

Обоснование использования активного ила для биологической рекультивации почв, загрязнённых ароматическими аминами (анилином)

© 2013. И. Н. Швецова, аспирант,
Г. М. Батракова, д.т.н., Т. А. Зайцева, д.б.н.,
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
e-mail: i.shvetcova@yandex.ru

В статье представлены результаты теоретических исследований по трансформации анилина в аэробных и анаэробных условиях. Рассмотрены методы биологической очистки анилинсодержащих сточных вод и оценена возможность использования активного ила для биологической рекультивации почв, загрязнённых ароматическими аминами. Предложена технологическая схема рекультивации загрязнённой территории жидкой и сухой биомассой активного ила.

The article shows the results of theoretical studies of aniline transformation in aerobic and anaerobic soil conditions. Methods of biological decontamination of sewage water were considered and the possibility of using sludge for bioremediation of soils contaminated with aromatic amines was estimated. The process flowsheet for remediation of contaminated sites using liquid and dry biomass sludge was suggested.

Ключевые слова: анилин, активный ил, почва, рекультивация, технологическая схема
Keywords: aniline, activated sludge, soil, remediation, process flowsheet

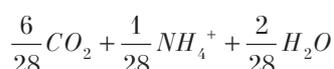
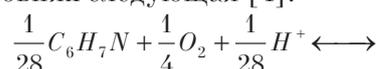
Широкая распространённость ароматических аминов связана с их активным применением в органическом синтезе и производстве полимеров. В связи с этим для предприятий по производству красителей, пестицидов, фармацевтических препаратов и взрывчатых веществ актуальной задачей является очистка газовых выбросов и сточных вод от соединений группы анилина. Эффективная и достаточно быстрая очистка почв промышленной территории необходима для устранения последствий аварийных проливов, возникших при транспортировке сырья и продуктов, и может быть обусловлена требованием по восстановлению градостроительной ценности промышленных площадок при реконструкции и ликвидации технически и морально устаревших производственных объектов.

Загрязнение почв, как правило, имеет локальный масштаб, но из-за длительного периода эксплуатации химических производств анилиновое загрязнение в почвах способно накапливаться и проникать в глубокие слои техногенных поверхностных образований (технозёмов). При этом допустимое содержание анилина в почве российскими нормативами не установлено, что усложняет контроль качества почв и оценку степени их химического загрязнения. В качестве критерия безопас-

ного содержания в почве могут быть использованы нормативы, рекомендованные департаментом качества окружающей среды Луизианы (США), для земель непромышленного использования – 2,4 мг/кг и для земель промышленного использования – 17,0 мг/кг [1].

Анализ литературы [2] показал, что анилин легко подвергается биохимической деструкции, способен частично окисляться кислородом воздуха. Обладая слабо основными свойствами, анилин подвергается химическому связыванию в кислых условиях среды, в щелочных условиях реакция связывания остатков анилина обратима, что приводит к его аккумуляции. Растворимость анилина в воде достаточно низкая и составляет 3,3% масс. при температуре 20 °С, что также способствует его накоплению и препятствует глубокой миграции в грунт. Модель трансформации и массопереноса анилина в почве, по имеющимся данным [3, 4], представлена на рисунке 1.

Реакция разложения анилина в аэробных условиях следующая [4]:



$$\Delta G = -44,20 \text{ ккал/э-эжв}$$

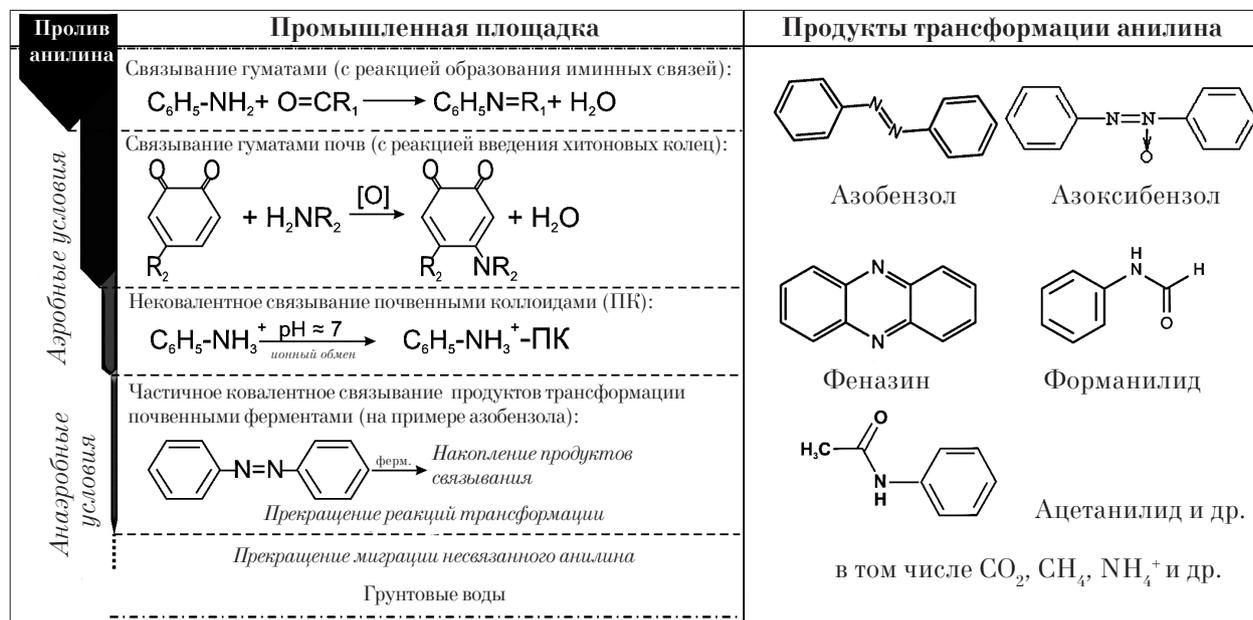
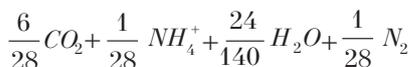
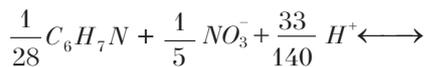


Рис. 1. Модель трансформации и массопереноса анилина в почве

Денитрификация анилина проходит по реакции [4]:



$$\Delta G = -43,74 \text{ ккал/э-эжв}$$

Конечными продуктами биodeградации при разложении сложных веществ являются CO₂, H₂O, NH₄⁺, CH₄ и т. д.

Определён перечень методов, которые могут быть использованы для очистки и восстановления почвенного слоя, загрязнённого анилином. В зависимости от масштаба и вида загрязнения территорий могут быть применены способы экскавации загрязнённого слоя почв, его обезвреживание или захоронение, техническая рекультивация с нейтрализацией химического загрязнения путём реагентной обработки, биологические способы. Важно отметить, что технозём территорий промышленного назначения иногда вследствие полного изъятия естественных почвогрунтов или замены почвенного слоя на насыпной грунт имеет отличия в механизмах самоочищения в сравнении с зональными почвами. При выборе технологий учитывается не только содержание загрязняющих веществ и их индивидуальная токсичность, но и направление последующего использования территории, возможность создания условий для восстановления биологической активности почв *in situ* (в месте загрязнения).

Теоретическими исследованиями подтверждена возможность биodeградации анилина в почве, объясняющая процесс его биодоступности. Микроорганизмы способны использовать анилин в качестве источника углерода и поддерживать процесс разложения на глубине до трёх метров, что доказывает возможность биodeструкции анилина в анаэробных условиях [2], а добавление минеральных удобрений увеличивает начальную скорость разложения.

На принципе биологического окисления основан один из наиболее распространённых и доступных способов очистки анилинсодержащих сточных вод на биологических очистных сооружениях. Известна опасность поступления анилиновых соединений в природные воды, которая связана с их токсичностью для гидробионтов, влиянием на санитарные показатели водоёмов и количество микроорганизмов и бентоса. Для водных объектов рыбохозяйственного назначения ПДК составляет 0,0001 мг/л, хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 0,1 мг/л.

Биологический метод очистки основан на детоксикации токсичных соединений за счёт избирательного роста живых организмов, способных использовать загрязнитель в процессе своей жизнедеятельности.

Описан в литературе и опробован на производстве метод интенсивной биологической очистки анилинсодержащих сточных вод Пермского и Березниковского химических заводов, который разрабатывался и внедрялся учёными Пермского политехнического института, инсти-

туда органических полупродуктов и красителей (НИИОПиК, Москва) и заводскими лабораториями в 80-е и 90-е годы XX века [5].

В опытно-лабораторной (пилотной) установке, работающей по принципу хемостата, и в заводских условиях Пермского химического завода биохимическое окисление и очистка высоко концентрированных стоков осуществлялись селективными культурами микроорганизмов. Мощность установки составляла 350 л/сут., исходные концентрации анилина (до 3 г/л) снижались до 55 мг/л. Для нормализации бактериальной деструкции анилина в качестве биологической добавки использовали 3 мг/л суперфосфата (по фосфору). Начальная концентрация бактериальной культуры составляла 0,5 г/л по сухому веществу, концентрация биомассы увеличилась до 2,34 г/л. Нарращивание активного ила проводилось по опытно-промышленному регламенту НИИОПиК для очистки сточных вод анилино-красочной промышленности. Селективная бактериальная культура, осуществляющая процесс биологической деструкции анилина, была предварительно накоплена на плотной питательной среде и адаптирована к сточным водам путём их периодической загрузки в пилотную установку. Характеристика ила свидетельствовала о хорошей адаптации к сложному составу сточных вод и формировании устойчивого состава микробного сообщества и простейших организмов. Эффективность очистки стока по анилину составляла 72,5–93%. Процесс контролировался по физико-химическим и микробиологическим показателям.

Анилин сравнительно легко усваивался илом, но при содержании в сточных водах выше 250 мг/дм³ происходило угнетение микрофлоры ила и снижение эффективности очистки. Модернизация метода обезвреживания сточных вод, содержащих значительное количество ароматических аминов (500–3000 мг/дм³), включала предварительную обработку стоков нитритом натрия при 15–25 °С, нейтрализацию продукта динитрообразования, фильтрацию, разбавление водой и направление на биологическую очистку активным илом [6]. Предварительная обработка стоков позволяла снизить содержание ароматических аминов после этапа биологической очистки до концентраций, значительно меньших, чем ПДК.

Методами предварительной подготовки к биологической очистке сточных вод от нитро- и аминокрасочных соединений являются абсорбционные методы очистки локаль-

ных высоко концентрированных потоков, где в качестве сорбентов используют бурый и активированный уголь, полимерные сорбенты, катиониты, а также реагентные и электрохимические способы очистки для производств, выпускающих продукты основного органического синтеза и красители, которые получили распространение, несмотря на большие затраты электроэнергии.

Существующие технологии биодegradации ксенобиотиков, накопленных в почвах территорий промышленного назначения, делят на методы биодополнения и биостимуляции. Эти методы, используемые для интенсификации биодegradации ксенобиотиков в почве путём стимуляции естественной микрофлоры и интродукции активных штаммов, дополняют друг друга [6, 8].

Метод биодополнения (биоаугментации) основан на внесении в загрязнённую почву специально выделенных микроорганизмов, не являющихся типичными для восстанавливаемой территории. Для активизации естественной микрофлоры загрязнённой почвы в лабораторных и/или полупромышленных условиях (биореакторы, ферментеры и др.) культивируют микроорганизмы, способные наиболее эффективно утилизировать загрязнитель нарушенной территории. Внесение «активизированной» микрофлоры в загрязнённую почву сопровождается внесением добавок, повышающих эффективность утилизации загрязнителя. Метод биостимуляции основан на увеличении роста микроорганизмов, обитающих в загрязнённой почве и потенциально способных утилизировать загрязнитель, но обладающих низкой эффективностью из-за неблагоприятных физико-химических условий в обеднённых почвах и недостатка основных биогенных элементов (соединений азота, фосфора, калия и др.). Для формирования оптимальных условий развития аборигенной почвенной микрофлоры экспериментально обосновываются параметры минерального состава, рН, влажности, доступности кислорода и др.

Одним из способов стимуляции естественной микрофлоры загрязнённых почв является использование органических субстратов, которые обогащают место загрязнения биологически активными соединениями и создают условия для кометаболизма трудно разлагаемых органических соединений. С этой целью, как правило, используют доступные и мало затратные способы внесения субстратов – вспашку, рыхление, боронование, дискование и др.

с внесением отходов дрожжевого производства, компоста и биогумуса, белково-витаминных концентратов, растений-сидератов, специально разработанных биодобавок [2, 7].

Использование для биорекультивации загрязнённых почв активного ила очистных сооружений имеет положительный эффект. Известен опыт очистки нефтезагрязнённых почв привнесением ила, образованного в процессе биологической очистки стоков животноводческих комплексов [9], илов очистных сооружений нефтеперерабатывающего завода [10], добавок оксигенных соединений и активного ила от очистки нефтесодержащих сточных вод биохимкомбината [7]. Немаловажным преимуществом использования илов в качестве органического субстрата является поступление больших объёмов метаболически активных микроорганизмов, адаптированных к веществу-загрязнителю, макро- и микроэлементов, важных для биологических процессов в почве.

Имеющийся ресурсный потенциал избыточного объёма активного ила не использу-

ется в полной мере по причине потенциальной санитарно-эпидемиологической опасности. Важно учитывать специфику сточных вод предприятия, состав микробной ассоциации, активность по отношению к загрязнителю, содержание тяжёлых металлов и, в случае присутствия большого объёма хозяйственных стоков, патогенной микрофлоры. Необходимо учитывать, что вносимая в почву биомасса ила должна обладать высокой жизнестойкостью и санитарно-эпидемиологической безопасностью. При использовании ила в качестве удобрения его подвергают предварительной обработке в соответствии с нормативными требованиями СанПиН 2.1.7.573-96 «Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения», что гарантирует отсутствие загнивания, гибель патогенных микроорганизмов и яиц гельминтов, низкое содержание токсичных веществ, таких, как тяжёлые металлы. Внесению ила должен предшествовать контроль его токсичности и санитарно-эпидемиологической безопасности.

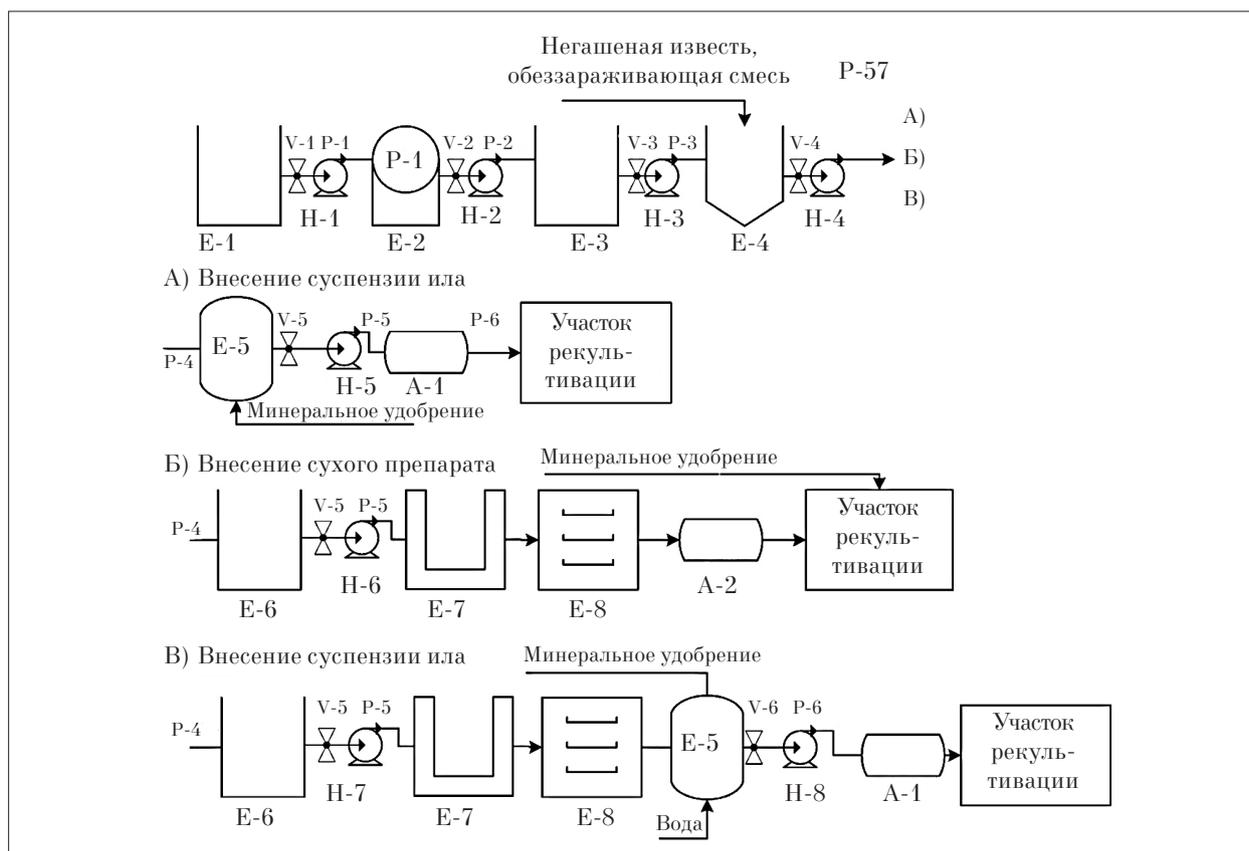


Рис. 2. Технологическая схема рекультивации жидкой (А, В) и сухой (Б) биомассой активного ила
 Примечание: E-1 – четырёхсекционный аэротенк-смеситель; E-2 – вторичный радиальный отстойник; E-3 – иловая камера; E-4 – установка обеззараживания и известкования; E-5 – резервуар приготовления суспензии ила; E-6 – приёмный резервуар активного ила; E-7 – установка обезвоживания активного ила; E-8 – иловые карты; A-1 – машины-разбрызгиватели (типа РЖТ-8, МЖТ-10, МЖТ-16); A-2 – машины-разбрасыватели (типа ПРТ-10, ПРТ-16, РОУ-5, РОУ-6); P-1-6 – илопроводы; H-1-8 – насосные станции; V-1-6 – запорные и регулирующие вентили.

Технологическая схема подготовки и проведения рекультивации загрязнённых анилином почв может меняться в зависимости от агрегатного состояния активного ила – с использованием обезвоженного ила с последующей его активацией в грунте или внесении иловой суспензии, с применением дополнительных питательных веществ в виде минеральных удобрений [11]. Пример принципиальной технологической схемы применения биомассы активного ила, включая общую схему и три варианта исполнения технологии, представлен на рисунке 2. Предложенный способ позволяет снизить степень загрязнения анилином до допустимого уровня и характеризуется сравнительно низкими капитальными затратами.

Заключение

Анализ процессов трансформации анилина в аэробных и анаэробных условиях и существующих методов очистки анилинсодержащих сточных вод показал возможность использования активного ила для биологической рекультивации почвогрунтов, загрязнённых ароматическими аминами. Биомасса активного ила биологических очистных сооружений предприятия адаптирована к веществу-загрязнителю и может быть использована в качестве ко субстрата для трансформации загрязнителя. Эффективной аэробной биодеградации ароматических соединений можно добиться и за счёт правильной аэрации, дополнительного внесения минеральных компонентов.

Литература

1. The Louisiana Department of Environmental Quality's (DEQ's) Risk Evaluation/Corrective Action Program (RECAP)/ Table 1 – Screening Option – Screening Stan-

dards for Soil and Groundwater, 2003. Электронный ресурс: <http://www.deq.louisiana.gov>.

2. Кузнецов А.Е., Градова Н.Б. Научные основы экобиотехнологии. Учебное пособие для студентов. М.: Мир, 2006. 504 с.

3. Kosson D.S., Byrne S.V. Interactions of Aniline with Soil and Groundwater at an Industrial Spill Site // Environmental Health Perspectives. 103 (suppl. 5). 1995. P. 71–73.

4. Dipak R., Halah Moustafa & Krishnan and Maillacheruvu Aniline degradation in a soil slurry bioreactor // Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology. 32:8, 1997. P. 2367–2377.

5. Оршанская Ф.Б., Зайцева Т.А., Вакуленко Л.В., Балберина Н.А. Интенсивная биологическая очистка анилинсодержащих сточных вод // Вопросы охраны окружающей среды в пределах промышленных районов: Тезисы докладов. 1985. С. 31–33.

6. Способ обезвреживания сточных вод, содержащих ароматические амины. Патент РФ № 2136609, С1, МПК 6, C02F3/00, C02F1/58 / Хохлова В.М., Шнер В.Ф., Салов Б.В. и др. Государственный научный центр РФ «НИОПИК».

7. Логинов О.Н., Силищев Н.Н., Бойко Т.Ф., Галимзянова Н.Ф. Биорекультивация: микробиологические технологии очистки нефтезагрязнённых почв и токсичных отходов. М.: Наука, 2009. 112 с.

8. Коронелли Т.В. Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводов в окружающей среде: Обзор // Прикладная биохимия и микробиология. 1996. Т. 32. № 6. С. 579–585.

9. Исмаилов Н.И., Пиковский Ю.И. Современное состояние методов рекультивации нефтезагрязнённых земель // Восстановление нефтезагрязнённых почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 222–236.

10. Киреева Н.А., Водопьянов В.В., Мифтахова А.М. Биологическая активность нефтезагрязнённых почв. Уфа: Гилем, 2001. 376 с.

11. Швецова И.Н., Батракова Г.М., Комбарова М.М. Интенсификация очистки урбанозёмов от загрязнений токсичными органическими соединениями // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2012. № 7. С. 25–29.