

## Использование материального потенциала опасных промышленных отходов

© 2013. Я. И. Вайсман, д.м.н., зав. кафедрой,  
Е. В. Калинина, к.т.н., доцент, Л. В. Рудакова, д.т.н., профессор,  
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
e-mail: eco@cpl.pstu.ac.ru

Статья посвящена проблеме использования материального потенциала промышленных отходов, обладающих опасными свойствами, ограничивающими их применение в народном хозяйстве. Приведены результаты исследований зависимости снижения опасных свойств промышленных отходов до приемлемого уровня в зависимости от способа их переработки. Представлена схема управления опасными свойствами отходов производства с целью обеспечения возможности извлечения их материального потенциала.

The article deals with the use of the material potential of industrial wastes with hazardous characteristics, limiting their use in economy. The results of how to reduce industrial waste hazard to the acceptable level, depending on the method of processing are shown. A scheme of management of hazardous waste characteristics is presented in order to make it possible to use their financial capacity.

Ключевые слова: материальный потенциал отходов производства, управление опасными свойствами отходов, шламы содового производства, осадки сточных вод, эмерджентные свойства

Keywords: material potential of waste management, waste characteristics, sludge of soda production, sewage sludge, emergent properties

### Введение

Существующий уровень технологий переработки сырья и недостаточность его комплексного использования приводят к накоплению значительных объёмов твердых отходов во многих отраслях промышленности. Промышленные отходы характеризуются разнообразными физико-химическими, механическими, токсикологическими свойствами и в большинстве своём обладают потенциальной потребительской ценностью и являются по своей природе вторичными материальными ресурсами (ВМР).

Широкий спектр различных свойств промышленных отходов (ПО), в том числе оказывающих загрязняющее воздействие на объекты окружающей среды, усложняет задачу использования их материального потенциала.

Удаление (транспортирование) отходов и их хранение (устройство и содержание шламонакопителей, отвалов и полигонов) являются дорогостоящими мероприятиями. В то же время значительная часть твёрдых отходов промышленных предприятий может быть эффективно использована в народном хозяйстве. Так, строительная индустрия и промышленность строительных материалов ежегодно

добывают и потребляют около 3,5 млрд т не-рудного сырья, большая часть которого может быть заменена промышленными отходами. Большие объёмы ресурсов требуются для строительства транспортной инфраструктуры и рекультивации техногенно нарушенных территорий. Задача утилизации ПО тем более актуальна, что организация производства продукции на их основе требует затрат в 2-3 раза меньших, чем для соответствующих производств на основе специально добываемого природного сырья. Кроме того, увеличение комплексности использования материального потенциала минерального сырья при одновременном решении задач защиты объектов окружающей среды способствует сокращению потребления исходных природных ресурсов и соответствует принципам устойчивого развития.

Цель данной работы заключалась в разработке схемы управления потенциально опасными свойствами ПО, обеспечивающей возможность использования их материального потенциала.

### Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны отходы предприятия по производству

кальцинированной соды аммиачным способом и осадки сточных вод муниципальных биологических очистных сооружений.

Производство кальцинированной соды аммиачным способом сопровождается образованием отходов на стадии обжига известняка и рассолоочистки: твёрдые отходы и производственные сточные воды. Отходы смешиваются, образуется дистиллерная жидкость, которая гидротранспортом подаётся в шламонакопители – отстойники, или так называемые Белые моря. Основной способ обращения с дистиллерной жидкостью, как правило, заключается в разделении твёрдой и жидкой фазы методом отстаивания, накоплении твёрдой фазы в виде шламов содового производства (шлама карбоната кальция) в шламонакопителях и сбросе жидкой фазы в ближайшие водные объекты. Действующее производство постоянно нуждается в новых площадях для организации шламонакопителей, что ведёт к задалживанию территорий (изъятию земель из сельскохозяйственного оборота), загрязнению водных объектов минерализованными рассолами и засолению почв.

Биологическая очистка сточных вод сопровождается образованием осадков, образующихся при механической очистке (осадками первичных отстойников) и при биологической очистке (избыточные активные илы). Наиболее распространённой практикой обращения с данными отходами в настоящее время является их размещение в илонакопителях и на иловых площадках.

### Методы исследований

Для установления класса опасности отходов производства проведено биотестирование водной вытяжки на двух тест-объектах из разных систематических групп: с использованием низших ракообразных *Ceriodaphnia affinis*, *Daphnia magna* Straus, культуры зелёных протококковых водорослей *Scenedesmus quadricauda* и инфузорий *Paramecium caudatum* по утверждённым методикам количественного токсикологического анализа [1 – 4]. Отнесение к классу опасности отходов для окружающей природной среды (ОПС) выполняли на основании установленных критериев по утверждённой методике [5].

Оценку токсичности образцов исследовали на *Ceriodaphnia affinis* в серии опытов со следующей концентрацией водной вытяжки из образцов: 100% (без разбавления – исходный раствор водной вытяжки), 80% (разбав-

ление в 1,25 раза), 50% (разбавление в 2 раза), 25% (разбавление в 4 раза). Период экспозиции – 48 час. Исходное количество цериодафний в каждом опыте – 30 особей.

При тестировании токсичности образцов на *D. magna* в серии опытов готовили водную суспензию из воздушно-сухого отхода и дистиллированной воды (1:10), перемешивая на мешалке 8 часов с последующим отстаиванием пробы в течение 12 часов и последующим фильтрованием. Время биотестирования водной вытяжки составило 96 часов.

При исследовании токсичности образцов на *S. quadricauda* определяли изменение численности клеток водорослей под воздействием токсических веществ, присутствующих в водной вытяжке из отходов по сравнению с контрольной пробой (дистиллированная вода). Исходное количество водорослей в каждом опыте – 420 тыс. кл./см<sup>3</sup>. Время биотестирования водной вытяжки составило 72 часа.

Токсическое действие шлама содового производства на *P. caudatum* определяли по хемотаксической реакции инфузорий на спектрофотометре «Биотестер-2». Критерием токсического действия являлось значимое различие в количестве клеток инфузорий, наблюдаемых в верхней зоне кюветы в растворе, не содержащем токсических веществ (контроль), по сравнению с этим показателем, наблюдаемым в исследуемом растворе пробы.

С целью определения возможности управления опасными свойствами, обуславливающих токсическое воздействие шлама содового производства на ОПС, были проведены экспериментальные исследования по изучению влияния метода обезвоживания на токсические свойства шлама, определяющие класс опасности. Обезвоживание дистиллерной жидкости проводили методами отстаивания, фильтрования и центрифугирования.

Обезвоживание отстаиванием выполняли путём обработки пробы в статическом режиме в течение 30 суток и удаления жидкой фазы.

Фильтрование исходной дистиллерной жидкости выполняли на вакуум-фильтре. Обезвоживание дистиллерной жидкости методом центрифугирования проводили с использованием лабораторной центрифуги UC – 4000 E (скорость вращения 4000 об./мин., время центрифугирования – 15 мин.).

Исследование физико-химических и токсикологических свойств осадков сточных вод (ОСВ) проводили на примере сооружений биологической очистки сточных вод г. Перми по утверждённым методикам.

Для обоснования возможности извлечения материального потенциала шлама содового производства и осадков сточных вод были подобраны компонентные составы материала для биологической рекультивации в соотношениях шлам содового производства : осадки сточных вод 3:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:3. Для предложенных составов были исследованы значения показателей, лимитирующих извлечение материального ресурса отходов: рН, ХПК.

### Результаты и их обсуждение

Усреднённый состав дистиллерной жидкости в пересчёте на 1 т 100% кальцинированной соды представлен в таблице 1. Основным компонентом дистиллерной жидкости является хлорид кальция. Усреднённые характеристики водной фазы дистиллерной жидкости до и после отстаивания представлены в таблице 2 [6].

Анализ представленных данных показывает, что с жидкой фазой удаляется значительная часть растворимых форм хлоридов кальция, натрия и калия, а также дополнительно в водную фазу переходят растворимые сульфаты. Эффективность удаления твёрдой фазы методом отстаивания достигает 99,9%.

Компонентный состав твёрдой фазы шлама содового производства представлен в таблице 3.

Как видно из представленных данных, шлам содового производства представляет собой смесь карбонатов магния и кальция, сульфата кальция, а также оксида кремния, что свидетельствует о высоком материальном потенциале отхода. Препятствием для широкого использования шлама являются высокие значения рН водной вытяжки и общего содержания, что обуславливает токсикологическую опасность отхода.

Таблица 1

Состав дистиллерной жидкости в пересчёте на 1 т 100% кальцинированной соды

Наименование веществ	Количество, кг	Массовая доля, %
NaCl	476,9	3,63
NH <sub>4</sub> OH	1,3	0,01
CaCO <sub>3</sub>	43,4	0,41
CaO	51,8	0,50
CaSO <sub>4</sub>	20,2	0,19
CaCl <sub>2</sub>	1045	10,08
Ca(OH) <sub>2</sub>	17,6	0,17
Прочие примеси	60,3	0,58
Вода	8651,7	83,45
Всего	10368,4	100

Таблица 2

Характеристика водной фазы дистиллерной жидкости до и после отстаивания

Показатель	Значение показателя, мг/дм <sup>3</sup>	
	до отстаивания	после отстаивания
рН,ед	10,9	11,6
Хлориды	34028	29888
Аммоний	35,2	31,9
Железо	0,5	менее 0,1
Сульфаты	189	420,4
Кальций	12170	11215
Натрий	8345	7141
Калий	349	246
Нитраты	264	236
Магний	66	39,8
Сухой остаток	57425	50341
Взвешенные вещества	7797	18,9
Нефтепродукты	0,07	0,05
ХПК, мг O <sub>2</sub> /л	181,7	158

Компонентный состав твёрдой фазы шлама содового производства

№ пп	Определяемый показатель	Значение показателя, % масс.
1	pH водной вытяжки (1:10)	8,5–12,3 ед.
2	Влажность	60,2
3	Кальций (II)	13,7
4	Магний (II)	0,2
5	Натрий (I)	0,1
6	Калий (I)	0,1
7	Карбонат-ион	20,5
8	Сульфат-ион	0,7
9	Хлорид-ион	0,3
10	Оксид кремния, в пересчёте на кремний	3,8

Исследование степени воздействия на окружающую среду шламов содового производства, обезвоженных методом отстаивания, выполненное методом биотестирования водной вытяжки на двух тест-объектах из разных систематических групп, позволило установить, что на *C. affinis* оказывает острое токсическое действие водной вытяжки при её 100% концентрации (без разбавления исходного раствора). Токсическое действие водной вытяжки шлама содового производства при её 100% концентрации на *P. caudatum* также оказывает острое токсическое действие. Индекс токсичности (Т) исходного раствора, без разбавления, превысил диапазон, в котором проба считается нетоксичной (0,00–0,40) и составил 0,65. На основании результатов биотестирования установлено, что шлам содового производства, обезвоженный методом отстаивания, обладает токсическими свойствами и в соответствии с критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды относится к 4 классу опасности отхода.

Токсичные свойства шлама содового производства обусловлены высоким значением реакции среды (pH 8,5–12,6), а также содержанием в исходной дистиллерной жидкости хлорид- и сульфат-ионов, которые при отстаивании задерживаются в поровом пространстве шламов и при последующем обезвоживании методом отстаивания, и в результате испарения влаги концентрируются.

Для снижения токсичности шлама содового производства были проведены экспериментальные исследования, направленные на изучение влияния метода обезвоживания на свойства отхода, определяющие его класс опасности.

На основании результатов биотестирования водной вытяжки шламов содового производства, обезвоженных методом фильтро-

вания, установлено, что шлам содового производства обладает токсическими свойствами и, в соответствии с критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для ОПС, относится к 4 классу опасности отхода.

На основании результатов биотестирования водной вытяжки шлама содового производства, обезвоженного методом центрифугирования, установлено, что шлам относится к 4 классу опасности отхода по воздействию на *D. magna* и к 5 классу опасности по воздействию на *S. quadricauda*.

В процессе обработки образцов методом центрифугирования было установлено, что исходная дистиллерная жидкость разделяется на 3 фракции: жидкая (pH 10,5), твёрдый образец мелкодисперсного состава (< 0,5 мм) (pH 8,3) и твёрдый образец крупнодисперсного состава (> 0,5 мм) (pH 12,1).

Исследование токсических свойств образца, представленного твёрдой мелкодисперсной фракцией, выделенной в результате центрифугирования, позволило установить, что по результатам воздействия на *D. magna* и *S. quadricauda* образец относится к 5 классу опасности отходов по воздействию на окружающую природную среду и не обладает токсичными свойствами.

Таким образом, в результате исследований установлено, что обезвоживание дистиллерной жидкости методом центрифугирования позволяет управлять опасными свойствами отходов производства и обеспечивает возможность извлечения материального потенциала отходов содового производства.

Исследование физико-химических и токсикологических свойств осадков сточных вод (ОСВ) проводили на примере сооружений биологической очистки сточных вод г. Перми. Установлено, что свойства ОСВ зависят от химического состава сточных вод; соотношения доли компонентов ОСВ – осадков первичных

Таблица 4

Физико-химические характеристики осадка первичных отстойников и избыточного активного ила

Показатель	Допустимое значение по: СанПиН 2.1.7.1322-03(1), СП2.1.7.1038-01(2), ГОСТР 17.4.3.07-2001(3), СанПиН 2.1.7.573-96(4), СанПиН 2.6.1.2523-09(5)	Значение показателя					
		Осадок первичных отстойников	ОСВ (ОПО+АИ)	АИ	АИ (после 1-2 лет складирования)	АИ (после 10 лет складирования)	АИ (после 20 лет складирования)
Влажность, %	не нормир.	96-98	78	85	75	45-55	35
Массовая доля органических веществ, % *	не нормир.	60-66	66	58	57-67	60-64	67
Массовая доля золы, % *	не более 80 (3)	36-40	34	42	33-43	36-40	33
Массовая доля общего азота, % *	не менее 0,6 (4)	5,7	3,1	5,7	4,2-5,7	4,7	3,5
Массовая доля общего фосфора (P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), % *	не менее 1,5 (4)	5,5	3,6	5,5	5,5-6,2	7,4	6,6
pH солевой вытяжки	5,5-8,5 (3)	6,9	7,3	5,0	6,5	6,9	6,8
XПК водной вытяжки (1:1) мгО <sub>2</sub> /л	не более 5000 (2)	13400-9000	13400	288	381	752	1802
Нефтепродукты, мг/кг	не более 30	109-160	4,5	109-110	-	-	-
Кадмий, мг/кг	30	50	20,0	11,2	19,7	19	33,8
Медь, мг/кг	1500	94-1300	1300	234	260	273	860
Марганец, мг/кг	не нормир.	-	0,063	925	720	1060	1230
Никель, мг/кг	400	33-500	140,0	115,0	115	115	550
Ртуть, мг/кг	не более 15 (3,4)	-	0,5	0,67	0,39	0,25	0,24
Свинец, мг/кг	500	100-160	45,0	34,7	45	50	140
Хром, мг/кг	1000	54-1000	510	305	445	385	1940
Цинк, мг/кг	3500	29-1470	780	814	765	755	1000
Класс опасности	не ниже III (1, 2)	IV	IV	IV	IV	IV	нет данных

Примечание: \* - в пересчёте на сухое вещество.

Свойства материала для биологической рекультивации

Показатель	Шлам содового производства	ОСВ	Компонентный состав смеси осадки сточных вод : шлам содового производства				
			3:1	2:1	1:1	1:2	1:3
рН	12,4	7,2	7,4	7,5	8,4	8,7	10,8
ХПК, мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	859	9568	5912	4875	3680	3005	2425

отстойников (ОПО) и избыточных активных илов (ИАИ); а также длительности их хранения (табл. 4) [7].

В осадках сточных вод содержится значительное количество органических веществ и биогенных элементов (азот, фосфор и калий). Однако их применение в качестве органических удобрений в сельском хозяйстве, лесоразведении, придорожном озеленении, при благоустройстве территорий, для биологической рекультивации нарушенных земель, рекультивации полигонов ТБО и полигонов промышленных отходов, а также для производства почвогрунтов, несмотря на 4 класс опасности для окружающей природной среды, ограничено из-за высокого содержания тяжёлых металлов и высоких показателей химического потребления кислорода в водной вытяжке отхода.

Изменение значений показателей, ограничивающих возможность использования материального потенциала ОСВ, возможно при компостировании ОСВ, обработке ОСВ реагентами или биопрепаратами, введении в их состав компонентов-структураторов. В качестве структуратора ОСВ было предложено использование мелкодисперсной фракции шлама содового производства, выделенной в результате центрифугирования.

Опасные для окружающей природной среды свойства шлама содового производства и осадков сточных вод, ограничивающие возможность использования материального потенциала каждого из исследуемых отходов, обусловлены различными факторами, в то же время при совместном использовании отходов возможно получение товарного продукта – материала для биологической рекультивации, физико-химические и токсикологические характеристики которого соответствуют установленным требованиям.

Для обоснования возможности извлечения материального потенциала шлама содового производства и осадков сточных вод были подобраны компонентные составы материала для биологической рекультивации в соотношениях шлам содового производства : осадки сточных вод 3:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:3. Для предло-

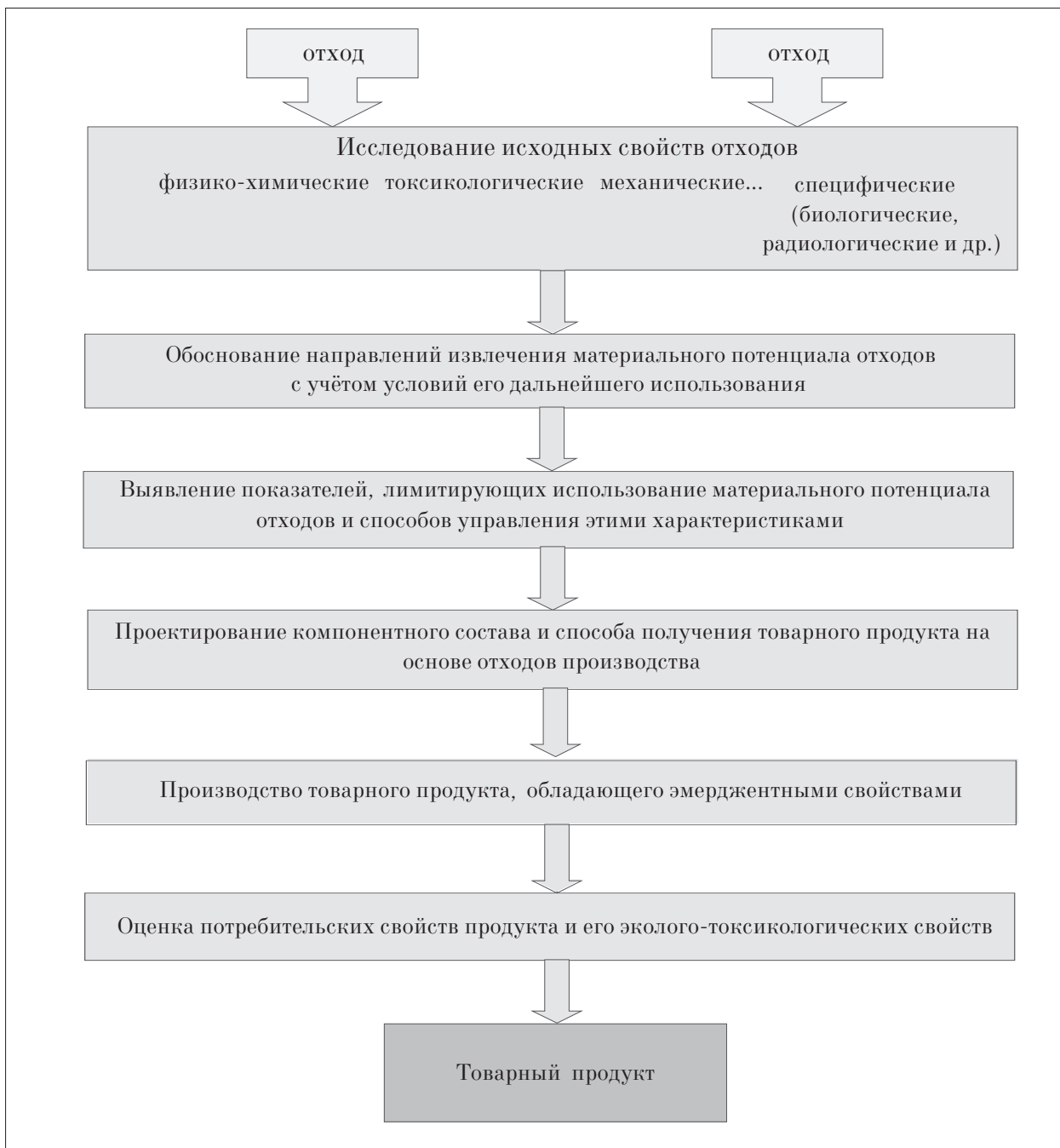
женных составов были исследованы значения показателей, лимитирующие извлечение материального ресурса отходов. Полученные результаты (табл. 5) свидетельствуют о возможности изменения физико-химических свойств отходов и позволяют рекомендовать материал на основе шлама содового производства и осадков сточных вод в соотношениях осадки сточных вод : шлам содового производства 2:1 и 1:1 для биологической рекультивации нарушенных земель.

Проведённые исследования позволили разработать схему управления опасными свойствами отходов производства с целью обеспечения возможности извлечения их материального потенциала (рис.).

Полученный по предложенной схеме новый товарный продукт обладает эмерджентными свойствами, отсутствующими у исходных отходов производства, в силу возникновения синергетического эффекта, который по своему значению может превышать простую сумму полезных потребительских свойств каждого продукта в отдельности. Так, полученный в результате сочетания переработанных отходов содового производства (мелкодисперсной фракции шлама содового производства) и осадков сточных вод продукт обладает свойствами, удовлетворяющими требованиям к материалам для биологической рекультивации, и может быть использован взамен первичных материалов.

## Заключение

Промышленные отходы характеризуются сложным компонентным составом, физико-химическими и токсикологическими свойствами, обуславливающими их опасность для окружающей природной среды. С другой стороны, промышленные отходы зачастую являются обеднённым минеральным ресурсом, но наличие опасных свойств ограничивает их вовлечение в производство товарных продуктов. Ввиду этого промышленные отходы размещаются в накопителях и отвалах, задалживая территории и оказывая неблагоприятное воздействие на окружающую среду.



**Рисунок.** Схема управления опасными свойствами отходов производства с целью обеспечения возможности извлечения их материального потенциала

Изменение свойств шлама содового производства, обуславливающих его токсичность, возможно методом обезвоживания отхода. Наименее токсичными являются отходы мелкодисперсной фракции шлама содового производства (< 0,5 мм), выделенной в результате центрифугирования.

Использование осадков сточных вод в качестве материала для биологической рекультивации без его предварительной обработки ограничено ввиду несоответствия установленным требованиям. Снижение

опасных свойств осадков сточных вод возможно путём их разбавления компонентами-структураторами.

В результате синергетического эффекта, возникающего при смешивании отходов на основе шламов содового производства и осадков сточных вод в соотношениях осадки сточных вод : шлам содового производства 2:1 и 1:1, получен материал, пригодный для использования в биологической рекультивации и характеризующийся новыми физико-химическими свойствами.

На основании выполненных исследований разработана схема управления опасными свойствами отходов производства с целью обеспечения возможности извлечения их материального потенциала.

### Литература

1. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости периодафний ФР.1.39.2007.03221.

2. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости дафний ФР 1.39.2007.03222.

3. Методика определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по из-

менению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей ФР 1.39.2007.03223.

4. Методика определения токсичности почвы и донных осадков экспресс-методом с применением прибора «Биотестер» ФР.1.39.2005.01883.

5. Приказ Министерства природных ресурсов РФ № 511 от 15 июня 2001 г. «Об утверждении критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей среды».

6. Калинин Е.В., Рудакова Л.В., Петров В.Ю. Критерии оценки системы обращения с отходами производства кальцинированной соды // Экология и промышленность России. № 5. 2011. С. 44–47.

7. Вайсман Я.И., Глушанкова И.С., Калинин Е.В., Дьяков М.С. Термическая утилизация избыточного ила муниципальных очистных сооружений на примере г. Перми // Вода: экология и технология «Экватек-2008»: Материалы Восьмого международного конгресса. Москва. С. 886–891.

УДК 504.53.064.4:606

## Влияние интенсивности аэрации субстрата в биореакторе на деструкцию углеводов нефти

© 2013. М. В. Ахмадиев, ассистент,

Л. В. Рудакова, д.т.н., профессор, Э. Х. Сакаева, к.т.н., доцент,

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,

e-mail: zamok-max@yandex.ru

Исследовано влияние интенсивности аэрации субстрата на процесс биоремедиации нефтезагрязнённых почв в аэробном биореакторе и биореакторе с микроаэрофильными условиями. Приведены результаты микробиологических исследований и динамика деструкции углеводов нефти в нефтезагрязнённых почвах в условиях биореакторов. Проведён сравнительный анализ эффективности биодеструкции нефтепродуктов в биореакторах.

The effect of substrate aeration intensity on the dynamics of bioremediation of oil-contaminated soils in an aerobic bioreactor and a bioreactor with microaerophilic conditions. The results of microbiological research and dynamics of oil products biodegradation in oil-polluted soils in conditions of in bioreactors are shown. A comparative analysis is made of biodegradation efficiency of oil products in bioreactors.

Ключевые слова: биоремедиация, биореактор, углеводородокисляющие микроорганизмы, нефтезагрязнённая почва, микробная сукцессия

Keywords: bioremediation, bioreactor, oil-oxidizing microorganisms, oil polluted soil, succession of microorganisms

Ежегодно в Пермском крае добывается около 10 млн. т нефти, из них около 3% (300 тыс. т) составляют потери, обусловленные аварийными ситуациями, в результате чего происходит загрязнение объектов окружающей среды. Нефтепродукты способны накапливаться в поверхностном слое почвы, которая играет роль органо-сорбционного барье-

ра. Миграция нефтепродуктов по почвенному профилю зависит от степени растворимости в водной среде отдельных компонентов нефти.

При попадании нефтепродуктов в почву, загрязнённая почва становится основным трофическим субстратом для углеводородокисляющих микроорганизмов (УВОМ). Происходит угнетение почвенных биоценозов, раститель-