

УДК 504.064.45

Р. З. Агзамов, А. С. Сироткин, О. Б. Братилова,  
С. Е. Петров, А. И. Хацринов, Ю. М. Михайлов

## БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Ключевые слова:* нитроцеллюлоза, отходы, утилизация, микроорганизмы, черви.

*Проведен анализ биологических методов утилизации отходов производства нитроцеллюлозы. Рассмотрены современные подходы к утилизации и обезвреживанию сточных вод производства нитроцеллюлозы, в том числе образующихся осадков. Представлены активные микроорганизмы-деструкторы нитроцеллюлозы, а также виды червей пригодные для вермикомпостирования осадков нейтрализованных сточных вод производства нитроцеллюлозы.*

*Key words:* nitrocellulose, waste, utilization, microorganisms, worms.

*Conducted analysis of biological methods of waste disposal of production of nitrocellulose. Considered current approaches to the utilization and neutralization of waste waters of the production of nitrocellulose, including formed precipitation. Presented active microorganisms-destructors of nitrocellulose, as well as the types of worms suitable for vermicomposting of waste of neutralized waste water of production of nitrocellulose.*

### Введение

Искусственные полимеры на основе нитратов целлюлозы находят широкое применение в производстве порохов, фильтрующих материалов, лаков, красок, искусственных кож, целлюлоида.

В процессе производства неминуемо образуются отходы. При этом необходимо отметить, что ди- и тринитраты целлюлозы с содержанием азота свыше 10 %, находящиеся в составе отходов, являются условно взрывоопасными.

Кроме того, зачастую возникает угроза нарушения экологического равновесия. Отходы производства нитроцеллюлозы (НЦ), являясь нетоксичным материалом [1], в больших объемах приравниваются к веществам с выраженным мутагенным действием [2].

Накопление в окружающей среде природных материалов даже с минимальной токсичностью не может быть безопасным для биоты [3], т.к. влечет за собой смещение биологического равновесия в сторону доминирующего развития организмов-деструкторов этих материалов, и, как следствие, обуславливает прямые или опосредованные изменения трофических связей: микроорганизмы-животные-человек.

Применяемые в настоящее время методы обработки отходов производства нитроцеллюлозы имеют ряд существенных недостатков. Физико-химические методы: мембранная фильтрация с применением коагулирующих агентов, химический гидролиз, сжигание [4,5] являются затратными и экологически небезопасными. Компостирование и захоронение отходов [6], в силу непредсказуемости биохимических процессов, вызываемых случайной микрофлорой, не дают точного прогноза результатов ее ферментативной активности в отношении как самой нитроцеллюлозы, так и продуктов ее разложения.

Таким образом, возникает настоятельная необходимость проведения анализа существующих методов биологической утилизации отходов производства нитроцеллюлозы.

### Биологические методы очистки сточных вод производства НЦ

Проблема очистки сточных вод чрезвычайно актуальна для предприятий, производящих нитроцеллюлозу, поскольку при их получении образуется большое количество сточных вод, содержащих, с одной стороны, высокие концентрации растворенных примесей (минеральных солей), с другой стороны, значительное количество взвешенных (нерастворенных и коллоидных) нитроцеллюлозных частиц различной степени измельчения.

Многие проблемы очистки сточных вод решаются с помощью биологических методов, поскольку в результате деятельности микроорганизмов-обитателей биологических очистных сооружений (БОС) происходит не только снижение концентрации загрязняющих веществ, но биооконверсия многих ксенобиотиков, токсикантов и поллютантов в неопасные соединения.

В настоящее время могут быть предложены различные методы биологического обезвреживания органических нитратсодержащих соединений.

Так, например, бактериальная культура *Aspergillus fumigatus* способна расти на пироксилине в питательной среде, содержащей углерод и лишенной азота, при этом данные микроорганизмы потребляют лишь азот нитратов целлюлозы, не затрагивая углеродных связей [7].

Поскольку стоки производства НЦ содержат значительные количества сульфатов, в качестве перспективных микроорганизмов для процессов трансформации НЦ выступают сульфатредуцирующие бактерии. Предложено использовать культуру

сульфатредуцирующих бактерий р. *Desulfovibrio*, которые в качестве первичного звена в микробном консорциуме могут инициировать процесс разложения нитроэфиров целлюлозы в условиях заводских стоков, снижая степень нитрованности полимера и делая его доступным для других членов сообщества [8, 9].

Большинство исследователей приходит к выводу об устойчивости НЦ к биодеградации [6] и необходимости предварительного химического гидролиза [4]. Предварительная физико-химическая обработка нитроцеллюлозы, такая как гидролиз, позволяет облегчить дальнейшее биоокисление продуктов обработки.

Так, Романовой С.М. и Тресковой В.И. предлагалась комплексная обработка отходов производства НЦ, состоящая в осуществлении двух последовательных этапов:

1) щелочного гидролиза нитратов целлюлозы до простых веществ, доступных для микроорганизмов веществ;

2) последующее биологическое окисление продуктов гидролиза микроорганизмами активного ила производственных очистных сооружений.

Биологическая очистка отходов производства НЦ, в основу которой положена биологическая деструкция гидролизата полимера специализированными культурами микроорганизмов в биореакторе, а также активным илом на БОС, может оказаться весьма перспективной для создания биотехнологии утилизации НЦ.

Современные исследования в области очистки сточных вод от биогенных элементов направлены на создание компактных и эффективных систем водоочистки. В этом плане биофильтрационные процессы имеют преимущества перед очисткой сточных вод суспензированной биомассой.

Основным преимуществом биофильтров по сравнению с аэротенками является естественное соответствие качества питательных веществ (загрязнений сточных вод) качеству потребителей (микроорганизмов биопленки). В биофильтрах, длительно работающих в системах очистки сточных вод постоянного состава, наблюдается концентрационное распределение субстрата и реализуется концепция пространственной сукцессии.

В случае отсутствия типовых биологических очистных сооружений (БОС) на промышленном объекте целесообразно их технологическое проектирование на основе аэрируемых биофильтров в качестве основной ступени для очистки сточных вод. При этом не исключается возможность создания замкнутых систем производственного водооборота.

### **Биологические методы обезвреживания осадков в составе сточных вод производства НЦ**

Альтернативой захоронению отходов на специализированных площадках (шламонакопителях) является применение биологической утилизации отходов производства НЦ с их предварительной физико-химической обработкой. Твердым отходом

производства НЦ является осадок нейтрализованных сточных вод.

Актуальным является проведение скрининга активных штаммов микроорганизмов, ведущих денитрификацию НЦ и, следовательно, «запускающих» процесс вовлечения труднодоступных углерода и азота НЦ в круговорот веществ.

Для достижения эффективной деградации НЦ процесс гидролиза должен быть отделен от биологического процесса денитрификации. Разделение вышеуказанных процессов позволяет оптимизировать значения pH и температуры, необходимые для быстрого гидролиза и рекомендовать применение денитрифицирующих культур микроорганизмов, выделенных из сточных вод, в том числе производства НЦ.

Скрининг микроорганизмов на наличие нитроэстеразной активности выявил активных продуцентов экзогидролазы, гидролизующей нитроэфирные связи ксенобиотика среди различных таксономических групп про- и эукариот: *Pseudomonas fluorescens*, *Escherichia coli*, *Bacillus circulans*, *Rhodococcus rubropertinctus*, *Rhodotorula mucilaginosa*, *Aspergillus fumigatus*. Однако, в аэробных условиях эффективность процесса гидролиза нитроэфирных связей без предварительной физико-химической обработки низка.

В процессе изучения биотрансформации НЦ в различных модельных анаэробных системах показано, что процесс микробной денитрации НЦ не требует предварительной химической обработки даже для предельнозамещенного полимера. Для осуществления процесса биотрансформации НЦ необходимо наличие в ростовой среде донора электронов (метанола, лактата). При этом содержание азота в образцах НЦ в метаногенных условиях снижается с 13,3 до 10,1 % [10].

Для сульфатредуцирующих бактерий показана способность к диссимиляционному восстановлению нитратов до аммония. При наличии в среде одновременно сульфатов и нитратов одни сульфатредукторы восстанавливают в первую очередь нитраты, другие – сульфаты [11].

Показано, что сульфатредуцирующие бактерии рода *Desulfovibrio* способны вести трансформацию нитроцеллюлозы с содержанием азота 11,8 %. При этом убыль НЦ достигает 9 %, что существенно превышает уровень спонтанного химического гидролиза НЦ сероводородом (2 %), который является естественным продуктом метаболизма сульфатредуцирующих бактерий.

В условиях, когда бактерии получают дополнительное питание лактат, эффективность процесса повышается. Убыль НЦ в этих условиях за 60 дней составляет более 25 % [8].

Эффективность биологической трансформации НЦ еще более увеличивается, если использовать метод дробного добавления субстрата [12].

Одним из эффективных биологических методов обезвреживания застарелых осадков (шламов) нейтрализованных сточных вод производства НЦ является их компостирование. Компостирование представляет собой экзотермический процесс био-

логического окисления, в котором органический субстрат подвергается аэробной биodeградации смешанной популяцией микроорганизмов в условиях повышенной температуры и влажности.

В процессе биodeградации под действием естественной микрофлоры – мезофильных и термофильных бактерий – окисляется до 60 % органического вещества, оставшейся органический субстрат претерпевает физические и химические превращения, сопровождающиеся образованием гумифицированного продукта [13].

При обезвреживании осадка нейтральных сточных вод методом компостирования в качестве основного материала для приготовления компостной смеси применяются торф и свежий бесподстилочный конский навоз или крупного рогатого скота, а в качестве вспомогательного материала, используемого для приготовления основания бурта компостной массы и изоляции его наружной поверхности, применяется солома.

Компост торфонавозошламовый является конечным продуктом обезвреживания осадка нейтральных сточных вод производства НПЦ в составе торфонавозной композиции методом биотермического компостирования. Готовый компост представляет собой рассыпчатую и однородную массу, как перегной. Компост не обладает токсическими свойствами. Приготовление и хранение компоста производится в увлажненном состоянии (50-60 %), что обеспечивает его пожаробезопасность [14].

Процесс переработки твердых органических отходов и субстратов с помощью культуры дождевых червей, использующих органические вещества в качестве источника питания (и одновременно среды обитания), называется вермикомпостированием и вермикомпостированием (от латинского *vermis* – червь). При переработки отходов данным способом конечными продуктами являются удобрительный компост (биогумус) и биомасса дождевых червей.

Из всего разнообразия дождевых червей для вермикомпостирования пригодны только несколько видов:

- навозный червь *Eisenia foetida*;
- подвиды *E. foetida foetid*, *foetida andrel*;
- обыкновенный дождевой червь *Lumbricus terrestris*;
- малый красный червь *Lumbricus rubellus*.

Кроме того, в процессах вермикомпостирования весьма эффективно проявляет себя специально выведенный вид червя, а именно красный калифорнийский червь.

Дождевые черви нуждаются, прежде всего, в азотсодержащей органике, запасы которой в почве ограничены, поэтому наибольшая численность, темпы индивидуального роста и плодовитость червей обычно наблюдаются в местах локализации органического субстрата, богатого азотом. Влажность субстрата 60-80 % является оптимальной. Температура +15-25 °С и pH среды обитания 7,0-7,6 оптимальны для размножения дождевых червей. В умеренных широтах в теплое время года активная деятельность червей продолжается до семи месяцев [13].

## Заключение

На основании вышеизложенного следует отметить, что биологические методы могут быть успешно использованы в технологиях утилизации отходов производства НПЦ, чаще всего в комплексе с другими методами обработки сточных вод, для обработки осадков сточных вод, а также шламов на полигонах их складирования.

Отмечено, что эффективная биологическая очистка сточных вод может быть реализована с использованием биореакторных систем очистки для одновременного глубокого удаления растворенных и коллоидных органических веществ, а также таких солей как сульфаты и нитраты, концентрации которых регламентируются технологическим регламентом процесса очистки сточных вод химических производств.

Показано, что биофильтры либо биореакторы с суспензионной биомассой могут обеспечивать очистку сточных вод новых или модернизированных производств. При этом остаточная мелкодисперсная органическая фракция может эффективно удаляться из сточных вод в результате биологической деструкции в биореакторах либо подвергаться химическому гидролизу с дальнейшим микробиологическим обезвреживанием легкодоступных продуктов гидролиза.

Застарелые (длительно хранимые) шламы в шламонакопителях должны подвергаться переработке методами компостирования с внесением специализированных микробных препаратов и дальнейшим проведением вермикомпостирования в вегетационный период с апреля по октябрь.

## Литература

1. Wang L. K. Pollution from US explosives and pollutants production / L. K. Wang, M. H. Wang, V. J. Ciccone et al. // Effluent and Water Treat. – 1982. – V. 22. - № 6. – P.222 – 225.
2. Ильинская О. Н. Микробная деструкция синтетических нитроэфиров на примере нитроцеллюлозы: Дис. канд. биол. наук / О. Н. Ильинская; Каз. гос. ун-т. К., 1987.
3. Alexander M. Biodegradation and bioremediation / M/ Alexander // Academ. Press, 1994. – P. 302.
4. Wendt T. M. A Chemical biological treatment process for cellulose nitrate disposal / T. M. Wendt, A. M. Kaplan // J. Pollut. Countr. Fed. – 1976. – V. 48. - № 1. – P. 660 – 668.
5. Wang L. K. Separation of nitrocellulose fine particles from industrial effluent with organic polymers / L. K. Wang, M. Pressman, W. W. Shuster et al. // Can. J. Chem. Eng., 1982. – V. 60. - № 1. – P. 116 – 122.
6. White G. F. Microbial cleavage of nitrate esters; defusing the environment / G. F. White, J. R. Snape // J. Gen. Microbiol., 1993. - V. 139. – P. 1947 – 1957.
7. Brodman B. W. Microbiol attack of nitrocellulose / B. W. Brodman, M. P. Devine // J. Appl. Polymer Sci., 1981. – V. 26. – P. 997 – 1000.
8. Петрова О. Е. Трансформация нитроэфира целлюлозы сульфатредуцирующей бактерией *Desulfovibrio desulfuricans* 1388: дис. Канд. Техн. Наук / О. Е. Петрова. – М., 2004.
9. Петрова О.Е. Сульфатредуцирующие бактерии в биологической переработке промышленных отходов, содержащих нитроцеллюлозу / Петрова О.Е., Давыдова

- М.Н., Тарасова Н.Б., Мухитова Ф.К. // Вестн. Моск. ун-та. – 2003. – Т. 44. - №1. – С. 43 -45.
10. Freedman D. L. Biotransformation of explosive-grade nitrocellulose under denitrifying and sulfidogenic conditions / D. L. Freedman, J. M. Cashwell, B. J. Kim // Waste Management., – 2002. – V. 22. – P. 238 – 292.
11. Dalstaard T. Nitrate reduction in a sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans*, isolate from rice paddy soil: sulfide inhibition, kinetics and regulation / T. Dalstaard, F. Bak // Appl. Environ. Microbiol., – 1994. – V. 60. - № 1. – P. 291 – 297.
12. Перт С. Дж. Основы культивирования микроорганизмов и клеток / С. Дж. Перт. – М.: Мир, 1978. – 14, 17 – 19, 249. – 251 с.
13. Кузнецов А. Е. Прикладная экобиотехнология: учебное пособие в 2 т. Т. 1 / А. Е. Кузнецов [и др.]. – М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2010. – 629 с.: ил., [4] с цв. вкл. – (Учебник для высшей школы).
14. Технический регламент компостирования осадков нейтрализованных сточных вод производства НЦ. – ГосНИИХП, Казань – 1994. – 24 с.

---

© **Р. З. Агзамов** – начальник лаборатории ФКП «ГОСНИИХП»; **А. С. Сироткин** – зав. каф. КНИТУ; **О. Б. Братилова** – зам. начальника центра ФКП «ГОСНИИХП»; **С. Е. - Петров** - начальник центра ФКП «ГОСНИИХП»; **А. И. Хацринов** – зав. каф. КНИТУ, mingazova\_gg@mail.ru; **Ю. М. Михайлов** – научный руководитель ФКП «ГОСНИИХП».