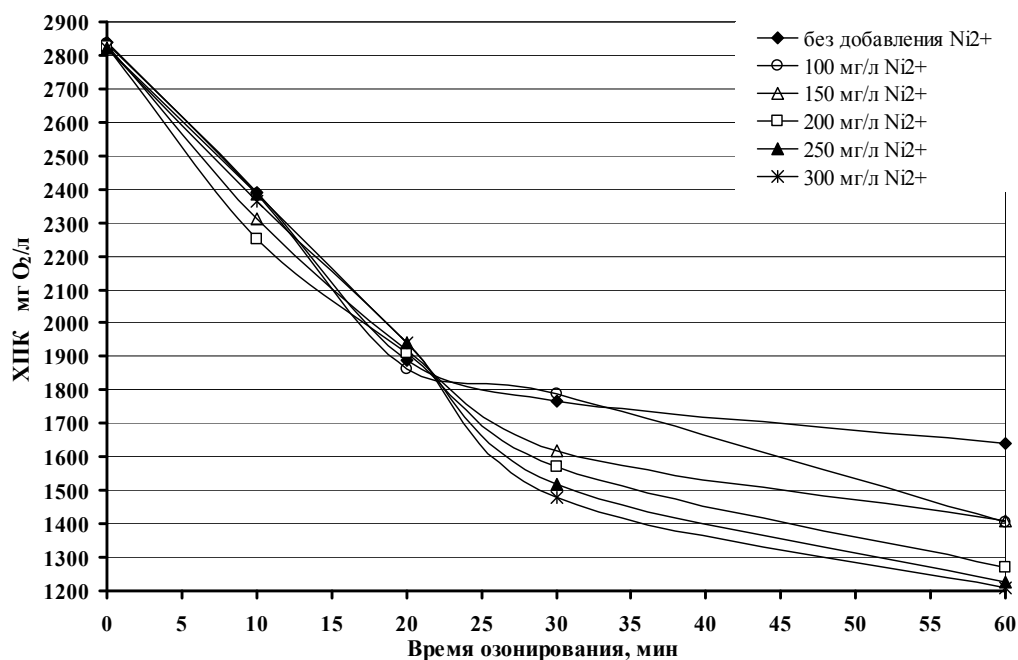


Рисунок 1. Зависимости изменения значений ХПК от времени окисления ОВС с добавлением различных концентраций  $\text{Ni}^{2+}$  с начальным значением pH равным 10,7.

Во всех экспериментах по окислению компонентов сточных вод как ОВС, так и кислородом воздуха наблюдалось снижение значений pH сточной воды, однако избытка гидроксид-ионов после 60 минутного барботирования окислителями достаточно для практически полного осаждения  $\text{Ni}^{2+}$  в виде нерастворимого в воде гидроксида.

Таким образом, представлен способ совместной очистки серно-щелочных сточных вод пиролиза углеводородсодержащего сырья и гальванических стоков, приводящий к практически полному удалению ИТМ и степени очистки по ХПК более 92%. Очищенная предложенным способом сточная вода

может быть направлена на дальнейшую биологическую очистку.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Злобина, О.С. Снижение антропогенной нагрузки при обращении с осадками механо-химической очистки сточных вод предприятий нефтегазохимического комплекса: дисс. ... канд. техн. наук / О.С. Злобина. – Пермь, 2007. – 171 с.

2. Минлигулова Г.А. Совместное обезвреживание сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, и щелочных стоков химических и нефтехимических производств: дис. ... канд. техн. наук / Г.А. Минлигулова. – Казань, 2013. – 154 с.

3. Савельев, С.Н. Особенности каталитической очистки сточных вод озонированием / С.Н. Савельев, Р.Н.

Зиятдинов, С.В. Фридланд // Вестник Казанского технологического университета. 2008. – №6. – С. 48–54.

4. Савельев С.Н. Интенсификация очистки сточной воды от углеводов окислительными методами применением в качестве катализаторов стоков гальванопроизводства / С.Н. Савельев, А.В. Савельева, С.В. Фридланд // Безопасность жизнедеятельности. – 2015. – №1. – С. 40–44.

5. Мунтер, Р.Р. Принципы разработки проведения процесса и контактных аппаратов для озонирования природных и сточных вод / Р.Р. Мунтер // Химия и технология воды. – 1988. – №5. – С. 390–392.

6. Савельев, С.Н. Интенсификация процесса окисления углеводов кислородом воздуха и озон-воздушной смесью при очистке сточных вод / С.Н. Савельев, Р.Н. Зиятдинов, С.В. Фридланд // Безопасность жизнедеятельности. – 2008. – №11. – С. 35–40.

УДК 628.33

### Придание селективных свойств сорбентам с помощью низкотемпературной плазмы

И.Г. Гафаров<sup>1</sup>, д.т.н., директор, Д. Е. Шамаев<sup>2</sup>, м.н.с., О. Е. Шамаев<sup>3</sup>,

1 НВФ «РЕНАРИСОРБ», г. Москва, e-mail: renari@mail.ru.

2 Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, г. Казань

3 МГУ, г. Москва.

К настоящему времени в мировой практике накоплен значительный научно-технический потенциал углеродсодержащих сорбентов различного назначения. Тем не менее, в современных условиях остаются весьма актуальными вопросы увеличения производства сорбентов и расширения номенклатуры сорбируемых веществ. Поэтому для различных отраслей промышленности, сельского хозяйства, здравоохранения, требуются новые высокоэффективные сорбенты со специфическими параметрами пористой структуры для очистки стоков от широкого спектра загрязнений.

В работе используются сорбенты растительного производства. Сырьем являются отходы зерновых производств и растениеводства (лузга риса, шелуха гречихи, ячменя, овса; костра льна); древесные опилки; косточки плодово-ягодных культур; жмых производства оливкового масла; скорлупа орехов. Утилизация перечисленных отходов сама по себе является серьезной экологической проблемой. Получение из этих отходов полезного продукта сорбента и применение его в решении экологических задач очистки гидросферы от загрязнений является завершающей целью проекта, выполняемого НВФ «РЕНАРИСОРБ» в рамках инновационного проекта «Сколково».

Разработанный сорбент эффективно используется для очистки поверхности воды и сточных промышленных вод от нефтяных загрязнений. Установлено, что на развернутую поверхность сорбента после плазменной обработки, возможно эффективно проводить иммобилизацию сорбента

микроорганизмами нефтедеструкторами для создания комбинированного биосорбента. Получены положительные результаты по иммобилизации препаратов Олеоворин и Руден на сорбенты из лузги риса и шелухи гречихи. Модификация поверхности сорбентов позволяет повысить сорбционную емкость по нефтепродуктам за счет иммобилизации на сорбенты биопрепаратов. Повышение их эффективности связано в сочетании свойств сорбента и деструктора поллюганта. Сорбент локализует и концентрирует загрязнение, а биологический компонент разлагает и минимизирует его количество. В зависимости от физико-химических свойств носителя-сорбента и спектра действия микроорганизмов-деструкторов, возможно получение широкого круга материалов с необходимыми свойствами для решения конкретных задач очистки стоков от нефтепродуктов или для селективного извлечения тяжелых металлов, редких и рассеянных элементов, например, сульфатредуцирующими бактериями. Сорбент в этом случае выступает в качестве носителя (матрицы) и эффективность вновь получаемого, унифицированного, сорбента повышается за счет совместных действий собственно носителя и привнесенного на него элементов.

Примененные плазменные методы воздействия на сорбент, в отличие от существующих технологий сорбентов, позволяют проводить активацию поверхности сорбента. Матрица обладает уникальным составом и распределением пор (наличием макро, мезо, микропор), которые являются транс-

портными каналами (рис. 1). Апробированы способы обработки поверхности матрицы низкотемпературной плазмой с последующим нанесением на её поверхность и в поры необходимых реагентов (импрегнирование) для извлечения определенных элементов (или группы элементов) из сточных вод. Таким образом, получены унифицированные сорбенты для селективного извлечения тяжелых металлов, редких и рассеянных элементов из стоков обогатительных и рудоподготовительных комбинатов и связанных с ними хвостохранилищ, наиболее опасных источников загрязнения подземных и поверхностных вод. Проведенные опыты показали, что при извлечении из мо-

дельных растворов рения сорбционная ёмкость сорбента составила 8,1 мг/г, по ванадию – 4,8 мг/г. Апробирован также способ модификации сорбента из рисовой шелухи нанопорошком  $\text{SiO}_2$  (фракции порошка с размером 20-50 нм). Модификация матрицы, полученной из лузги зерен риса, в состав которой входит оксид кремния, нанопорошками оксида кремния позволил создать устойчивую структуру из однородных материалов, основой которых является кремний. Получены также положительные результаты по дезодорации обезвоженного осадка сточных вод калий-углерод содержащим реагентом на основе сорбента из шелухи гречихи.

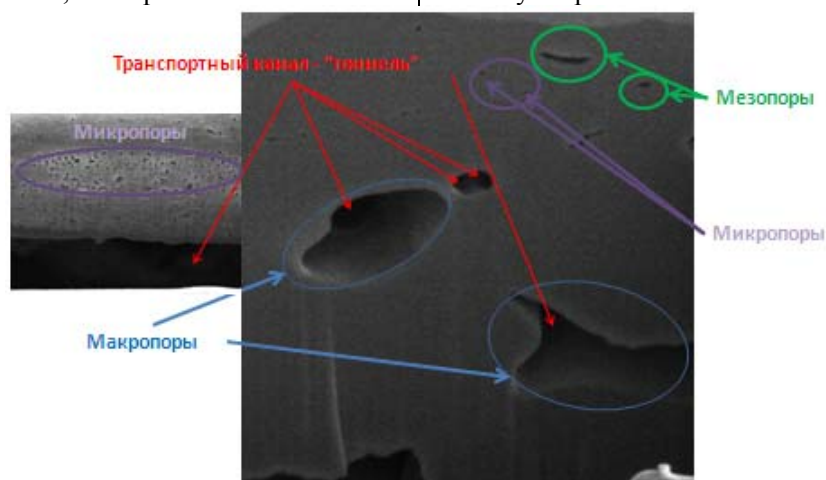


Рисунок 1. Микроструктура сорбента после плазменного воздействия

Извлечения различных элементов исследованы на очистных сооружениях компании “Pepsi Cola” (г. Екатеринбург). Результаты представлены на рис.2.

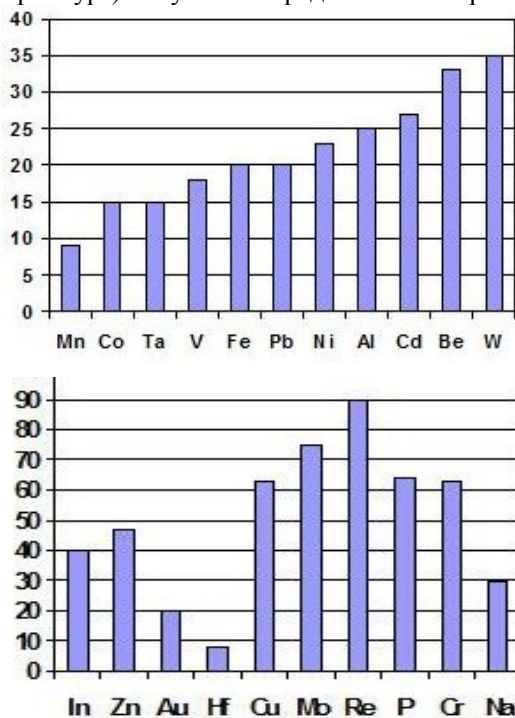


Рисунок 2. Селективная очистка сточных вод унифицированным сорбентом

В качестве инструмента воздействия на поверхность сорбенты в данной работе использовалась высокочастотная (ВЧ) плазма индукционного и емкостного типа пониженного давления.

Воздействие плазмы на материал осуществляется в результате ряда сложных, взаимосвязанных процессов энергетического, массового и зарядового обменов частиц плазмы с атомами обрабатываемого тела. Результатом таких взаимодействий являются десорбция атомов и молекул с обрабатываемого тела, распыление и испарение частиц материала, изменения структуры и фазового состояния. При плазменной обработке происходит взаимодействие материалов с активными и неактивными частицами плазмы, имеющими высокую кинетическую или потенциальную энергию. Различают физическое и химическое взаимодействия частиц.

При физическом взаимодействии частицы обладают в основном кинетической энергией, которая может превышать тепловую на несколько порядков величин. Заряженные частицы имеют также высокую потенциальную энергию – энергию рекомбинации. В связи с этим частицы приобретают способность при соударении с твердым телом физически распылять материал.

При химическом взаимодействии активные частицы имеют высокую потенциальную энергию,

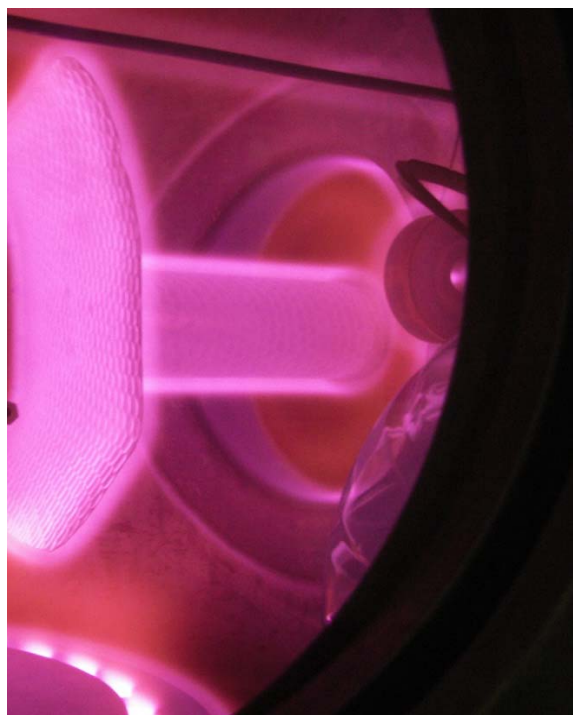
определяемую наличием ненасыщенных химических связей. Взаимодействие таких частиц с обрабатываемым материалом ведет к формированию химических соединений.

В процессе обработки полностью разделить физическое и химическое взаимодействия, указать какой-либо один процесс, отвечающий за эффект плазменного воздействия, невозможно. Каждый из процессов несет в себе элементы другого. Результат обработки, как правило, обусловлен одновременным воздействием на материал различных фак-

торов и определяется параметрами создаваемой плазмы. Однако в реальных процессах плазменной обработки можно выделить преимущественный механизм, определяющий эффективность их протекания. В зависимости от свойств низкотемпературной плазмы и зарядового состояния обрабатываемого материала определяется основной механизм взаимодействия и вид частиц, вносящих наиболее существенный вклад в модификацию поверхности.



а



б

Рисунок 3. Высоочастотные разряды индукционного (а) и емкостного типа (б) для модификации поверхности сорбентов

Спецификой ВЧ разрядов при пониженных давлениях является их высокая неравномерность. Т.е. существует существенный отрыв температуры электронов в плазме от среднемассовой (газовой) температуры. Это позволяет получать положительные эффекты плазменной модификации поверхности при температурах, начиная от комнатной и до температур 130-170 °С, наиболее оптимального диапазона обработки сорбентов из растительного сырья.

Таким образом, использование бросового сырья для изготовления матрицы и применяемые способы модификации матрицы-сорбента, позволяют создавать унифицированный сорбент, по парамет-

ру “цена-качество” не уступающий, а некоторых случаях, превосходящий лучшие мировые аналоги. Модифицирование плазмотермическим или плазмохимическим способом поверхности носителя позволяют привносить на поверхность и в поровое пространство матрицы различные реагенты и таким образом изменять состав и свойства матрицы, усиливая при этом сорбционные свойства по адресному выделению элементов из растворов. Описанный инструмент – низкотемпературная ВЧ плазма при давлениях 13–266 Па, может использоваться для решения других экологически важных задач.



УДК 628.386

### Извлечение ионов тяжёлых металлов материалами на основе хитозана

Е.А. Тарановская, соискатель, Н.А. Собгайда, д.т.н., проф., П.А. Морев, студент

Саратовский государственный технический университет имени Ю.А.Гагарина, г. Энгельс, e-mail: conata07@list.ru

Тяжелые металлы (медь, цинк, свинец, кадмий и др.) представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. Для их удаления из стоков используют различные сорбенты, которые создаются на основе активированных углей, природных материалов, наноматериалов и др. В последнее время большое внимание уделяется биологическому полимеру – хитозану [1]. Известно, что хитозан может применяться как флокулянт при осаждении белков [2], для очистки стоков от нефтепродуктов и тяжелых металлов, увеличения скорости отстаивания взвешенных частиц. Неоспоримым достоинством хитозана является его совершенная безопасность для человека и окружающей среды. В природных условиях он распадается полностью. Экологически чист [3].

Использование чистого хитозана экономически не выгодно, т.к. средняя стоимость 1 кг хитозана составляет около 2000 рублей, что превышает стоимость традиционных сорбентов (например, стоимость активированных углей от 80 рублей за кг). Поэтому нами была разработана технология получения и использования композиционных сорбентов на основе хитозана и шелухи проса (ШП). Саратовская область является аграрным регионом и данные отходы присутствуют в избытке. Для их хранения требуются огромные площади земель.

Из данных материалов получали гранулы для очистки стоков двух видов:

**Вид №1** - гранулы из хитозана (ГХ). Для этого изначально готовят раствор хитозана (2%) с уксусной кислотой, для этого к 980 мл 3%-ной уксусной кислоты при постоянном перемешивании постепенно в течение 1 часа добавляют 20 г хитозана. Смесь перемешивают в течение 4-5 часов до полного растворения хитозана.

**Вид №2** - гранулы из хитозана и термообработанной шелухи проса (ГХШП). Для этого в вышеописанную смесь хитозана с уксусной кислотой добавляют порошок измельченной термообработанной шелухи проса в количестве 20%. Полученную смесь перемешивают до однородного состояния. Смесь №1 и №2 вливают шприцем в 5% раствор едкого натрия (NaOH) (рисунок 1).

Сформированные гранулы выдерживают в течение суток в растворе NaOH, с последующей промывкой водой до значений pH 7,0-7,5, и высушивают при комнатной температуре в течение суток. Полученные гранулы и чистый хитозан исследо-

вали на способность извлекать ионы тяжелых металлов из модельных стоков. Модельные растворы изготавливали по ГОСТ 4212-76 «Методы приготовления растворов для колориметрического анализа», содержащие смесь ионов тяжелых металлов (ИТМ):  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . В приготовленные модельные растворы объемом 1 л добавляли по 20 г ГХ и ГХШП и проводили процесс сорбции в статических условиях в течение 20 мин (время достижения сорбционного равновесия) [4] при постоянном перемешивании и термостатировании в интервале температур  $293 \pm 2$  К.



а



б

Рисунок 1. Свежеприготовленные в 5% растворе NaOH сорбенты: а - ГХ; б – ГХШП.

Для сравнения, проводили аналогичный процесс сорбции с чистым хитозаном. После очистки стоков сорбент отделяли фильтрованием и опреде-

ляли конечную концентрацию ионов тяжелых металлов вольтамперометрическим методом на приборе «Экотест-ВА». По конечным и начальным концентрациям определяли эффективность (Э)

очистки стоков. Рассчитанные значения эффективности очистки стоков от ИТМ представлены на рисунке 2.

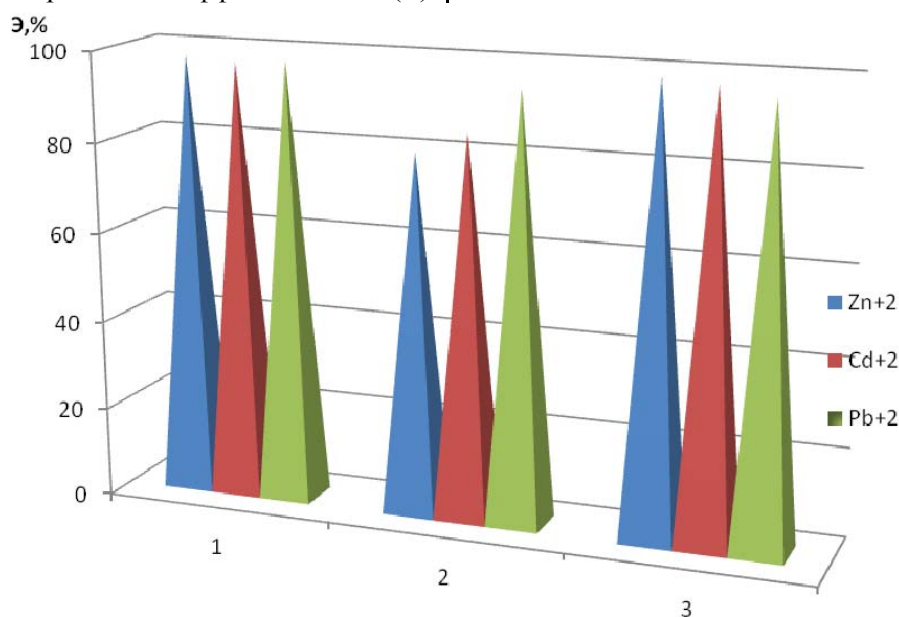


Рисунок 2. Зависимость эффективности очистки сточных вод от ИТМ (Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) различными материалами: 1- GX; 2-хитозан; 3-ГХШП.

При сравнении полученных результатов видно, что наиболее высокой эффективностью очистки обладают гранулированные сорбенты GX и GXHP по сравнению с исходным хитозаном. Полученные материалы имеют различную себестоимость. Стоимость 1 кг хитозана 2 тыс. рублей, а себестоимость GX составляет 57 рублей за кг, GXHP - 54 рубля за кг. Поэтому использование гранулированных материалов на основе хитозана экологически эффективно и экономически выгодно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хитин и хитозан. получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрыбина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. – М.: Наука, 2002. – 368 С.

2. Быкова В.М. Некоторые аспекты использования хитина и хитозана в качестве флокулянтов / В.М. Быкова, Е.А. Ежова, С.В. Немцев // Аграрная Россия. – 2004. – №5. – С. 30-31.

3. Gil, G. Selective antimicrobial activity of chitosan on beer spoilage bacteria and brewing yeasts / G. Gil, S. Del Monaco, M. Galvagno // Biotechnology letters. - 2004. – Vol. 26. - P. 576-574.

4. Применение хитозана для удаления поллютантов из модельных стоков /Собгайда Н.А., Абдуллин В.Ф., Влазнева Н.А., Лавренов Д.А., Шайхиева К.И. // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т. 17, № 14. - С. 397-400.

УДК 579.695; 546.85; 502.55; 661.63

#### Селекция культур микроорганизмов на резистентность к белому фосфору и их идентификация А.З. Миндубаев<sup>1</sup>, А.Д. Волошина<sup>1</sup>, Н.В. Кулик<sup>1</sup>, Ш.З. Валидов<sup>2</sup>, Э.В. Бабынин<sup>2</sup>, К.А. Сапармырадов<sup>2</sup>, С.Т. Минзанова<sup>1</sup>, Л.Г. Миронова<sup>1</sup>, Д.Г. Яхваров<sup>1</sup>

1 ФГБУН «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова» КазНЦ РАН, г. Казань, mindubaev@iopc.ru

2 ГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

Данная публикация является продолжением цикла работ нашего коллектива [1-3]. В нем нами наблюдалось включение белого фосфора в природный круговорот этого элемента. Следует особо

подчеркнуть, что среди пятидесяти шести перечисленных в монографии [4] токсикантов меньше, чем у белого фосфора, значение ПДК (следовательно, более высокую угрозу для окружающей



среды) имеют только бензпирен и тетраэтилсвинец, поэтому рост микроорганизмов в таких условиях представляет собой удивительное биологическое явление. Кроме того, наблюдалась адаптация микроорганизмов к возрастающим концентрациям белого фосфора в средах, вплоть до его содержания 1% по массе (что соответствует превышению ПДК в сточных водах в 5000 раз! [2, 3]). Это открывает перспективы для практического применения метода биодegradации для ликвидации загрязнений белым фосфором. Разумеется, были продолжены исследования по выращиванию микроорганизмов в средах с белым фосфором в качестве единственного источника фосфора. При этом впервые наблюдался рост устойчивости микроорганизмов. Так, если исходная культура черного аспергилла росла при концентрации белого фосфора в среде до 0.5% по массе, а стрептомицетов – до 0.2% [3], то после седьмого посева те же самые культуры росли при концентрации  $P_4$  в среде до 1%! Для дальнейшей, более углубленной работы с выделенным устойчивым к белому фосфору штаммом гриба, была необходима его идентификация с привлечением методов генетического анализа. Ставилась цель определить видовую принадлежность плесневого гриба, по морфологическим признакам предварительно отнесенного к виду черный аспергилл (*Aspergillus niger*), а также зарегистрировать полученный нами новый штамм (к тому же один из первых, устойчивых к белому фосфору) в международной базе нуклеотидных последовательностей GenBank [5]. GenBank – международная база данных, содержащая аннотированные последовательности ДНК и РНК. В настоящий момент она содержит информацию о генетических последовательностях сотен тысяч живых организмов, и эта цифра постоянно продолжает расти. Сравнивая нуклеотидные последовательности генов рибосом исследуемого нами устойчивого к белому фосфору аспергилла с представленными в базе последовательностями описанных штаммов, мы однозначно установили его видовую принадлежность как черный аспергилл *Aspergillus niger*, являющийся новым штаммом, которому мы присвоили номер AM1.

Нам стала известна работа коллектива из Индии, в которой сообщается, что плесневый гриб *Aspergillus tubingensis* TFR-5 накапливает в межклеточном пространстве наночастицы элементного фосфора, восстанавливая фосфат [6]. Частицы покрыты белковой оболочкой, из чего авторы делают вывод о ферментативном биосинтезе этих частиц. Их работа – первое подтверждение того, что элементный фосфор является природным веществом биологического происхождения. Результат исследова-

ний делает еще более убедительным аргументы в пользу биодegradации: если грибы способны синтезировать фосфор, значит, они должны и потреблять его со сравнительной легкостью.

Посев *A. niger* AM1, *T. asperellum* F-1087 и *Streptomyces* sp. A8 производили в среду ПГА [3, 5]. В качестве источника фосфора в среде был использован белый фосфор в концентрации 0.01 и 0.05% по массе. Через 60 дней биомассу микромицетов и актиномицетов пересевали на концентрации белого фосфора 0.05, 0.1 и 0.2%. После следующих 60 дней штаммы пересевали на более высокие концентрации  $P_4$  0.5, и 1%.

Посев *A. niger* AM1 в четыре варианта сред был произведен аналогично вышеописанным [3, 5]. Однако эксперимент был усложнен по сравнению с предыдущими. Культура *A. niger* AM1 выращивалась в чашках Петри с подложкой из фильтровальной бумаги под агаризованной средой, как описано в работе [5]. При этом посев производился не в трех, а в четырех вариантах: модифицированная среда Придхем-Готлиба без источников фосфора, с фосфатом, с 0.2% белого фосфора и, четвертый вариант – с 0.2%  $P_4$  и с фосфатом (в той же концентрации, что во втором варианте). Такая схема посева позволяет получить больше информации об экспрессии генов при росте в разных условиях. Все четыре варианта посева произведены в трех повторениях.

Был произведен посев *S. sp.* A8 из среды с фосфатом и *S. sp.* A8 из среды с содержанием белого фосфора 0.5% (при которой не наблюдался рост микроорганизмов) на среду Сабура, с целью сравнения устойчивости этих двух линий микроорганизма.

Метаболическое профилирование *S. sp.* A8 проводили с помощью системы GEN III OmniLog® II Combo Plus (Biolog, Inc., Хейворд, США) на микропланшетах GEN III. Планшеты были инокулированы штаммами *S. sp.* A8 в двух повторениях согласно протоколу производителя и инкубировались при 28°C [7]. Определяли оптическую плотность при 590 нм по снижению тетразолия фиолетового, который реагирует на окисление субстратов, через каждые 24 часа.

Генетический анализ проводился следующим образом. Образцы ДНК из культуры гриба *A. niger* AM1 выделялись по методике, описанной в [8]. Далее проводилась полимеразная цепная реакция (ПЦР) полученных фрагментов ДНК.

Посев в среду с фосфитом калия в качестве источника фосфора проводился следующим образом. Культура *Bacillus subtilis*, описанная в работе [11], высевалась в чашки Петри с модифицированной средой Придхем-Готлиба, содержащей в качестве

единственного источника фосфора фосфит калия в концентрациях 0.08 и 0.8%. В качестве контролей выступала среда без источника фосфора и с фосфатом. Чашки с посевом выдерживались в термостате при 37 °С в течение 13 суток. Среда с фосфитом приготовлена следующим образом. Кристаллическая фосфористая кислота  $H_3PO_3$  (ХЧ) была растворена в дистиллированной воде до концентрации 8% (0.8 г/10 мл), рН раствора 2.7. Затем раствор был нейтрализован 5 мл 1% водного КОН до рН 7.9 (благоприятный для роста бактерий). Раствор фосфита калия добавлялся в среды в соотношении 1/10 и 1/100. Конечная концентрация фосфита 0.8% содержит такое же количество фосфора, как общий фосфат в контроле.

Эксперимент по исследованию влияния фитомассы амаранта описан в работе [5].

Генотоксичность белого фосфора определялась при помощи теста Эймса, по методике, описанной в работе [9]. В тесте были использованы индикаторные штаммы *Salmonella typhimurium* TA1535 (генотип hisG46 gfa uvrB), TA1538 (генотип hisD3052 gfa uvrB). Тест Эймса: ночную культуру *Salmonella typhimurium* (109 клеток/мл) в 0,015 М фосфатном буфере (рН 7,4) инкубировали с тестируемым соединением в различных концентрациях при 37°C 90 мин без встряхивания. После инкубации 2,5 мл расплавленной верхней агар (0,6% агара, 0,6% NaCl, 0,05 мМ L-гистидина, 0,05 мМ биотина, рН 7,4 при 45 °С) добавляли в пробирки, и смесь наносили на минимальную агаризованную среду (1,5% агар, среда Фогеля-Боннера, содержащая 2% глюкозы) и инкубировали при 37 °С в течение 66 ч. После этого срока подсчитывали число колоний His<sup>+</sup> ревертантов, выросших на поверхности агара. В качестве позитивного контроля использовали 2,4-динитрофенилгидразин (ДНФГ). Согласно методике, мутагенной считается та концентрация тестируемого вещества, если число ревертантов в опыте будет выше контрольных значений более чем в два раза. Все эксперименты проводили в трех повторностях.

Третий пересев *Streptomyces* sp. впервые продемонстрировал рост устойчивости микроорганизмов к белому фосфору в процессе селекции. На 22 сутки после посева наблюдался рост стрептомицета в среде, содержащей 0.5% белого фосфора! В предыдущих посевах *S. sp.* рос на концентрациях не более 0.2%, хотя в среде с 0.5% сохранял жизнеспособность, что продемонстрировал посев в среду Сабуро. Разумеется, рост начался после длительной задержки. Даже на 20 сутки после посева признаки роста были неочевидными. На 22 сутки стрептомицет представлял собой субстратный мицелий. В среде с 0.2% белого фосфора рост проис-

ходил значительно быстрее – уже на 13 сутки колонии имели воздушный мицелий, т.е. микроорганизм готовился к спороношению. На 27 сутки *S. sp.* на 0.2% белого фосфора уже приступил к спороношению, а на 0.5% студенистая колония занимает значительную часть объема среды. На 27 сутки после шестого посева *A. niger* наблюдается начало роста гриба в среде с 1% белого фосфора. В предыдущих посевах максимальная концентрация белого фосфора, на которой рос аспергилл, составляла 0.5%. То есть, *A. niger*, как и стрептомицет, после нескольких пересевов выработал значительно большую устойчивость по сравнению с изначальной. Гриб, задепонированный в ВКПМ как штамм *T. asperellum* F-1087 (в коллекции Венского технического университета он значится как *Trichoderma harzianum* 2243), в среде с 1% белого фосфора тоже начал расти на 27 сутки. На меньших концентрациях белого фосфора аспергилл и триходерма уже интенсивно растут. На 44 сутки аспергилл и триходерма уже сформировали значительный по объему субстратный мицелий в среде с 0.5% белого фосфора: он имеет вид бесцветной хлопьевидной массы в толще среды. К формированию воздушного мицелия и спороношению они еще не приступили. В среде с 1% белого фосфора грибы на 44 сутки тоже сформировали субстратный мицелий, но заметно меньшего размера (налицо отставание в развитии). *S. sp.* в среде с 0.5% белого фосфора на 44 сутки к спороношению еще не приступил.

Четвертый пересев стрептомицетов продемонстрировал дальнейший рост устойчивости. На четвертые сутки рост стрептомицетов наблюдался в среде с 1% белого фосфора! Колонии еще мелкие и имеют белый цвет, т.е. еще не приступили к спороношению. А в среде с 0.5% белого фосфора колонии стрептомицета уже имели более крупный размер и темную окраску, т.е. уже приступили к размножению. Следовательно, устойчивость стрептомицетов заметно возросла по сравнению даже с предыдущим посевом. Грибы развиваются заметно медленнее, тем не менее, в средах с более низким содержанием  $P_4$  рост более интенсивный. На одиннадцатые сутки наблюдается спороношение у стрептомицетов в среде с 1% белого фосфора.

Пересев на среду Сабуро показал следующее. Актиномицет *S. sp.* А8, пересевавшийся ранее в среды с белым фосфором, сохранил жизнеспособность при концентрации белого фосфора в среде 0.5%, и стал интенсивно расти в среде Сабуро. Следует отметить отсутствие роста *S. sp.* А8, пересевавшегося в среду с фосфатом. Вероятно, этот микроорганизм, изначально выделенный из ОСВ с белым фосфором, частично утратил устойчивость

после длительного культивирования без  $P_4$ , и погиб в среде с 0.5% белого фосфора. То есть устойчивость к белому фосфору, так же как известные признаки устойчивости к другим ксенобиотикам, является приобретенной и может усиливаться или ослабевать в зависимости от условий культивирования микроорганизмов.

Итак, наилучшую приспособляемость к белому фосфору проявили именно стрептомицеты. Через пять последовательных посевов их устойчивость возросла пятикратно. Грибы растут и адаптируются медленнее (у аспергилла после восьми посевов устойчивость выросла вдвое), однако их устойчивость изначально была выше, чем у актиномицетов, особенно у триходермы [5].

Метаболическое профилирование *Streptomyces* sp. A8 продемонстрировало пищевые предпочтения *S.* sp. A8. Например, на метилглюкозиде культура растет отлично, а на слизиной кислоте к концу недели ее плотность остается прежней [5].

Для генетической идентификации микромицета, устойчиво метаболизирующего белый фосфор и

по морфологическим признакам отнесенного к виду *A. niger*, была определена нуклеотидная последовательность его регионов ITS1 и ITS2 (Internal Transcribed Spacer, между 18S и 25S рибосомальными генами, включающий 5.8S ген): транскрибируемые спейсеры между генами 18S – 5.8S, и 5.8S – 28S генами рРНК, соответственно. Сравнение полученной последовательности с последовательностями базы данных GenBank с помощью системы BLAST [10], выявила 99% гомологию с ITS1 и ITS2 регионами описанных штаммов *Aspergillus niger* NJA-1 (Acc. KJ365316.1) и KAML02 (KC119204.1), что позволяет идентифицировать данный микроорганизм, как новый штамм *Aspergillus niger*. Ему мы присвоили номер *A. niger* AM1 [5]. Нуклеотидная последовательность штамма опубликована в базе данных GenBank, где ей присвоен номер KT805426.

На 12 сутки после посева *A. niger* AM1 в четыре варианта среды, наблюдалась следующая картина (рис.).



Рисунок. Первый пересев устойчивых *A. niger* AM1 в четыре варианта среды. Ряд крайний справа – среда без источников фосфора; второй справа – с фосфатом; второй слева – с белым фосфором (0.2%) и крайний слева – с 0.2%  $P_4$  и фосфатом. Пояснения в тексте. Снимок сделан через 11 суток после посева.

В средах без источников фосфора рост практически не наблюдается (одна-две крошечные колонии без спороношения на чашку) (рис., ряд крайний справа). В средах с фосфатом аспергилл хорошо растет и спороносит, однако культура не чистая, помимо черных колоний аспергилла присутствуют колонии других микроорганизмов кремового и зеленого цветов (рис., ряд второй справа). В средах с 0.2% белого фосфора колонии аспергилла имеют бледно-серый цвет (пониженная фертильность) (рис., ряд второй слева). Очень интересный результат показал четвертый вариант посева – с белым фосфором и фосфатом (рис., ряд крайний слева). Колонии растут очень хорошо, даже более развитые, чем в среде с фосфатом, причем в двух

случаях из трех выросла чистая культура (в одном появилась кремовая колония неизвестного вида). То есть медленный рост аспергилла в среде с белым фосфором объясняется не токсичностью последнего для данного штамма, а исключительно его труднодоступностью как источника фосфора! Возможно, играют роль и буферные свойства фосфата. Соли фосфорной кислоты в культуральных средах выполняют не только роль источника фосфора, но и роль буфера, гасящего колебания pH. Водные растворы дигидрофосфатов имеют кислую реакцию, гидрофосфатов – близкую к нейтральной, незамещенных фосфатов – сильнощелочную [11]. Именно поэтому фосфорная подкормка во все применяемые в настоящее время культуральные

среды вносится в виде точно рассчитанного соотношения гидрофосфата и дигидрофосфата.

Судя по всему,  $P_4$  нетоксичен для данного гриба. А конкуренция с другими видами сильнее тормозит рост (как видно на рис.), чем присутствие белого фосфора. Следует отметить, что на 14 сутки после посева стал наблюдаться рост аспергилла и в среде без источников фосфора, за счет очень незначительного количества фосфата, присутствовавшего в агаре.

Сельскохозяйственные растения рода *Amaranthus* L. являются богатым источником белка, сбалансированного по аминокислотному составу. Было изучено влияние фитомассы амаранта на переработку белого фосфора осадком сточных вод (ОСВ). Для сокращения лаг-фазы роста микрофлоры ОСВ, в контроль и опыт была добавлена биомасса растения амарант (*A. cruentus* L), который является эффективным стимулятором метанового брожения. В одном из экспериментов фитомасса амаранта не добавлялась. Присутствие в осадке фитомассы амаранта заметно ускоряет процесс адаптации микрофлоры к белому фосфору, что связано, в первую очередь, с его питательными свойствами. В опыте без добавления в ОСВ фитомассы амаранта присутствовала длительная лаг-фаза - активация газообразования наблюдалась только после 100 дней эксперимента [5]. В работе [12] мы исследовали состав метаболитов белого фосфора в культуральной среде, в которой росли сенные палочки (*Bacillus subtilis*), выделенные нами ранее из ОСВ, содержащего 0.1% белого фосфора. В спектре  $^{31}P$  ЯМР наблюдались сигналы фосфата и фосфита. Следовательно, вызывала интерес возможность наблюдения роста бактериальной культуры в среде, содержащей фосфит в качестве единственного источника фосфора. Такой посев был нами проведен. В контроле с фосфатом в качестве источника фосфора, разумеется, наблюдался интенсивный рост колоний бацилл. В среде без источника фосфора рост не наблюдался даже через 13 суток после посева, что также естественно. В средах с 0.08 и 0.8% фосфита калия в качестве единственного источника фосфора рост колоний не наблюдался, однако изначально гладкая поверхность агара стала щербатой – углубления образовались в результате метаболизма бактерий. То есть жизнедеятельность микроорганизмов наблюдалась, но очень слабая, бактерии практически не размножались. Видимые колонии не сформировались даже спустя 13 суток, что для прокариот является очень продолжительным сроком. То есть фосфит для данной культуры бактерий является трудноусваиваемым субстратом. Данный результат хорошо коррелирует с данными, полученными ранее [5,

12], о том, что выделенные из ОСВ бактерии устойчивы к белому фосфору, но не способны его усваивать.

В представленной работе проведена оценка генотоксичности белого фосфора при помощи теста Эймса, которая показала ее отсутствие. При разбавлении среды бульоном до концентрации 10% снижение жизнеспособности сальмонелл не наблюдается, т.е. достигнута субвитаальная концентрация. При инкубировании в среде штамма TA1535 в течение 1 часа число мутантов изменилось с  $1.19 \pm 0.29$ , до  $1.310 \pm 0.28$ . Различия недостоверны. При инкубировании в ней штамма TA1538 в течение 1 часа число мутантов не выросло, а упало с  $10.09 \pm 0.81$  до  $9.0 \pm 0.7$ . В позитивном контроле с мутагеном 2.4-динитрофенилгидразином их число выросло до  $22.5 \pm 3.1$ . То есть, белый фосфор не является мутагеном.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Болормаа Ч., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Панкова А.В., Яхваров Д.Г. Обезвреживание промышленных стоков, содержащих белый фосфор, при помощи микрофлоры ОСВ // Журнал экологии и промышленной безопасности. - 2014. - № 1-2. - С. 68-72.
2. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Алимова Ф.К., Сапармырадов К.А., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Экоотоксикант белый фосфор как фосфорная подкормка для микроорганизмов // Журнал экологии и промышленной безопасности. - 2015. - № 1-2. - С. 46-51.
3. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Алимова Ф.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Сапармырадов К.А., Хаяров Х.Р., Яхваров Д.Г. Включение белого фосфора в природный круговорот веществ. Культивирование устойчивой микрофлоры // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 41. № 3. С. 54-81.
4. Алексеенко В.А., Бузмаков С.А., Панин М.С. Геохимия окружающей среды // Издательство Пермского государственного национального исследовательского университета. 2013. - 358 с.
5. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Валидов Ш.З., Кулик Н.В., Алимова Ф.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Белостоцкий Д.Е., Сапармырадов К.А., Тухбатова Р.И., Яхваров Д.Г. Адаптация микроорганизмов к белому фосфору, как результат направленной селекции. Генетическая идентификация устойчивого аспергилла и метаболическое профилирование стрептомицета А8 // Бутлеровские сообщения. 2015. Т.44. № 12. С.1-28.
6. Tarafdar J.C., R. Raliya, I. Rathore. Microbial Synthesis of Phosphorous Nanoparticle from Tri-Calcium Phosphate Using *Aspergillus tubingensis* TFR-5 // Journal of Bionanoscience. 2012. Vol. 6. No. 2. P. 1-6.
7. Garland J.L., Mills A.L. Classification and characterization of heterotrophic microbial communities on the basis of patterns of community-level sole-carbon-source utilization

// Appl. Environ. Microbiol. 1991. Vol. 57. No. 8. P. 2351–1359.

8. Sambrook J., Russell D.W. Molecular Cloning: A Laboratory Manual, Volume 1, 2, 3 // Cold Spring Harbour Laboratory Press, Cold Spring Harbour, New York. 2001. P. 2001–2344.

9. Mortelmans K., Zeiger E. The Ames *Salmonella*/microsome mutagenicity assay // Mutation Research. - 2000. - Vol. 455. - No. 1-2. - P. 29-60.

10. Altschul S.F., Gish W., Miller W., Myers E.W., Lipman D.J. Basic local alignment search tool // J. Mol. Biol. 1990. Vol. 215. No. 3. P. 403-410.

11. Engelking L.R. Textbook of Veterinary Physiological Chemistry (Third Edition) // Academic Press. 2015. 786 p. Chapter 85 – Bicarbonate, Phosphate, and Ammonia Buffer Systems. P. 549–554.

12. Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. Метаболиты и устойчивая микрофлора в субстратах с содержанием белого фосфора 0.1% // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37. № 3. С. 67-78.

УДК 628.312

### К вопросу фосфатного загрязнения сточных вод

**Мустафина Л.К.**, м.н.с., **Богданова О.А.**, н.с., **И.В. Князев**, н.с., **О.Ю. Тарасов**, к.х.н., зав. лабораторией Институт проблем экологии и недропользования ГНБУ «Академия наук РТ», г. Казань, e-mail: labipen@yandex.ru

Экологическое состояние любого водного объекта зависит от природных факторов и антропогенной нагрузки на него. Одной из серьезных экологических проблем поверхностных вод считается эвтрофирование, которому подвержены более 40% водных объектов во многих регионах мира, что напрямую связано с накоплением в водной среде биогенных элементов [1]. Данная проблема является следствием, прежде всего, интенсификации промышленного производства, развитием сельского хозяйства и масштабной урбанизацией [2]. По поводу того, какие элементы оказывают особенно сильное влияние, существуют различные мнения, однако бесспорно, что наиболее вероятными кандидатами, вызывающие данный процесс, являются соединения азота и фосфора.

Среди биогенных элементов, поступающих в водоемы, особое место занимают соединения фосфора. Как известно, этот элемент, определяющий развитие живых организмов, один из самых дефицитных в природе: для образования органического вещества на 1 г фосфора требуется 7 г азота [3]. Биогенные элементы ассимилируются водными организмами, и уровень биопродуктивности водоемов зависит как от общего количества этих веществ, так и от соотношения их концентраций в воде. Участвуя во внутриводоемном круговороте, биогенные элементы могут накапливаться в донных отложениях, которые служат своеобразным буфером, регулирующим общую фосфорную нагрузку на водоем. Таким образом, именно избыток фосфорсодержащих соединений является одним из ключевых факторов, влияющих на рост водорослей и, как следствие, возможность развития процесса эвтрофикации водоема [4].

В естественных условиях фосфор поступает в континентальные водоемы путем вымывания водорастворимых фосфатов из горных пород. За счет естественных процессов водоемы ежегодно получают около 3 млн. т фосфора [1]. Еще большее количество фосфатов поступает в поверхностные воды с бытовыми и промышленными сточными водами [5].

Соединения фосфора в природных и сточных водах представлены в виде различных ортофосфатов ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), полифосфатов и органических фосфорсодержащих соединений.

Высокие содержания фосфатов в бытовых сточных водах связаны с концентрированием за счет учета (и экономии) расходов воды населением, а также определяются широким использованием фосфатсодержащих синтетических моющих средств (СМС). Так, по данным различных источников, практически все СМС известных и неизвестных брендов, реализуемых на территории РФ, содержат в своем составе от 5 до 40 % масс. фосфатов, которые в результате использования почти полностью переходят в сточные воды. Экспериментальные результаты, полученные в рамках экологического контроля эффективности работы биологических очистных сооружений (БОС) различной мощности, проводимого нашей лабораторией, показывают, что за последние годы средняя концентрация фосфатов на входе очистных сооружений несколько повышается (Рисунок). При этом, эффективность очистки по фосфатам остается очень низкой, и не обеспечивает нормативных требований (ПДК, НДС) к сбрасываемым в водоем очищенным сточным водам (таблица).



Рисунок. Изменение концентраций фосфатов в сточных водах на входе очистных сооружений.

Таблица

Концентрации фосфатов на входе и выходе очистных сооружений

Типы очистных сооружений	Концентрация фосфатов (min-max)/сред, мг/дм³	
	Вход ОС	Выход ОС
Очень малые ОС (объектовые)	3,8-31,8 / 12,4	1,2-17,3 / 7,8
Малые ОС (производственные)	6,5-35,2 / 12,3	3,4-18,3 / 8,4
Средние ОС (районные)	5,2-24,5 / 15,4	4,4-17,4 / 11,5
Крупные ОС (городские)	12,9-25,5 / 18,4	0,2-16,5 / 6,3

Сточные воды, подвергаемые биологической очистке на «классических» БОС, по стандартным технологическим схемам не предназначены для удаления фосфатов. Это связано с тем, что практически все сооружения такого типа проектировались и строились по требованиям и нормам середины прошлого века, рассчитаны на преимущественное удаление взвешенных и органических веществ, соединений азотной группы, и не приспособлены к целенаправленной очистке от других биогенных элементов, и, прежде всего, от фосфора [6]. Фосфаты подвергаются процессу гидролитического распада, который протекает медленно, поэтому концентрация фосфатов на выпусках сточных вод почти всегда превышает ПДК, фосфаты всегда присутствуют в открытых водоемах [7].

Доведение концентраций фосфатов в очищаемых сточных водах до современных нормативов требуют серьезной реконструкции и модернизации действующих сооружений БОС: включение в состав дополнительных узлов дефосфатации сточных вод биологическими методами, либо стадий реагентной очистки путем осаждения фосфатов в виде нерастворимых соединений. Применение различных реагентов позволяет на 90% удалить соединения фосфора, более глубокое удаление связано с увеличением расхода реагента [7]. Однако эти мероприятия являются затратными, требуют серьезных материальных вложений и временных

Снижение фосфатной нагрузки в составе организованных сбросов, без предварительной реконструкции очистных сооружений, можно добиться

принятием управленческих решений, способствующих снижению фосфатов в очищаемых сточных водах, за счет, например, запрета или ограничения использования фосфатов в составе СМС.

Кроме того, важной научно-технической задачей становится разработка новых технологий очистки сточных вод и эффективных стадий биологической или физико-химической деструкции фосфатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zamparas M., Deligiannakis Y., Zacharias I. Phosphate adsorption from natural waters and evaluation of sediment capping using modified clays. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51, P. 2895-2902.
- Гашкина Н.А.. Зональные особенности распределения биогенных элементов и органического вещества в малых озерах. *Водные ресурсы*, 2011, 38, С. 325-344.
- Ross G., Haghseresht F.F., Cloete N.T.. The effect of pH and anoxia on the performance of Phoslock, a phosphorus binding clay. *Harmful Algae*. 7(4) (2008) P.545-555.
- Brezonik P., Arnold W.. In *Water chemistry: an introduction to the chemistry of natural and engineered aquatic systems*, Oxford University Press, 2011.- 809 p.
- Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков. Учебное пособие / Д.А.Кривошеин, П.П.Кукин, В.Л.Лапин и др. - М: Высшая школа, 2003.- 344 с.
- Мешенгиссер Ю.М. Ретехнологизация сооружений очистки сточных вод. - М.: ООО«Издательский дом«Вокруг цвета», 2012. - 211 с.
- Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977, 356 с.



УДК 628.349.08

**Гальванокоагуляционная очистка сточных вод приборостроительных предприятий****Р.А. Лисин, И.Д. Бурова**

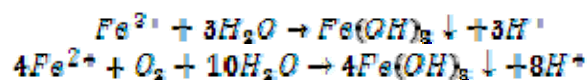
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет», г.Казань, e-mail: romanlisin202172@gmail.com

Одной из серьезных экологических проблем на машиностроительных предприятиях является загрязнение промышленных сточных вод ионами тяжелых металлов, большинство которых, например, соединения Cr(VI) – шестивалентного хрома, относятся к особо опасным загрязнителям I-ой категории. Очистка стоков от таких загрязнителей представляет достаточно трудоемкую многоступенчатую задачу. Обычно эта задача решается путем перевода растворенных ионов в другие соединения и осаждение их в виде гидроксидов. Например, шестивалентный хром Cr(VI) восстанавливается в трехвалентную форму и далее трехвалентный хром осаждается в виде гидроксида. Осуществление этих процессов производится в нескольких аппаратах, с добавлением реагентов-восстановителей. Одним из методов очистки от Cr(VI) является электрокоагуляция с использованием растворимых анодов из железа. Реализация этого метода требует значительных энергозатрат и большого расхода анодного материала. Разновидностью электрокоагуляции является гальванокоагуляция, которая протекает без подвода внешней электрической энергии. При гальванокоагуляции очищаемую воду пропускают через насыпную загрузку, состоящую из металлических гранул, стружки и кокса, в весовом отношении примерно 8:1. Частицы железа и кокса (графита) образуют гальваническую пару и происходит процесс анодного растворения железных компонентов. Для реализации этих процессов в одном аппарате предложено устройство [1], представляющее собой цилиндрический корпус, в котором коаксиально расположен вращающийся шнек, поверхность которого покрыта слоем графита. Площадь и геометрия такой поверхности подбирается индивидуально под поставленную задачу. Пространство между лопастями шнека заполняется гранулами железных стружек. Переднее днище корпуса выполнено с перфорацией и имеется патрубок подвода исходной воды. Заднее днище корпуса имеет патрубок отвода очищенной воды и оборудовано или транспортером для удаления флотационной пены или имеет окно для удаления пены за счет системы передувки. Вал, на котором находятся лопасти шнека, выполнен полым и на нем имеется непровальная перфорация. Через эти отверстия поступает или озон или озono-воздушная смесь. За счет этого процесс гальванического растворения существенно

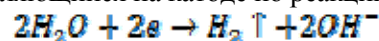
интенсифицируется, происходит процесс флотации, что способствует качественной очистке загрязненной воды. Ионы  $Fe^{2+}$  являются восстановителями  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$  и соединение  $Fe(CrO_2)_3$  выпадает в осадок. Дополнительно протекают катодные процессы восстановления  $Cr^{6+}$  до гидроокислов  $Cr(OH)_3$ , которые тоже выпадают в осадок. При этом в аппарате протекают следующие процессы. Во-первых, за счет разности электрохимических потенциалов железа и графита образуется гальваническая пара, железо анодно поляризуется и переходит в воду в виде двухвалентных ионов, по реакции:



В результате окисления двухвалентное железо превращается в трехвалентное и протекают реакции:



Железная засыпка в виде стружки и гранул интенсивно растворяется, без подвода внешнего тока, причем, для увеличения электропроводности, в очищаемый раствор можно добавлять NaCl, что повысит скорость растворения. Соединение железа (II) и (III) являются сорбентами и способствуют коагуляции загрязненных веществ. При наличии в сточной воде ионов шестивалентного хрома Cr(VI) происходит его восстановление до Cr(III), который в виде гидроксидов  $Cr(OH)_3$  выпадает в виде хлопьев. Выделяющиеся на катоде водород, а также часть озonoвоздушной смеси, являются флотаторами и все загрязняющие вещества в виде пены, поднимаются в верхнюю часть аппарата и пневматически отводятся в пеносборную камеру. Расход озonoвоздушной смеси, необходимой для протекания гальванических процессов и осуществления флотации составляет 3%-5% объема очищаемой воды. Значительным флотоагентом является водород, выделяющийся на катоде по реакции:



Основной задачей проектирования предложенного устройства является определение необходимого времени пребывания очищаемой воды в рабочей камере. За время пребывания должны реализовываться электрохимические процессы растворения анодной металлической засыпки, образовываться гидроокислы железа, осуществляться про-



цессы сорбции и коагуляции, а загрязняющие компоненты за счет флотации подняться в виде пены и удалиться в пенносорбник. Лимитирующим среди всех этих физико-химических процессов является процесс электрохимического растворения анодной засыпки, которой описывается первым законом Фарадея:

$$m = A \cdot J \cdot \tau \cdot \eta, \quad (1)$$

где  $m$  – масса растворенного металла,  
 $A$  – электрохимический эквивалент выделения металла,  
 $J$  – сила тока, реализуемая в гальванопаре,  
 $\tau$  – коэффициент выхода по току.

Реализация предложенного устройства позволит применять локальные устройства очистки и

организовать систему оборотного замкнутого водоснабжения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. «Устройство для очистки сточных вод» Патент полезной модели № 152810, бюл. № 17, от 20.06.2015 (Мингазетдинов И.Х., Кудрявцева Е.С., Нуртдинова Э.И., Бутова И.Д.).
2. Кривошеин Д.А., Кукин П.П., Лапин В.А. и др. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков. Учебное пособие. М.: Высшая школа, 2003 – 344 с.
3. Колесников В.А., Меньшутина Н.В. Анализ, проектирование технологий и оборудования для очистки сточных вод. М: Дели принт, 2005 – 266 с.

УДК 628.33

### Сорбционная очистка никельсодержащих вод термообработанными оболочками зерен овса

А.А. Назаренко, магистр, С.В. Степанова, к.т.н., доцент

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, e-mail: Alesia1509@mail.ru

Сорбционная очистка является одним из наиболее эффективных методов, успешно применяющихся для решения задач, связанных с загрязнением природных и сточных вод. В этой связи для удаления из воды ионов тяжелых металлов перспективно применение природных сорбентов. Они обладают развитой удельной поверхностью, к тому же в десятки раз дешевле и доступнее синтетических. Положительными факторами адсорбционной обработки загрязненных растворов природными сорбентами являются: широкий диапазон очищаемых ингредиентов, высокая степень очистки, стабильность при залповых выбросах загрязнений, экономичность, возможность многократного использования сорбента.

Применение природных материалов для обезвреживания сточных вод сорбционной очисткой приемлемо с экологической и экономической точки зрения, но зачастую они не обладают нужными сорбционными свойствами и их необходимо модифицировать [1]. Для увеличения сорбционных свойств применяют различные методы модифицирования сорбентов или физические факторы, в частности термическое воздействие.

Природные сорбенты, такие как остатки растительности после сбора урожая сельскохозяйственных культур – солома, злаковые культуры, стебли подсолнуха и кукурузы, ботва овощных культур и остатки перерабатывающей промышленности – шелуха, мякина, лузга, шроты и жмых, могут быть использованы для очистки модельных вод от ионов никеля (II) [2].

Попадая в окружающую среду, никель существенно влияет на численность, видовой состав и жизнедеятельность почвенной микробиоты. Он ингибирует процессы минерализации и синтеза различных веществ в почве, подавляет дыхание почвенных микроорганизмов, способствует появлению мутагенных свойств [3].

Так же для доочистки воды и глубокой очистки от ионов металлов используются активированные угли различных марок. Они являются наиболее удобными для сорбционной очистки, так как легко крошатся на очень мелкие кусочки, которые не ядовиты и безвредны для здоровья человека. Активированные угли особо эффективны за счет своей структуры: в них присутствуют микропоры и субмикропоры, величина которых зависит от того, какой тип сырья выбран, а также от процесса активации [4].

Целью работы является выявление рациональности применения отходов агропромышленного комплекса, а именно термообработанных оболочек зерен овса для доочистки вод от ионов никеля (II).

Объекты исследования:

- 1) термообработанные оболочки зерен овса (ТОЗО);
- 2) оболочки зерен овса (ОЗО);
- 3) модельные воды (МВ) – растворы солей  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с исходной концентрацией ионов  $\text{Ni}^{2+}$  50 мг/дм<sup>3</sup>.

Для очистки МВ от ионов никеля использовались образцы ТОЗО, термическая обработка кото-

рых проводилась при температуре 150-160 °С в течение 15 мин.

Процесс очистки проводился следующим образом: в 5 мерных цилиндров приливалось 200 см<sup>3</sup> раствора, содержащего ионы Ni<sup>2+</sup> концентрацией 50 мг/дм<sup>3</sup>, добавлялся 1 г полученного образца. Содержимое перемешивалось в аппарате PSU-20i в течение 5; 30; 60; 90; 120 минут. Растворы отфильтровывались и содержание Ni<sup>2+</sup> измерялось с помощью фотометрического метода определения

ионов никеля в соответствии с «Руководством по эксплуатации и методикой проверки» КТЖГ.201111 РЭ [5]. Параллельно проводился эксперимент с активированным углем и необработанными оболочками плодов пшеницы.

В результате проведенных экспериментов построены изотермы сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> активированным углем, образцами ТОЗО и ОЗО (рисунок 1).

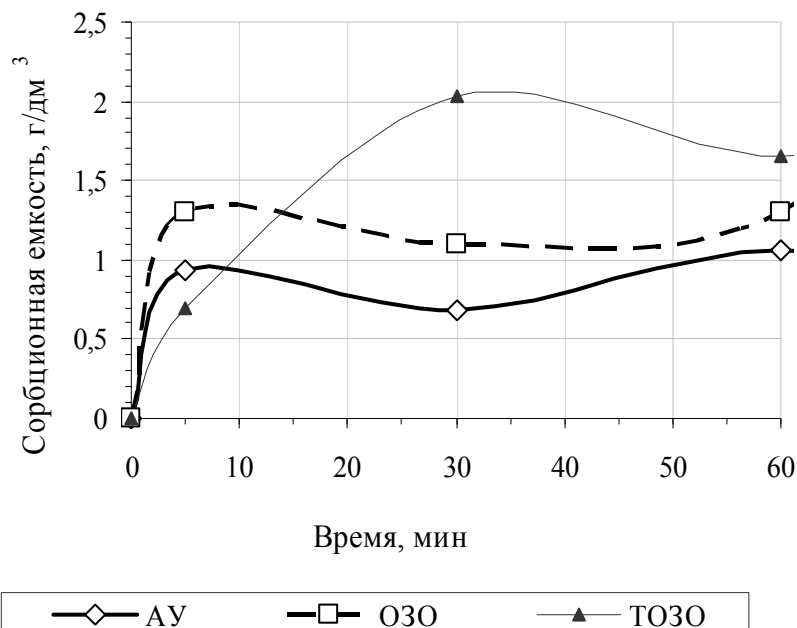


Рисунок 1. Сорбционная емкость по ионам Ni<sup>2+</sup> во времени образцами термически-обработанных оболочек зерен овса, оболочек зерен овса, активированного угля

Как видно из рисунка 1, сорбционное равновесие для ТОЗО достигается через 10 минут, для ОЗО через – 30 минут. Изотерма сорбции для активированного угля принадлежит к I типу, согласно классификации Брунауэра, Эммета и Теллера, что говорит о наличии микропор, а для образцов ТОЗО и ОЗО – к IVб типу – это переходно-пористый сорбент. Наибольшая сорбционная способность по отношению к ионам Ni<sup>2+</sup> наблюдается для ТОЗО и составляет 2,10 г/дм<sup>3</sup>.

Предложенный новый сорбционный материал превосходит известный промышленный сорбент – активированный уголь, вследствие того, что в состав оболочек злаков овса входят высокомолекулярные соединения (целлюлоза и лигнин), которые проявляют сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов, в том числе к ионам никеля.

Таким образом, можно рекомендовать ТОЗО для доочистки вод, содержащих ионы никеля (II).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Шарапова А.В. Обезвреживание сточных вод от тяжелых металлов под действием ультразвука и утилизация противобледенительных жидкостей с применением природных сорбентов / Специальность 03.02.08 - экология - Ульяновск, 2015. - С. 114.
2. Валиуллина В.Н. Разработка сорбционного материала на основе растительных отходов / В. Н. Валиуллина, Т. А. Чадаева, В. В. Заболотских // Журнал Международного научного института «Educatio», 2015, № 2 (9), Ч.3, С.166-169.
3. Святохина В.П. Исследование реагентного метода очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Специальность 03.00.16 - Экология - Уфа, 2002. - С. 3.
4. Как уголь может очистить воду [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://ochistivodu.ru/tehnologiya-ochistki/ochistka-vody-uglem>.
5. ООО «Эконикс-Эксперт». Руководство по эксплуатации и методика проверки. Фотометр. Эксперт-003 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Москва, 2011. – 31 с.

УДК 574

**Новые устройства очистки сточных вод от загрязняющих веществ****И.Х. Мингазетдинов<sup>1</sup>**, к.т.н, проф., **А.А. Кулаков<sup>1</sup>**, к.б.н, доцент, **Н.Х. Газеев<sup>2</sup>**, д.э.н.<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технический университет», г. Казань,<sup>2</sup> Республиканский совет общественной организации «Общество изобретателей и рационализаторов Республики Татарстан», г. Казань

**Аннотация.** Виды и характер загрязнений промышленных сточных вод непрерывно усложняются. Перспективным направлением защиты гидросферы является организация замкнутых оборотных систем водоснабжения. Для решения этих задач предложено несколько новых устройств очистки сточных вод.

**Ключевые слова:** сточные воды, загрязнители, тонкослойный отстойник, мембраны, тонообменная колонна

Загрязнение водоемов стоками различных производств представляет важную экологическую задачу. Снижение техногенной нагрузки на гидросферу может быть обеспечено с помощью различных подходов [1, 2].

Одно из них – это изменение и совершенствование самих технологических процессов для исключения или уменьшения образования загрязняющих веществ в отработанных водах. Другое направление – качественная очистка сточных вод, организация локальных систем оборотного водоснабжения. Для решения этих задач предложено несколько новых устройств. Значительное количество сточных вод загрязняется взвешенными веществами. Для очистки от этих веществ разработан комбинированный тонкослойный отстойник [3], в котором перед тонкослойным отстаиванием производится центробежная сепарация. Аппарат состоит из двух блоков: входного устройства с центробежным разделением и блока тонкослойного отстаивания. Входное устройство представляет собой кольцевой диффузор. За счет закрутки наиболее крупная фракция загрязнителей отбрасывается к наружной стенке диффузора и попадает в магистраль отвода шлама, через который сливается примерно 5-7% воды со шламом. Основная масса жидкости, замедляясь в диффузоре, попадает в бак тонкослойного отстаивания, где в противотоке происходит очистка от вредных и мелких частиц. Шлам, который сползает по наклонным полкам, попадает в шламосборные карнизы, по которым промывной водой удаляется в общую магистраль отвода шлама.

Использование подобной схемы очистки позволяет значительно снизить металлоемкость очистных устройств, реализуя в одном аппарате два процесса очистки.

Перспективным методом очистки является использование мембранной технологии. Часто этот метод используется как завершающий, после реализации грубой и средней очистки. Разновидность мембранных методов – микро- и ультрафильтрация, позволяющие удалять загрязняющие компоненты размером  $10^{-2}$  мкм.

Промышленные мембраны производятся в виде плоскопараллельных, половолоконных, рулонных элементов из различных материалов (полипропилен, ацетат целлюлозы, керамические материалы). Одним из существенных недостатков мембранных элементов является их заиливание, которое приводит к изменению характеристик мембран в процессе эксплуатации. В связи с этим был предложен половолоконный аппарат с непрерывной регенерацией половолоконных элементов [4]. Устройство представляет собой цилиндрический корпус с патрубками подвода обрабатываемой воды, расположенными тангенциально для закручивания потока жидкости. Внутри корпуса расположена коаксиально центральная труба с рядом перфорационных отверстий. Вокруг трубы расположен пакет половолоконных нитей, один конец которых заделан к передней перегородке, удерживающей центральную трубу, а другой конец нитей проходит через заднюю перегородку в отводящую камеру. Центральная труба в передней части имеет гидродинамический излучатель, расположенный в полости переднего днища, соосно щели подводящего патрубка. Передняя и задняя перегородки, фиксирующие центральную трубу и жгуты половолоконных нитей, соединены с корпусом через упругие кольца, что позволяет центральной трубе колебаться вместе с жгутами половолоконных нитей от вибраций, генерируемых гидродинамическим излучателем. Загрязненная вода поступает в полость корпуса, как через тангенциальный патрубок, так и через щелевые сопла и центральную трубу. Такое решение позволяет части воды вытекать из перфорационных отверстий центральной трубы и промывать пространство между нитями, тем самым исключая заиливание. Колебания жгута нитей также способствует очищению поверхностей нитей. Очищенная вода проходит по внутренней полости нитей и удаляется в отводную камеру. Задержанный внутри корпуса шлам удаляется через специ-

альный штуцер. Таким образом, производится непрерывная регенерация половолоконных нитей.

Очень часто в промышленных сточных водах присутствуют загрязнители не только в виде взвешенных частиц, но и растворенных веществ (растворы кислот, щелочей, ионы тяжелых металлов, таких, как ионы цинка, меди, никеля, свинца, хрома и т.д.). Для их удаления перспективным является ионообменный метод. В практике использования ионообменных аппаратов обычно используют несколько ионообменных колонн – анионитные и катионитные агрегаты. Для реализации непрерывного процесса устанавливают по два аппарата каждого типа, чтобы один из них работал в режиме очистки, другой – в режиме регенерации.

Недавно было предложено несколько рациональных вариантов ионообменного аппарата, в которых одновременно присутствуют и анионитные, и катионитные гранулы, причем они не перемешиваются и непрерывно, по мере насыщения, удаляются на регенерацию [5-8]. Использование таких агрегатов позволит существенно снизить металлоемкость, увеличить производительность очистки и значительно уменьшить потребность в производственных площадях.

Таким образом, используя предложенные схемы и устройства, можно с помощью инженерных решений организовать локальные очистные устройства для создания оборотных систем водоснаб-

жения, что позволит существенно уменьшить техногенное влияние на гидросферу.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мингазетдинов И.Х., Кулаков А.А., Газеев Н.Х. Разработка новых схем водоочистки. В сб. Трудов VI Международного конгресса «Чистая вода. Казань» (25-27 марта 2015 г.). / - Казань: Изд-во «Куранты», 2015. – С. 105-107.
2. Мингазетдинов И.Х., Кулаков А.А., Газеев Н.Х. Рациональное водопотребление в машиностроительном комплексе. – В сб.: Энергоэффективность и энергосбережение в Республике Татарстан: тр. // XV Междунар. симп., Казань, 1-3 апреля 2015 г. / - Казань: Изд-во «ИП Шайхутдинов А.И.», 2015. – С. 212-214.
3. Тонкослойный отстойник. Патент на полезную модель № 110284 от 2010 г., Бюлл. № 32, 2011 (Мингазетдинов И.Х., Смирнова С.В. и др.).
4. Мембранный половолоконный аппарат. Патент на полезную модель № 89416 от 2009 г., Бюлл. №18, 2009 (Мингазетдинов И.Х., Зарева Н.А. и др.).
5. Колонный противоточный ионитный фильтр. Патент на полезную модель № 63704 от 2006 г., Бюлл. №16, 2007 (Мингазетдинов И.Х., Кулаков А.А. и др.).
6. Электрокоагулятор для очистки вод. Патент на полезную модель № 58115 от 2006 г., Бюлл. №31, 2006 (Мингазетдинов И.Х. и др.).
7. Электрокоагулятор. Патент на полезную модель № 92001 от 2009 г., Бюлл. №7, 2010 (Мингазетдинов И.Х., Кулаков А.А. и др.).
8. Гальванокоагулятор со стружечным анодом. Патент на полезную модель № 73663 от 2008 г., Бюлл. №15, 2008 (Мингазетдинов И.Х., Кулаков А.А. и др.).

УДК 628.33

#### Влияние окислительно-восстановительного потенциала среды на миграцию фосфора в системе активный ил - сточная вода на биологических очистных сооружениях г. Набережные Челны

А.В. Смирнов<sup>1</sup>, инженер-технолог, аспирант, В.А. Юрченко<sup>2</sup>, д. т. н., проф., зав. каф.

1 АО «МАЙ ПРОЕКТ», г. Москва, e-mail: smirnovav@myproject.msk.ru

2 Харьковский национальный университет строительства и архитектуры, г. Харьков, e-mail: yurchenko.valentina@gmail.com

**Аннотация.** В отличие от процессов нитрификации и денитрификации технология промышленного использования биологического удаления фосфора изучена хуже. В статье рассмотрено влияние окислительно-восстановительного потенциала среды на процесс биологического удаления фосфора, а также перечислены другие факторы воздействия среды на процесс. Также приведен практический опыт реализации биологического удаления фосфора из сточных вод на действующих очистных сооружениях канализации г. Набережные Челны.

Среди различных методов очистки сточных вод биологическая очистка сточных вод в аэротенках является наиболее эффективной и экономически

выгодной для снижения содержания как органических соединений, так и соединений фосфора. Остаточное количество фосфора после обработки в аэротенках и вторичных отстойниках может быть удалено на скорых фильтрах с обработкой сточных вод химическими реагентами – солями алюминия и железа [1, 2].

Для проведения биологической очистки от соединений фосфора в сооружениях требуется организация зоны перемешивания с поддержкой в ней анаэробных условий (практически полное отсутствие растворенного или связанного кислорода). Процесс удаления фосфора протекает в 2 ступени: увеличение ортофосфатов – фосфотация и поглощение органического вещества при анаэробных

условиях, и последующее снижение ортофосфатов | при аэробных условиях – дефосфотация (рис. 1) [3].

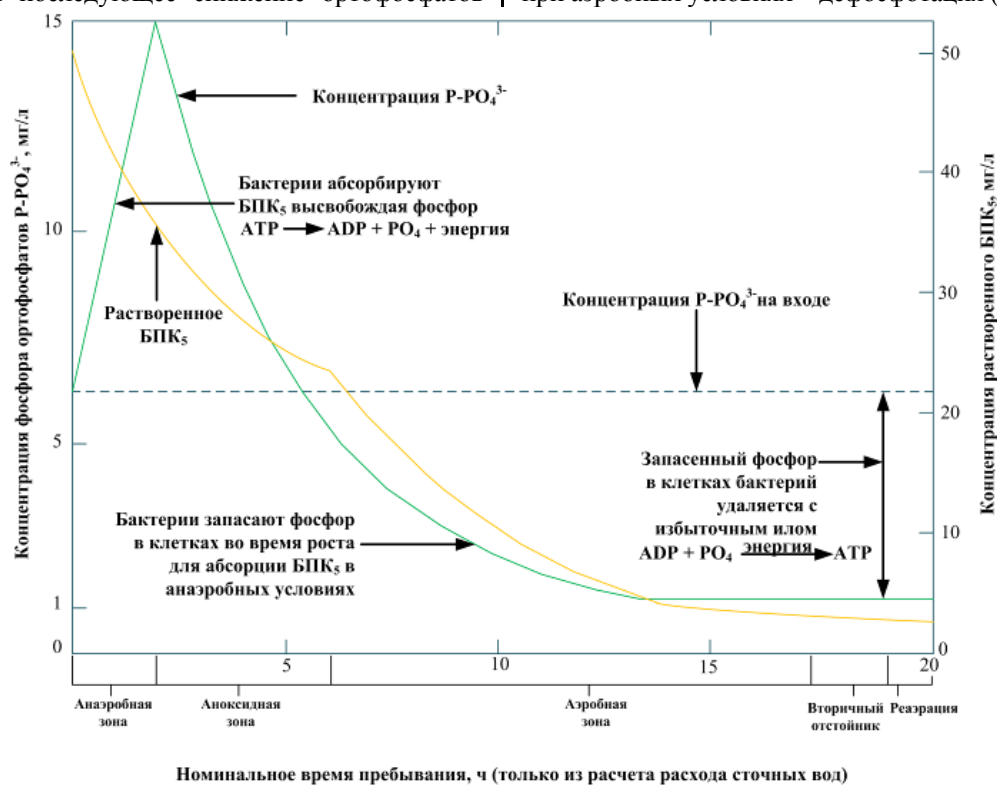


Рис. 1. Профиль изменения фосфатов при биологической очистке от фосфора

При попадании иловой смеси в зону аэрации происходит окисление оставшихся органических загрязнений, а также осуществляется процесс нитрификации. Очищенные сточные воды попадают во вторичный отстойник с содержанием ортофосфатов, стремящихся к нулю, но условия вторичных отстойников могут вызвать повторное высвобождение соединений фосфора [4].

На сегодняшний момент процесс биологического удаления фосфора изучен не до конца, что создает ряд проблем в его стабильном и эффективном применении на практике. Среди факторов среды, которые оказывают влияние на эффективность очистки, выделяют [5]:

- температура иловой смеси;
- pH среды;
- концентрации загрязняющих веществ в сточных водах: ЛЖК, быстрорастворимые по БПК, азот/фосфор и их соотношение с органическими загрязнителями, концентрации калия, кальция и магния;
- наличие растворенного кислорода, нитратов;
- нагрузка на ил (гидравлическая и удельная);
- возраст ила и время обработки.

В качестве контролируемого параметра обработки сточных вод выбран окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) водной среды, который характеризует способность воды обмениваться электронами с внешней средой. Вода может их отдавать или принимать. Положитель-

ный ОВП означает, что вода обладает повышенной способностью принимать электроны извне (окислительный потенциал), а отрицательный – отдавать (восстановительный потенциал). Влияние ОВП на кинетику процессов биологической очистки сточных вод от соединений фосфора практически не изучены.

Цель исследования: исследование в лабораторных и производственных условиях корреляций между окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) среды и миграцией фосфатов в системе активный ил-сточная вода (направленность и кинетика процесса).

Объект исследования: искусственное изменение окислительно-восстановительного потенциала с помощью микродоз реагентов в лабораторных условиях и подтверждение полученных корреляций на работающих очистных сооружениях (ОСК).

Методы исследования: гидрохимический анализ сточных вод – определение фосфора ортофосфатов по нормативным методикам, электрохимические измерения ОВП сточных вод и иловой смеси с помощью портативного прибора Nach NQ30d с датчиком RedOx.

В лабораторных условиях проведены исследования со сточной водой и активным илом с работающих очистных сооружений, с целью определения зависимости прироста концентрации фосфора фосфатов от начального значения ОВП сточной воды. В качестве исходной сточной воды исполь-

зовались пробы после механической очистки (рис. 2) и после вторичного отстойника (рис. 3), в обе пробы добавлен активный ил. Для создания опре-

деленного уровня ОВП были использованы микро-дозы химических реагентов повышающие/понижающие его значение.

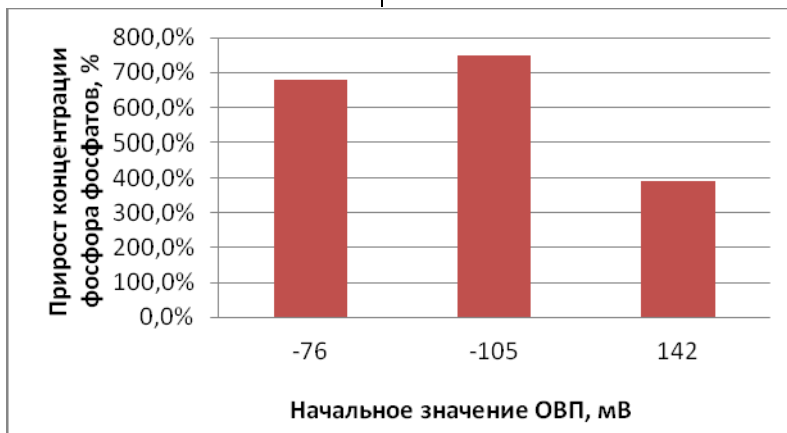


Рис. 2. Прирост фосфора фосфатов в неосветленной сточной воде в зависимости от начального уровня ОВП

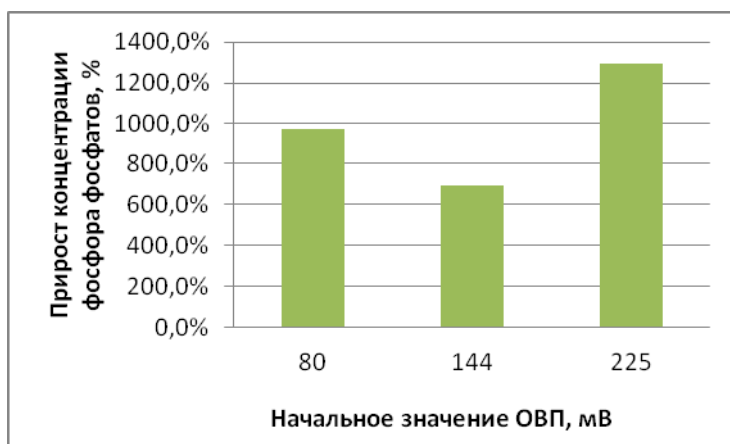


Рис. 3. Прирост фосфора фосфатов в очищенной сточной воде в зависимости от начального уровня ОВП

По результатам проведенных лабораторных экспериментов были определены соответствующие зависимости ОВП и повышения концентрации

фосфора фосфатов (рис. 4), а также отношение повышения концентрации фосфатов от изменения уровня ОВП (рис. 5).

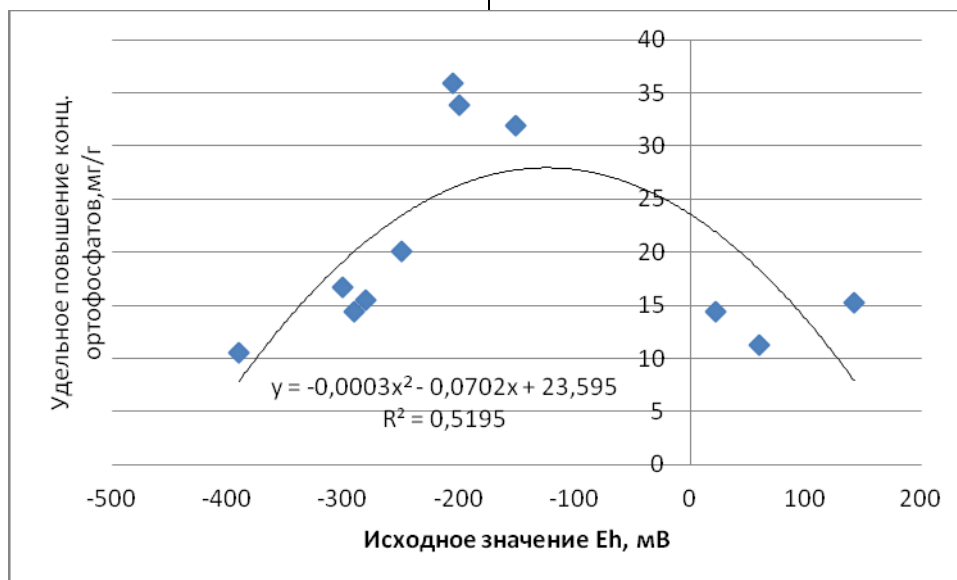


Рис. 4. Зависимость концентрации фосфора фосфатов и уровня ОВП в неочищенной сточной воде

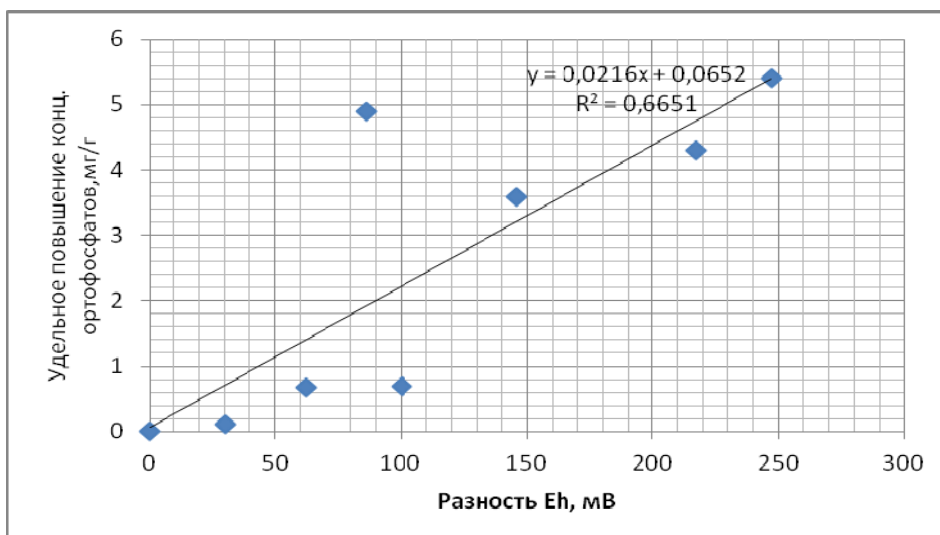


Рис. 5. Повышение концентрации фосфора фосфатов в неочищенной сточной воде в зависимости от изменения уровня ОВП

Для подтверждения полученных зависимостей в ходе лабораторных измерений были проведены измерения на работающих очистных сооружениях г. Набережные Челны. Очистные сооружения представлены классическим комплектом узлов очистки сточных вод в составе первичных и вторичных отстойников, аэротенков.

На ОСК в аэротенках ОВП и концентрацию фосфора ортофосфатов в сточных водах определяли в верхнем канале аэротенка (сточная вода), после смешения возвратного ила и сточной воды (иловая смесь) в начале аэротенка, а также по ходу движения иловой смеси к концу аэротенка. Результаты измерений показаны на рис. 6.

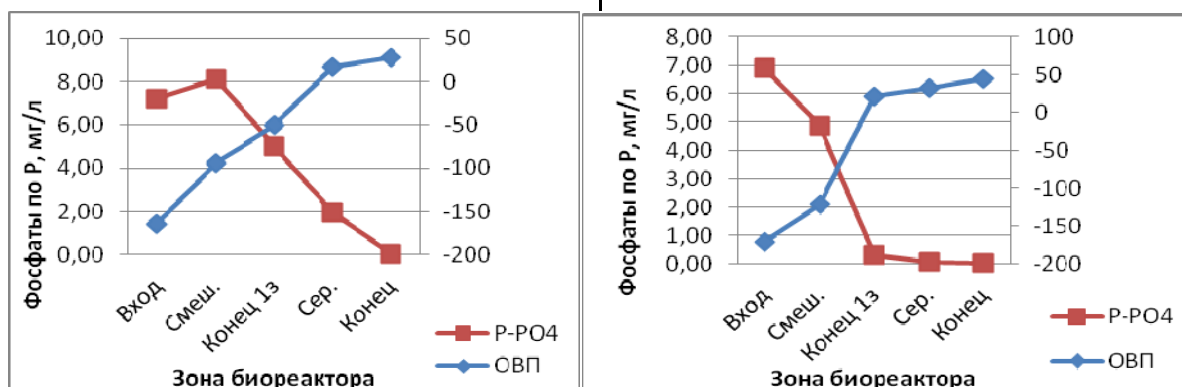


Рис. 6. Динамика изменений фосфора и ОВП в аэротенках

Как видно из рисунка 6, направления изменений ОВП среды и концентрации фосфора фосфатов в динамике обработки сточных вод в аэротенках аналогичны, что свидетельствует о взаимосвязи этих показателей.

В результате проведенной работы:

- установлена устойчивая корреляция между регулируемым параметром обработки сточных вод – ОВП и миграцией фосфатов в системе активный ил – сточная вода;
- на миграцию фосфатов влияет электрохимический потенциал ОВП среды и активного ила;
- отрицательные значения ОВП способствуют иммобилизации фосфатов из активного ила в водную среду.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Залётова Н. А. Особенности химического удаления фосфора при биологической очистке сточных вод. Водоснабжение и санитарная техника, №11, 2011. С. 40-46.
2. Standart ATV-DVWK-A 202E “Chemical-physical methods for the removal of phosphorus from wastewater”, April 2004. P. 25.
3. G. Ruston, C. Fort. Engineering considerations for phosphorus removal: IWEA O&M seminar, June 6, 2012. P. 36.
4. J.L. Barnard. Biological Nutrient Removal: Where We Have Been, Where We Are Going? WEFTEC, 2006. P.1-22
5. P. M. J. Janssen, K. Meinema, H. F. van der Roest. Biological Phosphorus Removal: Manual for Design and Operation. – IWA Publishing, STOWA, 2002. 26 p.



УДК 628.315

**Система управления работой очистных сооружений на основе биодиагностики активного ила****Е.С. Балымова<sup>1,2</sup>, к.т.н., начальник ИЛЦ, Ф.Ю.Ахмадуллина<sup>1</sup>, Р.К. Закиров<sup>1</sup>**

1 ОАО «Казанский завод синтетического каучука», г.Казань, e-mail: ilc2013@inbox.ru

2 ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г.Казань

Интенсивное развитие промышленности и сельского хозяйства приводит к значительному росту объемов загрязненных сточных вод, требующих глубокой очистки перед спуском в водные объекты. Поэтому в современных условиях возрастают требования к эффективности работы очистных сооружений, обеспечивающих высокое качество очищенных химзагрязненных сточных вод, что возможно при условии обеспечения четкого контроля работы действующих биостанций.

В настоящее время уровень антропогенного воздействия на биоценозы искусственных экосистем определяют по химическим показателям очищаемых вод, недостатком которых является техническая усложненность, достаточно высокая продолжительность проведения аналитических работ и, главная, ограниченная информативность в условиях многокомпонентных промстоков.

Наиболее надежно характеризует состояние микроценоза гидробиологические показатели, что связано с высокой чувствительностью биологических методов, их способностью выявления интегрального воздействия разнородных поллютантов с учетом возможного синергизма, а также более высокой токсичности вторичных загрязняющих веществ.

Система биодиагностики процесса очистки, основанная на данных о населении активного ила, еще мало изучена, но очень востребована на сегодняшний день [1,2]. Это связано с возможностью данного приема – биоиндикации – правильно оценивать и прогнозировать процесс очистки, выявлять различные нарушения в активном иле и разрабатывать мероприятия по интенсификации водочистки, основываясь на качественные и количественные характеристики всех групп активного ила, т.е. управлять процессом биологической очистки сточных вод любого состава.

К числу преимуществ биологического метода относится и возможность выявления последствий разовых или прерывистых сбросов. Этот метод позволяет оценить качество воды, которая влияет на гидробионтов на протяжении их развития. Иными словами, состав сообщества живых организмов свидетельствует о среднем за длительное время качестве воды [3]. Еще одно достоинство метода биоиндикации в том, что диапазон погрешностей по сравнению с другими методами тестирования не более 20 % [4].

Поэтому данный метод получил достаточно широкое применение для биомониторинга природных экосистем водных объектов с целью оценки качества окружающей среды.

Эта проблема также актуальна и для действующих биостанций. В связи со своеобразием экологической обстановки на биологических очистных сооружениях все организмы - гидробионты в составе активного ила можно рассматривать как конкретный биоиндикационный комплекс, отражающий динамику показателей условий среды обитания и, прежде всего, химического состава сточных вод, уровня их токсичности и технологического режима их очистки. Однако на сегодняшний день система биодиагностики процесса очистки практически не изучена и сводится в производственных условиях к периодическому проведению гидробиологического анализа, эпизодичность которого не позволяет осуществлять постоянный оперативный контроль за работой очистных сооружений.

Имеющиеся в специальной литературе сведения о способах контроля процесса очистки сточных вод с активным илом единичны и отличаются значительной трудоемкостью и длительностью осуществления, сложность аппаратного оформления и проведения аналитических работ, высокая затратность, а также необходимость в высококвалифицированном персонале [5,6,7]. В последние годы все большее признание находит также экотоксикологический подход к оценке антропогенной нагрузки на водную экосистему, с помощью которого получают комплексную оценку состояния экосистемы [8].

Целью настоящих исследований являлась разработка системы управления работой очистных сооружений на основе биодиагностики активного ила при несанкционированных сбросах экотоксикантов.

Объектом исследования являлся активный ил сточных вод производств органического синтеза, функционирующего в условиях продленной аэрации. Возрастающий интерес к низконагружаемым илам, обладающим высокой резистентностью по отношению к трудноокисляемым и токсичным поллютантам, обусловил выбор объекта исследования.

Метод исследования – биоиндикация смешанных микробных ценозов в динамике с последующей математической обработкой массива экспериментальных данных.

Актуальность выбранной тематики связана с необходимостью организации эффективного и экспрессного метода контроля и прогнозирования состояния активного ила с целью обеспечения требуемой эффективности процесса биохимической очистки сложных и нестабильных по составу сточных вод, содержащих токсиканты и ксенобиотики, особенно в условиях продленной аэрации сточных вод.

Статистическая обработка результатов систематического биомониторинга и получение математической модели, адекватно описывающей состояние гидробионтов в различных условиях функционирования системы биоочистки, позволяет разработать управляющую программу функционирования и экспресс-контроля процесса продленной аэрации многокомпонентных и токсичных сточных вод химических производств.

Эксперимент проводили на модельной установке биологической очистки сточных вод стационарного типа, включающей контрольный и опытные модули. В каждом модуле смешение реальных иловой суспензии и сточной воды осуществляли в соотношении 1:1,6 согласно производственным данным, интенсивность аэрации (по содержанию растворенного кислорода) соответствовала технологическому режиму аэрации. Продолжительность эксперимента составляла 16 часов, что соответствует продолжительности биоокисления стоков на базовых очистных сооружениях. В работе предусматривались три варианта количественной оценки состояния микроорганизмов смешанной популяции: балльная, по индексу Шеннона и индексу Куба [9]. Более подробно критерии оценки состояния активного ила с учетом встречаемости организмов изложены в литературе [3, 4].

Таблица 1

Сводная таблица оценки состояния активного ила по трем критериям

Исходная вода: ХПК = 572,44 мг/дм<sup>3</sup>; Доза ила = 3,3 г/дм<sup>3</sup>

$C_{i_2}$ , мг/дм<sup>3</sup>:  $C_{\text{фенол}} = 10$  мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{глиц}} = 250$  мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{спав}} = 30$  мг/дм<sup>3</sup>; ХПК = 1000 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>

Характеристика состояния объектов микроскопирования	Состояние активного ила, час				
	0	1	3	5	16
Надильная жидкость	прозрачная	мутноватая	мутноватая	мутноватая	мутноватая
Хлопки ила	крупные, компактные	мелкие, некомпактные	мелкие, некомпактные	мелкие, некомпактные, наличие свободноплавающих клеток	мелкие, некомпактные
Коловратки	крупные, подвижные	крупные, слабо подвижные	крупные, слабо подвижные	мелкие, слабо подвижные или неподвижные	крупные, слабо подвижные
Инфузории	крупные, средние активные, без повреждений	средние, слабо активные	средние, слабо активные	мелкие, слабо активные, с закрытой ресничной зоной, единицы поврежденных	средние, слабо активные
Амебы	подвижные, достаточно много	слабо подвижные	слабо подвижные	слабо подвижные	слабо подвижные
Черви	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Цисты	отсутствие	много	много	много	много
Нитчатые бактерии	отсутствие	небольшое скопление	небольшое скопление	скопление	небольшое скопление
Состояние активного ила, балл	4,5	3,5	3,5	3	3,5
Индекс Шеннона	2,77	2,47	2,45	2,24	2,25
Индекс Куба	10,58	8,64	6,72	6,69	11,43

Оценка состояния активного ила сточных вод производств органического синтеза осуществлялась на основании выявленных ранее индикаторных микроорганизмов.

Для получения интересующей информации было проведено целенаправленное исследование биоиндикации состояния биоценоза активного ила в динамике (1, 3, 5, 16 часов) в широком диапазоне вариабельности контрольных показателей и их перебора. Наблюдаемые изменения в смешанной популяции микроорганизмов активного ила фиксировали в виде таблиц для каждого эксперимента (таблица 1 в качестве примера) с учетом оценочных критериев.

Количественная оценка состояния активного ила в динамике по 3 выбранным критериям осуществлялась как в абсолютных, так и в относительных единицах. Это связано с тем, что анализ полученных данных однозначно указывает на различное исходное состояние активного ила в отдельных экспериментах [10], что обусловлено реальными условиями его функционирования, а именно изменением токсичности промышленных стоков из-за пуска новых производств, и затрудняет математическую обработку результатов экспериментальных исследований на основе их абсолютных величин. В связи с этим для описания закономерностей влияния изучаемых экологических факторов на микроорганизмы смешанной популяции использовались относительные характеристики изменения состояния биоагента.

Проведение микроскопирования активного ила в динамике позволяет оценивать возможную инактивацию биоагента в результате воздействия экологических факторов в условиях нормального и патологического функционирования экосистемы активного ила, а также его способности к восстановлению.

Сопоставление полученных данных показывает аналогичный характер изменения количественной оценки состояния активного ила в различных условиях его функционирования, найденные по балльной системе и упрощенному индексу Шеннона, в отличие от индекса Куба.

Использование в работе модифицированного индекса Шеннона, а именно проведение расчета только по родовому составу гидробионтов связано с дальнейшей возможностью его использования в практике водоочистки.

Что касается оценки состояния биоценоза активного ила по индексу Куба, то наблюдаемое количественное несоответствие изменения данного индекса по сравнению с вышеуказанными, видимо, связано с более высокой чувствительностью индекса Куба к количественному изменению пред-

ставленных индикаторных микроорганизмов, а не к их качественному составу.

Обобщение и систематизация экспериментальных данных позволили провести их статистическую обработку. Для выявления взаимного влияния абиотических факторов на состояние биоценоза активного ила, в работе была проведена математическая обработка экспериментальных данных. Для описания изменения состояния активного ила в динамике под действием четырех химических факторов, учитывая многокомпонентность, непостоянство состава исследованных сточных вод и сложность процессов, протекающих в химзагрязненных стоках, было использовано уравнение регрессии в виде полиномиальной зависимости второго порядка функции многих переменных (формула 1):

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{j=1}^{k-1} \sum_{i=j+1}^k b_{ji} x_j x_i + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \quad (1)$$

Высокое значение коэффициента детерминации ( $R^2 = 95,39\%$ ) свидетельствует о хорошей сходимости экспериментальных и расчетных данных, подтверждающей адекватность полученного уравнения регрессии.

Невозможность графически изобразить целевую функцию, зависящую от пяти переменных, обусловила для исследования взаимного влияния управляющих факторов построение поверхностей функции двух переменных  $y = f(c_i, c_j)$  при определенном значении трех остальных параметров.

Как видно из представленного материала (рисунков 1) при стационарных условиях функционирования действующей биостанции увеличение концентрации двух основных токсичных загрязняющих веществ (фенолы и нСПАВ) однозначно приводит к ухудшению состояния активного ила в целом, пик которого наблюдается при 5 часах аэрации смеси ила со сточной водой. С большой долей вероятности можно предположить, что именно на этот период приходится максимальная диффузия и накопление экотоксикантов в клетке с последующей их ассимиляцией, а, учитывая механизм их воздействия, можно было ожидать значительное разрушение зооглей и появление свободноплавающих клеток, что обуславливает устойчивую мутность надилловой жидкости, а также интенсивное повреждающее действие на гидробионтов, что наблюдается в нашем эксперименте.

Дальнейшая ассимиляция фенола и продуктов гидролиза полиэтиленоксида (гликоли) приводит к улучшению состояния активного ила, что подтверждает графический материал, представленной поверхностью функции двух переменных ( $C_{спав}$  и

$C_{\text{фенол}}$ ) при экспозиции 16 часов. Следует отметить практически равнозначный вклад в состояние промышленного активного фенола и неионогенных СПАВ в первые 5 часов аэрации. Однако восстано-

вительный потенциал исследуемого ила в большей степени зависит от концентрации фенолов в сточной воде, что объясняет механизм влияния фенола на микроорганизмы активного ила.

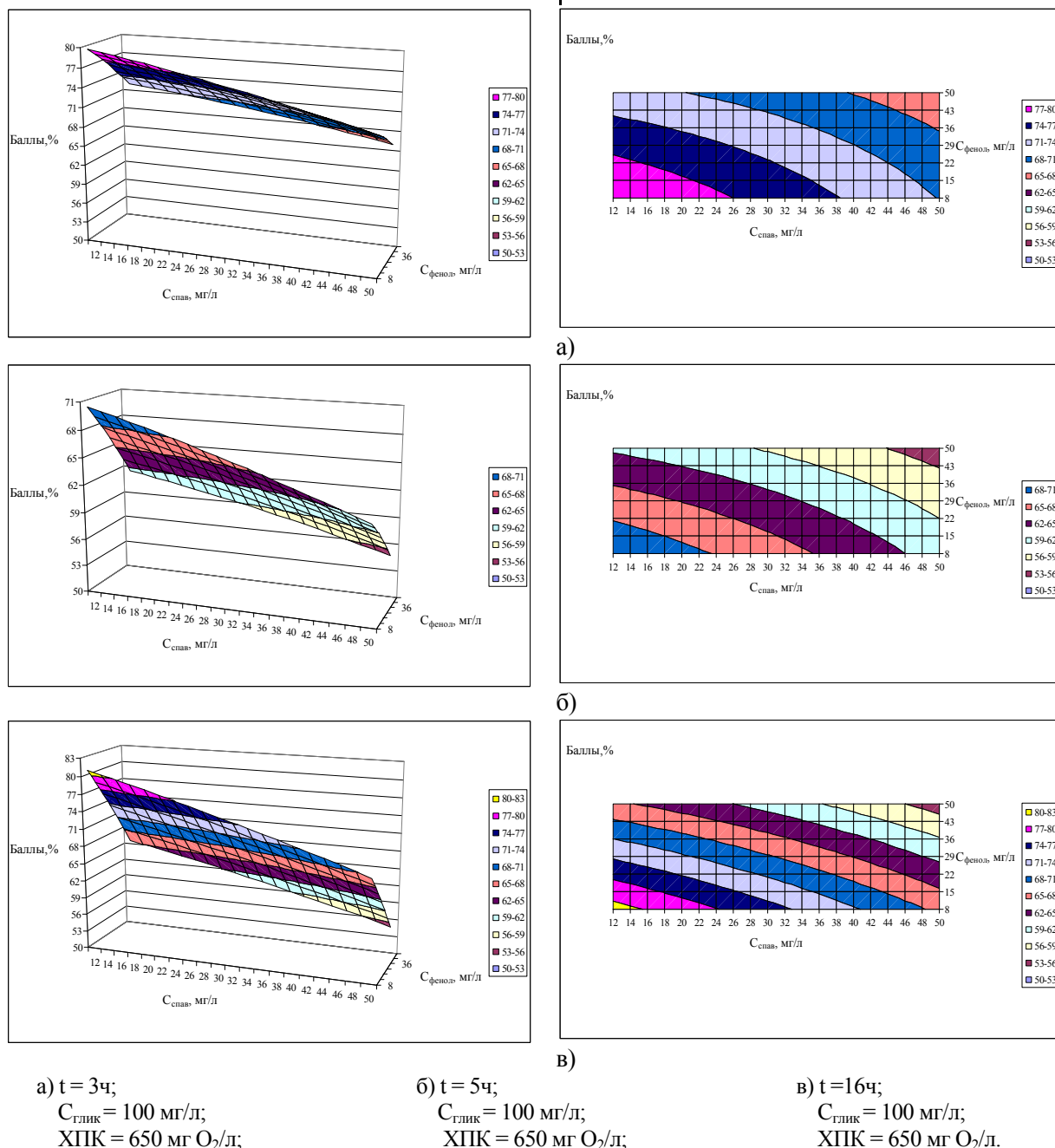


Рисунок 1. Зависимость состояния активного ила от  $C_{\text{фенол}}$  и  $C_{\text{СПАВ}}$  при  $C_{\text{глик}} = \text{const}$ ,  $\text{ХПК} = \text{const}$ ,  $t = \text{const}$

Это свидетельствует о следующем:

1. Учитывая, что при биоокислении происходит в основном ассимиляция легкоокисляемых органических соединений, то исследуемый ил можно отнести к низконагружаемому и даже голодающему илу. Вследствие этого возможно использование внешних полимерных веществ в качестве субстрата [3,4], а также развитию стабилизационных процессов, что приводит к изменению хлопьев активного ила, появлению свободноплавающих клеток и

появлению хищных гидробионтов, что наблюдается во многих экспериментах. В результате состояние активного ила резко ухудшается.

2. Увеличение ХПК, но в узком интервале их значений  $750\text{--}1100\text{ мг/дм}^3$ , несколько улучшает картину. Очевидно, это связано со снятием негативного последствия фактора старваии, и как следствие – улучшение состояния активного ила.

3. Дальнейшее увеличение ХПК сточной воды до  $2000\text{ мг/дм}^3$  оказывает отрицательное влияние

на биоценоз активного ила, даже более глубокое, чем низкие нагрузки, особенно при больших концентрациях экотоксикантов в стоке.

Полученные результаты можно объяснить стрессированием микроорганизмов активного ила в результате его функционирования в неадаптированных условиях, поэтому оценка его состояния низкая.

4. Перспективность реализации предлагаемой системы биоконтроля

Предлагаемая экспресс-биодиагностика прогнозирования состояния активного ила, оценки его восстановительного потенциала в переменных условиях формирования микроценоза отличается высокой чувствительностью, оперативностью и возможностью прогнозирования поведения биоагента с необходимой точностью.

Реализация такого подхода позволяет осуществлять оперативный контроль за функционированием очистных сооружений, что особенно важно при залповых сбросах загрязняющих веществ и большом диапазоне нагрузок на биоагент и быстро осуществлять мероприятия, обеспечивающие стабильность функционирования биостанций.

Высокая технологичность и чувствительность, возможность осуществления в производственных условиях и минимизация затрат при внедрении данного метода биодиагностики промышленных илов обуславливает целесообразность и перспективность предлагаемой системы. Для облегчения работы технолога и большей наглядности более перспективно использование проекций полученной поверхности на плоскость при заданных величинах контрольных факторов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Протасов А.А. Биоразнообразие и его оценка. Концептуальная диверсиконология / А.А. Протасов. – Киев, 2002. – 105с.
2. Кутикова Л.А. Фауна аэротенков / Л.А. Кутикова. – Л.: Наука, 1984.–264 с.
3. Методическое руководство по гидробиологическому контролю за работой сооружений биологической очистки сточных вод / Минводхоз СССР.– М., 1987. – 110 с.
4. Жмур Н.С. Управление процессом и контроль результата очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н.С. Жмур. – М.: Луч, 1997. – 172 с.
5. Пат 2104967, МПК G01N33/18. Способ контроля процесса очистки сточных вод с активным илом / С.Г.Сергеев; заявитель и патентообладатель Международный центр экологических и медико-биологических исследований.
6. Пат 2014596, МПК G01N33/18. Способ технологического контроля процессов биологической очистки сточных вод на городских станциях аэрации / И.Ф. Шаталаев, М.М. Теличенко, Н.Е. Чистяков; заявитель Куйбышевский медицинский институт; патентообладатель И.Ф. Шаталаев.
7. Пат 1343746, МПК C02F3/34. Способ контроля процесса очистки сточных вод с активным илом / О.Г. Никитина, О.С. Догадаева, В.Н. Носов, В.Н. Максимов; заявитель и патентообладатель Трест по очистке сточных вод и Управление водопроводно-канализационного хозяйства Мосгорисполкома.
8. Контроль качества природных и сточных вод: сб. научн. тр. – М.: Высшая школа, 1982. – 160 с.
9. Левич А. П. Теоретические и методические основы технологии регионального контроля природной среды по данным экологического мониторинга / А. П. Левич, Н.Г. Булгаков, В. Н. Максимов. М.: НИА - Природа, 2004. 271 с.
10. Шитиков В.К. Количественная гидроэкология / В.К. Шитиков, Г.С. Розенберг, Т.Д. Зинченко.– Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003. – 463 с.

УДК 628.33

### Очистка водных сред от нефти и масел отходом птицеводства – гусиным пухом

**З.Т. Санатуллова**, ассистент, **И. Г. Шайхиев**, д.х.н., проф., **А. Н. Шмоткина**

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, e-mail: zemka511@yandex.ru

Нефть и продукты ее переработки являются доминирующими поллютантами, попадающими в объекты окружающей нас природной среды. Особенно ощутимо воздействие нефтепродуктов (НП) на водные среды. Попадание НП в водные объекты приводит к нарушению кислородного баланса между атмосферой и гидросферой, снижению концентрации растворенного кислорода, гибели гидробионтов и др. Одна тонна нефти или НП способна загрязнить 12 км<sup>2</sup> водной поверхности или же 1 млн. м<sup>3</sup> воды [1].

Для минимизации антропогенного воздействия поллютантов на объекты природной среды, в том числе и водные объекты, применяются различные методы очистки сточных вод, среди которых и сорбционные. Последние применяются широко и для извлечения нефти и нефтепродуктов из водных сред. К основным достоинствам сорбционного метода относятся отсутствие вторичных загрязняющих веществ, возможность удаления поллютантов различного происхождения различных концентраций до полного удаления последних. Однако, не-

смотря на широкое практическое использование сорбционных методов в практике очистки производственных сточных вод, у названного метода существует и ряд недостатков, наиболее существенными из которых являются недостаточная сорбционная емкость сорбентов, дороговизна, отсутствие эффективных способов регенерации и утилизации и другие [2, 3].

В связи с вышеизложенным, в настоящее время в мировом сообществе стремительно развивается новое инновационное направление в практике очистки водных сред – использование в качестве реагентов для удаления поллютантов из сточных и природных вод отходов промышленного производства и от переработки сельскохозяйственной продукции [4-10]. Последние, как правило, являются целлюлозосодержащими отходами переработки фруктов, овощей, злаковых и лубяных культур. Однако, как показали проведенные исследования [11-15], последние имеют относительно невысокую сорбционную емкость по нефти и продуктам ее переработки. Гораздо большую нефте- и маслосодержащие отходы переработки шерсти. В частности, определено [16-20], что продукты переработки шерсти в валяльно-войлочном производстве, так называемые «кноп» и «угар», обладают высокими сорбционными характеристиками по отношению к нефтям девонского и карбонового отложений и маслам различных марок.

Нефть и нефтепродукты при попадании в водные объекты могут находиться в последней в трех состояниях: в виде пленки на водной поверхности, в виде соответствующей эмульсии и в растворенном виде. Однако использование кнопа и угара имеет недостаток – шерсть обладает высоким значением водопоглощения и при использовании в качестве сорбционного материала для удаления НП из водных сред наблюдается конкурирующая сорбция, которая способствует снижению нефтеемкости. В этой связи, представляет интерес исследовать кератинсодержащие отходы птицеводства. Ранее показано [21, 22], в частности, что куриные перья являются хорошими сорбционными материалами для удаления ионов тяжелых металлов и НП из водных сред. Названные сорбционные материалы, так же как и овечья шерсть, имеют недостаток – высокое водопоглощение. Исходя из вышеизложенного, вызывают интерес перья водоплавающих птиц, которые имеют на своей поверхности тонкий жировой слой, препятствующий проникновению воды.

В свете вышеизложенного, исследовались удаление нефти с водной поверхности с использованием в качестве сорбционных материалов гусиного

и утиного пуха. Последние образуются в процессе ощипывания домашней птицы в домашнем хозяйстве Сафина А.А. (дер. Старый Минзелябаш, Сармановский район РТ). Гусиный пух использовался, как в нативной форме (ГП), так и после мытья для удаления загрязнений (МГП).

Первоначально определялся фракционный состав сорбционного материала. Бралось 100 частиц пуха и измерялась линейкой длина и ширина, а микрометром – толщина каждого образца. Установлены средние размеры частицы пуха: длина – 79,35 мм, ширина – 28 мм, толщина – 0,3 мм. Первоначально определялись некоторые физико-механические показатели названных сорбционных материалов, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1  
Некоторые физико-химические показатели гусиного и утиного пуха

Показатели	мытый гусиный пух	гусиный пух
Влажность $W$ , %	12,46	11,54
Зольность $Z$ , %	0,69	0,74
Плавуемость $P$ , %	49,08	99,0

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, мытье гусиного пуха способствует снижению показателя плавуемости вдвое – с 99 до 49 %. По всей видимости, при удалении загрязнений в процессе мойки сорбционного материала удаляется и жировой покров с поверхности пуха, что приводит к названному явлению.

Первоначально определялась максимальная маслосодержащая способность исследуемых сорбционных материалов по отношению к маслам марок «И-20А» и «ТП-22».

Для определения значения максимального маслосопоглощения в чашки Петри помещались латунные сетки и наливалось по 50 см<sup>3</sup> исследуемого масла. Далее на поверхность НП вносился гусиный пух в количестве 0,5 гр. По истечении установленного промежутка времени образец сорбционного материала с поглощенным сорбатом снимался с помощью сетки и после стекания избыточного количества масла взвешивался на лабораторных весах.

Сорбционная емкость по маслу ( $A$ , г) определялась по формуле:

$$A = m_{\text{ногл}} - m_{\text{сорб}} / m_{\text{сорб}}, \quad (1)$$

где  $m_{\text{ногл}}$  – масса поглощенного масла с сорбционным материалом, г;  $m_{\text{сорб}}$  – масса сорбционного материала, г.

Графики изменения значения маслосопоглощения в зависимости от времени контактирования приведены на рисунке 1.

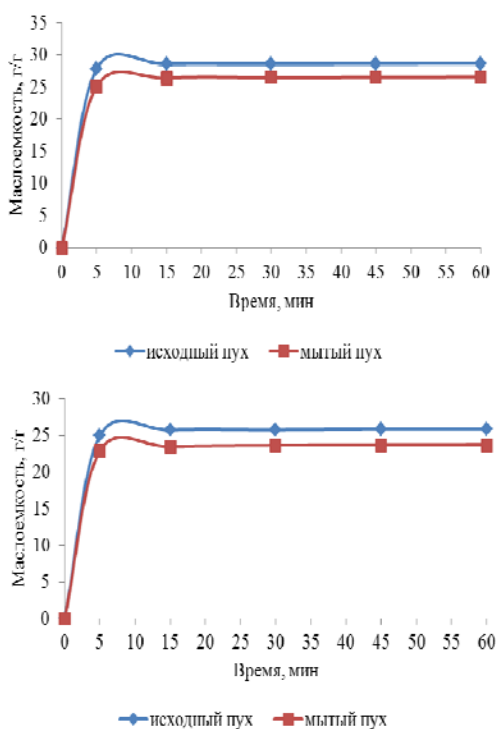


Рис. 1. Зависимости изменения маслоемкости от вида гусиного пуха и времени контактирования: а) масла ТП-22, б) масла И-20А

Как следует из приведенных графиков зависимостей, исходный пух имеет большее значение

маслоемкости в сравнении с мытым образцом. Насыщение сорбционных материалов наступает в течение 5-10 минут и в дальнейшем практически не изменяется. Значения максимальной маслоемкости по маслам для мытого и нативного пуха по маслу ТП-22 составили 26,545 и 28,674 г/г, по маслу И-20А – 23,671 и 25,860 г/г, соответственно.

Аналогичным образом проводились эксперименты по определению максимального значения нефтеемкости. Для проведения экспериментов использовалась нефть карбонового и девонского отложений Тумутукского месторождения (Республика Татарстан), добытая в НГДУ «Азнакаевск-нефть» с показателями, приведенными в таблице 2.

Зависимости изменения показателя нефтепоглощения подобны таковым, приведенным на рисунках 1а, б.

В результате проведенных экспериментов найдено, что значение максимальной нефтеемкости по нефти карбонового отложений составило 38,491 и 33,270 г/г, для нефти девонского отложений – 29,436 и 25,608 г/г для исходного и мытого гусиного пуха, соответственно. Очевидно, что мытье пуха способствует снижению нефтеемкости, как уже говорилось ранее, за счет удаления жировой прослойки на поверхности реагента.

Таблица 2

Физико-химические показатели нефтей Тумутукского месторождения

Наименование показателя	Значения	
	Нефть	
	Девонская	Карбоно-
Плотность нефти при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	899,9	912,4
Плотность нефти при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	896,5	909,0
Массовая доля механических примесей, %	0,0046	0,0046
Массовая доля воды, %	0,06	0,06
Массовая доля серы, %	1,84	3,38
Массовая доля сероводорода, %	менее 2	81,0
Давление насыщенных паров, кПа (мм. рт. ст.)	55,8 (419)	34,5 (259)

Как указывалось ранее, нефть и масла при попадании в водные объекты при отсутствии турбулизации потока образуют на поверхности воды пленку, которая весьма негативно влияет на гидродинамический режим водоемов и органолептические показатели воды. В этой связи, в последующем моделировалось удаление масляных и нефтяных пленок с водной поверхности исследуемым сорбционным материалом. Для этого в чашки Петри помещалось предварительно взвешенное латунное сито и наливалось 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Для имитации нефтяного или масляного загрязнения на водную поверхность приливалось 3

см<sup>3</sup> нефти или НП. Соответственно масса нефти и масел составила: для нефти карбонового отложения – 2,711 г, нефти девонского отложения – 2,534 г; масла ТП-22 – 2,609 г, масла И-20А – 2,651 г. Затем на сито равномерным слоем помещался 0,5 г исследуемого пуха. Образец последнего с помощью сита снимался через определенные промежутки времени (5, 15, 30, 45 и 60 минут) и, после стекания избыточного количества поглощенной нефти и воды, взвешивался на аналитических весах.

Суммарное водо- и нефте(масло)поглощение СМ определялось по формуле 1, приведенной вы-



ше. Остаточная концентрация масел и нефти в воде определялась методом экстракции. В делительную воронку сливалось 6 мл нефтезагрязненной воды и добавляли 6 мл четыреххлористого углерода. Далее воронку с пробой интенсивно встряхивали в течение 30 секунд и давали отстояться 3 мин. В результате образовалось 2 слоя: верхний – вода и

нижний – нефть с четыреххлористым углеродом. Нижний слой сливали в тигель и ставили на плитку испаряться. Далее тигель с испарившимся маслом взвешивали на аналитических весах. Значения сорбированной нефти и воды после 60-ти минутного контактирования приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения поглощения воды, нефтей и масел образцами гусяного пуха

Поллютант	Суммарное значение нефте- и водопоглощения, г/г	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень удаления нефти, %
<b>Исходный гусяный пух</b>				
Нефть карбонового отложения	9,089	2,7087	6,3803	99,91
Нефть девонского отложения	8,302	2,5305	5,7715	99,86
Масло И-20А	8,447	2,6475	5,7995	99,87
Масло ТП-22	9,045	2,6075	6,4375	99,94
<b>Мытый гусяный пух</b>				
Нефть карбонового отложения	11,302	2,7076	8,5944	99,87
Нефть девонского отложения	10,385	2,5256	7,8594	99,66
Масло И-20А	11,996	2,6466	9,3494	99,83
Масло ТП-22	10,423	2,6050	7,8180	99,85

Как следует из приведенных в таблице 3 данных, исходный гусяный пух способствует меньшей сорбции воды по сравнению с мытым образцом пуха. Тем не менее, эффективность удаления нефти и масел с водной поверхности очень высока и превышает 99 %.

Таким образом определены значения максимальной масло- и нефтеемкости для образцов исходного и мытого гусяного пуха. Показано, что оба сорбционных материала способствуют эффективному извлечению нефти и масел с водной поверхности и позволяют рекомендовать названные реагенты в качестве сорбционных материалов для удаления нефтепродуктов при аварийных разливах с поверхности воды и твердой поверхности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.А. Мухутдинов. Основы и менеджмент промышленной экологии / А.А. Мухутдинов, Н.И. Борознов, Б.Г. Петров, Т.З. Мухутдинова, Д.К. Шаяхметов; под ред. проф. А.А. Мухутдинова. – Казань: Магариф, 1998. – 404 с.
2. К.К. Хамитова, Ч.С. Бейсенов, Б.Б. Демеев, В.В. Могильный, Вестник КазНУ, 2, 133-134 (2009).
3. Л.Ф. Долина, Сорбционные методы очистки производственных сточных вод, ДИИТ, Днепропетровск, 2000. 84 с.

4. R.K. Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano, M.C. Chattopadhyaya, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2, 239–259 (2014).

5. M. Salman, M. Athar, U. Farooq, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 14, 2, 211-228 (2015).

6. Z. Zhang, C. Li, E.G.R. Davies, Y. Liu, Water Environment Research, 85, 10, 1377-1451 (2013).

7. И.Г. Шайхиев, Все материалы. Энциклопедический справочник, 12, 29-42 (2008).

8. И.Г. Шайхиев, Вестник машиностроения, 4, 73-77 (2006).

9. И.Г. Шайхиев, Все материалы. Энциклопедический справочник, 3, 15-25 (2010).

10. И.Г. Шайхиев, Все материалы. Энциклопедический справочник, 4, 30-40 (2010).

11. И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, В.В. Доможиров, И.Ш. Абдуллин, Вестник Казанского технологического университета, <http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=942381&selid=16547886> 12, 110-117 (2011).

12. И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, С.М. Трушков, И.Ш. Абдуллин, Вестник Казанского технологического университета, 13, 129-135 (2011).

13. И.Г. Шайхиев, Э.М. Хасаншина, И.Ш. Абдуллин, С.В. Степанова, Вестник Казанского технологического университета, 8, 165-171 (2011).

14. И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, С.В. Степанова, С.В. Фридланд, Вестник Башкирского университета, **15**, 2, 304-306 (2010).
15. С.В. Степанова, Р.Х. Низамов, И.Г. Шайхиев, С.В. Фридланд, Безопасность жизнедеятельности, **4**, 28-31 (2010).
16. И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, И.Ш. Абдуллин, С.В. Фридланд, Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, **4**, 24-27 (2010).
17. И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, С.В. Степанова, Экспозиция Нефть Газ, **4**, 11-14 (2010).
18. И.Г. Шайхиев, Г.Р. Нагимуллина, Р.Х. Низамов, Все материалы. Энциклопедический справочник, **7**, 19-27 (2008).

19. И.Г. Шайхиев, З.Т. Фасхутдинова, И.Ш. Абдуллин, С.В. Свергузова, Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, **1**, 133-137 (2013).
20. З.Т. Фасхутдинова, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, Вода: химия и экология, **11**, 102-107 (2013).
21. И.Г. Шайхиев, К.И. Шайхиева, Вестник Казанского технологического университета, **18**, 2, 445-449 (2015).
22. И.Г. Шайхиев, К.И. Шайхиева, Вестник Технологического университета, **18**, 5, 216-220 (2015).

628.33

### Очистка гальванических сточных вод ионообменной мембраной нейлон-ПАНИ

Д.Д. Фазуллин<sup>1</sup>, ведущий инженер, Г.В. Маврин<sup>1</sup>, И.Г. Шайхиев<sup>2</sup>, д.т.н., профессор

<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, г.Набережные Челны, e-mail:denr3@yandex.ru

<sup>2</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань

**Аннотация.** Существующие традиционные методы очистки гальванических сточных вод не позволяют достичь высокой степени очистки от ионов тяжелых металлов, концентрация последних после очистки превышает установленные нормативы сброса. Для доочистки данных видов сточных вод предложена ионообменная мембрана. Которая получена из микрофильтрационной мембраны из нейлона, путем нанесения на поверхность исходной мембраны слоя полианилина, обладающего ионообменными свойствами. После модифицирования исходной мембраны полианилином происходит незначительное снижение удельной производительности мембраны. Средняя степень удаления ионов тяжелых металлов из очищенных гальванических сточных вод составил 81,7 %. После очистки очищенных гальванических стоков, полученными ионообменными мембранами, концентрация ионов тяжелых металлов не превышает установленные нормативы для сброса очищенной воды в систему канализации.

**Ключевые слова:** гальванические сточные воды, ионы тяжелых металлов, мембрана, полианилин.

Гальваническое производство принадлежит к числу наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, так как в сточных водах данного производства содержатся ионы тяжелых металлов (ИТМ), щелочей, неорганических кислот и другие высокотоксичные соединения.

На сегодняшний день существует множество методов очистки гальванических сточных вод: нейтрализация, окислительно-восстановительные методы, коагуляция, осаждение. Но наиболее безопасным и высокоэффективным методом очистки, является мембранный метод. Основными достоинствами мембранных методов очистки сточных вод являются их компактность, высокая степень очистки, низкие эксплуатационные затраты [1].

Таким образом, актуальность данной работы состоит в улучшении качества очистки сточных вод путем применения модифицированных мембран.

При электрохимическом и химическом методах нанесения металлов осаждение производится из технологических растворов. Все процессы осуществляются на автоматизированных или механизированных линиях, в большинстве своем, работающих по замкнутому циклу.

Для предварительной очистки и нейтрализации использованные растворы и промывные воды по системе трубопроводов передаются на специализированную станцию нейтрализации. После очистки стоки поступают в систему промышленной канализации.

Перед сбросом в систему промышленной канализации нами были отобраны очищенные гальванические сточные воды, состав и свойства, которых представлены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства и состав очищенных гальванических стоков, отобранных в станции нейтрализации

Показатель	Норматив*	Очищенная СВ
pH,(ед. pH)	6,0-9,0	<b>9,5±0,1</b>
Взвешенные в-ва, мг/дм <sup>3</sup>	300	117±23,4
УЭП, мкСм/см	-	910±91
NaCl, мг/ дм <sup>3</sup>	3000	464±46,4
Железо, мкг/дм <sup>3</sup>	3000	85,19±17,03
Медь, мкг/дм <sup>3</sup>	500	14,057±2,81
Цинк, мкг/дм <sup>3</sup>	1000	204,9±40,98
Хром, мкг/дм <sup>3</sup>	50	2,09±0,418
Никель, мкг/дм <sup>3</sup>	250	<b>562,0±112,4</b>

\* допустимые концентрации загрязняющих веществ в сточных водах, допущенных к сбросу в централизованную систему водоотведения (Постановление Правительства РФ от 29.07.2013 г. №644)

По данным таблицы 1 концентрация ионов никеля в очищенной сточной воде превышает норматив 2,5 раза, также значение водородного показателя превышает норматив. Вследствие того, что концентрация в очищенных гальванических стоках превышает установленные нормативы, требуется дополнительная очистка, для удаления избыточных малых количеств ИТМ. Лучшими по эффективности, по нашему мнению, являются мембранные методы, особенно наиболее эффективны ионообменные мембраны, которые обладают высокой удельной производительностью в сравнении с обратным осмосом при одинаковой степени очистки. Также ионообменные мембраны не требуют высоких рабочих давлений и существенных энергозатрат.

Известные ионообменные мембраны обладают рядом недостатков, таких как, высокая проводимость, короткий срок эксплуатации, необходимость сложной предварительной подготовки и пр. В связи с этим возникает необходимость разработки новых композиционных материалов, которые могли бы соответствовать всем предъявляемым требованиям и обеспечивать высокую очистку растворов от содержащихся в них ИТМ.

Модифицирование мембран с образованием на поверхности и в порах слоя полианилина (ПАНИ), который является катионоактивным, позволяет получить ионообменные мембраны, не уступающие

по степени очистки обратноосмотическим по ряду катионов.

В данной работе получены ионоселективные мембраны марки «нейлон-ПАНИ», рабочим слоем в которых является полианилин.

Для доочистки гальванических стоков от ИТМ изготовлена ионообменная мембрана из микрофильтрационной мембраны марки нейлон (Phenex Filter Membranes,  $d=0,45$  мкм), который представляет собой полупроницаемый пленочный материал из нейлона, с общей пористостью 65 %, с размером пор 0,45 мкм, диаметром 4,7 см.

Чтобы получить модифицированную мембрану, подложку нейлона выдерживали в растворе гидрохлорида анилина концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> в течение 2 часов, после чего выдерживали в течение 10 минут в растворе персульфата аммония так же концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>. После чего мембраны необходимо поместить во влажную среду (влажность 90%) на 96 часов [2-5]. Частицы ПАНИ образовывались непосредственно в матрице мембраны, в связи с чем мембрана приобретает темно-зеленый окраску.

Производительность мембран определялась пропусканием через мембрану определенного объема дистиллированной воды. В нашем случае мы пропускали 500 см<sup>3</sup> воды. Удельная производительность мембран приведена в таблице 2.

Таблица 2

Удельная производительность мембран.

Наименование мембраны	Удельная производительность мембран, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> -мин		
	по дист. воде	по сточной воде	после промывки, по дист. воде
Нейлон Phenex Filter Membranes	7,1	5,1	6,7
нейлон-ПАНИ	6,0	4,6	5,9

Из таблицы 2 следует что, после модифицирования исходной мембраны полианилином происходит незначительное снижение удельной производительности мембраны. Причем снижение удельной производительности мембран зависит от типа воды. Для восстановления производительности мембран провели мойку мембраны раствором ПАВ - додецилсульфатом натрия.

Так же после эксплуатации требуется промыть мембрану 5% раствором соляной кислоты, для перевода в водородную форму.

Степень очистки мембран для водных растворов, состоящих из растворителя (вода) и растворенного вещества выражается величиной задержи-

вающей способности растворенного вещества и определяется соотношением:

$$\varphi = \frac{C_{исх} - C_{фил}}{C_{исх}}, \% \quad (1)$$

где:  $C_{исх}$  – концентрация растворенного вещества в исходном растворе,

$C_{фил}$  – концентрация растворенного вещества в фильтрате.

Очищенные гальванические стоки очистили с помощью модифицированной полианилином ионообменной мембраны «нейлон-ПАНИ». Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

Степень доочистки гальванических СВ модифицированной мембраной «нейлон-ПАНИ»

Показатель	Норматив*	Концентрация, мкг/дм <sup>3</sup>		Степень очистки, %
		До очистки	После очистки	
pH, (ед. pH)	6,0-9,0	9,5	8,7	-
Взвеш. в-а, мг/дм <sup>3</sup>	300	117	<0,5	99,0
Zn <sup>2+</sup> , мкг/дм <sup>3</sup>	1000	205	38,3	81,3
Cr <sup>3+</sup> , мкг/дм <sup>3</sup>	50	20,9	2,6	87,6
Ni <sup>2+</sup> , мкг/дм <sup>3</sup>	250	562	131	76,7

\* допустимые концентрации загрязняющих веществ в сточных водах, допущенных к сбросу в централизованную систему водоотведения (Постановление Правительства РФ от 29.07.2013 г. №644).

Из таблицы 3 видно, что после очистки модифицированной мембраной нейлон-ПАНИ концентрация ИТМ значительно уменьшается. Наиболее высокая степень очистки от ионов металла наблюдается по Cr<sup>3+</sup> – 87,6 %. После очистки СВ модифицированной ионообменной мембраной «нейлон-ПАНИ» концентрация ИТМ не превышают установленный норматив.

По результатам данных исследования, можно сделать вывод, что полученные ионообменные мембраны марки «нейлон-ПАНИ» обладают высокой степенью очистки в зависимости от иона ТМ и его содержания в растворе, а также высокой удельной производительностью в сравнении с другими мембранами применяемыми для очистки СВ от ИТМ.

Предлагается внедрить систему доочистки гальванических стоков с помощью ионообменных мембран марки «нейлон-ПАНИ». Для более эффективной работы ионообменных мембран, в частности по производительности, рекомендуется пе-

ред ионообменными мембранами удалять взвешенные вещества.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фарносова Е. Н. Автореферат дисс. канд. техн. наук. Разработка комбинированной технологии очистки вод от тяжелых металлов с использованием мембранных методов. Москва, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011, С. 18.
2. Фазуллин Д. Д., Маврин Г. В., Шайхиев И. Г. Модификация гидрохлоридом анилина рулонных обратно-осмотических мембран «ЭМО-Н 45-300» и их свойства. Вестник технологического университета, 2015, №19, С.270-272.
3. Fazullin D.D., Mavrin G.V. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 2015, № 6, P.66-71.
4. Фазуллин Д. Д., Маврин Г. В., Шайхиев И. Г. Свойства катионообменных мембран нейлон-ПАНИ. Вестник технологического университета, 2015, №12, С.194-197.
5. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Sokolov M.P., – American Journal of Environmental Sciences, 2014, №10 (5), P.424-430.

УДК 502.55:622.276.5

### Подбор эффективных биологических методов рекультивации почв, загрязнённых нефтепромысловой средой, для условий ПАО «Татнефть»

**И.А. Шайдуллина**<sup>1</sup>, к.х.н., с.н.с., **Н.А. Антонов**<sup>1</sup>, инженер, **Д.И. Сибгатова**<sup>1</sup>, инженер, **Р.Г. Хасанов**<sup>2</sup>, мастер ЦАКЗО, **И.А. Дегтярева**<sup>3</sup>, д.б.н., зав. лабораторией, **В.З. Латыпова**<sup>4</sup>, д.х.н., профессор, член-корр. АН РТ, **Э.Ш. Гадиева**<sup>4</sup>, магистр

1 ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, «ТатНИПИнефть», г. Бугульма, e-mail: ecolog@tatnpi.ru

2 ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина, НГДУ «Альметьевнефть», г. Альметьевск, e-mail: ngduan@tatneft.ru

3 ФГБНУ «Татарский научно-исследовательский институт агрохимии и почвоведения», г. Казань, e-mail: niiaxp2@mail.ru

4 Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, e-mail: ecoanrt@yandex.ru

**Аннотация.** Проведены испытания в условиях ПАО «Татнефть» (в НГДУ «Альметьевнефть») новых биологических методов рекультивации в почвах, загрязнённых нефтепромысловой средой (обводненной сернистой и девонской нефтью). По результатам работ выявлена экологическая и экономическая эффективность методов рекультивации с

применением аборигенных микроорганизмов-деструкторов нефти в сочетании с нанобентонитом, а также гуминовых веществ.

**Ключевые слова:** допустимое остаточное содержание нефти, методы рекультивации загрязнённых земель, аборигенные микроорганизмы-деструкторы, гуматы, штаммы микроорганизмов.

**Введение.** В настоящее время в литературе, интернет-ресурсах предлагается много новых биотехнологий по восстановлению плодородия нефтезагрязненных почв. Целью нашей работы был подбор эффективных биологических методов для рекультивации почв, загрязненных нефтепромышленной средой, для условий ПАО «Татнефть». Для исследований на основании литературного обзора были выбраны биотехнологии на основе готовых биопрепаратов штаммов углеводородоокисляющих микроорганизмов – «Ленойл СХП», «ДНЗ»; биотехнология с выделением аборигенных штаммов углеводородоокисляющих микроорганизмов в сочетании с нанобентонитом (ФБГНУ Татарский НИИАХП Россельхозакадемии); биотехнологии с применением гуминовых веществ – «Гумакс» (предложен ООО «Центр Спас») и гумата калия марки ВР 20 (ТУ 2189-004-54775950-2000).

**Материалы и методы.** Испытания проводились на экспериментальных полевых участках на территории деятельности НГДУ «Альметьевнефть» на выщелоченном и типичном чернозёмах сельскохозяйственного назначения со смешанным типом загрязнения после разлива обводнённой девонской (обв. 51%) и сернистой нефти (обв. 88 %). В качестве фона были выбраны участки, находящиеся недалеко от места заложения полевых исследований и не имеющие видимых признаков загрязнения земель.

Каждый участок был разделен на делянки, где испытывались варианты рекультивации: «аборигенные штаммы+нанобентонит», «Гумакс», «ДНЗ», «гумат калия», «традиционный метод», «Ленойл СХП» и «контроль», где применялись только агротехнические мероприятия.

«Традиционный метод» рекультивации нефтезагрязнённых почв, заключался во внесении навоза в расчёте 100 т/га, фосфогипс - в качестве мелиоранта в расчёте 10 т/га и периодическом рыхлении почв.

Технологии оценивали по результатам обследования агрохимических, микробиологических характеристик средних проб исследуемых почв, фитопродуктивности и динамики снижения содержания нефтепродуктов в почвах в течение двух сезонов.

Экспериментальные исследования по оценке эффективности рассматриваемых технологий проводили на базе аккредитованных лабораторий ТатНИПИнефть, КФУ и ФБГНУ Татарский НИИАХП Россельхозакадемии.

Полевое обследование, отбор проб, подготовку проб к анализу, определение фитопродуктивности, агрохимических и микробиологических характеристик почв оценивали с помощью принятых в прак-

тике мониторинга методов (ГОСТы, ПНДФ и др.). Определение массовой доли нефтепродуктов в почвах проводили методом ИК спектроскопии на приборе КН-1 по ПНДФ 16.1:2.2.22-98 «Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в почве и донных отложениях методом инфракрасной спектроскопии».

**Результаты и их обсуждение.** Агрохимический мониторинг включал в себя определение гранулометрического состава, pH солевой и водной вытяжки, емкости катионного обмена, гидролитической кислотности, содержание плотного остатка водной вытяжки, хлоридов, сульфатов, подвижного фосфора, органического вещества, легкогидролизуемого азота. Согласно полученным данным по агрохимическим показателям для участка с разливом девонской нефти предпочтительны варианты рекультивации «аборигенные штаммы+нанобентонит», «Гумакс», «ДНЗ», а для участка с разливом сернистой нефти все, кроме методов «традиционный» и «Ленойл СХП».

Микробиологический мониторинг заключался в определении количества углеводородоокисляющих и гетеротрофных микроорганизмов, микроскопических грибов, суммарной микробной биомассы, определении базального дыхания почвенного микробного сообщества. В вариантах с использованием альтернативных биотехнологий «аборигенные штаммы+нанобентонит» и «Гумакс» выявлен более высокий уровень процессов деструкции углеводородов.

Более активное снижение содержания нефтепродуктов на участке с разливом девонской нефти (тип почвы - типичный чернозём) зафиксировано для вариантов «аборигенные штаммы+нанобентонит» (на 56 %), «Гумакс» (на 54 %). Самые низкие значения содержания нефтепродуктов выявлены для вариантов «аборигенные штаммы+нанобентонит». По динамике изменения содержания нефтепродуктов в почвах, загрязнённых сернистой нефтью (тип почвы - выщелоченный чернозём), произошло заметное снижение содержания нефтепродуктов для вариантов: «традиционный метод» (на 71 %), «Гумакс» (72 %), «аборигенные штаммы+нанобентонит» (на 56 %). К значению, близкому к нормативу ДОСНП для выщелоченных чернозёмов РТ ( $2900 \pm 290$  мг/кг), достигнуто содержание нефтепродуктов для вариантов «аборигенные штаммы+нанобентонит» ( $3341 \pm 835$  мг/кг), «Гумакс» ( $4071 \pm 1018$  мг/кг).

Фитопродуктивность является комплексным показателем, выявляющим хроническую фитотоксичность, что было доказано и нашими предыдущими исследованиями при разработке нормативов ДОСНП.

Для делянок с разливом девонской нефти по величине фитопродуктивности (тест-объект – пшеница) лучшими оказались делянки «аборигенные штаммы+нанобентонит», худшими - «контроль», «Ленойл-СХП», «традиционный».

Для участка с разливом сернистой нефти по тест-объектам трёхрёберник продырявленный (*Tripleurospermum inodorum* L.), «лядвенец рогатый» (*Lotus corniculatus* L.)» наилучшие показатели фитопродуктивности зафиксированы для вариантов «аборигенные штаммы+нанобентонит», «Гумакс», «гумат калия». Самые низкие показатели были по вариантам «традиционный метод», «Ленойл СХП» и «ДНЗ».

С экономической точки зрения наиболее эффективными являются варианты технологий: «або-

ригенные штаммы+нанобентонит» (4070 р./га), «Гумакс» (от 4200 до 5400 р./га), «гумат калия» (5900 р./га). Остальные рассмотренные технологии намного дороже традиционного метода (31000 р./га).

**Заключение.** Таким образом, в рамках выполненных исследований рекомендуемыми к применению в ПАО «Татнефть» для восстановления чернозёмов, загрязнённых нефтепромысловой жидкостью, являются методы рекультивации с применением гуминовых веществ («Гумакс», гумат калия) и метод с выделением аборигенных штаммов углеводородоокисляющих микроорганизмов в сочетании с нанобентонитом.

УДК 631.4

### Ответная реакция микробных сообществ на нефтяное загрязнение почв

Л.К. Каримуллин, м.н.с., А.М. Петров, к.б.н., зав. лабораторией, А.А. Вершинин, к.б.н., с.н.с.

Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, г. Казань, e-mail: Karlenar@yandex.ru

Аварийные разливы нефти неизбежно приводят к нарушению хода естественного почвообразовательного процесса, в результате которых в первую очередь страдают плодородные слои почвы.

Загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами отличается от многих других антропогенных воздействий тем, что оно дает не постепенную, а, как правило, «залповую» нагрузку на среду, вызывая быструю ответную реакцию почвенных микробных сообществ. Поэтому, определение такого физиологического параметра микробценозов как биохимическая активность дает возможность оценки антропогенного влияния и может способствовать предотвращению дальнейшей деградации почвенных покровов, позволяя объективно контролировать и прогнозировать активность процессов самоочищения и восстановления свойств нефтезагрязненных почв.

Целью настоящей работы являлось определение ферментативной активности микробценозов на начальных сроках загрязнения почв нефтью. Для проведения эксперимента были отобраны образцы светло-серой лесной (ССЛ), серой лесной (СЛ) и темно-серой лесной (ТСЛ) нефтезагрязненных почв. Контролем служили аналогичные «чистые» почвы, отобранные на незагрязненных нефтью участках, прилегающие к аварийным разливам.

Образцы почв, после предварительного просушивания и удаления корней растений, просеивались через сита Винклера с диаметром ячеек 1 мм.

В ходе исследований определяли каталазную, уреазную и протеазную активности вышеназванных почв на стадиях загрязнения 7 и 30 суток, содержащих концентрации 5, 10, 15 и 20% нефти. Определение уреазной и протеазной активности почвы проводили согласно [1], каталазной по методу [2].

Каталазная активность, являющаяся одним из критериев самоочищающейся способности почвы от нефтяных углеводородов, в чистых пробах лесных почв на протяжении эксперимента изменялась в пределах от 0,16 до 0,81 мг H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/г. А уреазная активность, представляющая важный диагностический показатель интенсивности процессов мобилизации почвенного азота, всех изученных контрольных образцов лесных почв варьировала на уровне от 0,34 до 0,47 мкг N/г\*час.

Активность каталазы на стадии загрязнения 7 и 30 суток, в светло-серой лесной почве характеризовалась неравномерным ростом на всем протяжении испытанных концентрациях. Что же касается серой лесной и темно-серой лесной почв, то на стадии инкубации 7 и 30 суток, рост каталазной активности проявлялся лишь на концентрации нефти 5 %, дальнейшее увеличение доли поллютанта в рассмотренных почвах приводила к ингибированию изученного фермента.

При сравнении лесных почв, по каталазной активности, просматривается зависимость, проявляющаяся в равномерном снижении уровня актив-

ности фермента, на всем протяжении испытанных концентраций содержания нефти, от светло-серой к темно-серой лесной почве.

Уреазная активность нефтезагрязненной темно-серой лесной почвы, на начальной стадии инкубации, характеризовалась высоким ростом в 2,5–6 раз относительно контроля на всех испытанных концентрациях. Пик ферментативной активности приходился на 5% концентрацию содержания нефти в почве, далее при увеличении концентрации поллютанта наблюдалось ингибирование процесса гидролиза мочевины, однако, и последующие значения активности уреазы были в 2,5–3,8 раз выше значений полученных при анализе чистых образцов почвы.

Увеличение срока инкубации до 30 суток в темно-серой лесной почве приводило к снижению уреазной активности, однако, по-прежнему значения во всех опытных вариантах были в 2,7 раз выше контрольных значений.

Напротив, светло-серая лесная почва, на стадии инкубации 7 суток, характеризовалась низкой уреазной активностью опытных вариантов на уровне 0,55 – 0,68 мкгN/г\*ч, что в свою очередь в 1,3 раза выше значений контрольного образца. Увеличение срока инкубации до 30 суток на светло-серой лесной почве приводило к росту уреазной активности опытных образцов почвы в 6,7 раз по отношению к контролю.

В серой лесной почве, стадии инкубации 7 и 30 суток, уреазная активность показывала рост на всех испытанных концентрациях. Максимальная активность гидролиза мочевины серой лесной почвы была зарегистрирована на 7 сутки в опытном образце почвы с содержанием нефти 10 % и составила 12,64 мкгN/г\*ч, что в 34 раза выше контрольных значений.

Протеазная активность серой и темно-серой лесной почв, на 7 сутки инкубации, снижалась на всех испытанных концентрациях поллютанта. На стадии инкубации 30 суток в темно-серой лесной почве сохраняется низкая активность протеазы, а в серой лесной уровень протеазной активности всех опытных вариантов возрастает до контрольных значений.

Что касается светло-серой лесной почвы, то на стадии инкубации 7 и 30 суток, активность протеазы возрастает во всех испытанных концентрациях нефтепродуктов.

Сравнение темно-серой, серой лесной и светло-серой лесной почв выявляет закономерные различия, отражающиеся в изменении ферментативной активности. Проведенные эксперименты продемонстрировали достаточно высокую устойчивость микробоценозов светло-серой лесной и серой лесной почв к присутствию нефтяного загрязнения. В свою очередь микробное сообщество темно-серой лесной почвы устойчиво только на начальных концентрациях поллютанта.

Анализ ферментативной активности нефтезагрязненных светло-серых лесных, серых лесных и темно-серых лесных почв показал, что на начальном этапе поступления нефти в почву происходит наиболее сильное воздействие на микробное сообщество.

Проведенные исследования показали, что при попадании нефти в лесные почвы в них протекают однонаправленные процессы, интенсивность которых определяется характеристиками почв.

Физиологическая активность светло-серой и серой лесной почв превосходили соответствующие характеристики темно-серой лесной почвы во всем испытанном диапазоне концентраций нефти. Интенсивно протекающие процессы разложения мочевины в отдельных почвенных образцах характеризуют их потенциальную самоочищающую способность как высокую.

Анализ результатов углерода микробной массы и уреазной активности серых лесных почв показал тесную коррелятивную связь.

Катазная активность в светло-серой лесной почве в среднем выше в 2 раза, чем в серой лесной и 5,2 раза, чем в темно-серой лесной почве. А протеазная активность в светло-серой лесной почве в среднем выше в 3,5 раза, чем в серой лесной и 15 раз, чем в темно-серой лесной почве.

Анализ ферментативной активности нефтезагрязненных светло-серых, серых и темно-серых лесных почв показал, что на первоначальном этапе поступления нефти и нефтепродуктов происходит наиболее сильное воздействие на почвенный микробоценоз.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хазиев Ф.Х. Методы почвенной энзимологии. М.: Наука, 2005. 252 с.
2. Кацнельсон Р.С., Ершов В.В. Микробиология, Т.27, 1, 1958. С. 82-88.



УДК 631.4

## Биологическая активность дерново-подзолистых почв в условиях длительного нефтяного загрязнения

А.А. Вершинин, к.б.н., с.н.с., А.М. Петров, к.б.н., зав. лабораторией, Л.К. Каримуллин, м.н.с.

Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, г. Казань, e-mail: A-vershinin@mail.ru

Восстановление экологических свойств и плодородия почв определяется активностью микробного сообщества, свойствами почвы и уровнем антропогенного воздействия. Объективными показателями, позволяющими оперативно оценить состояние почвы при разных уровнях нефтяного загрязнения, являются показатели биологической активности ее микробного пула. Наиболее часто исследователи определяют активность почвенного дыхания [1-3].

Известно, что нефть и нефтепродукты усиливают почвенное дыхание, что свидетельствует о возрастании физиологической активности микроорганизмов загрязненных почв и является отражением высокой скорости окислительно-восстановительных процессов. С течением времени интенсивность эмиссии  $\text{CO}_2$  обычно уменьшается, но остается больше фоновой, что указывает на замедление процессов минерализации органического вещества и на преобладание других процессов, с которыми связан процесс распада нефтяных углеводородов – окисление, соокисление, конденсация [4].

Цель наших исследований – изучение динамики дыхательной активности дерново-подзолистой супесчаной и среднесуглинистой почвы в условиях длительного воздействия нефти.

### Объекты и методы

Использованы дерново-подзолистые (ДП) почвы государственного лесного фонда двух разновидностей (гор. А1):

- ДП супесчаная на делювиальных отложениях (Чувашская Республика) под сосновым лесом. Содержание органического вещества среднее. Реакция среды близкая к нейтральной. Обеспеченность подвижным фосфором и калием – повышенная (III группа обеспеченности).

- ДП среднесуглинистая на делювиальных отложениях (Республика Татарстан) под липняками снытьевыми с сосной. Содержание органического вещества высокое, характерное для гумусовых горизонтов лесных почв подзолистого ряда. Реакция среды слабокислая. Обеспеченность питательными элементами: подвижный фосфор – высокая; подвижный калий – высокая.

Почвы предварительно высушивались до воздушно-сухого состояния, из них удаляли корни, остатки растений, после чего их просеивали через

сито Винклера с диаметром ячеек 1 мм. Эксперименты проводили в лабораторных условиях в контейнерах из пищевого пластика, содержащих по 1400 г почвы. Опытные варианты с заданным содержанием нефти готовили в 3-х повторностях путем внесения в воздушно-сухие образцы различного количества сернистой парафинистой нефти смолистого типа Ямашинского месторождения РТ.

Контролем служила чистая почва. На протяжении эксперимента поддерживалась влажность на уровне 60% от полной влагоемкости. Температура инкубации составляла 20-24°C. Ежедневно проводилось рыхление контрольных и опытных образцов. С учетом сорбционной емкости в экспериментах с супесчаной ДП использованы варианты, содержащие 2,4; 4,8; 9,0; 13,0% нефти, тогда как в среднесуглинистой ДП почве применяли варианты, содержащие 4,8; 7,1; 9,0; 13,0; 16,6 и 20,0%.

Установление суммарного содержания нефтепродуктов (НП) в почвах проводили ИК-спектрометрическим методом на анализаторе КН-2м по аттестованной методике [5]. Содержание НП определяли непосредственно после внесения нефти в почву и на 7, 30, 180 и 365 сутки эксперимента.

На основе хроматографических измерений [6] были определены следующие параметры: базальное дыхание ( $V_{\text{базал}}$ ), субстрат-индуцированное дыхание ( $V_{\text{сид}}$ ), коэффициент микробного дыхания ( $Q_R = V_{\text{базал}} / V_{\text{сид}}$ ), содержание углерода микробной массы ( $C_{\text{мик}}$ ) [7, 8]. Интенсивность почвенного дыхания определяли на газовом хроматографе “Хроматек Кристалл 5000.2”. Скорость дыхания выражали в мкг  $\text{CO}_2/\text{г}$  сухой почвы в час. Результаты обработаны статистически при помощи программы Microsoft Excel.

### Результаты и обсуждение

ДП почвы имеют невысокий уровень естественного плодородия, характеризуются относительной бедностью органического вещества и питательных элементов и, как следствие, невысоким уровнем биологической активности [9, 10].

В чистой (контрольной) ДП среднесуглинистой почве дыхательная активность была в 2,9-3,2 раза выше, чем в исходно более «бедной» супесчаной, что коррелирует с данными по содержанию в них активной «живой» микробной массы, оцениваемой по величине  $C_{\text{мик}}$  (табл. 1).

Таблица 1.

Гранулометрический состав	Начальная респираторная активность чистых (контрольных) образцов почв			
	Параметры			
	$V_{базал}$ , мкг CO <sub>2</sub> /г·час	$V_{сид}$ , мкг CO <sub>2</sub> /г·час	$S_{мик}$ , мкг С/г	$Q_R$
Супесчаная	2,66	7,50	152,0	0,35
Среднесуглинистая	8,62	21,76	437,7	0,40

Внесение нефти в ДП почвы резко изменило условия существования микроорганизмов. С одной стороны, почва обогатилась органическим субстратом, с другой, в нее поступили токсичные соединения, изменилась структура, водно-газовый обмен, что привело к изменению биологической активности микробиоценоза.

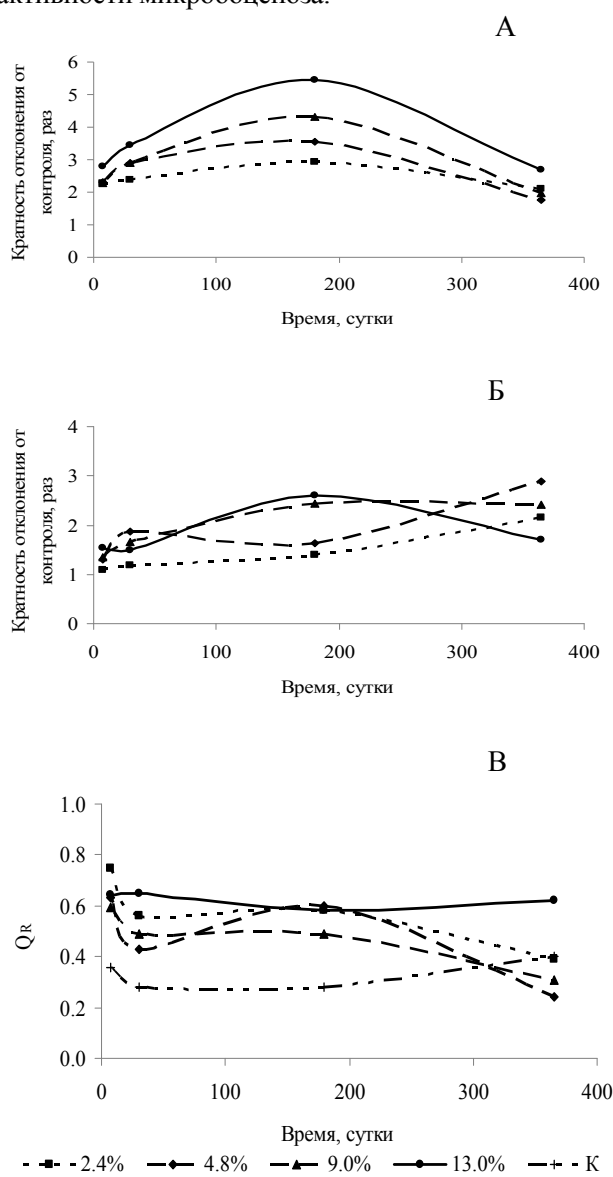


Рис. 1. Параметры дыхания ДП супесчаной почвы при разном исходном содержании нефти  
А -  $V_{базал}$ , Б -  $V_{сид}$ , В -  $Q_R$ .

Внесение нефти в ДП супесчаную почву привело к повышению  $V_{базал}$ . На протяжении экспе-

римента наиболее интенсивное выделение CO<sub>2</sub> регистрировалось при максимальной испытанной концентрации поллютанта (рис. 1А). Пик респираторной активности нефтесодержащих вариантов почв был отмечен на 180 сутки инкубации и был линейно связан с начальной концентрацией внесенного органического субстрата. На 365 сутки эксперимента было зарегистрировано снижение  $V_{базал}$  до значений в 1,8-3,1 раза превышающих показатели чистой почвы.

В вариантах с внесением 2,4% и 4,8% наблюдался рост  $V_{сид}$  ДП супесчаной почвы (рис. 1Б). При концентрации нефти 9,0% во второй половине эксперимента отмечалась стабилизация интенсивности выделения CO<sub>2</sub> на уровне 12,6-13,2 мкг CO<sub>2</sub>/г·час. В варианте 13,0%  $V_{сид}$  к 180 суткам возрастала до 13,5 мкг CO<sub>2</sub>/г·час, а к 365 суткам инкубации накопление метаболитов приводило к снижению интенсивности эмиссии CO<sub>2</sub> до 9,4 мкг CO<sub>2</sub>/г·час. Внесение нефти в ДП супесчаную почву приводило к снижению устойчивости микробного сообщества и характеризовалось 1,7-2,1 кратным увеличением  $Q_R$  на 30-180 сутки эксперимента (рис. 1В).

В дальнейшем величина  $V_{базал}$  существенно снижалась, но была выше, чем в контрольных вариантах.

Динамика субстрат-индуцированного дыхания в целом повторяла картину, полученную при определении  $V_{базал}$ . Изменение  $V_{сид}$  во времени в вариантах 4,8-9,0% имело линейную зависимость (рис. 2Б). При более высоких исходных концентрациях нефти после, определяемого адаптационными процессами, снижения активности микробного комплекса наблюдался ее рост к 180 суткам инкубации, с последующим снижением  $V_{сид}$  до величин, характерных для контрольных образцов.

Значения  $Q_R$  указывают на более высокую, в сравнении с супесчаными почвами, активность и устойчивость к нефтяным загрязнениям микробного пула ДП среднесуглинистой почвы. В вариантах с начальным содержанием нефти 4,8-9,0% уже на 30 сутки эксперимента показатели  $Q_R$  характеризовали состояние почвенного биоценоза, как относительно благополучное (рис. 2В). При более высоком исходном содержании поллютанта к 365 суткам эксперимента значения  $Q_R$  указывали

на снижение стрессового воздействия на почвенное микробное сообщество.

Таким образом, увеличение концентрации нефти в ДП супесчаной почве до 13,0%, а в ДП среднесуглинистой почве до 20,0% не приводило к снижению скорости базального дыхания. Параметры субстрат-индуцированного дыхания показывают, что испытанные начальные концентрации нефти в ДП супесчаной и среднесуглинистой почвах в ходе эксперимента не ингибировали активность почвенной микрофлоры. Значения  $Q_R$  свидетельствуют, что антропогенное воздействие нефти в концентрации 2,4-9,0% на ДП супесчаную почву снижается только к 365 суткам

инкубации. Разбалансированность метаболических процессов, стрессовое воздействие поллютанта при исходной концентрации 13,0% сохраняется и через год после внесения нефти в почву. Активность и устойчивость к нефтяным загрязнениям микробного пула ДП среднесуглинистой почвы способствуют снижению стрессового воздействия и восстановлению свойств микробиоценоза в вариантах 4,8-9,0% к 30 суткам эксперимента. При более высоких концентрациях поллютанта к 365 суткам инкубации  $Q_R$  приближался к значениям, отражающим относительно благополучное состояние почвы.

Таблица 2.

Эффективность минерализации нефтепродуктов в дерново-подзолистых супесчаной и среднесуглинистой почвах к концу эксперимента

Гранулометрический состав	Начальное содержание нефти, %						
	2,4	4,8	7,1	9,0	13,0	16,6	20,0
	Эффективность минерализации НП, %						
Супесчаная	84	77	-	48	53	-	-
Среднесуглинистая	-	77	78	67	66	65	65

*Изменение концентрации нефтепродуктов в почве.* Проведенный через сутки после внесения в почвы поллютанта анализ показал, что определяемые по аттестованной методике концентрации НП в опытных образцах составляют 22-29% от количества, внесенной в почву нефти. Интенсивность минерализации нефтяных углеводородов в ДП среднесуглинистой почве к 30 и 180 суткам эксперимента была в 1,1-2,8 и 2,1-6,3 раза соответственно выше, чем в супесчаной почве. Увеличение начальной концентрации нефти в ДП супесчаной почве с 2,4 до 9,0% приводило к снижению интенсивности окисления НП (табл. 2). К концу эксперимента уровень минерализации НП в ДП среднесуглинистой почве в вариантах 4,8% и 7,1%, имел сопоставимые значения. То же касается и более высоких исходных концентраций поллютанта (9,0-20,0%) – эффективность минерализации НП располагалась в диапазоне 65-67%.

#### Заключение

Изучение эколого-биологических характеристик позволило определить концентрации нефти, при которых аборигенная микрофлора ДП почв разного гранулометрического состава сохраняет свою активность (способность к самоочищению), установить динамику снижения содержания НП и сроки устранения токсического действия на высшие растения при разных начальных уровнях содержания поллютанта.

Результаты определения дыхательной активности ДП почв в ходе 365-суточного

эксперимента показали, что микробное сообщество супесчаной ДП почвы более чувствительно к нефтяным загрязнениям.

Увеличение начального содержания нефти в ДП супесчаной почве приводит к снижению эффективности минерализации нефтепродуктов. Повышение начального содержания нефти в среднесуглинистой ДП почве в меньшей мере сказывается на интенсивности минерализации нефтепродуктов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ананьева Н.Д., Хакимов Ф.И., Деева Н.Ф., Сусьян Е.А. Влияние полихлорированных бифенилов на микробную биомассу и дыхание серой лесной почвы // Почвоведение. 2005. №7. С. 871-876.
2. Вершинин А.А., Петров А.М., Акайкин Д.В., Игнатъев Ю.А. Оценка биологической активности дерново-подзолистых почв разного гранулометрического состава в условиях нефтяного загрязнения // Почвоведение. - 2014, № 2. С.250-256. DOI: 10.7868/S0032180X14020130.
3. Петров А.М., Зайнулгабидинов Э.Р., Шагидуллин Р.Р., Иванов Д.В., Кузнецова Т.В., Каримуллин Л.К. Разработка нормативов допустимого остаточного содержания нефти и продуктов ее трансформации в почвах для земель лесного фонда Республики Татарстан // Вестник Казанского технологического университета – 2013, № 20. С. 265-270.
4. Киреева, Н.А. Биологическая активность нефтезагрязненных почв/ В.В. Водопьянов, А.М. Мифтахов. Уфа: Гилем, 2001. 376 с.
5. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органо-минеральных

почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 М., 2005. 18 с.

6. Гарусов А.В., Алимова Ф.К., Селивановская С.Ю., Захарова Н.Г., Егоров С.Ю. Газовая хроматография в биологическом мониторинге почвы. Казань: Изд-во КГУ, 2006. 90 с.

7. Ананьева Н.Д., Благодатская Е.В., Демкина Т.С. Пространственное и временное варьирование микробного метаболического коэффициента в почвах // Почвоведение. 2002. №10. С. 1233-1241.

8. Anderson T.-H., Domsch K.H. The metabolic quotient for CO<sub>2</sub> (q CO<sub>2</sub>) as a specific activity parameter to assess the effect of environmental conditions, such as pH, on the microbial biomass of forest soils // Soil Biol. Biochem. 1993. V.25. №3. P.393-395.

9. Аристовская Т.В. Микробиология подзолистых почв. //Наука. М.-Л., 1965. 186с.

10. Мишустин Е.Н. Микроорганизмы и продуктивность земледелия. //Наука. М., 1972. 343 с.

УДК 351.77.61:311

### Жители Татарстана о проблеме утилизации твердых бытовых отходов. Результаты социологического исследования.

В.Р. Волков<sup>1</sup>, к.ф.н., М.М. Андреева<sup>1</sup>, к.т.н., А.Н. Глебов<sup>2</sup>, д.х.н., проф., В.Ч. Юранец<sup>3</sup>, нач. управления

1 Центр политических и маркетинговых технологий «Возрождение»,

2 Научно-производственный экологический центр «Экоцентр», грес-ecocentr@mail.ru

3 Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан

**Аннотация:** Приведены результаты социологического опроса с целью выяснения отношения населения Республики Татарстан к различным аспектам проблемы утилизации ТБО в республике.

**Ключевые слова:** социологические исследования, утилизация твердых бытовых отходов.

Одной из значительных проблем, с которой в настоящее время сталкивается большинство развитых стран мира, является лавинообразное увеличение объема бытового мусора.

Различные страны по разному пытаются решить проблему утилизации твердых бытовых отходов (ТБО).

Наиболее востребованными и популярными технологиями являются захоронение ТБО на специальных полигонах и вторичная переработка отходов.

В России в настоящее время наиболее распространенным является способ ликвидации отходов путем их захоронения на полигонах. «В настоящее время в РФ действует менее 300 предприятий по сортировке и утилизации ТБО, а уровень переработки ТБО не превышает 5-7%. Во многих странах Европы этот показатель превышает 60% [1].

В многочисленных публикациях на тему утилизации ТБО путем их захоронения на полигонах отмечаются негативные последствия такого способа, в частности - ухудшение экологической ситуации и рост заболеваемости людей, живущих рядом с такими полигонами. Экологи, экономисты, менеджеры в своих публикациях обращают внимание на значительный экономический, социальный и природный ущерб, возникающий в результате использования такого способа утилизации ТБО.

Можно выделить и социологический аспект этой проблемы. Он подразумевает выявление восприятия населением страны в целом, а также от-

дельных ее регионов проблемы утилизации бытового мусора.

Важность этого аспекта косвенно подтверждается многочисленными социологическими исследованиями, которые проводятся в нашей стране в последнее время по этой проблеме [2, 3].

С целью выяснения отношения населения Республики Татарстан к различным аспектам проблемы утилизации ТБО в республике Центр политических и маркетинговых технологий «Возрождение» в ноябре 2014 г. провел социологический опрос населения.

В исследовании применялась многоступенчатая стратифицированная выборка. В качестве единиц отбора были выбраны городские и сельские населенные пункты Республики Татарстан. Объем выборки составил 500 респондентов в возрасте от 18 лет и старше. Структура выборки отражает половозрастные и образовательные характеристики жителей республики.

Определение уровня информированности населения о системе раздельного сбора и переработки ТБО являлась одной из основных задач исследования.

Анализ ответов респондентов показал, что подавляющее большинство опрошенных в той или иной степени осведомлены о существовании системы переработки мусора, для которой необходима первоначальная сортировка мусора. Так, 53% респондентов в целом ответили, что они знают об этой системе, а еще 38% - слышали о ней.

О существовании такой системы несколько лучше осведомлены молодые и средние возрастные группы (18-25, 26-35 и 36-45 лет), люди с высшим образованием, относящиеся к средней и высшим доходным группам.

Почти 90% респондентов согласны с утверждением, что такая система сортировки и переработки мусора может улучшить экологическую ситуацию в Республике Татарстан. Особых расхождений по этому вопросу среди различных социально-демографических и социально-экономических групп нет.

Предварительный анализ полученных данных свидетельствует о достаточно высоком уровне информированности жителей РТ о основных предполагаемых достоинствах и недостатках системы раздельного сбора и утилизации ТБО.

Большинство ответивших знают, что все ТБО вывозятся на специальные полигоны для захоронения (61,2% респондентов); что большое количество ТБО разлагается несколько тысяч лет, загрязняя и отравляя природу (58,7% респондентов). Значительное число респондентов (66%) осведомлено о том, что мусор, рассортированный по видам отходов, подвергается вторичной переработке.

В то же время лишь 36% респондентов знают о том, что многие страны получают большой доход от производимых из вторсырья продуктов и лишь 25% респондентов отметили, что им известно о

существовании специальных пунктов для приема опасных ТБО.

Эти два последних тезиса свидетельствуют о необходимости усиления информационно-разъяснительной работы среди населения о возможностях, предоставляемых селективной системой сбора и переработки мусора.

Отметим, что наименьшую информированность о нынешней ситуации с утилизацией ТБО, о возможностях новой системы переработки мусора, а следовательно, и наименьшую заинтересованность в этой проблеме проявляет средняя возрастная категория (36-45 лет), относящаяся к категории наиболее экономически активного населения.

Большую информированность о проблемах, связанных со сбором и утилизацией ТБО и возможностях селективной системы демонстрируют женщины.

Большинство респондентов, сознавая важность проблемы утилизации мусора, считают, что республиканские власти должны организовать комплексную работу по организации раздельного сбора и переработки мусора. С этим утверждением согласно 78% опрошенных в целом (рис. 1).

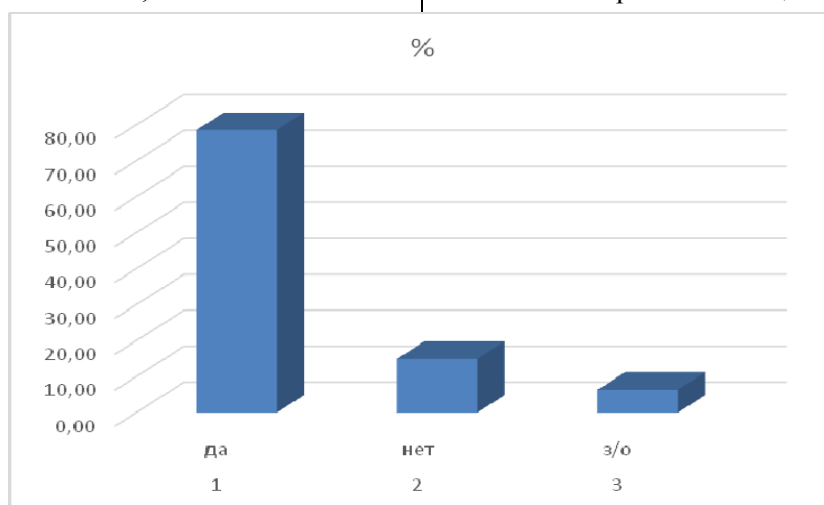


Рисунок 1. Должны ли власти республики организовать комплексную работу по организации раздельного сбора и утилизации мусора?

Среди тех респондентов, которые не разделяют это мнение, большинство, а именно 56%, мотивируют это тем, что жители республики не готовы к раздельной сортировке ТБО у себя дома.

Такого мнения несколько в большей степени придерживаются городские жители (80% ответивших в городах и 66% - в сельской местности).

Действительно, отсутствие культуры раздельного сбора бытового мусора у населения республики может сыграть определенную негативную роль при внедрении новой системы сбора и сортировки мусора.

Опасения, что из-за коррупции деньги не будут эффективно направлены на решение проблемы с мусором, высказывает 25% респондентов в целом.

И около 19% считают, что властям не удастся эффективно реализовать эту программу. Возможно, определенную роль в данном случае играет сошедший на нет эксперимент по раздельному сбору мусора, проводившийся в г. Казани в 2013 г. По информации Intertat.ru, жители г. Казани не обращают внимание на наличие мусорных баков для разных видов мусора, бросая туда смешанный мусор, в том числе и пищевые отходы.

Для успешной реализации программы по селективному сбору и утилизации ТБО необходима также и готовность (как минимум – декларация такой готовности) населения непосредственно участвовать в этой программе.

Данные исследования показывают, что подавляющее большинство опрошенных (76%) декларируют свою готовность участвовать в этом проекте.

Так, 43% респондентов полностью согласны с утверждением, что они готовы изменить свой быт и сортировать бытовой мусор. Еще 33% согласны с этим утверждением частично (рис.2).

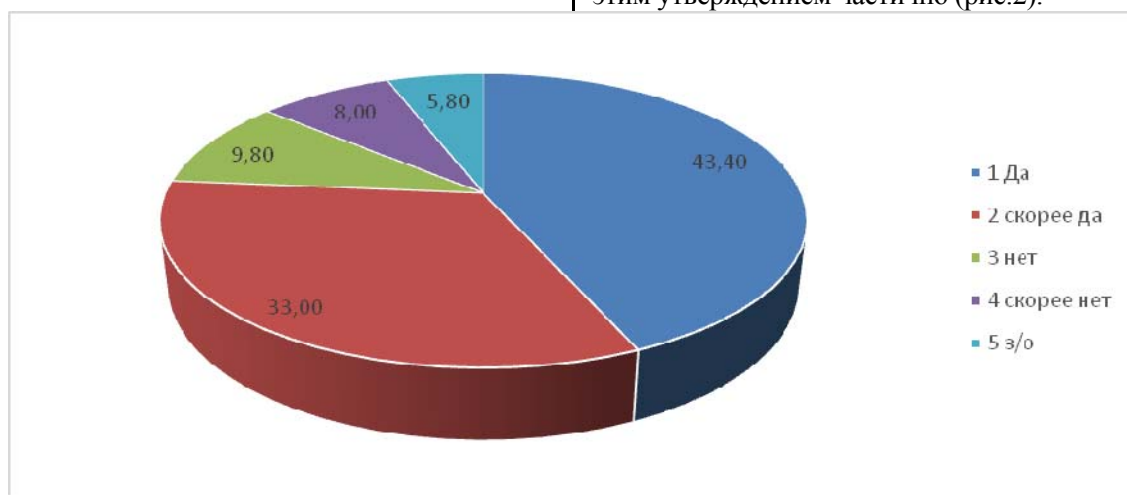


Рисунок 2. Готовы ли Вы изменить свой быт и сортировать мусор?

Наибольшую активность здесь проявляют респонденты старшей возрастной когорты (55-64 года). Почти 82% опрошенных этой группы заявили о своей готовности сортировать бытовой мусор у себя дома.

Среди разделяющих такую позицию значительно больше женщин. Так, о готовности изменить свой быт и сортировать ТБО заявило около 75% мужчин и почти 87% женщин.

Анализ ответов респондентов по месту проживания показывает, что большее количество сельских жителей поддерживают это утверждение (72% в сельской местности и 66% – в городах).

На основании этого можно сделать промежуточный вывод, что среди населения существуют определенные психологические предпосылки для внедрения системы раздельного сбора и переработки мусора на территории республики. Население РТ принципиально готово к принятию этой программы и при эффективной организации со стороны органов власти активно включится в ее реализацию.

Для того, чтобы выяснить, возможно ли как-то повлиять на мнения жителей республики по изучаемой проблеме и формировать позитивное восприятие внедрения системы селективного сбора и утилизации ТБО, респондентам было предложено оценить влияние ряда факторов на их мнение по изучаемой проблеме.

Эти факторы условно можно разделить на организационные, экономические и информационные.

Анализ ответов по организационным факторам, к которым относится заранее предложенная удобная схема сортировки мусора дома и внедрение схемы селективной сортировки мусора по месту работы или учебы респондента свидетельствуют о том, что мнения опрошенных разделились примерно поровну.

Так, 36,4% респондентов считает, что удобная схема сортировки мусора не окажет существенного влияния на их решение (абсолютно не повлияет – 13,6% и скорее не повлияет – 22,8%).

В то же время 42,8% опрошенных придерживаются противоположного мнения (сильно повлияет – 16,2% и скорее повлияет – 26,6%). А 21% респондентов не имеет сформировавшегося мнения по этому вопросу.

Экономические факторы, к которым относится необходимость выплаты крупных штрафов в случае нарушения новой схемы и возможность получения дополнительных выплат или компенсаций в случае ее реализации также не оказывают определяющего влияния на мнения респондентов.

Необходимость выплачивать штрафы, как стимулирующий фактор отметили 33,8% респондентов. В то же время 30,8% опрошенных не считают, что это как-то повлияет на их поведение, а еще 25% респондентов отметили, что не имеют сформировавшегося мнения по этому вопросу.

Скорее всего, респонденты не принимают всерьез возможность введения штрафов и не считают,

что штрафы будут введены или эффективно реализованы.

Несколько больший эффект, по мнению респондентов, будут иметь стимулирующие выплаты и компенсации.

Если 38,6% респондентов считают, что этот фактор не повлияет на их решение (9,4% – абсолютно не повлияет, и 19,2% – скорее не повлияет), то 49,6% отметили, что выплата компенсаций послужила бы дополнительным стимулирующим фактором при принятии решения о раздельном сборе ТБО у себя дома.

И, наконец, распределения ответов по отношению к информационному фактору также не позволяют выявить четкие приоритеты среди мнений респондентов.

Если 43,4% ответивших согласны с тем, что наличие достаточного количества информации о необходимости раздельной утилизации мусора в СМИ, общественных местах и т.д. повлияет (сильно повлияет – 17,7% и скорее повлияет – 25,5% респондентов) на их поведение при сортировке мусора дома, то 34% респондентов не согласны с этим высказыванием, а еще 19,5% не имеют четко выраженного мнения по этому аспекту проблемы.

Таким образом, гипотеза о повышении готовности населения к раздельному сбору ТБО в случае создания инфраструктуры раздельного сбора и вывоза ТБО не получает категорического подтверждения и требует дальнейшей проверки. Вполне возможно, что отсутствие реального опыта участия в системе раздельного сбора и утилизации ТБО не позволяет большей части населения однозначно сформулировать свое мнение.

Перед принятием управленческого решения о внедрении новой системы утилизации ТБО необходимо оценить возможную реакцию населения на ее различные последствия.

В частности, в исследовании была сделана попытка оценить реакцию населения на возможное повышение коммунальных платежей, связанное с реализацией новой системы.

Вполне предсказуемо большая часть респондентов, а именно 75% опрошенных ответили, что они не согласны на введение дополнительных платежей для организации нового порядка сбора и переработки мусора. Из них подавляющее большинство (73% респондентов, не согласных на повышение тарифов), обосновывают свою позицию тем, что коммунальные платежи и так слишком высоки. Эти данные в значительной степени подтверждаются и тем, что чуть больше 70% респондентов не согласны на повышение платежей ни на один рубль.

В то же время, результаты опроса показывают, что почти 30% респондентов согласны на определенное повышение коммунальных платежей при внедрении селективной системы переработки мусора в республике.

Так, среди респондентов, в принципе согласных на увеличение ежемесячных платежей за организацию раздельного сбора и переработки мусора 27% готовы доплачивать до 20 рублей в месяц, 30% респондентов согласны на доплату от 20 до 50 рублей ежемесячно, еще 27% готовы выплачивать от 50 до 100 рублей. Еще 16% респондентов заявили о готовности доплачивать больше 100 рублей в месяц при внедрении новой системы селективного сбора и переработки ТБО.

Можно сделать промежуточный вывод, что при условии эффективного внедрения такой системы переработки ТБО и при значительной информационно-разъяснительной кампании со стороны республиканских, городских и муниципальных властей население в целом позитивно отнесется к необходимости повышения коммунальных платежей за вывоз ТБО.

Одной из задач исследования являлась задача выявить отношение населения к деятельности природоохранных органов в области переработки бытовых отходов.

Были получены следующие результаты:

При общей оценке деятельности природоохранных органов по изучаемой проблеме мнения респондентов разделились практически на три равные группы.

Если 35,6% респондентов не согласны с утверждением, что в природоохранных органах работают профессионалы, способные предлагать эффективные решения экологических проблем, то 33,2% – наоборот, разделяют это утверждение. В то же время 32% респондентов не имеют четко выраженного мнения по данному утверждению.

Одновременно с этим 38% респондентов согласны с утверждением, что природоохранные органы заинтересованы в решении проблем, связанных с бытовыми отходами, а еще 35% считают, что программа по переработке мусора будет реализована эффективно.

Можно сделать предположение, что значительная часть респондентов вывоз и переработку мусора относит к компетенции органов жилищно-коммунального хозяйства, а не к сфере компетенций природоохранных органов. Именно этим, на наш взгляд, объясняется большой процент опрошенных, не имеющих определенного мнения по этим вопросам.

О потенциальной готовности населения РТ к переходу на раздельную систему сбора и перера-



ботки мусора косвенно может свидетельствовать и их отношение к выявлению и устранению стихийных (несанкционированных) мусорных свалок.

Данные опроса показывают достаточно высокую степень активности населения РТ.

Только 30% респондентов заявили, что они ни при каких условиях не будут добровольно заниматься не только устранением, но и выявлением мусорных свалок.

В то же время 44% ответивших готовы сообщать о возникновении мусорных свалок, а еще 24% – участвовать на тех или иных условиях в их устранении (6,2% респондентов самостоятельно и 17,8% – при условии государственной поддержки).

Можно надеяться, что при реализации программы раздельного сбора и утилизации ТБО, власти республики смогут опираться на потенциал значительной части активного населения.

Также в качестве одной из задач исследования выступала необходимость оценить уровень экологического просвещения в РТ и выяснить, какие социальные институты, по мнению респондентов, должны формировать у индивида экологическое сознание.

Большее половины опрошенных (54%) оценивают уровень экологического просвещения как средний, а еще 38% – как низкий и очень низкий.

Основные источники информации о проблемах экологии для жителей нашей республики – это телевидение (41% респондентов), печатные СМИ (22% респондентов) и Интернет (20% опрошенных, в том числе 2% - собственный сайт Министерства экологии РТ). Мужчины информацию об экологических проблемах в РТ предпочитают получать непосредственно на сайте Министерства экологии (55,6% респондентов) и на других информационных сайтах (48%), а телевидение, радио и печатные СМИ, как источник информации по проблемам экологии называют женщины (57%, 56% и 57% респондентов соответственно).

Вполне ожидаемо, что более молодежные группы для получения информации (в том числе и по проблемам экологии) обращаются к Интернет-ресурсам. Представители молодежной когорты (18-25 лет) как источник информации по изучаемой проблеме указали сайт Министерства экологии РТ (33% респондентов) и Интернет-ресурсы в целом (35% ответивших представителей молодежной группы).

Как основной источник информации о проблемах экологии в республике сайт Министерства экологии РТ назвали респонденты в возрасте 46-55 лет. Среди представителей этой группы 39% выбирают этот ресурс.

При планировании и проведении информационных и PR-кампаний следует учитывать эту информацию при выборе приоритетных коммуникативных каналов.

Среди задач настоящего исследования, в том числе, была сформулирована задача установить, какие социальные институты оказывают определяющее воздействие на воспитание у индивидов экологического сознания. Решение этой задачи позволит выяснить, на какие социальные институты следует обратить особое внимание при реализации экологической политики.

В ходе исследования были получены следующие результаты:

Основным социальным институтом, по мнению опрошенных, формирующим у человека экологическое сознание, является семья (42,4% респондентов) и образовательные институты, в первую очередь, школа (27,4%). Властные структуры занимают в этой иерархии третье место (17,7%).

Такие результаты вполне объяснимы. Экологическое сознание формируется у человека в процессе его социализации, через основные институты социализации, в качестве которых в первую очередь выступает семья и школа. Властные институты в данной сфере оказывают свое воздействие опосредованно. Таким образом, при реализации основных аспектов экологической политики, в том числе - при решении проблемы внедрения раздельной системы сбора и утилизации ТБО, властным структурам основные усилия следует обратить на работу с такими социальными институтами, как семья, а также дошкольные и школьные образовательные учреждения.

Сравнительный анализ полученной информации позволяет сделать следующие выводы.

1. Основная гипотеза, о том, что население Республики Татарстан в целом готово к переходу на раздельную систему сбора и утилизации ТБО в целом подтвердилась. Это подтверждается как ответами на прямые вопросы, так и в результате анализа косвенной информации и проверки вспомогательных гипотез. В целом, жители РТ имеют представление о существующей системе утилизации ТБО и о тех проблемах, которые с ней связаны. Одновременно с этим, у них существуют и некоторые представления о достоинствах и недостатках селективной системы сбора и утилизации ТБО. Аналогичный вывод в той или иной форме был сделан и авторами различных социологических исследований, проведенных в последнее время в Москве, Санкт-Петербурге, Нижнем Новгороде, Новосибирске и ряде других населенных пунктах нашей страны.

2. Целостного представления о новой системе утилизации ТБО у населения нет. За последние годы в Российской Федерации в целом, и в Республике Татарстан в том числе, предпринимаются лишь эпизодические попытки внедрения селективной системы утилизации ТБО. В медийном пространстве, как федерального, так и республиканского уровня практически полностью отсутствует информация о системе раздельного сбора и утилизации ТБО, ее достоинствах и недостатках, возможностях, которые она предоставляет и сложностях, связанных с ее реализацией. Именно этими факторами объясняется отсутствие четких представлений у населения по различным аспектам внедрения и реализации этой программы на территории РТ.

3. Внедрению селективной системы сбора и утилизации мусора на территории Республики Татарстан должна предшествовать активная PR-кампания по продвижению этой системы. Акцент в PR-кампании должен быть сделан на освещении достоинств такой системы сбора мусора на примере стран, где подобная система применяется уже долгое время. У населения должно сложиться убеждение, что система селективного сбора приходит всерьез и надолго и она полностью вытеснит прежнюю систему утилизации ТБО. Мероприятия PR-кампании должны быть направлены на различные социально-демографические группы: как сторонников селективной системы сбора и переработки ТБО, так и на тех, кто не имеет сформировавшегося мнения, или же высказывает опасения, что такая система не сможет быть успешно внедрена.

4. По результатам исследования можно определить социально-демографический и социально-экономический портрет наиболее активных сторонников внедрения новой системы сбора и переработки мусора.

Активно поддерживают внедрение такой системы жители сельской местности.

В городах это люди с высшим образованием, преимущественно женщины. По уровню доходов

большинство заинтересованных сторонников такой системы среди людей средней и высших доходных групп. Несколько больший интерес к внедрению селективной системы переработки ТБО проявляют представители молодежи и средней возрастной группы, т.е. представители наиболее экономически активного населения.

5. Не подтвердилась гипотеза о том, что в наибольшей степени положительно к раздельному сбору и утилизации мусора относятся жители городов. Сравнительный анализ информации позволяет сделать вывод, что жители сельской местности значительно активнее декларируют свою заинтересованность во внедрении новой системы утилизации ТБО. Специфика образа жизни в сельской местности сама диктует необходимость раздельного сбора ТБО (как минимум – пищевых и непищевых отходов). Второй причиной, оказывающей свое влияние на такое мнение жителей села по изучаемой проблеме является более тесный и близкий контакт с полигонами по захоронению ТБО, которые в настоящее время располагаются преимущественно в сельской местности.

6. Вполне ожидаемо подтвердилась и гипотеза о том, что большинство населения РТ негативно отнесется к повышению коммунальных платежей, связанных с внедрением новой системы сбора и утилизации ТБО. В то же время, около 30% респондентов согласны с возможным повышением тарифов. Это может свидетельствовать о том, что при условии эффективной организации и внедрении новой системы население РТ в целом позитивно отнесется к повышению коммунальных платежей, связанных с вывозом ТБО.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. [http://www.profiz.ru/eco/5\\_2013/sbor\\_TBO](http://www.profiz.ru/eco/5_2013/sbor_TBO).
2. Волков В.Р., Андреева М.М., Глебов А.Н., Фролов Д.В., Юранец В.В. Анализ состояния окружающей среды в Республике Татарстан / Журнал экологии и промышленной безопасности. 2013, №1-2, С. 4-13.
3. <http://nnov.hse.ru/news/102670596.html>.

УДК 691.168

### Особенности использования нецелевых продуктов нефтепереработки для повышения качества дорожных битумов

А.А. Пименов, А.В. Васильев, д.т.н., проф.

Самарский государственный технический университет, г. Самара, e-mail: vasilyev.av@samgtu.ru

Качественная утилизация отходов приобретает все более высокое значение [1-10]. В том числе использование нецелевых продуктов нефтепереработки в качестве добавки дает возможность не только их утилизировать, но и повысить качество

дорожных битумов, выпускаемых нефтеперерабатывающими предприятиями.

Проведены исследования по изучению зависимости качества дорожных битумов от группового

состава утяжеленных гудронов и нецелевых продуктов нефтепереработки.

Результаты исследований показывают, что с увеличением вязкости гудронов, групповой углеводородный состав изменяется в следующем направлении:

- содержание парафино-нафтеновых углеводородов снижается с 22 % мас. до 13,5 % мас.;
- ароматических углеводородов (тяжелых ароматических) – повышается с 31,4 до 38,2 % мас.

При утяжелении гудрона до 146-148 с часть тяжелых ароматических углеводородов переходит в смолы и асфальтены.

Изменение группового углеводородного состава сырья окисления гудронов напрямую влияет на качество получаемых окисленных битумов. Так, при снижении парафино-нафтеновых углеводородов и увеличении смол и асфальтенов в сырье улучшаются пластичные свойства битумов – растяжимость при 25 °С повышается. Однако низкотемпературные деформативные свойства битумов – растяжимость при 0 °С и температура хрупкости ухудшаются.

Снижение парафино-нафтеновых углеводородов в сырье повышает устойчивость битумов к термоокислительному старению, показатели после прогрева в тонкой пленке улучшаются. Однако, следует, отметить, что парафино-нафтеновые углеводороды являются пластификаторами и разжижителями, позволяющими улучшить низкотемпературные свойства. Снижение содержания парафино-нафтеновых углеводородов ниже 10 % мас. приводит к повышению температуры хрупкости окисленных битумов.

Для улучшения низкотемпературных свойств окисленных битумов возможно введение в качестве пластифицирующего компонента затемненного вакуумного газойля, имеющего в своем составе 16-17 % масс. парафино-нафтеновых углеводородов.

Тяжелый вакуумный газойль (ТВГ) характеризуется высоким содержанием масел и низкой вязкостью ( $VU_{80} - 4$  с), и может рассматриваться как компонент в составе пластифицирующей смеси для компаундирования битумной основы с целью получения битумов жидких марок – БНД 130/200 и БНД 100/130.

Гудроны - остатки разгонки мазутов западносибирской нефти различной глубины отбора - подвергали окислению. Процесс окисления гудронов проводили на лабораторной установке (куб) периодического действия, моделирующей технологию получения окисленных битумов в промыш-

ленных условиях в окислительных кубах. Окисление вели при температуре 250 °С, считающейся оптимальной, расходе воздуха 5 л-мин/кг с периодическим отбором проб (каждый час) для контроля качества окисленного продукта по температуре размягчения. Загрузка лабораторного куба для окисления составляла 1 кг гудрона.

Большее количество масел в сырье обеспечивает битуму хорошую морозостойкость, а малое содержание смол при низком отношении А/С обуславливает низкую растяжимость. Так, образец, полученный окислением легкого гудрона вязкостью условной 34 с (окисление № 1) обладает наиболее высокими низкотемпературными свойствами (температура хрупкости – 26, растяжимость при 0 °С - 4,0 см), однако, из-за высокого содержания парафино-нафтеновых углеводородов в сырье - низкой растяжимостью при 25 °С.

К тому же, образец обладает низкой термоокислительной стабильностью, о чем свидетельствуют испытания после прогрева в тонкой пленке при температуре 163 °С в присутствии кислорода воздуха по методу EN 12607-1 (RTFOT). Данный метод является наиболее жестким из существующих методов испытания битума на устойчивость к термоокислительному старению и имитирует воздействие на битумную пленку кислорода воздуха и высокой температуры в процессе смешения с горячим каменным материалом, а также на стадии хранения.

Установлено, что наиболее существенно от вида и свойств исходного перерабатываемого сырья зависит растяжимость после прогрева. Максимальным значением растяжимости после прогрева обладают битумы, полученные из сырья – гудронов наиболее глубокой степени отбора (остатки >540, >560 °С) с высокой степенью ароматичности ( $AU/ПН > 5$ ). Данные гудроны имеют минимальное из представленных образцов сырья содержание парафино-нафтеновых углеводородов (8-10 % масс.), максимальное содержание смол (28-29 % масс.) и асфальтенов (9-10 % масс.), а отношение А/С приближается к 0,35. Однако, битумы, получаемые из такого тяжелого сырья (окисление № 6) являются жесткими (пенетрация при 25 °С - 45 дмм) с худшими из представленных образцов низкотемпературными свойствами.

Зависимость изменения физико-химических свойств битумов от отношения групп углеводородов в исходном сырье – гудроне представлена на рисунке 1.

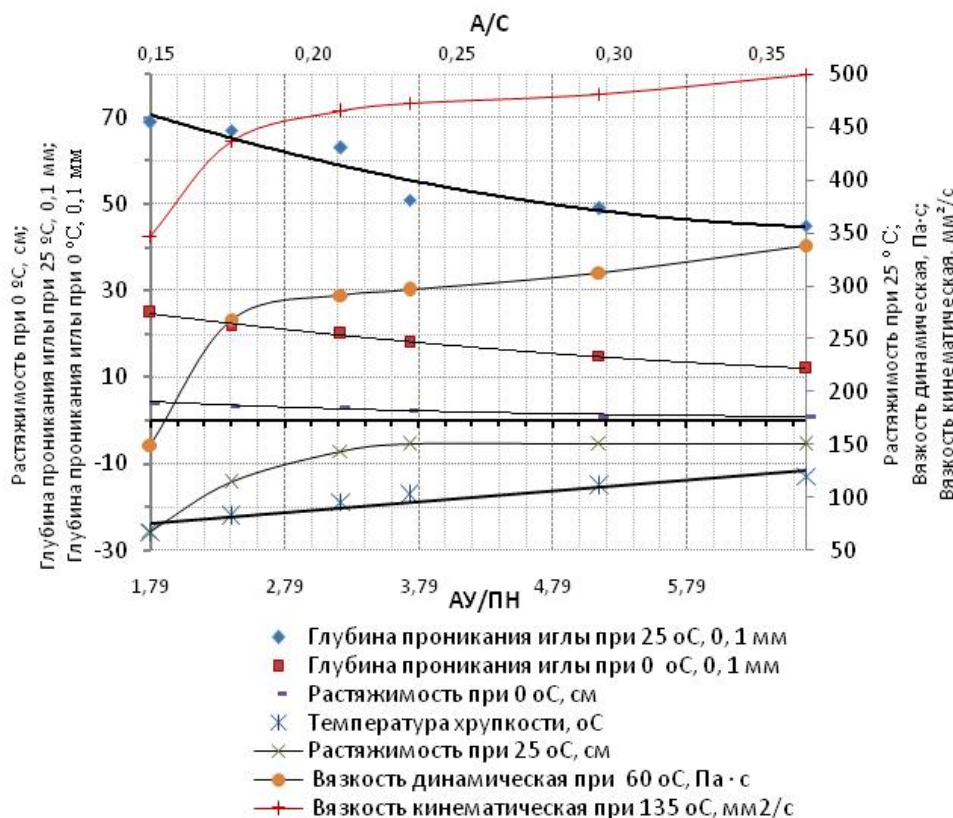


Рисунок 1. Зависимость изменения физико-химических свойств битума от соотношения групп углеводородов в исходном сырье – гудроне

Зависимость, представленная на рис. 1, показывает, что при отношении А/С более 0,35, отношении АУ/ПН более 6, и, следовательно, минимальном содержании наиболее трещиностойких парафино-нафтеновых углеводородов в сырье окисления, температура хрупкости окисленных битумов уменьшается до  $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ , растяжимость при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  приближается к 0 см, однако растяжимость при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  увеличивается и становится более 150 см. Кроме того, результаты исследования показывают, битумы, полученные окислением гудрона с соотношением АУ/ПН более 0,3 обладают низкими значениями глубины проникания иглы (при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  – менее 50 дмм, а при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  – 15 дмм). Следовательно, из сырья данного состава возможно получение только жестких марок с пенетрацией не более 50 дмм при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Следует отметить, что динамическая вязкость – фундаментальный показатель, характеризующий сдвигоустойчивость битума в составе асфальтобетонной смеси, соответствует значениям нормируемым для улучшенных битумов более 300 Па·с [1] только при использовании в качестве сырья – гудронов с отношением А/С не менее 0,25. Кинематическая вязкость при этом становится более  $450\text{ мм}^2/\text{с}$  при  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А.В. Основы экологии в технических вузах. Учебное пособие. Тольятти, 2000.

2. Васильев А.В. Кластерный подход в управлении региональным развитием и его реализация на примере кластера вторичных ресурсов Самарской области. Вестник Самарского экономического университета. 2014. № 114. С. 38-42.

3. Васильев А.В. Исследование токсичности органических отходов на территории бывшего ОАО "Фосфор". В сборнике: ELPIT-2013. Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов. Сборник трудов IV международного экологического конгресса (VI Международной научно-технической конференции). Научный редактор: А.В. Васильев. 2013. С. 46-51.

4. Васильев А.В., Мельникова Д.А., Дегтерева М.С. Особенности организации системы обращения с отходами в условиях Самарской области. Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т. 16. № 1-1. С. 313-316.

5. Васильев А.В., Нустрова Е.А. Перспективы и проблемы создания химических парков: пути снижения негативного экологического воздействия (на примере ЗАО "Тольяттисинтез"). Экология и промышленность России. 2013. № 7. С. 42-45.

6. Васильев А.В., Пименов А.А. Особенности экологического мониторинга нефтесодержащих отходов. Академический журнал Западной Сибири. 2014. Т. 10. № 4. С. 15.

7. Васильев А.В., Тупицына О.В. Экологическое воздействие буровых шламов и подходы к их переработке. Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т. 16. № 5. С. 308-313.

8. Васильев А.В., Чертец К.Л., Тупицына О.В. Классификация и оценка показателей состояния буровых шламов. В книге: XIV Всероссийская конференция-школа "Химия и инженерная экология". Сборник докладов. 2014. С. 61-63.

9. Пименов А.А., Быков Д.Е., Васильев А.В. О подходах к классификации отходов нефтегазовой отрасли и побочных продуктов нефтепереработки. Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. 2014. № 4. С. 183-190.

10. Vasilyev A.V. Method and approaches to the estimation of ecological risks of urban territories. Safety of Technogenic Environment. 2014. № 6. С. 43-46.

*Работа выполнена по заданию Министерства образования и науки РФ на выполнение НИР "Разработка ресурсосберегающих технологий утилизации отходов производства и потребления". Код проекта 2006."*

УДК 691.168

## Опытно-производственное внедрение способа утилизации твердого нефтяного шлама при устройстве экспериментального участка автомобильной дороги в Республике Татарстан

О.Н. Ильина, к.т.н., доцент

ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», г. Казань, e-mail: ilina@kgasu.ru

Способ утилизации твердого нефтяного шлама заключается в производстве дорожно-строительных материалов и устройстве из них слоев дорожной одежды автомобильных, промышленных дорог и площадок [1]. Экспериментальные исследования физико-механических свойств дорожно-строительных материалов на основе твердого нефтяного шлама показали соответствие их показателей нормативным значениям ГОСТ 30491. В состав минеральной части разрабатываемого материала входят местный известняковый щебень М400 50-70% и твердый нефтяной шлам в количестве 30-50%, в качестве вяжущего применялся портландцемент М400 в количестве до 12%. Для минеральной части подобран определенный гранулометрический состав. Проведены поисковые исследования по подбору и оптимизации составов материалов для осуществления опытно-промышленной проверки результатов исследований. На основе исследований и отработки технологических параметров приготовления и использования материалов по назначению разработана и внедрена технологическая схема по предварительной подготовке твердого нефтяного шлама – нефтегрунта для обеспечения его однородности по составу и свойствам.

Разработана и внедрена технологическая схема производства дорожно-строительных материалов и устройства из них слоев дорожной одежды. Опытно-производственное внедрение результатов исследований осуществлено при устройстве экспериментального участка на автомобильной дороге Акташского АБЦ Альметьевского УАД ООО «Татнефтедор». Производство работ проводилось методом «смешения на дороге»

с ведущим механизмом дорожной фрезой Wirtgen 1000С. Технология устройства покрытия из смеси щебня М400 и нефтяного шлама, обработанного портландцементом, следующая: Подвоз щебня и нефтешлама в штабели осуществляли самосвалами Камаз 65115. Распределение щебня производили погрузчиком ХГМА 955Ш, планировку - автогрейдером ГС – 14.03. Распределение нефтешлама производили погрузчиком ХГМА 955Ш, планировку - автогрейдером ГС – 14.03.

Подвоз и розлив воды осуществляли поливочной машиной Камаз ПМ-8. Подвоз и распределение вяжущего - портландцемента осуществлял цементовоз – полуприцеп Камаз 964816. Перемешивание материалов производили дорожной фрезой Wirtgen 1000С. Разравнивание смеси и планировку поверхности выполняли автогрейдером ГС – 14.03. Уплотнение смеси производили комбинированным катком Bomag BW161AC при 8 проходах по одному следу с перекрытием следа на 1/3 ширины вальца со скоростью 1,5-2 км/ч.

После уплотнения произвели контрольные замеры ровности, уклонов и высотных отметок. Уход за уложенным покрытием осуществляли розливом битума БНД 90/130 с расходом 0,8 л/м<sup>2</sup>. Технологический перерыв составляет 7 суток для набора прочности материала.

Эксплуатация и мониторинг экспериментального участка опытного строительства осуществляется с последующими исследованиями образцов вырубок материала в соответствии с нормативными требованиями. Опытно-производственное внедрение результатов исследований показало, что про-

изводство работ может осуществляться серийно выпускаемыми дорожными машинами, механизмами и смесительными установками.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильина О.Н. Разработка способа утилизации твер-

дого нефтяного шлама в дорожном строительстве. Труды XV Международного симпозиума «Энергоресурсоэффективность и энергосбережение». – Казань: Издательство ИП Шайхутдинов А.И.; 2015. – С.252-253.

УДК 621.899

## Проблемы применения отработанного масла для смазки при проведении ремонтных работ на тепловых сетях

Л.Н. Мифтахов, инженер

Филиал ОАО «Генерирующая компания» Казанские тепловые сети, Казань, miftahovln@kts.tatenergo.ru

Постоянный рост автопарка приводит к увеличению количества отработанных нефтепродуктов, в первую очередь моторных масел, негативно влияющих на все объекты окружающей среды, атмосферу, почву и воды. Необходимость утилизации отработанных масел в настоящее время ни у кого не вызывает сомнений, поскольку их захоронение и уничтожение (в основном - путем сжигания) порождают подчас еще большие экологические проблемы, чем сами отработанные масла, и при значительных затратах не позволяют повторно использовать ценное сырье, что невыгодно уже с экономической точки зрения.

Для большинства промышленных и транспортных предприятий тема утилизации отходов одна из острых и злободневных. Здесь мы будем говорить об утилизации отработанных двигательных масел (гидравлические, моторные и трансмиссионные жидкости). Отработанное масло хоть и больше не пригодно для использования в автомобиле, но своих смазочных свойств не теряет. Его можно использовать для смазки.

### 1. Способы утилизации отработанных масел

В соответствии с ГОСТ 21046-86 отработанными нефтепродуктами являются отработанные нефтяные масла и промывочные нефтяные жидкости. Кроме того, смеси нефти и нефтепродуктов, образующиеся при зачистке резервуаров, трубопроводов, автомобильных и железнодорожных цистерн, очистных сооружений, условно относятся к отработанным нефтепродуктам и подлежат сбору наряду с ними, хотя эти смеси не могут считаться отработанными. Согласно ГОСТ 26098-84 и ГОСТ 21046-86, отработанным маслом называется техническое масло, проработавшее срок или утратившее в процессе эксплуатации качество, установленное нормативно-технической документацией, и слитое из рабочей системы.

В соответствии с ГОСТ 21046-86 сбор отработанных нефтепродуктов – это совокупность операций с момента слива отработанного нефтепродукта

из рабочей системы до начала регенерации, очистки или использования взамен или наряду с другими товарными маслами.

Сбор отработанных нефтепродуктов в зависимости от их дальнейшего использования должен осуществляться по группам или по группам и маркам.

Отработанные нефтепродукты, необходимо собирать в соответствии с ГОСТ 21046-86 по трем группам: группа ММО – отработанные моторные масла (для авиационных поршневых карбюраторных и дизельных двигателей), компрессорные, вакуумные масла, масла для прокатных станков, а также индустриальные масла, соответствующие требованиям; группа МИО – отработанные индустриальные масла и рабочие жидкости для гидросистем, газотурбинные, изоляционные, приборные и турбинные масла, масла для компрессоров холодильных машин, соответствующие требованиям; группа СНО – смеси отработанных нефтепродуктов: нефтяные промывочные жидкости; масла, применявшиеся при термической обработке металлов, цилиндрические, трансмиссионные; нефть и жидкие нефтяные топлива, извлекаемые из очистных сооружений.

Предприятия, на которых собираются отработанные нефтепродукты, могут использовать их на собственные нужды:

- на регенерацию (очистку) на собственных установках;
- на технологические нужды, подтверждаемые нормативно-технической документацией;
- в качестве компонента котельно-печного топлива на основании документации, согласованной соответствующими организациями.

Отработанные масла групп ММО и МИО могут быть использованы вместо товарных для смазывания деталей и узлов оборудования, не требующих высококачественных масел (цепи ленточных транспортеров, открытые зубчатые передачи, ре-



дукторы ленточных и цепных конвейеров), для нужд механических цехов.

На филиале ОАО «Генерирующая компания» Казанские тепловые сети отработанные нефтепродукты (моторные, промышленные и трансмиссионные масла) образуются в ходе технологического процесса в службе механизации и автотранспорта (СМиА).

Сбор отработанных нефтепродуктов производится при сливе отработанных масел из картеров двигателей, трансформаторов, гидравлических систем машин и механизмов всех видов и назначения, в том числе с устройствами.

В процессе эксплуатации трубопроводов тепловых сетей необходимо поддерживать в исправном состоянии все строительные, изоляционные и другие конструкции тепловых сетей, проводя их своевременный осмотр и профилактический ремонт.

Дальнейшее использование отработанного масла на филиале ОАО «Генерирующая компания» Казанские тепловые сети возможно для следующих нужд:

- смазка стакана сальникового компенсатора;
- смазка штоков задвижек, вентиляей;
- смазка редукторов задвижек;
- заливка редукторов задвижек машинным маслом;
- очистка гильз для термометров и заливка их маслом;
- замена набивки сальниковых уплотнений арматуры;
- добавление набивки сальниковых уплотнений задвижек и вентиляей

Запорная арматура, установленная в тепловой сети, должна содержаться в исправном состоянии, обеспечивающем ее свободное (без чрезмерных усилий) открытие и плотное закрытие; при этом не должно быть парения или протечек через сальниковые уплотнения и фланцевые соединения.

Для обеспечения свободного закрытия и открытия запорной арматуры необходимо периодически, не реже одного раза в месяц, смазывать штоки задвижек и вентиляей, проверять затяжку сальниковых уплотнений и отсутствие прикипания подвижных уплотнительных поверхностей к неподвижным уплотнительным поверхностям корпусов арматуры.

Таким образом, отработанные нефтепродукты на филиале ОАО «Генерирующая компания» Казанские тепловые сети могут использоваться на технологические нужды - смазывание вспомогательного технологического оборудования теплотрасс (шпильки, компенсаторы). На предприятии разработан «Технологический регламент по сбору и использованию отработанных нефтепродуктов».

## **2. Проблемы лицензирования деятельности по утилизации отработанных масел**

В 2015 г. в законодательство вернулось лицензирование деятельности по сбору, транспортированию, обработке, утилизации отходов I - IV классов опасности.

Таким образом, возник вопрос, насколько допустим подобный способ обращения с указанным видом отходов, и какая документация должна быть в наличии, чтобы инспектор органа госэконадзора не принял такие операции с отходом за административное правонарушение.

В соответствии со статьей 1 Федерального закона от 24.06.1998 N 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» под отходами производства и потребления (далее - отходы) понимаются вещества или предметы, которые образованы в процессе производства, выполнения работ, оказания услуг или в процессе потребления, которые удаляются, предназначены для удаления или подлежат удалению в соответствии с данным Федеральным законом.

Отработанные масла – это разновидность отходов из чего следует, что любая деятельность по обращению с отработанными маслами суть деятельность по обращению с отходами. В нашем случае деятельность по использованию отработанных масел может быть квалифицирована как утилизация (использование) отходов.

В соответствии со статьей 1 Федерального закона от 24.06.1998 № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» утилизация отходов - использование отходов для производства товаров (продукции), выполнения работ, оказания услуг, включая повторное применение отходов, в том числе повторное применение отходов по прямому назначению (рециклинг), их возврат в производственный цикл после соответствующей подготовки (регенерация), а также извлечение полезных компонентов для их повторного применения (рекуперация).

В соответствии с положениями пункта 1 статьи 12 Федерального закона от 04.05.2011 № 99-ФЗ «О лицензировании отдельных видов деятельности» деятельность по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I - IV классов опасности подлежит лицензированию. С 01.07.2016 г. осуществлять данные виды деятельности без лицензии будет запрещено.

В соответствии с подп. «а» и «б» п. 3 «Положения о лицензировании деятельности по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I - IV классов опасности», утв. Постановлением Правительства РФ от 03.10.2015 г. № 1062 лицензионными требо-

ваниями, предъявляемыми к соискателю лицензии при его намерении осуществлять деятельность в области обращения с отходами, а также к лицензиату при осуществлении им деятельности в области обращения с отходами, являются:

а) для работ по сбору, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I - IV классов опасности - наличие у соискателя лицензии (лицензиата) необходимых для выполнения заявленных работ зданий, строений, сооружений (в том числе объектов обезвреживания и (или) размещения отходов I - IV классов опасности) и помещений, принадлежащих ему на праве собственности или на ином законном основании и соответствующих установленным требованиям;

б) для работ по обработке, утилизации, обезвреживанию отходов I - IV классов опасности - наличие у соискателя лицензии (лицензиата) оборудования (в том числе специального) и специализированных установок, принадлежащих ему на праве собственности или на ином законном основании, необходимых для выполнения заявленных работ и соответствующих установленным требованиям.

В соответствии с подп. «а» п. 6 Положения № 1062: к заявлению, указанному в пункте 5 данного Положения, соискатель лицензии прилагает: для работ по сбору, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I - IV классов опасности – копии документов, подтверждающих наличие у соискателя лицензии принадлежащих ему на праве собственности или на ином законном основании зданий, строений, сооружений (в том числе объектов обезвреживания и (или) размещения отходов I - IV классов опасности) и помещений, необходимых для выполнения заявленных работ, права на которые не зарегистрированы в Едином государственном реестре прав на недвижимое имущество и сделок с ним (в случае, если такие права зарегистрированы в указанном реестре, - реквизиты документов, подтверждающих сведения об этих зданиях, строениях, сооружениях, помещениях).

В соответствии со ст. 40 Федерального закона от 30 марта 1999 г. № 52-ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» обязательным условием для принятия решения о выдаче лицензии является представление соискателем лицензии санитарно-эпидемиологического заключения о соответствии санитарным правилам зданий, строений, сооружений, помещений, оборудования и иного имущества, которые соискатель лицензии предполагает использовать для осуществления в т.ч. деятельности по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I - IV класса опасности.

Отработанные масла используются на тепло-трассах, которые не имеют привязки к зданию, строению, сооружению, помещению, следовательно, представить документы на право собственности зданиями, необходимых для выполнения заявленных работ, права на которые не зарегистрированы в Едином государственном реестре прав на недвижимое имущество и сделок с ним филиал Казанские тепловые сети не сможет. Кроме того нагнетатели смазки, шприцы для масла и кисти, используемые для смазки, не могут быть предоставлены в качестве оборудования или специализированных установок.

Таким образом, в случае использования отработанных масел на предприятии филиал ОАО «Генерирующая компания» Казанские тепловые сети соблюди требования природоохранного законодательства, включая требования к получению лицензий на деятельность по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I - IV классов опасности, без соответствующих документов на здание, строение, сооружение, помещение, оборудование не сможет.

Подводя итог, следует отметить, что административный орган на основании отсутствия вышеуказанных документов, может отказать в оформлении лицензии. Добиваться получения лицензии в таком случае придется в судебном порядке.

В свою очередь, с уверенностью можно сказать, что использование масел в отсутствие лицензии будет однозначно воспринято органом госэконадзора как действие, нарушающее требование природоохранного законодательства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. «Нормы времени на ремонт и техническое обслуживание оборудования тепловых сетей» (утв. АООТ «ЦО Тэнерго» 03.12.1996).
2. «ОНТП-01-91. РД 3107938-0176-91. Общесоюзные нормы технологического проектирования предприятий автомобильного транспорта» (утв. протоколом концерна «Росавтотранс» от 07.08.1991 N 3).
3. Госстандарт ГОСТ 21046-86 «Нефтепродукты отработанные. Общие технические условия». Постановление Государственного комитета по стандартам от 22.05.86, N 1278.
4. Временное положение об организации сбора и рационального использования отработанных нефтепродуктов. Утв. Заместителем руководителя межведомственной рабочей группы по энергообеспечению Комиссии Правительства Российской Федерации по оперативным вопросам, заместитель Министра топлива и энергетики Российской Федерации, 28.04.1994 года.
5. Инструкция об организации сбора и рационального использования отработанных нефтепродуктов в

Российской Федерации, утв. Приказом МИНТОПЭНЕРГО РФ от 25.09.1998 г. № 311.

6. РД 34.09.604-89 Типовая инструкция по организации сбора и рациональному использованию отработанных нефтепродуктов на тепловых и гидравлических электростанциях, предприятиях электрических сетей и ремонтных предприятиях МИНЭНЕРГО СССР

7. Положение о лицензировании деятельности по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I - IV классов опасности, утв. Постановлением Правительства РФ от 03.10.2015 г. № 1062

8. Федеральный закон от 08.08.2001 № 128-ФЗ (ред. от 30.12.2015) «О лицензировании отдельных видов деятельности».

УДК 631.879

### Актуальные проблемы птицеводческих хозяйств в связи с изменениями в законодательных актах

**Н.Н. Фахреев**, ст. преподаватель, **Р.Я. Дыганова**, д.б.н., профессор, зав.кафедрой ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань, e-mail: fakhreevnn@mail.ru

В связи с изменениями, внесенными в Федеральный закон № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» (статья 3), в настоящее время предприятия должны применять наилучшие технологии по переработке отходов. Вновь поступающие и уже накопленные на полях и специальных площадках отходы должны быть утилизированы и переработаны в нечто полезное, что преследует одну цель: снижения негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека.

Выгрузка отходов птицефабрик происходит в определенный период. Помет из птичников выгружается каждые 35-40 суток на специально отведенные площадки или лагуны, которые нередко находятся в непосредственной близости от водных объектов и жилых массивов [1]. Здесь возникает проблема загрязнения водного и воздушного бассейнов близлежащей территории [2].

Проведенная оценка состояния крупных птицеводческих районов республики с наибольшим поголовьем птицы представлена на рисунке 1 [4].

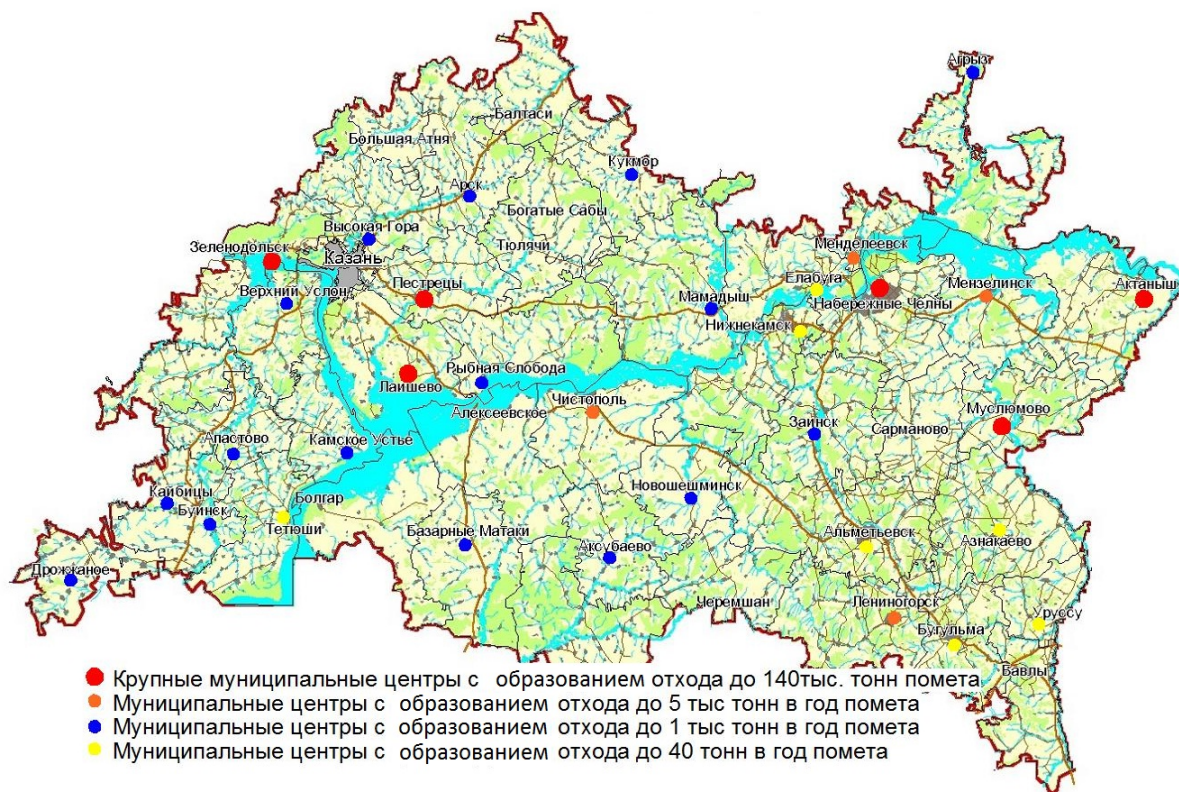


Рис.1. Карта расположения крупных центров образования отходов птицеводства

Наиболее перспективным методом переработки | утилизация с получением как минимум двух полезных продуктов. Тем самым решается проблема

отвода земель под хранилища помета и получение прибыли от реализации удобрения и топливных пеллетов (при пеллетировании), пиролизного газа при методе термической деструкции и тепловой энергии в виде горячей воды или пара.

Отход птицеводства представляет собой влажную, мажущую массу. Согласно нормам технологического проектирования НТП 17-99\* влажность исходного помета составляет 66-74%, при смешивании его с опилками в соотношении 50/50 влажность снижает в среднем до 50% [1, 3, 5], что в последствии приведет к снижению энергетических затрат на процесс его термической утилизации.

Согласно Экологической стратегии России проблема утилизации отходов животноводства и птицеводства, ввиду наращивания производства, должна выйти на качественно новый уровень за счет внедрения новейших инженерных решений (Федеральный закон «Об отходах производства и потребления» №458-ФЗ, статья 3 и Комплексная программа БИО-2020), ожидаемыми результатами которого в сфере экологии будет создание эффективных методов ликвидации загрязнений и предотвращения вредного антропогенного воздействия на окружающую среду. В сфере сельского хозяйства – внедрение биотехнологий будет способствовать

повышению продовольственной безопасности страны. Развитие сферы биоэнергетики будет содействовать появлению новых доступных источников энергии [6].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. А. Гусев, И.П. Салеева. Перспективы использования подстилочного помета для получения тепла и удобрения // Энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве. Труды 5-й Международной конференции (16-17 мая 2006 года, г. Москва, ГНУ ВИЭСХ). В 5-ти частях. Часть 3. Энергосберегающие технологии в животноводстве и стационарной энергетике. - М.: ГНУ ВИЭСХ, 2006.- 420 с.
2. В. П. Лысенко. Переработка отходов птицеводства- Сергиев посад,1998.-265с.
3. М. В. Запелалов, А.М. Бердышев, С.М. Запелалов. Обезвоживание птичьего помета перед его переработкой // Аграрный вестник Урала, 2013, №1 (107).
4. Государственный доклад «О состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2014 году» - Казань, 2015 г.
5. О.Д. Сидоренко, Е.В. Черданцев. Биологические технологии утилизации отходов животноводства. М.: МСХА, 2001.-76 с.
6. Программа развития биотехнологий в Российской Федерации на период до 2020 года (утв. Правительством РФ от 24 апреля 2012 г., № 1853п-П8)

УДК: 504.064

#### Особенности инструментального определения содержания нефтепродуктов в почвах

**Р.Ч. Юранец-Лужаева**, н.с., **Ю.А. Игнатъев**, к.х.н., с.н.с., **О.Ю. Тарасов**, к.х.н., зав. лабораторией Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, г.Казань, e-mail: yuranetsr@mail.ru.

Нефть, с одной стороны, важнейший ресурс человечества, из которого получают различные нефтепродукты (НП), с другой - опасный загрязнитель окружающей среды. Источниками загрязнения могут стать процессы добычи, транспортировки, хранения и переработки нефти и НП [1]. Поэтому в России, как и во многих странах мира, в рамках государственного экологического мониторинга осуществляется регулярный контроль содержания НП в объектах окружающей среды. Однако, если для воды разработаны и широко используются предельно-допустимые концентрации (ПДК) нефти и нефтепродуктов, то нормы содержания этих веществ в почве до настоящего времени не установлены. Это связано с многообразием почв, со сложностью состава нефти и с ограничениями методов количественного анализа.

В химическом смысле и нефть, и почва – это смеси. Но если нефть представляет собой смесь органических соединений, в основном, газообразных, жидких и твердых углеводородов, то химический

состав почвы определяется огромным разнообразием органических и неорганических веществ. Количество органических веществ в разных типах почв может меняться от 1 до 25%, причем строение некоторых из них схоже со строением углеводородов, входящих в состав нефти [2-4]. Увеличение доли органической составляющей в почве, например, при нефтяном загрязнении, оказывает влияние на её свойства: морфологические, химические, физико-химические, биологические. Поэтому важно идентифицировать загрязнитель и количественно его определить.

С целью унификации методик количественного химического анализа (КХА) для определения нефтепродуктов был введен термин «нефтепродукты», который означает сумму неполярных или малополярных углеводородов, растворимых в гексане [1]. К этим углеводородам относятся 3 основные группы, из которых состоит нефть: алканы, цикланы и арены. Согласно данному определению схема большинства методик КХА одинакова: экстракция

неполярным растворителем, отделение полярных углеводородов от неполярных методом колоночной хроматографией и измерение аналитического сигнала каким-либо инструментальным методом. В качестве инструментальных методов наибольшее распространение получили спектроскопические (ИК-, УФ-спектроскопические, люминесцентный). Наряду с ними широко применяются хроматографический и, в меньшей степени, гравиметрический методы [5, 6]. Однако сравнение результатов, полученных разными методами, часто бывает невозможно, так как они основаны на различных физико-химических принципах и не имеют общих стандартов (ГСО).

Цель данного исследования заключалась в сравнении различных инструментальных методов на примере проведения КХА индивидуальных углеводородов и смесей углеводородов. С этой целью были проанализированы чистые вещества (н-алканы, нафтены и арены), а также сырая нефть и продукты ее переработки - парафин и дизельное топливо, растворенные в четыреххлористом углеороде. Отделение неполярных и малополярных углеводородов осуществляли на хроматографической колонке, заполненной оксидом алюминия. Детектирование проводили на концентратометре «КН 2М», работающего в ИК-области спектра, на спектрофотометре «Lambda EZ 210», работающего в УФ-области спектра, и хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000».

При ИК-спектроскопическом измерении сигнал регистрируется в области  $2700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ . Известно, что в данном диапазоне проявляются валентные колебания  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ - групп [7, 8]. Таким образом, данный метод позволяет регистрировать ал-

каны и производные других классов углеводородов, имеющих в своем составе  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ - группы. Количественно эти углеводороды можно определить, используя государственный стандартный образец (трехкомпонентная смесь в четыреххлористом углеороде).

Показано (таблица), что при ИК-спектроскопическом определении нефтепродуктов расхождения между заданными и измеренными концентрациями для н-алканов незначительны, так как сигнал регистрируется в области валентных колебаний  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп. Небольшие увеличения полученных концентраций могут быть связаны как с ошибками измерения, так и с составом стандартного образца, состоящего из трех компонентов: изооктана, гексадекана и бензола, суммарная концентрация которых составляет  $50\text{ г/дм}^3$ , а реальная концентрация н-алканов около  $37\text{ г/дм}^3$ .

Для представителя класса нафтенов – циклогексана – разница между полученной концентрацией и заданной составляет приблизительно 30% (таблица). Это связано с тем, что максимум поглощения  $\text{CH}_2$ -групп в составе циклов находится в области  $3080\text{--}3040\text{ см}^{-1}$ , тогда как прибор имеет диапазон от  $2860$  до  $3000\text{ см}^{-1}$ , поэтому, вероятно, происходит регистрация лишь плеча линии поглощения [7].

Поведение ароматических углеводородов в ИК-спектроскопии хорошо согласуется с теорией данного метода, т.е. бензол не обнаруживается, а появление в бензольном кольце метильных заместителей (толуол, ксилол, триметилбензол) пропорционально увеличивает сигнал поглощения (таблица).

Таблица

Результаты измерения концентрации нефтепродуктов методом ИК-спектроскопии

Вещество	$C_{\text{задан.}}, \text{ мг/дм}^3$	$C_{\text{измер.}}, \text{ мг/дм}^3$	
		до колонки	после колонки
н-Гексан	$4700 \pm 75$	$7937 \pm 326$	$4687 \pm 309$
Изооктан	$5280 \pm 84$	$4985 \pm 329$	$5274 \pm 348$
н-Нонан	$5024 \pm 80$	$5426 \pm 358$	$5745 \pm 379$
Тридекан	$5828 \pm 88$	$5795 \pm 382$	$5646 \pm 373$
Циклогексан	$5788 \pm 93$	$3917 \pm 259$	$3969 \pm 262$
Бензол	$6496 \pm 103$	$41,8 \pm 2,8$	$40,4 \pm 2,7$
Толуол	$6364 \pm 102$	$754 \pm 50$	$752 \pm 50$
о-Ксилол	$5024 \pm 80$	$1346 \pm 89$	$1346 \pm 89$
1,2,3 триметилбензол	$5788 \pm 93$	$1738 \pm 115$	$1844 \pm 122$
Хлороформ	$10824 \pm 173$	$11,7 \pm 0,8$	$7,4 \pm 0,49$
Ацетон	$5755 \pm 92$	$434 \pm 29$	$87 \pm 6$
Парафин	$5012 \pm 80$	$4644 \pm 307$	$4095 \pm 270$
Дизельное топливо	$5484 \pm 88$	$5065 \pm 334$	$5053 \pm 333$
Нефть	$6164 \pm 99$	$4420 \pm 202$	$3996 \pm 264$



Метод ИК-спектроскопии позволяет количественно определить эффективность работы колонки, а также поведение метильных и метиленовых групп в углеводородах других классов и в смесях углеводородов. Так, хлороформ – малополярный растворитель с одной СН-группой, данным методом не определяется и эффективность колонки сомнительна. Ацетон – яркий представитель полярных углеводородов имеет две СН<sub>3</sub>-группы, однако вследствие полярности пик поглощения сдвинут и измеренная концентрация отличается от заданной более чем в 10 раз. Зато очевиден эффект колонки, которая удерживает значительную часть определяемого вещества (таблица).

Из рассматриваемых смесей самая простая – парафин – смесь нормальных углеводородов. Но так как исследуемый парафин был технического качества, заниженные результаты определения объясняются наличием других классов углеводородов, в том числе полярных. Дизельное топливо – более сложная смесь, имеющая температуру кипения до 350 °С, содержит в своем составе примеси, которые не определяются данным методом. Наиболее сложная и интересная смесь – непосредственно нефть. Результаты наших исследований показывают, что ИК-спектроскопический метод позволяет количественно определить содержание углеводородов в данной нефти порядка 70% от заданной концентрации до колонки, но так как термин «нефтепродукты» подразумевает только непо-

лярные и малополярные углеводороды, то конечный результат определения после колонки занижен почти на 35% (таблица).

И к преимуществам, и к недостаткам ИК-спектроскопического метода относится в первую очередь наличие стандартных образцов. С одной стороны стандарт позволяет дать количественную характеристику. Это хорошо видно на чистых нормальных углеводородах. Однако стандарт состоит из смеси двух нормальных углеводородов и бензола, который этим методом не обнаруживается. Суммарная массовая концентрация трех веществ составляет 50 г/дм<sup>3</sup>, которая и присвоена стандарту, но реальная концентрация алканов порядка 37 г/дм<sup>3</sup>, то есть меньшей величине присвоена большая. Другим недостатком является тот факт, что в ИК-области поглощают только СН<sub>2</sub>- и СН<sub>3</sub>- группы, поэтому, например, при количественном анализе производных ароматических углеводородов, которые наиболее токсичны, и в своем составе имеют лишь несколько таких групп регистрируется низкий сигнал относительно истинного содержания данного соединения.

Ароматические углеводороды хорошо определяются другим спектроскопическим методом – УФ-спектроскопии. Действительно, ароматические углеводороды хорошо поглощают в УФ-области, тогда как алканы и нафтены не поглощают совсем (рис. 1).

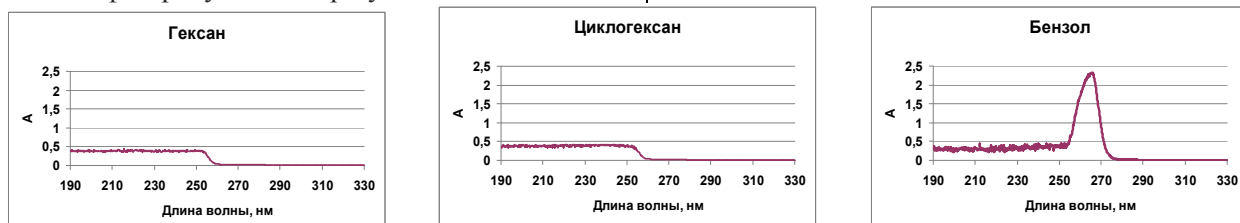


Рисунок 1. Результаты определения углеводородов методом УФ-спектроскопии.

Для смеси веществ, особенно для такой, как нефть, все ароматические углеводороды сливаются в один большой размытый спектр (рисунок 2). Поэтому возникает сложность не только в идентификации веществ, но и в их количественном определении.

По чистым веществам построить градуировочные характеристики возможно, но до сих пор не разработан хороший стандартный образец, адаптированный для смеси углеводородов или смеси нефтепродуктов.

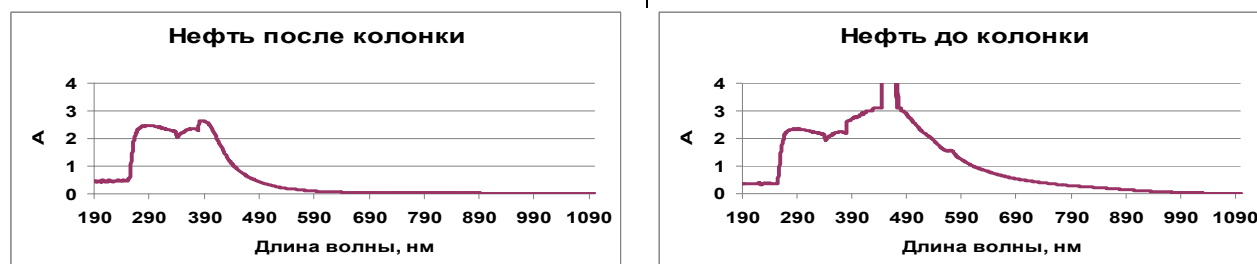
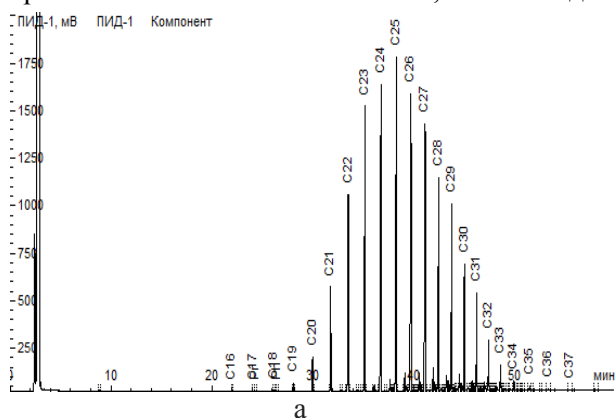


Рисунок 2. Результаты определения нефтепродуктов в нефти методом УФ-спектроскопии.

Возможности газовой хроматографии позволяют однозначно регистрировать большинство

простых веществ всех классов нефтяных углеводородов. Однако в сложных смесях ни ароматические

углеводороды, ни нафтены не идентифицируются. Лишь по временам выхода, полученным при анализе чистых веществ, можно предполагать перекрываются ли они пиками алканов, либо находятся



на плечах, между пиками нормальных углеводородов. Так же в данном методе возникает сложность количественного определения из-за отсутствия унифицированного стандарта (рис. 3).

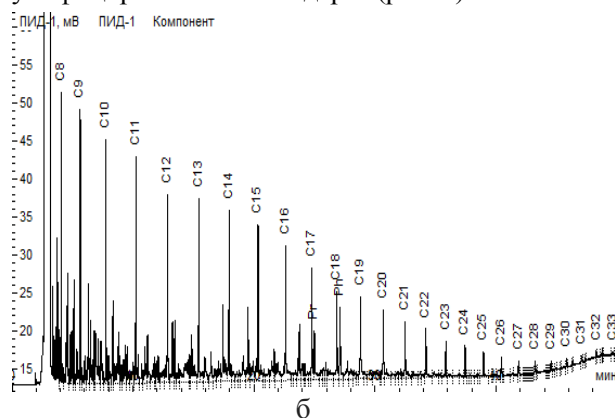


Рисунок 3. Результаты определения углеводородов хроматографическим методом: а – парафин, б - нефть

Таким образом, определение нефти и нефтепродуктов в почве является на сегодняшний день сложной задачей, обусловленной многообразием углеводородов в их составе, отсутствием универсальных стандартных образцов и требует использования комплекса спектроскопических методов анализа для полного и однозначного учета всех компонентов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство: 2-е изд., перераб. и доп. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 270 с.
2. Бондаренко В.И. Энергетика: история, настоящее и будущее. Т.1: От огня и воды к электричеству. 2013. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://energetika.in.ua/ru/books/book-1>. свободный.- Загл. с экрана.

3. Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И. Почвоведение: учебник для вузов. М.: ИКЦ «МарТ», 2004. 496 с.

4. Дедов А.Г., Ищенко А.А., Зайцев Н.К. Проблемы определения нефтепродуктов в объектах окружающей среды и пути их преодоления. // Семинар «Противоречия в химико-аналитической практике и пути их преодоления» КВЦ «Сокольники» (Москва), 10 апреля 2012, Тезисы докладов, С. 7.

5. Бродский Е.С., Савчук С.А. Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды. // Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53, № 12. С. 1238-1251.

6. Петров С.И., Тюлягина Т.Н., Василенко П.А. Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. № 9 Т. 65. С 3-19.

7. Беккер Ю. Спектроскопия М.: Техносфера, 2009. – 528 с.

8. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы М.: МГУ, 2012. - 54 с.

УДК 631.4

#### Использование аналитических характеристик состава n-алканов для моделирования степени деградации нефтезагрязненных почв

Э.Р. Зайнулгабидинов, к.б.н., с.н.с., Ю.А. Игнатъев, к.х.н., с.н.с., А.М. Петров, к.б.н., зав.лабораторией Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, г.Казань, e-mail: comp05@mail.ru

В последнее время большое внимание уделяется изучению поведения в почвенном покрове различных углеводородных соединений. Это обусловлено практически повсеместным распространением углеводородов (УВ) в почве, а также разнообразием различных источников поступления, которые являются как природными, так и техногенными [1]. В существующих публикациях рассматриваются различные группы УВ как в отдельности (н-

алканы, полициклические ароматические углеводороды и др.), так и в совокупности друг с другом. Так, при комплексном рассмотрении углеводородных соединений, недавно было предложено понятие «углеводородное состояние почвы», под которым понимается ее специфическое свойство, выражающееся в определенных соотношениях углеводородов, находящихся в почве в различных формах и фазовых состояниях [2].



Наиболее распространенным фактором обогащения почв УВ соединениями является загрязнение почвенного покрова такими широко распространенными загрязнителями как нефть и нефтепродукты. В отличие от природного генезиса потоков УВ, техногенные потоки связаны с добычей, транспортом, переработкой и потреблением более сложных по химическому составу УВ-соединений. По мнению Ю.И. Пиковского [3], масса техногенных потоков углеводородных соединений почти в пять раз превышает естественное УВ дыхание планеты. Для окружающей среды опасность УВ-загрязнений обусловлена их прогрессирующими темпами и широким распространением источников воздействий. По официальным данным МЧС, площадь загрязнения почв и грунтов НП в 2010 г. в России составила 44,7 тыс. га, а в 2011 г. – уже 71,5 тыс. га, то есть прирост составил 60%.

Нефтяному загрязнению посвящено множество работ, в которых рассматриваются различные аспекты воздействия на почвы нефти и нефтепродуктов в целом или отдельных их компонентов. Показано, что исследование отдельных групп УВ позволяет получить рационально ограниченную и в то же время информационно достаточную комбинацию характеристик, позволяющую оценить состав УВ и особенности его изменения в ходе либо естественного восстановления, либо в результате применяемых рекультивационных мероприятий и, следовательно, оценить состояние почвенного покрова.

Нормальные углеводороды (н-УВ) являются наиболее простыми по структуре и изученными органическими соединениями (ОС). При анализе компонентного состава нефтей установлено, что во всех без исключения нефтяных фракциях присутствует этот класс ОС в достаточно высоких концентрациях [4]. Кроме того, многими исследованиями было показано, что н-алканы являются обязательным компонентом незагрязненных почв [5-7]. Учитывая их широкое распространение в почвах и осадках, н-алканы рассматриваются как биомаркеры преобразования органического вещества (ОВ) [8].

Целью данной работы является общая характеристика состава н-алканов в нативных и нефтезагрязненных почвах и моделирование процессов деградации н-УВ нефти в почвах.

Объектом исследования являлась серая лесная (СЛ) почва, которая была отобрана из горизонта 0-20 см. По гранулометрическому составу СЛ относится к среднесуглинистым почвам. Содержание органического вещества в ней ниже среднего. Реакция среды слабокислая, характерная для этого

типа почв. Обеспеченность подвижным фосфором и калием – средняя.

В работе использовалась нефть парафинистого типа Ямашинского месторождения Республики Татарстан. Нефть вносили в почву в концентрации 5%, 10%, 15% и 20%. Температуру образцов почв поддерживали в интервале 20-24 °С, влажность 60% от полной влагоёмкости. В ходе эксперимента почву периодически рыхлили. Отбор проб для анализа проводили непосредственно после загрязнения, через 1, 7, 30, 90, 180 и 270 дней инкубации. В качестве контроля использовали чистую СЛ почву.

Выделение НП из почвенных образцов проводили согласно ПНД Ф 16.1.2.2.22-98 [9]. При экстракции нативного органического вещества из незагрязненной почвы использовалась горячая экстракция в аппарате Сокслета. Растворитель – четыреххлористый углерод. Экстракт пропускали через колонку, заполненную оксидом алюминия, и подвергали анализу ГХ методом.

Определение общего содержания органических соединений (ОС) и группового состава н-алканов проводили на хроматографе «Хроматэк Кристалл-5000» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке длиной 30 м и внутренним диаметром 0,255 мм. Толщина неподвижной жидкой фазы DB-1 составляла 0,25 мкм. В качестве газа-носителя использовали азот [8].

Идентификацию углеводородов нормального строения проводили по реперным соединениям, в качестве которых использовали октан (C<sub>8</sub>), нонан (C<sub>9</sub>), декан (C<sub>10</sub>), ундекан (C<sub>11</sub>), додекан (C<sub>12</sub>), тридекан (C<sub>13</sub>), тетрадекан (C<sub>14</sub>), пентадекан (C<sub>15</sub>), гексадекан (C<sub>16</sub>), эйкозан (C<sub>20</sub>) и трикозан (C<sub>23</sub>). Расчет хроматограмм осуществляли при помощи программы «Хроматэк-Аналитик 2,6». В качестве отклика для расчётов использовали площадь пиков.

Исследование природного фона н-алканов и особенности их распределения в различных почвах Предуралья, Центрального региона России и Поволжья выявило заметное преобладание нечетных гомологов н-алканов над четными углеводородами. Указанная особенность характерна для высокомолекулярной части хроматограмм, где преобладают н-С<sub>25</sub>, н-С<sub>27</sub>, н-С<sub>29</sub>, н-С<sub>31</sub>, н-С<sub>33</sub> [7, 10, 11]. В целом можно отметить, что преобладание высокомолекулярных нормальных углеводородов (н-УВ) с нечетным числом атомов углерода в молекулах указывает, что основным источником поступления этих соединений в почву являются высшие сосудистые растения [12]. Доля индивидуальных низкомолекулярных гомологов, как правило, может составлять около 1-2 % (рис.1).

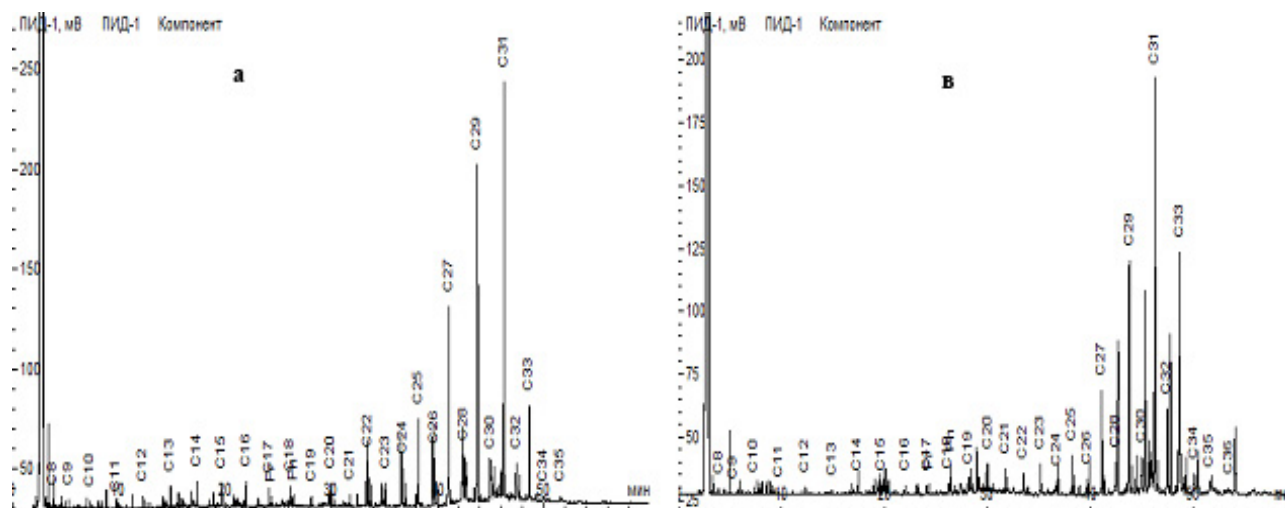


Рисунок 1. Состав n-алканов незагрязненных почв (на примере дерново-подзолистых (а) и серых лесных (в) почв).

Обогащение почв н-УВ в результате загрязнения почвенного покрова нефтью изменяет состав n-алканов. Регистрируется резкое увеличение доли низкомолекулярных соединений. В ранее проведенных работах показано, что на начальных сроках

загрязнения преобладают n-алканы с числом углеродных атомов от  $C_8$  до  $C_{19}$  [7, 13]. В целом отмечается, что с увеличением длины углеродной цепочки, доля высокомолекулярных гомологов постепенно снижается (рис.2).

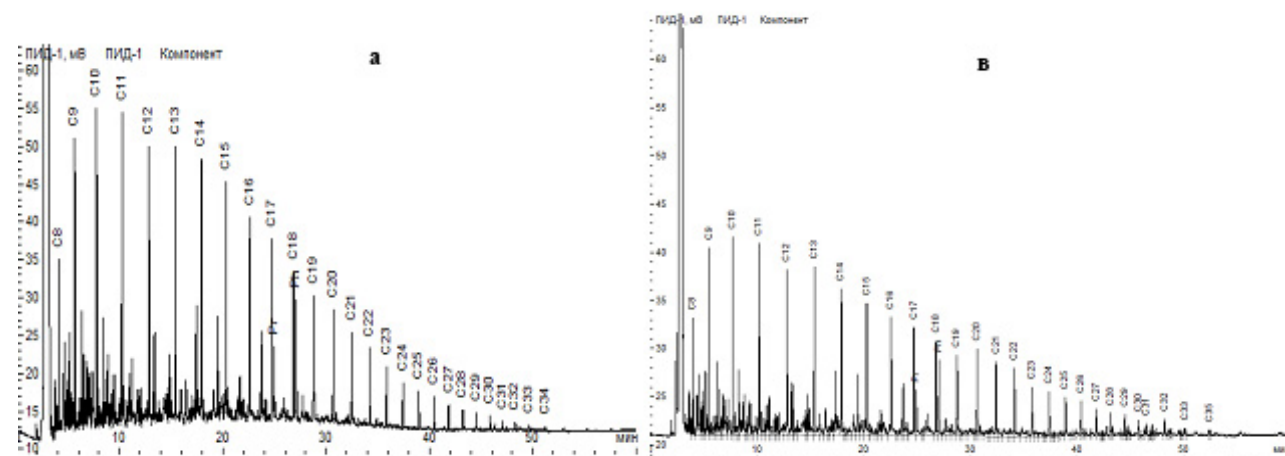


Рисунок 2. Состав n-алканов нефтезагрязненных почв (на примере дерново-подзолистых (а) и серых лесных (в) почв).

Для повышения эффективности мероприятий по восстановлению нефтезагрязненной почвы важным моментом является возможность определения

и контроль биотрансформации нефти. Изменение состава n-алканов за период инкубации представлен на рисунке 3.

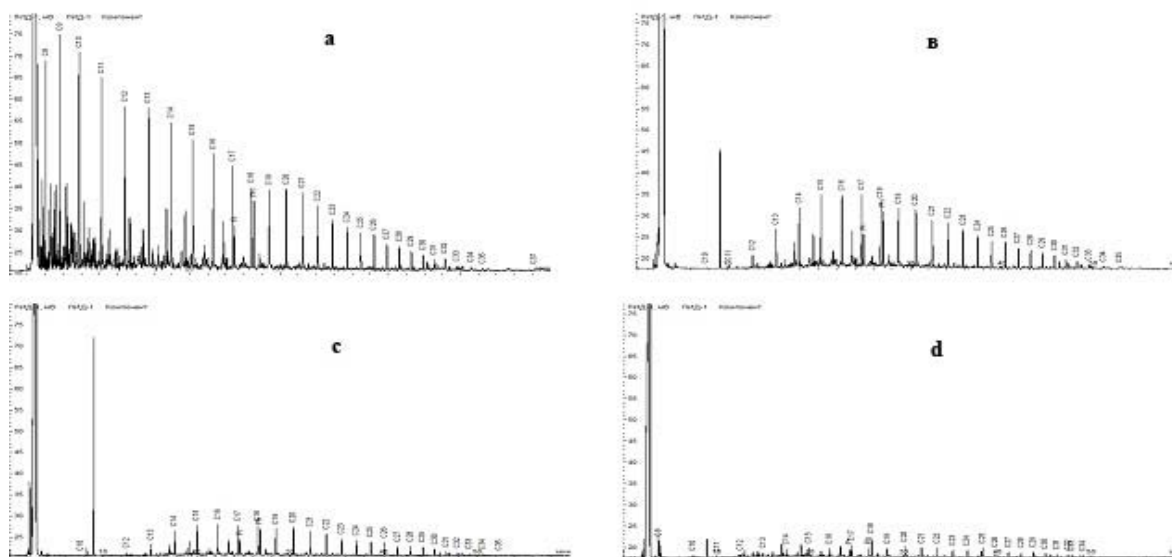


Рисунок 3. Влияние длительной инкубации нефтезагрязненной почвы на изменение состава н-алканов (на примере серой лесной почвы) а – 1 день, в – 7 дней, с – 90 дней, d – 270 дней.

Изменение соотношения н-УВ в нефтезагрязненной почве зависит в основном от двух процессов – физико-химического и биологического. На начальном этапе после загрязнения испарение низкомолекулярных гомологов является основным фактором, приводящим к снижению содержания поллютанта в среде [14]. В течение короткого периода происходит элиминация наиболее токсичных, легколетучих соединений [15]. В дальнейшем при снижении токсичности и адаптации аборигенной микрофлоры основным процессом самоочистки почв является микробиологическая деградация углеводов нефти [16].

Для учета степени микробной деградации н-УВ нами использовался коэффициент, который учитывает отношение суммы низкомолекулярных гомологов к сумме высокомолекулярных (L/H) и рассчитывается по формуле  $L/H = \sum_{C_{21}}^{C_{25}} / \sum_{C_{22}}^{C_{32}}$ . Другим показателем оценки преобразования углеводов является индекс нечетности - CPI, который рассчитывается по формуле:  $CPI = 0,5[(\sum_{C_{25,27,29,31,33}} / \sum_{C_{24,26,28,30,32}}) + (\sum_{C_{25,27,29,31,33}} / \sum_{C_{26,28,30,32,34}})]$ .

В данной работе нами впервые произведена попытка на основе двух аналитических показателей CPI и L/H наглядно представить и удовлетворительно описать этапы деградации н-УВ нефти в почвах. Полученные результаты упрощенных хроматограмм контрольной (незагрязненной) серой лесной почвы и этапов деградации состава н-алканов за период длительной инкубации представлены на рисунках 4 и 5 соответственно. Для каждого рисунка представлены используемые при построении графической модели аналитические показатели CPI и L/H.

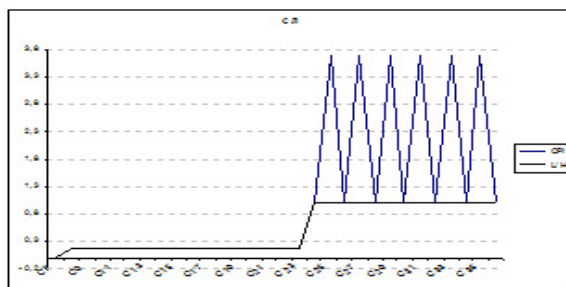


Рисунок 4. Модель состава н-алканов незагрязненной серой лесной почвы (CPI-3,7 L/H-0,17).

Изображенная графическая модель на рисунке 4 соответствует рисунку 2(б), на котором представлена хроматограмма состава н-алканов серой лесной почвы. На рисунке видно, что представленная графическая модель является упрощенным аналогом графика хроматограммы и хорошо отражает основные характеристики состава н-алканов серой лесной почвы.

Анализ графической модели этапов деградации показывает, что основное снижение загрязнителя происходит за счет низкомолекулярных гомологов н-УВ ( $C_{12}-C_{21}$ ). Состав н-алканов высокомолекулярной области является более стабильным, практически не изменяется в течение всего срока инкубации.

Таким образом, использование аналитических показателей имеет большую практическую значимость, поскольку позволяет количественно оценить не только способность к самоочищению различных типов почв, но и определить эффективность используемых рекультивационных мероприятий. Построенные на их основе графические модели позволяют облегчить визуальное восприятие и упростить анализ получаемых хроматограмм.

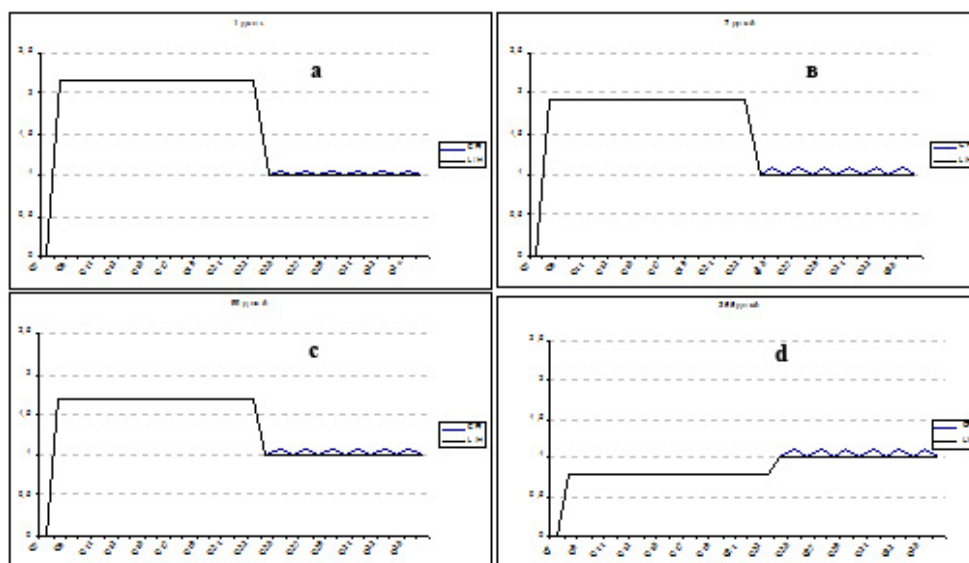


Рисунок 5. Моделирование изменения состава н-алканов на примере загрязненной серой лесной почвы (начальное загрязнение 10%). а - 1 день: CPI – 1,05, L/N – 2,16, б - 7 день: CPI – 1,11, L/N – 1,91, в - 90 дней: CPI – 1,09, L/N – 1,68, г – 365 дней: CPI – 1,12, L/N – 0,79.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.А., Цибарт А.С., Смирнова М.А. Углеводороды в почвах: источники, состав, поведение // Почвоведение, 2015. №10. С. 1195-1209.
2. Пиковский Ю.А., Геннадиев А.Н., Оборин А.А. и др. Углеводородное состояние почв на территории нефтедобычи с карстовым рельефом // Почвоведение, 2008. №11. С. 30-39.
3. Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: МГУ, 1993. – 207 с.
4. Петров А.А. Углеводороды нефти // Наука, Москва, 1984. – 264 с.
5. Stevenson F. J. Lipids in Soil. // J.Am.Oil.Chem. Soc. 1966. № 43. P. 203-206.
6. Lei G. L., Zhang H. C., Chang F. Q., Pu Y., Zhu Y., Yang M. S., Zhang W. X. Biomarkers of modern plants and soils from Xinglong Mountain in the transitional area between the Tibetan and Loess Plateaus. // Quaternary International, 2010. № 218. P. 143–150.
7. Зайнулгабидинов Э.Р., Игнатъев Ю.А., Петров А.М., Хабибуллин Р.Э. Особенности распределения нормальных алканов в современных дерново-подзолистых почвах // Вестник Технологического университета, 2015. т. 18, № 4, С. 271-274.
8. Кальвин М. Химическая эволюция. М.: Мир, 1971. – 283 с.
9. ПНД Ф 16.1.2.22-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органических, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии. М.: 1998. -11 с.
10. Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М., Груздев И.В. Насыщенные углеводороды в фоновых и загрязненных почвах Предуралья // Почвоведение, 2010. №10. С. 1190-1196 (2010).
11. Зайнулгабидинов Э.Р., Игнатъев Ю.А., Петров А.М., Хабибуллин Р.Э. Влияние длительности инкубации на состав нормальных углеводородов при разных уровнях начального содержания нефти в почве // Вестник Технологического университета, 2016. т. 19, №10. С. 56-60.
12. Eglinton G., Hamilton R.J. Leaf epicuticular waxes // Science, 1967. №156. P. 1322-1335.
13. Игнатъев Ю.А., Зайнулгабидинов Э.Р., Петров А.М. Изменение углеводородного состава нефтезагрязненной дерново-подзолистой почвы в стандартизованных условиях инкубации // Вестник Казанского технологического университета, 2014. т.17, № 15. С. 256-260.
14. Wang Z., Fingas M. Study of the effects of Weathering on the Chemical Composition of Light Crude Oil Using GC/MS GC/FID. // J. Microcolumn Separation, 1995. v. 7, №6. P. 617-639.
15. Киреева Н.А., Кузьяхметов Г.Г., Мифтахова А.М., Водопьянов В.В. Фитотоксичность антропогенно-загрязненных почв. - Уфа: Гилем, 2003.- 266 с.
16. Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M. *Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History* // Cambridge, The Biomarker Guide, 2005. № 2. P. 475-1155.



УДК 504.3.054:613.15

### Существующие методы и способы оценки запаха

**С.В. Свицков**, генеральный директор, **Е.И. Горожанкин**, заместитель генерального директора ООО «ОКС Групп», г. Москва, 8. e-mail: [info@ecolo.ru](mailto:info@ecolo.ru).

Как показывает статистика, третья часть всех поступающих жалоб населения на экологические факторы – жалобы на запах. Источником дурнопахнущих выбросов являются, как правило, промышленные предприятия, находящиеся вблизи или в черте населенных пунктов. Решить эти проблемы раньше было крайне сложно, так как нормативная база по запахам отсутствовала. И вот, наконец, Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации был принят ГОСТ 32673-2014, который называется «Правила установления нормативов и контроля выбросов дурнопахнущих веществ в атмосферу». Действие ГОСТ распространяется на Казахстан, Киргизию, Армению и Таджикистан и Россию. В России ГОСТ введен приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 702 от 9 июля 2014 г. и его действие в качестве национального стандарта началось с 1 июля 2015 г.

Наша компания занимается решением вопросов неприятного запаха и его замеров. Общаясь с представителями предприятий и административных органов, мы сталкиваемся с тем, что зачастую люди просто не знают об этом ГОСТ, а кто знает, не представляет, как его практически применять.

ГОСТ состоит из двух частей, что отражено в его названии: Первая часть - это правила контроля запаха в атмосфере. В этой части рассматриваются методы исследования, оборудование и материалы, используемые в ольфактометрии. Во второй части рассматриваются вопросы нормирования.

Сначала о контроле.

При контроле используется метод измерения запаха по степени его воздействия на человека. Т.е. конечным датчиком оценки запаха является нос эксперта. При измерении запаха пользуются методом да/нет, это ольфактрометрический метод, при котором экспертов просят зафиксировать наличие запаха или его отсутствие.

Запах измеряется в единицах запаха. Одна единица запаха это концентрация запаха, которую ощущают 50% экспертов. Нормативы запаха имеют размерность ЕЗ/м<sup>3</sup> [1, 2].

В помощь эксперту объективно оценить силу запаха используется прибор называемый ольфактометр. Ольфактометр обеспечивает дискретное разбавление загрязненного воздуха чистым воздухом. Ольфактометры бывают стационарные (рис. 1) и полевые (рис. 2).



Рисунок 1. Стационарный ольфактометр



Рисунок 2. Оценка интенсивности запаха полевым ольфактометром

Полевой ольфактометр разбавляет загрязненный воздух в 2, 4, 7, 15, 30 и 60 раз, стационарный от 2 до 64 000. Для стационарного ольфактометра отбор проб воздуха на источнике запаха производится в специальные пакеты, которые затем подсоединяются к стационарному ольфактометру (Рис.3).



Рисунок 3. Отбор пробы запаха от иловой карты

Оценка концентрации запаха проводится экспертной группой. При отборе экспертов к ним предъявляются требования: не курить, не пить, не пользоваться парфюмерией, не есть сладости и т.д. Более подробно с методикой измерения запаха можно ознакомиться в указанном ГОСТ.

Теперь о вопросе нормирования, которое тоже упоминается в названии ГОСТ. Во введении к ГОСТу говорится:

«В настоящем стандарте предлагаются некоторые подходы к развитию нормирования запаха, учитывающие как отечественные методы гигиенического нормирования, так и зарубежную практику» [2].

В п. 4 предисловия ГОСТ написано: «Настоящий стандарт соответствует европейскому региональному стандарту EN 13725:2003 [2]. В большинстве стран использующих этот стандарт практикуется подход, согласно которому наличие запаха в атмосферном воздухе населенных пунктов допускается при условии, что вызываемая им «раздраженность» людей будет оставаться на приемлемом уровне.

В мире есть два подхода к установлению лимитов выбросов пахучих веществ в атмосферу: часть стран установило жесткие лимиты, а другая большая часть стран отдала это местной администрации.

В частности, в Чешской республике, где также действует EN 13725 [2], местные органы власти вправе установить лимиты выброса запаха промышленным предприятиям. В этом случае при поступлении жалоб от населения, предприятие, производящее выброс отработанного воздуха в атмосферу, обязано предоставить администрации населенного пункта протоколы-отчеты анализа образцов воздуха, проведенные методом динамической ольфактометрии с указанием количества выброса единиц запаха. В случае превышения установленных для данного вида производства лимитов выброса единиц запаха предприятие обязано принять меры по уменьшению выброса единиц запаха либо установить технологию очистки воздуха, либо снизить объем выброса воздуха в атмосферу. В случае неприятного запаха администрация вправе приостановить работу данного предприятия.

Российский ГОСТ также предлагает устанавливать местные, локальные нормативы запаха, дейст-

вующие на относительно небольшой территории вблизи предприятия, выбросы пахучих веществ, которого негативно воздействуют на население и в дальнейшем при отсутствии превышения, мощность выброса запаха (ЕЗ/с), определенная при инвентаризации, рассматривается как норматив запаха для данного источника. Аналогично нормам ПДВ.

Почему принято решение передать нормирование на места? Это связано с тем, что ряд предприятий вошли в городскую черту много позже своей постройки, т.е. город сам окружил предприятие. И зачастую просто невозможно эти предприятия убрать или перенести в другое место. Например Курьяновские очистные сооружения в Москве, которые обеспечивают очистку половины сточных вод города. Перенос такого объекта практически не возможен, но возможно проведение ряда мероприятий для снижения запаха.

Такой же подход следует проводить к градообразующим или крупным предприятиям. Если же в центре города кто-то организует цех по переработке рыбы с тремя работниками то, такое предприятие, конечно, должно быть перенесено подальше от жилья.

В конце ГОСТ приводится пример нормирования, в котором даётся общий подход к проблеме и конкретные рекомендации по выбору конкретных граничных величин.

Основанием для проведения исследований запаха на предприятии является

- жалобы населения на неприятный запах;
- предписания органов исполнительной власти, осуществляющих контроль атмосферного воздуха;
- желание руководства предприятия.

Начнем с последнего. Откуда желание предприятия берется? Работает крупное предприятие и на него идут жалобы, руководство уверено, что у них все в порядке, а запах дает кто-то другой. В этом случае могут быть проведены определенные исследования и определен реальный источник.

Также руководство предприятия может заказать замеры запаха для проверки эффективности работы оборудования по уничтожению запаха (рис. 4). Но основным инициатором проведения исследований, конечно, является исполнительная власть.

Sample No.	Source		Concentration $c_{OD}$ [ou $\cdot$ m $^{-3}$ ]	Lower limit $c^-$ [ou $\cdot$ m $^{-3}$ ]	Upper limit $c^+$ [ou $\cdot$ m $^{-3}$ ]	Air flow $Q_v$ [m $^3$ ·h $^{-1}$ ]	Odour flow $q_{OD}$ [ou $\cdot$ s $^{-1}$ ]	Efficiency %
4103	Inflow 1	14:50-14:55	3 650	3 249	4 052	15 880	16 101	
4100	Outflow 1	15:00-15:05	2 580	2 296	2 864	16 180	11 596	28,0
4104	Inflow 2	15:18-15:23	5 161	4 593	5 729	22 010	31 554	
4101	Outflow 2	15:29-15:34	2 580	2 296	2 864	23 100	16 555	47,5
4105	Inflow 3	15:51-15:56	7 298	6 495	8 101	15 990	32 415	
4102	Outflow 3	16:04-16:09	2 170	1 931	2 409	16 800	10 127	68,8

Method of sampling: SOP 01 (ČSN EN 13725, ČSN ISO 10780,4. Methodical Guidelines, dep. Of Air Protection-MoE, A Detailed Assessment of The Science and Technology of Odour Measurement, St. Croix Sensory, 1-800-879-9231,2003) – Sampling for determination of odour concentration

Method of analyze: SOP 02 (ČSN EN 13725) Determination of odour concentration by dynamic olfactometry

**Explanatory Notes**

$c_{OD}$  – odour concentration Europe odour unite  
 $q_v$  – volume flow air under operating conditions  
 $q_{OD}$  – flow of odour expressed as the product of concentration and flow

The odorous air samples have been collected from a point emission source and from surface and volume emission sources. "Whole-air" samples have been collected in 5-liter Nalophan® gas sample bags for transport to the odour-testing laboratory.

**Expression of Uncertainty:**

The measurement expanded uncertainty, respectively. 95% confidence interval is calculated as:

$$\text{Upper limit: } \log(c^-) = \log(c_{OD}) - t \cdot \frac{s_r}{\sqrt{n}} \quad \text{Lower limit: } \log(c^+) = \log(c_{OD}) + t \cdot \frac{s_r}{\sqrt{n}}$$

where  $c^-$  is upper limit of confidence interval,  $c^+$  is lower limit of confidence interval,  $t$  is Student's factor (for quantity  $n \rightarrow \infty$  is  $t=2.0$ ),  $s_r$  is standard deviation, where conformity criteria  $s_r=0,1724$ . The standard uncertainty of measurement has been determined in accordance with the documentation.



*Auterská*

Protocol completed by: .....

Dr. Petra Auterská, director

Рисунок 4. Протокол проверки эффективности оборудования по удалению запаха

Как строится работа, если есть жалобы населения и администрация требует от предприятия принять меры [3]:

1) Проводится инвентаризация источников запаха на предприятии.

2) Проведение замеров интенсивности запаха. Построение модели рассеивания запаха от источников (Рис. 5), по аналогии ПДВ.

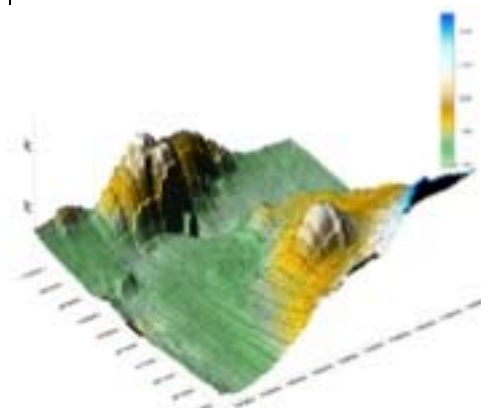
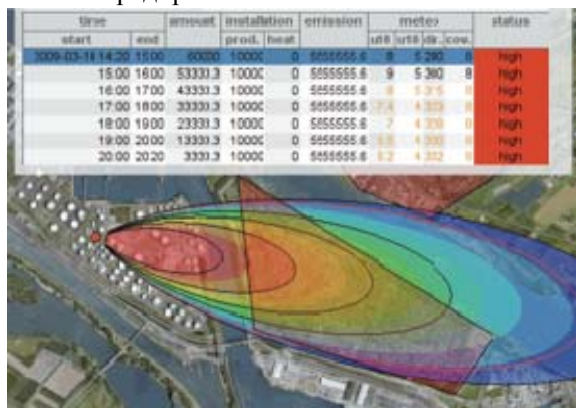


Рисунок 5. Рассеивание запаха от очистных сооружений

По результатам проведенных измерений и математических расчетов составляется отчет с указанием всех источников выброса, источников с наи-

большей концентрацией запаха, источников, от которых запах распространяется на территорию населенных пунктов и в какой концентрации. Такие



расчеты наносятся на карту местности, где по изолинии отчетливо видны границы распространения запаха и его концентрация. При проведении таких расчетов учитываются все необходимые факторы, влияющие на распространение запаха, в том числе роза ветров, температура, влажность, характер местности и т. д. Следующий 4 этап исследований это расчет модели концентрации запаха на предприятии так, чтобы он не ощущался в жилой зоне.

3) Т.е. разработка мероприятий, направленных на снижение интенсивности запаха (рис.6).

Этот примерный план для конкретного производства может быть несколько другим.

В заключение хотим еще раз подчеркнуть, что появившийся ГОСТ позволяет решать вопросы запаха, опираясь на официальную нормативную базу.



Рисунок 6. Разработка плана мероприятий удаления запахов от очистных сооружений. Зона распространения запаха.

Опыт работы нашей компании «ОКС Групп» показывает, что эффективное решение проблемы распространения запаха от промышленных выбросов является успешным при комплексном и грамотном подходе и с применением современных технологий очистки воздуха. В частности для очистных сооружений оптимальным является применение адсорбционных фильтров для организованных источников выбросов и технологии «Мокрый барьер» для неорганизованных [4, 5].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. EN 13725-2003 European Dynamic Olfactometry

Standard.

2. ГОСТ 32673-2014. Правила установления нормативов и контроля выбросов дурнопахнущих веществ в атмосферу.

3. С.В. Свицков, Д.А. Данилович, В.Н. Азаров. Очистные сооружения как источник неприятного запаха: причины, характеристики и методы борьбы. Water supply and sanitary technique, 2016, № 7, С.

4. ИТС10-2015 «Очистка сточных вод с использование централизованных систем водоотведения поселений, городских округов», Москва, 2015.

5. Control of Odors and Emissions from Wastewater Treatment Plants, WEF, USA, 2004.

УДК 504.064.38

### Применение российского аналога хромато-масс-спектрометра для целей экологического контроля и охраны окружающей среды

**Н.В. Маслов**<sup>1,2</sup>, гл. специалист, **Х.М. Сафиуллина**<sup>1</sup>, начальник инспекции, **М.И. Евгеньев**<sup>2</sup>, д.х.н., проф.  
1 Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан, г. Казань, e-mail: Nikita.Maslov@tatar.ru  
2 ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань

**Введение.** В современной России особое внимание уделяется инновационному пути развития производства и науки. Новые разработки техники, оборудования, материалов, технологии предполагают знания состава и свойств вещества. Кроме того, безопасность государства в современном мире, в том числе и экологическая, не может быть обеспечена без применения эффективных методов анализа вещества различной природы.

Весьма эффективными приборами контроля качества оказались хромато-масс-спектрометры – одни из наиболее распространенных современных аналитических приборов. Масс-спектрометрия – как область аналитических измерений, требует довольно сложных приборов, а также методического и метрологического обеспечения. Этот метод обладает хорошей наглядностью, универсальностью и информативностью, позволяет достигать высокой чувствительности и точности, что способствует

ет его широкому распространению в различных сферах деятельности, в том числе и экологии.

Стоимость хромато-масс-спектрометрического оборудования и его эксплуатации, подготовки квалифицированных специалистов, информационного, программного и методического обеспечения до сих пор велика. Необходимо заметить, что в тех организациях, которые не могут обеспечить весь спектр необходимой для масс-спектрометрии деятельности, результативность и эффективность работы на масс-спектрометрах низка, даже при наличии хорошего современного оборудования.

Большинству из действующих организаций приходится самим обеспечивать себя всем необходимым: разработкой и изготовлением оборудования, программного, методического, метрологического и информационного обеспечения, подготовкой кадров и т.д. Так отечественное предприятие ЗАО СКБ "Хроматэк" (г.Йошкар-Ола, республика Марий Эл, Россия) выпускает российский хромато-масс-спектрометр "Хроматэк-Кристалл" [1].

Один из таких хромато-масс-спектрометров проходит апробацию в Центральной специализированной инспекции аналитического контроля Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан (далее – ЦСИАК Минэкологии РТ) в сфере экологии и контроля качества объектов окружающей среды.

**Объекты и методы.** ЦСИАК Минэкологии РТ проводит эколого-аналитический контроль различных объектов окружающей среды таких, как природные [2, 3], в том числе питьевые, и сточные воды, атмосферный воздух, промышленные выбросы, почвы, донные отложения, отходы производства и потребления, атмосферные осадки и другие. Пробоотбор осуществляется специалистами ЦСИАК Минэкологии РТ согласно нормативным документам [4-9].

Метод измерения подбирается в зависимости от типа анализируемого объекта и вида аналитической задачи:

□ первый метод основан на концентрировании анализируемых веществ из воздуха на твердый сорбент, последующей термодесорбции, газохроматографическом разделении на капиллярной колонке, идентификации по масс-спектрам и количественном определении по градуировочным характеристикам;

□ метод статического парофазного газохроматографического анализа основан на газовой экстракции анализируемых веществ из водных проб и вытяжек с последующим газохроматографическим разделением на капиллярной колонке, идентификации по масс-спектрам и количественном определении по градуировочным характеристикам;

□ метод жидкостной экстракции основан на извлечении анализируемых веществ растворителем, концентрировании экстракта с последующим газохроматографическим разделением на капиллярной колонке, идентификации по масс-спектрам и количественном расчете по градуировочным характеристикам.

Концентрирование анализируемых веществ из воздуха на твердый сорбент осуществляется с помощью аспиратора "Хроматэк ПВ-2", разработанного специально для отбора проб воздуха на сорбционные трубки при проведении хроматографического анализа. Двухстадийный термодесорбер ТДС-1 предназначен для проведения анализа летучих компонентов в воздухе, сконцентрированных на твердый сорбент. Наличие дополнительной ловушки позволяет проводить фокусирование пробы перед направлением ее в хроматографическую колонку. Для анализа летучих компонентов в воде и почве методом статического равновесия паровой фазы используется дозатор равновесного пара ДРП [10].



Рисунок 1. Общий вид хромато-масс-спектрометра

При выполнении измерений применяется отечественный газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с установленной капиллярной колонкой ВРХ-VOL длиной 60 м и внутренним диаметром 0,32 мм. Для идентификации соединений используется библиотека масс-спектров «NIST 14». Общий вид прибора показан на рис. 1.

Каждый прибор проходит государственную метрологическую поверку. Специально подобранные инженером ЗАО СКБ «Хроматэк» настройки и условия хроматографического анализа позволяют более эффективно проводить эколого-аналитические измерения с высокой точностью. Обработка полученных результатов проводится на базе программных комплексов «Хроматэк Аналитик» и «Хроматэк Спектр».

**Результаты и их обработка.** Анализ летучих органических соединений в объектах окружающей среды проводится на хромато-масс-спектрометре в условиях, представленных в таблице 1.

Таблица 1.

Условия хроматографического анализа

<b>Термодесорбер</b>	<b>Двухстадийный ТДС-1</b>
Объем пробы	1 дм <sup>3</sup>
Ловушка	Tenax TA
Температура крана	220°C
Температура переходной линии	220°C
Тип газа-носителя	гелий
Тип газа продувки	гелий
Расход газа-носителя	5,0 мл/мин
Расход продувочного газа	20,0 мл/мин
Время нагрева	2 мин
Температура ловушки (нижняя)	-10°C
Температура ловушки (верхняя)	270°C
Температура сорбционной трубки	250°C
Время десорбции	5 мин
<b>Газовый хроматограф</b>	<b>Хроматэк «Кристалл 5000.2»</b>
Капиллярная колонка	ВРХ-VOL, 60m x 0.32mm x 1.8µm
Газ-носитель	гелий, постоянный поток 1,3 мл/мин
Температура колонки	50°C (3 мин), 15°C/мин до 250°C, 250°C (10 мин)
Температура испарителя	250°C
Деление потока	1:10
<b>Масс-спектрометрический детектор</b>	<b>МСД «Хроматэк-Кристалл»</b>
Температура ионного источника	200°C
Температура переходной линии	250°C
Тип ионизации	электронная ионизация
Ток эмиссии	50 мкА
Диапазон сканирования	35-350 а.е.м.
Число сканов в секунду	1
Коэффициент усиления детектора	3 x 10 <sup>5</sup>

На рис. 2 приведена хроматограмма по полному ионному току атмосферного воздуха рядом с местом сброса отхода неизвестного состава.

С помощью масс-спектрометрического детектора, обладающего высокой чувствительностью, проведено качественное исследование содержащихся компонентов в пробе (рис. 3). Идентификация по масс-спектрам позволяет определить неиз-

вестные компоненты в анализируемой пробе. В таблице 2 приведены результаты идентификации неизвестных компонентов в атмосферном воздухе. Высокий процент идентичности (P, %) полученных масс-спектров библиотечным масс-спектрам позволяет достаточно точно определить неизвестный компонент.

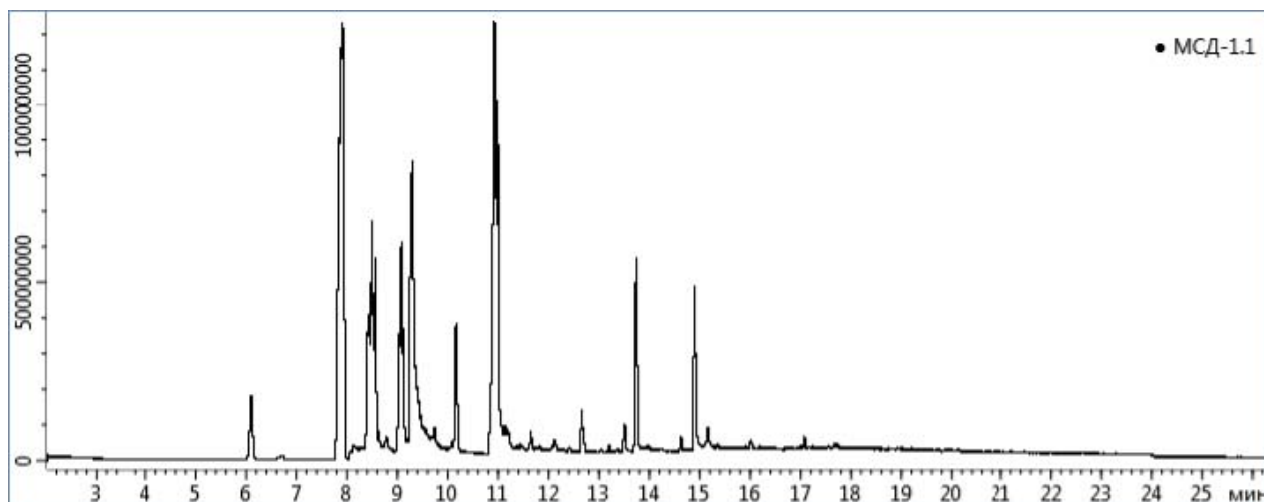


Рисунок 2. Хроматограмма атмосферного воздуха

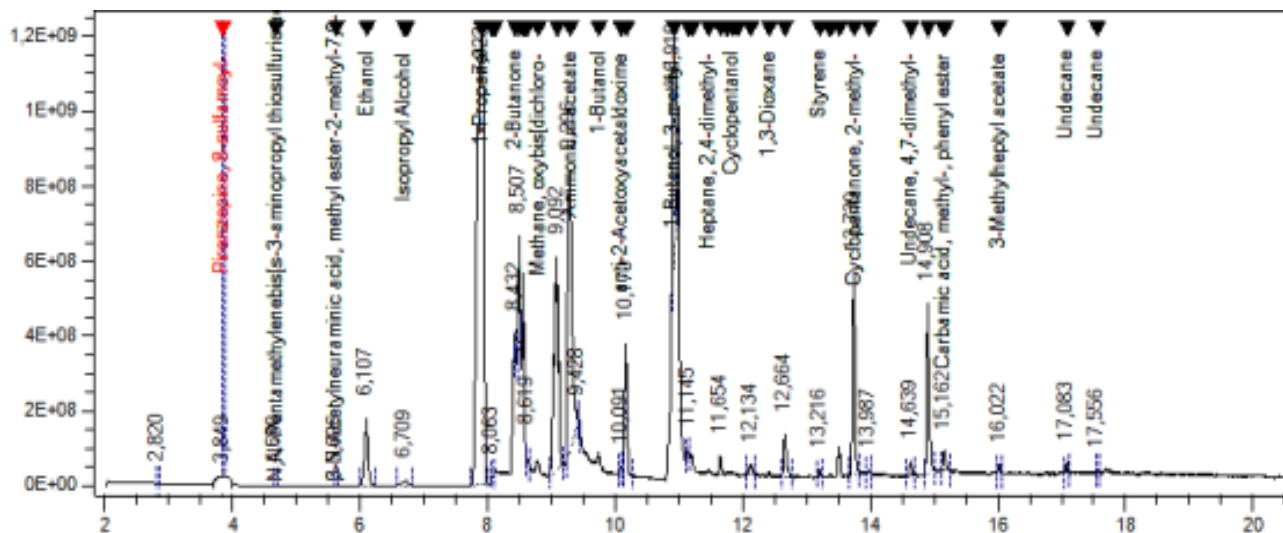


Рис. 3. Хроматограмма качественного анализа атмосферного воздуха

Таблица 2.

Идентификация компонентов в пробе

Время удерживания, мин	Компонент	P, %
6,107	Этанол	68,23
7,900	Пропанол-1	86,55
8,507	2-бутанон	65,78
9,090	Изобутиловый спирт	62,39
9,300	Ацетат аммония	79,97
10,180	Пропилацетат	84,84
10,920	3-метилбутанол-1	53,01
13,750	Метилциклопентанон	54,94
14,900	2-этилгексанол	21,66

**Заключение.** Метод хромато-масс-спектрометрии позволяет определять летучие, а также малолетучие органические компоненты практически в любых объектах окружающей среды. Высокая чувствительность прибора позволяет находить токсичные вещества на уровне предельно-допустимых концентраций и ниже. Данная чувст-

вительность достигается практически полным извлечением соединений из пробы и их последующим концентрированием на сорбенте. Данный прибор подходит для проведения аналитических работ в области экологии и незаменим в любой испытательной лаборатории.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Компания "Хроматэк" представляет хромато-масс-спектрометр с квадрупольным масс-селективным детектором Хроматэк // Аналитика. – 2014. – № 2. – С. 55.
2. Маслов Н.В. Применение статистических методов при мониторинге содержания фенола в составе поверхностных вод озер экосистемы Кабан / Н.В. Маслов, Н.И. Мовчан, В.А.Трутнева // Вестник технологического университета. – 2015. – № 6. – С. 179-184.
3. Маслов Н.В. Содержание фенола в поверхностных водах озер экосистемы Кабан / Н.В. Маслов, М.И. Евгеньев, Ф.М. Гумеров // Тезисы докладов X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2016». – Углич, 2016. – С. 104.
4. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб // М.: ФГУП «Стандартинформ», 2013. – 35 с.
5. ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007. Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Часть 1. Отбор проб методом прокачки // М.: ФГУП «Стандартинформ», 2008. – 35 с.
6. ПНД Ф 12.1.1-99. Методические рекомендации по отбору проб при определении концентраций вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий // М.: Госкомитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1999. – 14 с.
7. ГОСТ 17.4.3.01-83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб // М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. – 4 с.
8. РД 52.24.609-2013. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов// Ростов-на-Дону: ФГБУ «ГХИ», 2013. – 39 с.
9. ПНД Ф 12.4.2.1-99 Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения // М.: Госкомитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1999. – 18 с.
10. ЗАО СКБ «Хроматэк» - производство газовых хроматографов, хромато-масс-спектрометров, ЯМР Анализаторов [Электронный ресурс] // ЗАО СКБ «Хроматэк». – Йошкар-Ола, 2016. – Режим доступа: <http://chromatec.ru>, свободный.

Издательство «Экоцентр»  
Без объявл. – 2016

---

Отпечатано с готового оригинал-макета. Печать RISO.

Бумага офсет. Формат 60\*84 1/8.

Объем 10,5 п.л. Тираж 150 экз. Заказ 2.

---

Отпечатано на полиграфическом участке изд-ва «Экоцентр»  
г. Казань, ул. Короленко 120, А21 №5