

А. А. Несмелов, Р. Х. Хузянов, А. А. Смолко, Е. В. Никитина,
Е. В. Гицарева, Т. В. Григорьева, **Р. П. Наумова**

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ ШЛАМ: ПОДГОТОВКА К ФИТОРЕМЕДИАЦИИ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ОБРАБОТКИ

Ключевые слова: шлам, замораживание и оттаивание, подготовка шлама к биологическому обезвреживанию, биоремедиация, фиторемедиация.

Работа посвящена подготовке шлама предприятия органического синтеза ОАО «Казаньоргсинтез» к биологическому обезвреживанию и оптимизации параметров его переработки. В условиях полевого эксперимента апробирована подготовка шлама к биологическому обезвреживанию за счёт естественного замораживания и оттаивания и агротехнической обработки. Достигнуто преобразование структуры шлама и снижение его фитотоксичности до значений, позволяющих провести фиторемедиацию отхода без его разбавления. Подобраны формы и дозировки удобрений, оптимальные с точки зрения респираторной активности шлама. Осуществлён скрининг устойчивых растений — фитомелиорантов, подобраны оптимальные дозировки наполнителей для оптимизации процесса. Полученные данные свидетельствуют о возможности подготовки содержащего углеводороды шлама к биологическому обезвреживанию за счёт естественного замораживания и оттаивания и агротехнической обработки.

Keywords: sludge, freeze-thaw, preparation for bioremediation, bioremediation, phytoremediation.

This work describes the preparation of the sludge from JSC «Kazanorgsintez» for bioremediation and optimization of sludge treatment parameters. Field experiment was conducted to prepare the sludge for bioremediation by means of natural freezing-thawing and agrotechnical methods. Achieved changes in sludge's structure and subsequent reduction of its phytotoxicity allow us to carry out phytoremediation free of mixing the sludge with bulking agents. Forms and doses of fertilizers were optimized with respect to the best respiratory activity of microorganisms. Tolerant forms of plants performing phytoremediation were screened. Our data suggest that sludge containing hydrocarbons might be remediated more effectively after natural freezing-thawing and agrotechnical treatment.

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 отстаивании 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 сторонние 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 $(\text{HN}_4)_2\text{HPO}_4$ (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 незатягнутый 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 NH_4NO_3 /кг + 0,6 г /кг) была меньше дозы, экспериментально определённой как оптимальная для дыхательной активности микрофлоры (3,5 г NH_4NO_3 /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 ЕС50 – 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±0,1	1,0±0,2
Пористость, %	0	76±1
Водоудерживающая способность, %	67±1,3	44±0,9
Углеводы, г/кг	96,1±15,0	83,7±7
Окисляемые бихроматом компоненты, гС/кг	124,5±9,6	108,1±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. ЕС50 (при разбавлении отхода незагрязнённой почвой) находилась на уровне 20±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	ЕС50, %			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.

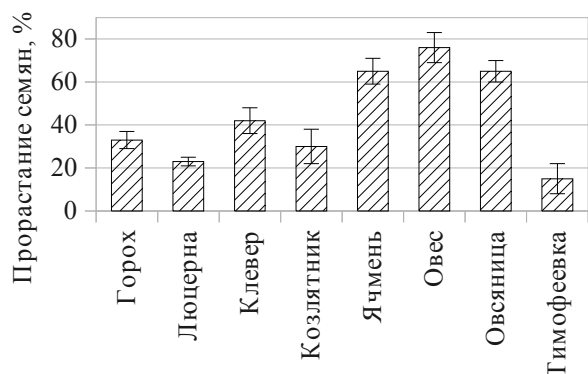


Рис. 2 – Прорастание семян различных растений на подготовленном шламе ОАО «Казаньоргсинтез»

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 CO_2 . 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 шлам 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].

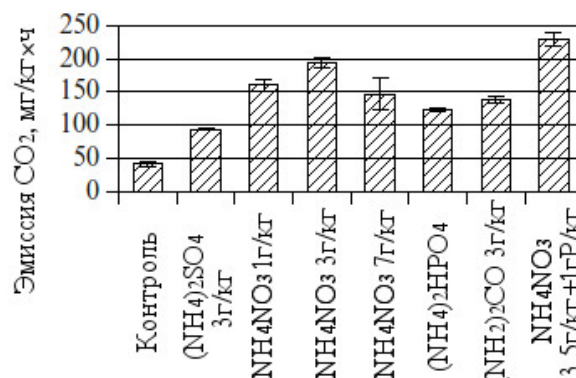


Рис. 3 – Дыхательная активность микрофлоры обработанного шлама при варьировании форм и доз удобрений. P — суперфосфат

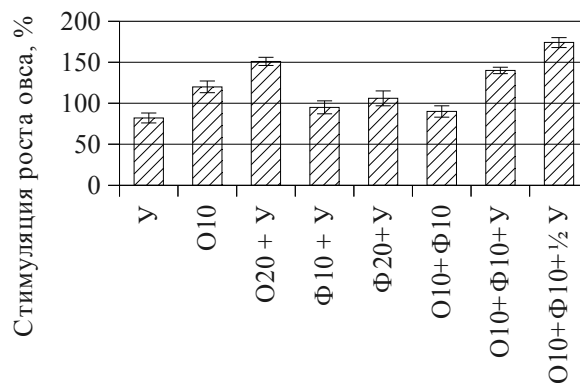


Рис. 4 – Влияние внесения наполнителей и удобрений на рост овса на подготовленном шламе ОАО «Казаньоргсинтез». Обозначения: У – удобрение (нитрат аммония), О — опилки, Ф – фитомасса

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.

Литература

1. Van Hamme J.D., Singh A., Ward O.P., *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 67, 4, 503–549 (2003)
2. D.J. Jean, C.P. Chu, D. Lee, *Separ. Sci. Technol.*, 36, 12, 2733–2746 (2001)
3. C. Lin, G. He, X. Li, L. Peng, C. Dong, S. Gu, G. Xiao, *Separ. Purif. Technol.*, 56, 2, 175–183 (2007)
4. R.L. Rhykerd, B. Crews, K.J. McInnes, R.W. Weaver, *Bioresour. Technol.*, 67, 279–285 (1999)
5. G. Chen, G. He, *Separ. Purif. Technol.*, 31, 1, 83–89 (2003)
6. А.А. Шинкарёв, К.Г. Гиниятуллин, Л.В. Мельников, Г.А. Кринари, С.Г. Гневашев, *Органические компоненты глино-металло-органического комплекса почв лесостепи (теоретические и экспериментальные аспекты изучения)*, Изд-во КГУ., Казань, 2007. 249 с.
7. А. А. Несмелов, Т. В. Григорьева, Р. Х. Хузаянов, А. А. Смолко, И. Р. Мухаметшин, Е.В. Никитина, Е. В. Гицарева, Р. П. Наумова, *Вестн. Каз. технол. Ун-та.*, 14, 177–181 (2012)
8. F. Schinner, E. Kandeler, R. Öhlinger, R. Margesin, *Methods in Soil Biology*, Springer, Berlin, 1995. 426 p.
9. ISO 11269-1 «Soil quality – determination of the effects of pollutants on soil flora - Part 1: Method for measurement of inhibition of root growth», International Standard Organisation, Geneva, 1993. 13p.
10. R. Juvonen, E. Martikainen, E. Schultz, A. Joutti, J. Ahtainen, M.A. Lehtokari, *Ecotox. Environ. Safe.*, 47, 156–166 (2000)
11. M.K Banks, H. Mallede, K. Rathbone, *Soil Sediment Contam.*, 3, 371–385 (2003).
12. W. April, R.C. Sims, *Chemosphere*, 20, 253–265 (1990)
13. D. E. Salt, R. D. Smith, I. Raskin, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 49, 643–668 (1998)
14. J.L. Kirk, J.N. Klironomos, H. Lee, J.T. Trevors, *Environ. Pollut.*, 133, – P.455–465 (2005).
15. H.I. Atagana, R.J. Haynes, F.M. Walli, *Biodegradation*, 14, 4, 297–307 (2003)
16. W. Ouyang, H. Liu, V. Murygina, Y. Yu, Z. Xiu, S. Kalyuzhnyi, *Process Biochem.*, 40, 3763–3768 (2005)

© А. А. Несмелов - к.б.н., инж. каф. микробиологии К(П)ФУ, nesmelov@gmail.com; Р. Х. Хузаянов – нач. цеха НиОПСВ ОАО «Казаньоргсинтез»; А. А. Смолко зам. гл. инженера ОАО «Казаньоргсинтез», smolko@kos.ru; Е. В. Никитина - к.б.н., доц. каф. технологии пищевых КНИТУ, ev-nikitina@inbox.ru; Е. В. Гицарева – нач. лаб. цеха НиПСВ ОАО «Казаньоргсинтез», ev_gitsareva@mail.ru; Т. В. Григорьева - к.б.н., асс. каф. микробиологии К(П)ФУ, Р. П. Наумова - д.б.н., проф., вед. науч. сотр. К(П)ФУ.