

Введение Работа предприятий органического синтеза и нефтехимии сопряжена с образованием опасных отходов, загрязнённых углеводородами — шламов. Биотехнологическое обезвреживание этих отходов затруднено ввиду характерных для них высокой токсичности и загрязнения [1] и типичного вязкого состояния шламов, ограничивающего аэрацию в их толще. В абсолютном большинстве случаев существующие примеры биологического обезвреживания шламов основаны на разбавлении отхода за счёт внесения наполнителей, например, почвы [2,3]. Данный приём позволяет значительно снизить токсичность шламов и усилить аэрацию их толщи, что ускоряет деградацию загрязнителей [4]. Однако, при этом увеличиваются стоимость переработки и объём конечного продукта, содержащего остаточное загрязнение. Настоящая работа посвящена подготовке шлама предприятия органического синтеза ОАО «Казаньоргсинтез» (г. Казань, Республика Татарстан) к последующему биологическому обезвреживанию за счёт действия естественного замораживания и оттаивания и агротехнической обработки. Известно, что замораживание и оттаивание во многих случаях является эффективным способом обезвреживания нефтешламов и иных водо-нефтяных эмульсий [2,3,5]. Циклы замораживания и оттаивания являются также одним из основных механизмов образования механически прочных агрегатов в почвах [6]. Ранее полученные нами результаты свидетельствуют об эффективности применения данного подхода для обработки шлама ОАО «Казаньоргсинтез» [7], продемонстрированы дестабилизация структуры исследуемого шлама и его обезвреживание. Обезвреженный шлам обладает меньшей токсичностью, благоприятной структурой и пригоден для агротехнической обработки, что делает его доступным для дальнейшего биологического обезвреживания. В настоящей работе в условиях крупного полевого эксперимента проведена подготовка шлама ОАО «Казаньоргсинтез» к биологическому обезвреживанию и оценены достигнутые характеристики подготовленного шлама. Кроме того, оптимизированы условия дальнейшей переработки шлама и осуществлена его модельная переработка. Экспериментальная часть Характеристика объекта. В работе использован шлам предприятия ОАО «Казаньоргсинтез» (Россия, Республика Татарстан, г. Казань), одного из крупнейших химических предприятий в Российской Федерации. Изучаемый шлам образуется при первичной очистке сточных вод предприятия и представляет собой смесь компонентов, которые при оттаивании отделяются от объёма стоков вследствие оседания или всплытия. Основные компоненты в составе шлама – это остатки сточной воды, органические компоненты (преимущественно углеводороды) и механические примеси (минеральные остатки, соли и продукты коррозии оборудования). Подготовка шлама. Основываясь на ранее полученных данных о благоприятном эффекте замораживания и оттаивания на свойства шлама ОАО «Казаньоргсинтез» [7], провели обработку данного отхода за счёт

комплексного воздействия замораживания и оттаивания и агротехнической обработки. В начале холодного сезона отход с помощью погрузчика извлекли из действующего накопителя и распределили слоем толщиной около 0,3 м на бетонированном дне свободного шламонакопителя, оборудованного дренажной системой. В начале тёплого сезона после оттаивания и частичного обезвоживания шлама его обработали мотокультиватором. Определили оптимальную дозировку азота для достижения максимальной респираторной активности микрофлоры и внесли аммиачную селитру в оптимальной дозировке. Провели повторное вспахивание, по мере высыхания шлама осуществляли полив. Через 14 сут обработки повторно определили оптимальную дозировку азота и внесли аммиачную селитру с поливом. В ходе обработки осуществляли мониторинг фитотоксичности отхода, обработку считали законченной при достижении фитотоксичности менее 50%. Отбор проб. В ходе подготовки шлама для мониторинга его свойств периодически осуществляли отбор проб из 5 точек, равномерно распределяемых по поверхности обрабатываемой площадки. Отбор проводили цилиндрическим пробоотборником на всю глубину слоя шлама. Пробы усредняли методом конверта, отбирали посторонние включения и просеивали через сито 2 мм. Отбор проб для оценки физической структуры шлама проводили отдельно, вырезая керн цилиндрической формы и постепенно надвигая на него стеклянный стакан, для уменьшения повреждения структуры шлама. Отбор шлама для осуществления лабораторных экспериментов и деляночного эксперимента осуществляли аналогично. Подбор оптимальных форм и доз удобрений и источника полива. Использовали подготовленный к биологическому обезвреживанию шлам. Оценивали дыхательную активность микрофлоры отхода при варьировании источника орошения (водопроводная вода; очищенная вода из вторичных отстойников; иловая жидкость), форм и доз удобрений. К пробам отхода (по 50 г, сухой вес) добавляли в контрольных вариантах (без удобрений) по 15 мл увлажняющей жидкости из различных источников. В опытных вариантах к пробам отхода во вносимой жидкости растворяли удобрения в различной дозировке – сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (6 г/кг), аммиачной селитры NH_4NO_3 (0,9, 3,5, 7,4 г/кг) аммофоски $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (2,5 г/кг), мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (2,6 г/кг), и совместно аммиачную селитру и суперфосфат (3,5 г/кг и 1 гР/кг, соответственно). После 24 ч инкубации подготовленных проб при комнатной температуре (22-23°C) их герметично закрывали и определяли дыхательную активность микрофлоры газохроматографическим методом [8]. Скрининг растений-фитомелиорантов. Скрининг производили путём отбора наиболее устойчивых растений, определяя фитотоксичность прошедшего подготовку шлама в соответствии с ISO 11269 [9]. В качестве контроля использовали незаягрязнённый выщелоченный чернозём. Использованные растения: горох (*Pisum sativum*), люцерна (*Medicago sativa*), клевер (*Trifolium pratense*), козлятник (*Onobrychis viciaefolia*), ячмень (*Hordeum*

vulgare), овёс (*Avena sativa*), овсяница (*Festuca pratensis*) и тимopheевка (*Phleum pratense*). Полевой эксперимент по оптимизации фиторемедиации.

Осуществляли подбор оптимальных условий для фиторемедиации шлама при внесении удобрений и наполнителей. Для размещения шлама использовали деревянный каркас (рис. 1), установленный на слой мелкого гравия, укрытого металлической сеткой (размер ячеек 1мм). Рис. 1 – Каркас для проведения деляночного опыта Вносимую фитомассу измельчали до длины стеблей 5-7 см. Удобрения – аммиачную селитру и суперфосфат – вносили в гранулированном виде. Используемая доза удобрений (1 г $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{кг}$ + 0,6 г /кг) была меньше дозы, экспериментально определённой как оптимальная для дыхательной активности микрофлоры (3,5 г $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{кг}$ + 1 г суперфосфата/кг), для снижения ингибирующего действия на растения. После внесения наполнителей и удобрений шлам перемешивали и высевали семена растений, показавших устойчивость к токсическому действию шлама, а именно гороха *Pisum sativum* L. и овса *Avena sativa* L.. Анализ химического состава шлама. Содержание органического углерода определяли методом мокрого сжигания бихроматом калия по Тюрину в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26213-91), содержание углеводов – гравиметрически, с использованием исчерпывающей экстракции хлороформом в аппарате Сокслета. Влажность рассчитывали после высушивания шлама при 105°C до постоянного веса, с учётом содержания летучих компонентов. Фитотоксичность. Токсичность шлама по отношению к растениям оценивали в соответствии с методом ISO 11269 [9]. Данные выражали в % ингибирования либо рассчитывали EC50 – показатель, определяемый как массовая доля шлама в смеси с почвой или водой, оказывающая 50% ингибирующий эффект по отношению к тест-объекту. В качестве контроля использовали выщелоченный чернозём. Статистическая обработка. Все варианты экспериментов проводили не менее чем в трех повторностях. Представление данных в тексте: $M \pm N$, где M – среднее арифметическое, N – стандартное отклонение, данные в графиках представлены аналогично. Результаты исследований и обсуждение Результаты полевого эксперимента по подготовке шлама. В ходе подготовки шлама к биологическому обезвреживанию было достигнуто его обезвоживание, частичное снижение уровня загрязнения и изменение физической структуры (табл. 1). Таблица 1 – Изменение химического состава и характеристик физической структуры шлама ОАО «Казаньоргсинтез» в полевом эксперименте

Характеристика	Исходный шлам	Обработанный шлам
Влажность, %	75 ± 3	20 ± 4
Плотность, г/см ³	$1,6 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,2$
Пористость, %	$0,76 \pm 1$	$0,67 \pm 1,3$
Водоудерживающая способность, %	$67 \pm 1,3$	$44 \pm 0,9$
Углеводы, г/кг	$96,1 \pm 15,0$	$83,7 \pm 7$
Окисляемые бихроматом компоненты, гС/кг	$124,5 \pm 9,6$	$108,1 \pm 13$

При обезвоживании отхода произошло также закономерное снижение его плотности и водоудерживающей способности. В объёме шлама образовалось поровое пространство. Ранее нами было показано, что воздействие

замораживания и оттаивания ускоряет обезвоживание масс шлама и уплотнение его твёрдой фазы и, тем самым, переход масс шлама в состояние рыхлого твёрдого субстрата [7]. Данный переход, в свою очередь, кардинальным образом улучшает условия для биологической деградации загрязнений в толще отхода, по сравнению с исходным состоянием шлама в виде вязкой однородной эмульсии, в которой отсутствуют поры. Принципиальное значение имеет тот факт, что изменения физической структуры шлама, достигнутые в ходе его обработки, имеют необратимый характер. Снижение значений водоудерживающей способности шлама в ходе обработки означает, что вторичное насыщение водой частично обезвоженного отхода не вызывает его обратного преобразования в состояние исходной вязкой эмульсии. Таким образом, воздействие комплекса абиотических факторов и собственной микрофлоры вызывает необратимый переход шлама из состояния вязкой эмульсии в рыхлый твердый субстрат, что важно для проведения его дальнейшего биологического обезвреживания. Произошло также снижение уровня загрязнения отхода углеводородами и снижение содержания органических компонентов. Данные изменения были сопряжены также со снижением токсичности шлама. Результаты мониторинга фитотоксичности в ходе обработки шлама указывают на его постепенную детоксикацию за этот период (табл. 2). В исходном состоянии отход характеризовался 100% токсичностью по отношению к кукурузе и гороху, подавляя прорастание семян, рост и развитие проростков. EC50 (при разбавлении отхода незагрязнённой почвой) находилась на уровне $20 \pm 7\%$ (таблица 2). После обработки токсичность шлама составляет менее 50%, что позволяет осуществлять выращивание растений-фитомелиорантов без разбавления отхода, с повышением дозы высева семян. Таблица 2 – Изменение фитотоксичности шлама ОАО «Казаньоргсинтез» в ходе его подготовки

Время обработки, сут	0	7	14	21	28	Единица оценки EC50, %
Токсичность, % Кукуруза	29 ± 9	35 ± 4	44 ± 3	65 ± 2	29 ± 3	
Горох	22 ± 3	33 ± 5	40 ± 4	73 ± 2	34 ± 5	

Снижение токсичности шлама могло происходить за счёт действия нескольких факторов. В ходе обработки при появлении аэрации в толще отхода происходит микробная деградация его компонентов, оказывающих токсическое действие на растения. Кроме того, в объём исходной вязкой шламовой массы, содержащей большое количество гидрофобных компонентов, не проникает кислород, необходимый для прорастания семян растений и их развития [10]. Поэтому преобразование структуры шлама также способствовало снижению его фитотоксичности. Таким образом, результаты подготовки шлама в условиях полевого эксперимента свидетельствуют, что использование замораживания и оттаивания и несложной агротехнической обработки позволяет провести успешную подготовку шламов к биологическому обезвреживанию. Скрининг растений-фитомелиорантов. Испытанные растения продемонстрировали различную устойчивость к токсическому действию обработанного шлама.

Наилучшей всхожестью семян в обработанном шламе обладали горох (около 80%), ячмень (65%), овес (около 80%) и овсяница (65%) (рисунок 2). В отношении накопления биомассы корней и побегов, большинство растений имели показатели на уровне 60-70% (данные не представлены). По сумме значений всех трех параметров роста на обработанном шламе наиболее устойчивыми растениями являются ячмень, овес и овсяница, представители семейства Злаковые. Рис. 2 – Прорастание семян различных растений на подготовленном шламе ОАО «Казаньоргсинтез» Из этих трёх токсикотолерантных злаков для дальнейшей фиторемедиации был использован овёс. Согласно данным литературы, совместный посев овса с культурой семейства бобовых – горохом может способствовать ускорению обезвреживания отхода, так как при этом будут проявляться достоинства использования обоих растений [11]. Так, для овса, как и для других представителей семейства Злаковые характерно формирование мощной корневой системы, которая пронизывает большой объём загрязнённого субстрата и, тем самым, способствует его обезвреживанию [11,12]. Важным достоинством бобовых является их способность к образованию симбиотических связей с микроорганизмами-азотфиксаторами [13]. Такой симбиоз может способствовать обезвреживанию загрязнённых объектов, так как дефицит соединений азота является одним из основных факторов, лимитирующих биологическую деградацию углеводов [1]. Посевы смешанных культур при проведении фиторемедиации могут также вызывать усиление развития растений и, соответственно, обезвреживания загрязнённых объектов [13]. В частности, при смешанном посеве люцерны и плевела отмечено увеличение их биомассы более чем в два раза, по сравнению с монокультурами [14]. Дыхательная активность микрофлоры шлама при варьировании форм и доз удобрений. Внесение различных форм и доз удобрений оказывает значительное стимулирующее влияние на дыхательную активность микрофлоры обработанного шлама (рис. 3). Наибольший стимулирующий эффект оказала аммиачная селитра в количестве 3,5 г/кг сухого шлама в сочетании с внесением 1 г/кг суперфосфата. Увеличение дозы аммиачной селитры до 7 г/кг не сопровождалось пропорциональным повышением эмиссии CO₂. Это согласуется с данными других работ, в которых отмечено повышение токсичности при увеличении дозы вносимых удобрений сверх оптимума [15]. Результаты полевого эксперимента. Согласно полученным данным, внесение наполнителей и удобрений улучшает состояние использованного растения-фитомелиоранта, овса *Avena sativa* L. (рисунок 4). Внесение удобрений в обработанный шлак стимулировало рост тестируемого растения-фитомелиоранта (рисунок 4). При внесении 1 г N/кг и 0,6 г P/кг накопление биомассы растений по сравнению с контролем (шламом без удобрений и наполнителей) увеличилось на 80%, несмотря на то, что данные дозы превышают рекомендуемые для почв [13]. Добавление любого из исследуемых наполнителей на фоне данного количества

удобрений улучшает состояние растений-фитомелиорантов. Наивысшая стимуляция была отмечена в варианте с внесением опилок (20%). Наилучшие результаты в отношении стимуляции развития овса *Avena sativa* L. получены в варианте с внесением смеси наполнителей и половинной дозы удобрений. Известно, что внесение наполнителей может ускорять процессы биологического обезвреживания шлама как за счёт изменения его физических свойств, так и за счёт снижения токсичности компонентов отхода при разбавлении [4].

Рис. 3 – Дыхательная активность микрофлоры обработанного шлама при варьировании форм и доз удобрений. Р — суперфосфат

Рис. 4 – Влияние внесения наполнителей и удобрений на рост овса на подготовленном шламе ОАО «Казаньоргсинтез». Обозначения: У – удобрение (нитрат аммония), О — опилки, Ф – фитомасса

Внесение наполнителей улучшает структуру обрабатываемого субстрата и увеличивает его пористость. Поскольку именно через объём пор кислород проникает в толщу отхода, подобные изменения его физической структуры благоприятны для его обезвреживания. Подобный эффект был продемонстрирован в эксперименте по ремедиации нефтезагрязненной почвы, в котором внесение наполнителей (сена, соломы и опилок) отражалось не только на физической структуре, но и на ходе ремедиации в целом [4]. Аналогичные данные получены в работах по обезвреживанию шлама методами ландфарминга и компостирования, в рамках которых отход смешивался с почвой и соломой [16]. Внесение наполнителей удорожает обработку по сравнению с использованным в данной работе способом подготовки шлама, но может быть целесообразно при наличии доступных наполнителей в виде отходов или неблагоприятных погодных условиях, замедляющих переработку шлама. Полученные нами данные свидетельствуют, что проведённая подготовка шлама ОАО «Казаньоргсинтез» позволила достичь изменения его структуры и токсичности до значений, позволяющих осуществить фиторемедиацию отхода без его разбавления. В ходе оптимизации схемы обработки отхода достигнуты высокие показатели дыхательной активности микрофлоры и роста растений, что свидетельствует о благоприятной перспективе для проведения фиторемедиации подготовленного шлама.