

Рациональная утилизация серосодержащих отходов

© 2023. Н. В. Сырчина¹, к. х. н., с. н. с.,
С. Г. Скугорева², к. б. н., н. с.,
Т. И. Кутявина¹, к. б. н., с. н. с.,

¹Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

²Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения
Российской академии наук,
167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
e-mail: nvms1956@mail.ru

Хранение извлекаемой из углеводородного сырья серы (S^0) на открытых площадках (серных картах) приводит к загрязнению серы грунтом. Поскольку серо-грунтовая смесь (СГС) не пригодна для дальнейшей химической переработки, а разделение её на отдельные компоненты экономически не рентабельно, её отправляют на специализированные полигоны в качестве отхода IV класса опасности под названием «грунт, загрязнённый серой при ремонте ямы хранения серы, серных карт, серопроводов». Одним из вариантов использования соответствующего отхода без разделения его на отдельные компоненты может стать производство мелиорантов для щелочных засоленных почв. Выполненные исследования показывают, что внесение тонкоизмельчённой СГС в щелочную засоленную почву приводит к уменьшению содержания карбонатов и гидрокарбонатов, снижению pH, увеличению удельной электропроводности, повышению подвижности фосфора и калия, активному вытеснению катионов Na^+ из почвенного поглощающего комплекса (ППК) в раствор. Переход ионов из ППК в раствор значительно облегчает возможность удаления избытка солей из почвы методом промывания. Основной эффект от применения СГС проявляется в течение первых трёх недель после внесения мелиоранта и зависит от количества внесённой в почву серы. Мелиорирующее действие СГС обусловлено микробиологическими процессами окисления S^0 до серосодержащих кислот. Внедрение технологии переработки СГС в мелиоранты позволит минимизировать количество складированных на полигонах серосодержащих отходов и вывести на рынок бюджетный натуральный и эффективный агрохимикат для восстановления плодородия щелочных засоленных почв. Полученные результаты могут быть использованы в качестве экспериментальной основы для разработки новых направлений переработки СГС в товарные продукты.

Ключевые слова: отходы производства, сера, серозагрязнённый грунт, рациональная утилизация, засоленные почвы, мелиоранты.

Rational disposal of sulfur-containing waste

© 2023. N. V. Syrchina¹ ORCID: 0000-0001-8049-6760
S. G. Skugoreva² ORCID: 0000-0002-5902-5187
T. I. Kutyavina¹ ORCID: 0000-0001-7957-0636

¹Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

²Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: nvms1956@mail.ru

Storage of sulfur extracted from hydrocarbon raw materials in open areas (sulfur pads) leads to soil contamination of sulfur. The sulfur-soil mixture is not suitable for further chemical processing, and its separation into individual components is not economically viable. In this regard, it is sent to specialized landfills as hazard class IV waste called "soil contaminated with sulfur during the repair of sulfur storage pits, sulfur pads, sulfur pipelines". The production of ameliorants for alkaline saline soils is one option to utilize this waste without separating it into components. The application of a finely ground sulfur-soil mixture into alkaline saline soil decreases pH and the carbonates and bicarbonates content, increases specific electrical conductivity and the phosphorus and potassium mobility, as well as leads to the active displacement of Na^+ cations from the soil absorption complex into the solution. The ions transition from the soil absorption complex into solution considerably facilitates the removal of excess salts from the soil by washing. The main effect of sulfur-soil mixture application is during the first three weeks after applying the ameliorant. It depends on the amount of sulfur applied to the soil. The introduction of technology for processing sulfur-soil mixtures into ameliorants

will minimize the amount of sulfur-containing waste stored in landfills and bring to the market a budget-friendly, natural and effective agrochemical to restore the fertility of alkaline saline soils. The results obtained can be used as an experimental basis for the development of new processing of sulfur-soil mixtures into marketable products.

Keywords: industrial waste, sulfur, soil contaminated with sulfur, rational disposal, saline soils, ameliorants.

Сера входит в число важнейших ресурсов современной химической промышленности, основным направлением использования которого является производство серной кислоты. До 80% поступающей на мировой рынок серы (S^0) представляет собой побочный продукт переработки углеводородного сырья. Массовая доля соответствующего элемента в нефти и природном газе обычно составляет 1–3% [1]. Соединения серы оказывают крайне негативное влияние на технологические свойства и экологические характеристики добываемых углеводородов, поэтому в процессе переработки серосодержащие примеси из соответствующего сырья удаляют. Рост объёмов добычи углеводородов и ужесточение экологических норм и требований к содержанию в нём сернистых соединений неизбежно приводят к увеличению объёмов извлекаемой S^0 и формированию некоторого избытка этого продукта на рынке [2]. Образующиеся на предприятиях запасы S^0 часто хранятся на открытых площадках (серных картах) [3, 4], что приводит к смешиванию серы и грунта. Выделение S^0 из соответствующей смеси в условиях низких цен на соответствующий продукт нерентабельно, поэтому серо-грунтовые смеси (СГС) попадают в категорию отходов. Согласно Федеральному классификационному каталогу отходов, утверждённому приказом Росприроднадзора от 22.05.2017 № 242 (с изменениями от 29.03.2021 № 149), загрязнённой серой грунту присвоен код 31211395204 и название – «грунт, загрязнённый серой при ремонте ямы хранения серы, серных карт, серопроводов». Класс опасности: IV – малоопасные вещества. Как правило, соответствующий отход вывозится из мест образования и складировается на специализированных полигонах, что приводит к дополнительным материальным затратам и наносит существенный вред окружающей среде [5]. Одним из возможных вариантов практического применения СГС может стать её переработка в мелиоранты (подкисляющие агенты) для щелочных засоленных почв. Целесообразность включения S^0 в состав удобрений и мелиорантов обоснована во многих публикациях [6–8].

Вносимая в почву S^0 подвергается микробиологическому окислению, конечным про-

дуктом которого является серная кислота. В окислении S^0 могут принимать участие различные группы микроорганизмов: облигатные хемолитотрофы, миксотрофы, хемолитотрофные гетеротрофы и некоторые другие [9–13]. Благодаря активности сероокисляющей микробиоты, продуцирующей H_2SO_4 , снижается pH щелочных почв, повышается биодоступность элементов минерального питания, улучшаются физические свойства почвы. Основными факторами, от которых зависит скорость окисления S^0 , являются температура, влажность, аэрация, pH, микробное разнообразие и степень дисперсности соответствующего мелиоранта [14–16].

Цель настоящей работы состояла в оценке возможности и эффективности использования серо-грунтовой смеси в качестве подкисляющего агента для щелочных засоленных почв.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований были использованы образцы СГС, отобранные с поверхности серных карт. Серо-грунтовая смесь представляла собой влажный неоднородный по составу комковатый материал, состоящий из смеси S^0 и каменистого диабазового щебня. Перед проведением исследований СГС высушивали в сушильном шкафу при температуре 55 ± 5 °C до постоянной массы, измельчали и просеивали через сито с размером ячеек 1×1 мм. Готовый продукт представлял собой тонкоизмельчённую серу с частицами диабазового щебня менее 1 мм. Массовая доля S^0 – $80 \pm 5\%$. Более тщательная очистка S^0 от грунта не имеет практического смысла. Мелкие частицы грунта снижают пожаро- и взрывоопасность диспергированной серы; являются носителями уникальной сероокисляющей микробиоты, сформировавшейся в процессе хранения СГС; являются источниками ценных микроэлементов.

Исследования проводили на примере щелочной засоленной почвы: pH фильтрованной водной вытяжки (соотношение почва : вода – 1 : 5): $8,7 \pm 0,4$; удельная электропроводность (УЭП): 259 ± 12 мкСм/см; содержание карбонат-ионов: 0,1 мг-экв./100 г; концентрация гидрокарбонат-ионов: 0,75 мг-экв./100 г.

В почву, согласно вариантам эксперимента, вносили добавки подготовленной СГС, перемешивали, загружали в пластиковые контейнеры, увлажняли дистиллированной водой до 60% от полной влагоёмкости и оставляли в помещении в условиях естественного освещения. Масса почвы в каждом контейнере составляла 1 кг. Экспериментальные исследования проводили в летний период. Температура в помещении: $+25 \pm 2$ °С. Воду в контейнеры добавляли только после полного высыхания почвы. Отбор проб для химического анализа проводили методом конверта из поверхностного слоя почвы (0–3 см) до внесения и на 17, 20 и 28 сут с момента внесения СГС.

Варианты эксперимента: 1) почва без добавок (контроль); 2) почва + СГС 0,75 г/кг; 3) почва + СГС 1,5 г/кг; 4) почва + СГС 3,0 г/кг; 5) почва + СГС 4,5 г/кг.

О влиянии СГС на свойства щелочной засоленной почвы судили по таким показателям, как УЭП и рН фильтрованных и нефилтрованных вытяжек, а также по содержанию в водных вытяжках ионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , соединений фосфора.

Приготовление водных вытяжек и измерение рН и УЭП контрольных и экспериментальных проб почвы проводили согласно ГОСТ 26423-85. Концентрацию ионов натрия, калия, магния, кальция, нитрат-, сульфат- и

хлорид-ионов измеряли на ионном хроматографе «Стайер» (НПК Аквилон, Россия) по ФР.1.31.2005.01724 и ФР.1.31.2008.01738. Пробы для хроматографического анализа предварительно фильтровали через фильтр «синяя лента», разбавляли деионизированной водой в 20–25 раз. Соединения подвижного фосфора определяли по методу Мачигина (ГОСТ 26205-91). Определение карбонатов и гидрокарбонатов в водной вытяжке проводили по ГОСТ Р 59540-2021.

Результаты и обсуждение

В результате исследований установлено, что добавка СГС приводила к существенному изменению свойств щелочной засоленной почвы во всех вариантах эксперимента. Содержание гидрокарбонатов снижалось до 0,20–0,25 мг-экв./100 г абсолютно сухой почвы, а концентрация карбонатов оказалось ниже предела обнаружения.

На рисунках 1 и 2 приведены диаграммы, характеризующие динамику изменения рН и УЭП фильтрованных водных вытяжек разных вариантов эксперимента.

Согласно полученным результатам, добавки СГС привели к снижению рН и увеличению УЭП водных вытяжек во всех вариантах. Наиболее резкое повышение УЭП

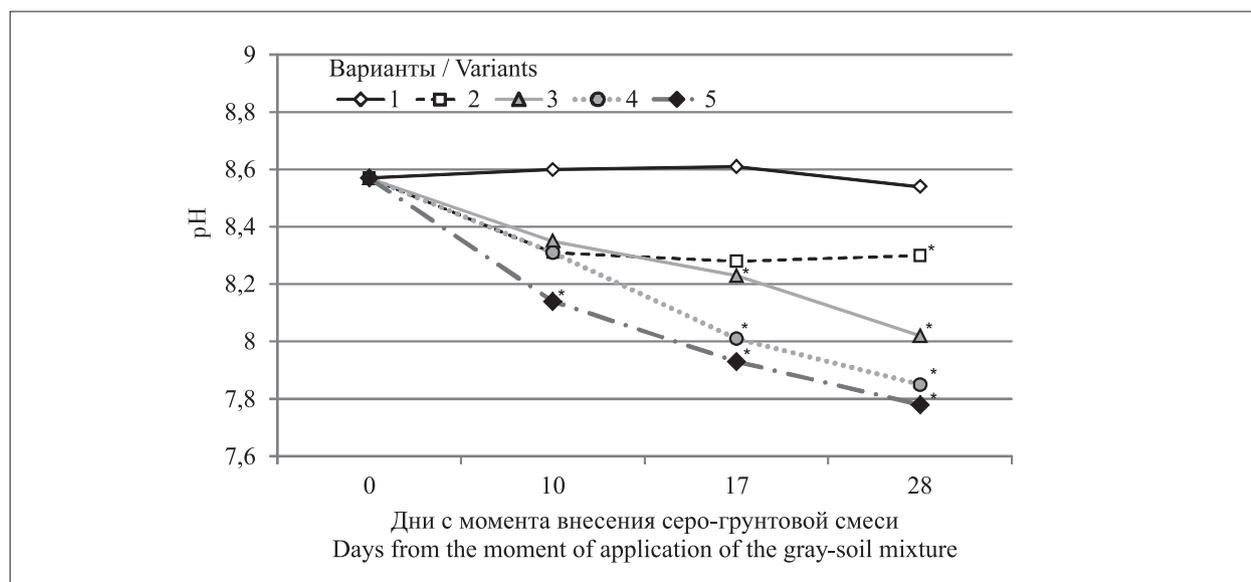


Рис. 1. Динамика изменения водородного показателя (рН) водной вытяжки из почвы.

Здесь и далее варианты эксперимента: 1 – почва без добавок (контроль); 2 – почва + серо-грунтовая смесь (СГС) 0,75 г/кг; 3 – почва + СГС 1,5 г/кг; 4 – почва + СГС 3,0 г/кг; 5 – почва + СГС 4,5 г/кг. Звёздочкой выделены статистически значимые различия между контролем и опытными вариантами при $P > 0,95$

Fig. 1. The pH dynamics of the soil's aqueous extract. Here and below, experimental options: 1 – soil without additives (control); 2 – soil + sulfur-soil mixture (SSM) 0.75 g/kg; 3 – soil + SSM 1.5 g/kg; 4 – soil + SSM 3.0 g/kg; 5 – soil + SSM 4.5 g/kg. An asterisk indicates statistically significant differences between control and experimental variants at $P > 0.95$

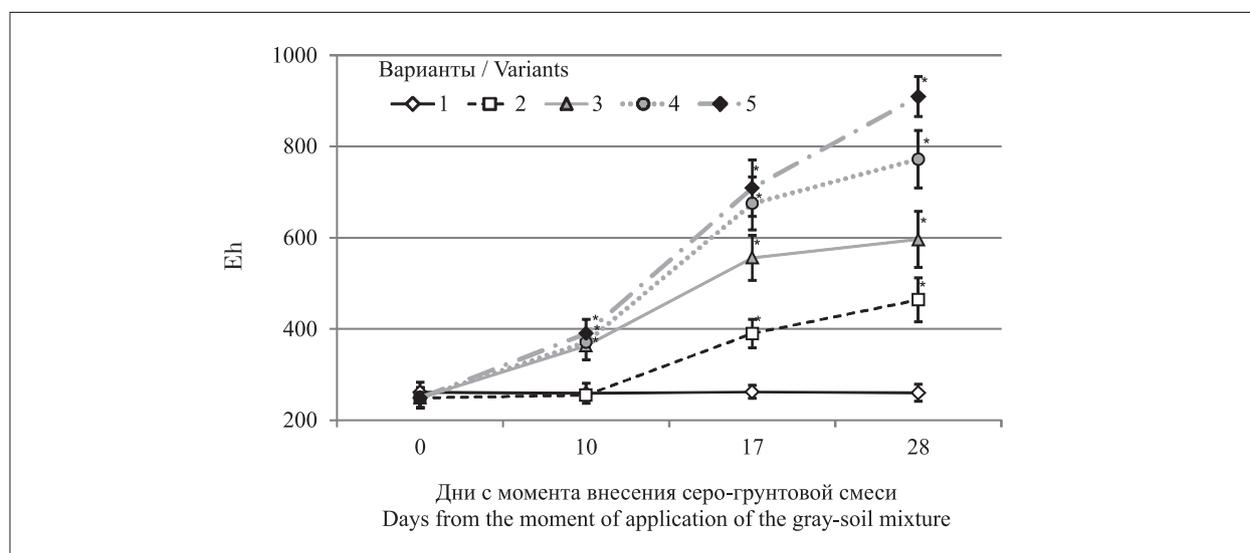


Рис. 2. Динамика изменения удельной электропроводности фильтрованной вытяжки из почвы
 Fig. 2. The specific electrical conductivity dynamics of the soil's aqueous extract (filtered)

Таблица 1 / Table 1

Содержание анионов (мг/дм³) в водной вытяжке из почвы 1 : 5 на 28 сут с момента внесения СГС
 The anion content (mg/dm³) in the soil's aqueous extract 1 : 5 on the 28th day from the SSM application

Варианты / Variants	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
1	51±6	4,1±0,5	35,6±1,3	0,21±0,04
2	106±13*	21,8±2,3*	196±19*	0,31±0,05*
3	231±22*	12,7±1,6*	273±25*	0,32±0,05*
4	126±10*	8,8±1,0*	266±27*	0,43±0,06*
5	149±14*	0,56±0,09*	432±39*	0,55±0,08*

наблюдалось на третьей неделе после внесения СГС, а снижение pH – в течение первых двух недель. Чем больше масса добавленной СГС, тем более выраженными были соответствующие эффекты. Через 3 недели после внесения добавок скорость нарастания УЭП снизилась. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, опубликованными другими исследователями. Так, в работе [17] было выявлено, что окисление S⁰ протекает в две стадии: с высокой скоростью в течение первых 28 сут и медленно в дальнейшем. Наибольшая скорость окисления до 12,8 мкгS/(см² · сут) отмечалась в течение первых двух недель при температуре 30 °С.

В таблицах 1 и 2 приведены данные об изменении ионного состава водных вытяжек из почвы через 28 сут после внесения добавок СГС.

Согласно данным таблицы 1, содержание хлоридов в водной вытяжке увеличилось в 2,1–2,5 раза, содержание сульфатов – в 5,5–14 раз, содержание фосфора – в 1,5–2,5 раза

по сравнению с контролем. Повышение концентрации сульфатов и фосфатов в водной вытяжке положительно коррелировало с массой добавленной СГС. Коэффициент корреляции между массой добавленной СГС и содержанием сульфатов в водной вытяжке равен 0,95; между массой добавленной СГС и содержанием фосфатов – 0,98. Корреляционные связи между содержанием в вытяжке хлоридов и количеством внесённой СГС выявить не удалось.

Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что внесение S⁰ в щелочную засоленную почву является эффективным агрохимическим приёмом, позволяющим повысить подвижность и биодоступность фосфора. Основной причиной перехода фосфора из твёрдой фазы в раствор является оптимизация (снижение) pH.

Интересная зависимость была выявлена между массой СГС и содержанием в водной вытяжке нитратов: самая низкая добавка (0,75 г/кг) привела к самому значительному накоплению нитратов. Увеличение массы до-

бавки сопровождалось снижением содержания нитратов, и при максимальной добавке содержание нитратов в водной вытяжке стало ниже, чем в контроле. Известно, что накоплению связанных форм азота способствуют почвенные азотофиксирующие микроорганизмы [18]. Внесение в почву небольшого количества СГС оказывает положительное влияние на активность почвенной микробиоты за счёт повышения биодоступности элементов минерального питания (табл. 1, 2). Чрезмерное повышение концентрации растворимых солей в вариантах с высокими нормами СГС может оказать угнетающее воздействие на их жизнедеятельность, в результате содержание нитратов в почве снижается. Снижению содержания нитратов может способствовать и активное развитие сероокисляющей микробиоты, включающей связанные формы азота в свой метаболизм.

В таблице 2 приведены данные, характеризующие влияние СГС на содержание катионов в водной вытяжке из почвы.

Согласно приведённым в таблице 2 данным, внесение в почву СГС приводит к существенному изменению катионного состава водной вытяжки: содержание Na^+ и K^+ увеличивается примерно в 1,8–2,5 раза, содержание Mg^{2+} – в 3,5–8,0 раз; Ca^{2+} – в 2,8–6,8 раз по сравнению с контролем. Вытеснению соответствующих катионов в почвенный раствор способствуют протоны

H^+ , образующиеся при окислении S^0 до серосодержащих кислот.

Содержание большинства катионов в почвенном растворе чётко коррелирует с рН и УЭП (табл. 3), при этом коэффициенты корреляции для ионов K^+ несколько ниже, чем для других катионов. Полученные результаты можно объяснить тем, что основная часть почвенного калия довольно прочно закрепляется в кристаллической структуре полевых шпатов. Для перевода соответствующих форм K^+ в раствор требуются весьма жёсткие условия [19].

Переход катионов и анионов из почвенного поглощающего комплекса в раствор в результате снижения рН значительно облегчает процесс удаления избытка солей из засоленной почвы методом промывания, что имеет большое практическое значение для восстановления их плодородия.

Заключение

Результаты выполненных исследований свидетельствуют о том, что СГС является перспективным и ценным агрохимическим сырьём, пригодным для переработки в мелиоранты для ремедиации щелочных засоленных почв. Внесение тонкомолотой СГС в щелочные почвы способствует снижению щёлочности, увеличению удельной электропроводности почвенного раствора, активному вытеснению катионов Na^+ из почвенного поглощающего

Таблица 2 / Table 2

Концентрация катионов (mg/dm^3) в водной вытяжке из почвы 1 : 5 на 28 сут с момента внесения СГС
The cation content (mg/dm^3) in the soil's aqueous extract 1 : 5 on the 28th day from the SSM application

Варианты Variants	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
1	72±8	6,4±0,7	8,2±0,9	30±3*
2	114±10*	12,1±1,3*	26,4±1,9*	81±9*
3	155±16*	12,7±1,5*	38±5*	115±12*
4	177±20*	13,1±1,1*	44±5*	134±14*
5	171±19*	16,5±1,8*	56±7*	167±21*

Таблица 3 / Table 3

Корреляционные зависимости между значениями содержания катионов и удельной электропроводностью и рН / Correlation between cation content and specific electrical conductivity and рН

Содержание катионов в водной вытяжке Cations' content in aqueous extract	Удельная электропроводность Specific electrical conductivity		Водородный показатель (рН) pH value	
	суспензия suspension	фильтрат filtrate	суспензия suspension	фильтрат filtrate
Na^+	0,98	0,98	-0,92	-0,86
K^+	0,64	0,61	-0,76	-0,85
Mg^{2+}	0,86	0,83	-0,90	-0,94
Ca^{2+}	0,84	0,81	-0,88	-0,93

комплекса в раствор, повышению подвижности и биодоступности фосфора и калия.

Серо-грунтовая смесь может найти применение не только в качестве мелиоранта, но и в качестве серного удобрения пролонгированного действия для щелочных почв. Внесение соответствующего удобрения способствует повышению содержания в почве биодоступных форм серы и улучшению азотного, фосфорного и калийного питания растений.

Производство мелиорантов на основе СГС позволяет минимизировать количество складированных на полигонах серосодержащих отходов и вывести на рынок новую линейку натуральных бюджетных мелиорантов и удобрений для щелочных засоленных почв, что имеет большое экономическое и природоохранное значение.

Полученные результаты могут быть использованы в качестве экспериментальной основы для разработки новых направлений переработки СГС в товарные продукты: мелиоранты для восстановления плодородия засоленных почв, а также серосодержащие минеральные, органо-минеральные и биоминеральные удобрения пролонгированного действия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме «Структура и состояние компонентов техногенных экосистем подзоны южной тайги», номер государственной регистрации в ЕГИСУ № 122040100032-5.

References

1. Wagenfeld J.G., Al-Ali K., Almheiri S., Slavens A.F., Calvet N. Sustainable applications utilizing sulfur, a by-product from oil and gas industry: A state-of-the-art review // *Waste Management*. 2019. V. 95. P. 78–89. doi: 10.1016/j.wasman.2019.06.002
2. Ivanov A.V., Smirnov Y.D., Lisay V.V., Borowski G. Issues of the impact of granulated sulfur transportation on the environmental components // *Journal of Ecological Engineering*. 2023. V. 24. No. 6. P. 86–97. doi: 10.12911/22998993/162558
3. Esenamanova M.S., Sarbasova A.D. Impact of open sulfur storage on the environment and public health [Internet resource] http://www.rusnauka.com/11_NPE_2012/Ecologia/1_108123.doc.htm (Accessed: 18.09.2023) (in Russian).
4. Pishchulov S.A. Shore as a store of elemental sulfur // *Geologiya, geografiya i globalnaya energiya*. 2013. No. 4. P. 202–209 (in Russian).
5. Shagieva D.R., Khramov Yu.V. Assessment of the environmental impact of sulfur storage facilities // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2015. V. 18. No. 9. P. 269–271 (in Russian).
6. Elkhamad E. The effectiveness of gypsum and sulfur as ameliorants in solonetz soils // *Izvestiya Timiryazevskoy selskokhozyaystvennoy akademii*. 2008. No. 3. P. 139–141 (in Russian).
7. Terentyev Yu.N., Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya. Natural sulfur fertilizer with activated peat and glauconitic efel // *Theoretical and Applied Ecology*. 2019. No. 3. P. 134–141 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-3-134-141
8. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatyreva N.N., Kantor G.Ya. Optimization of the composition of fertilizers based on ground phosphorites // *Butlerovskie soobshcheniya*. 2019. V. 60. No. 12. P. 133–139 (in Russian).
9. Czaban J.A.N.U.S.Z., Kobus J.M.Z.E.F. Oxidation of elemental sulfur by bacteria and fungi in soil // *Acta Microbiologica Polonica*. 2000. V. 49. No. 2. P. 135–147.
10. Kuenen J.G. Colourless sulfur bacteria and their role in the sulfur cycle // *Plant and Soil*. 1975. V. 43. P. 49–76.
11. Vidyalakshmi R., Paranthaman R., Bhagyaraj R. Sulphur oxidizing bacteria and pulse nutrition – a review // *World Journal of Agricultural Sciences*. 2009. V. 5. No. 3. P. 270–278.
12. Huber B., Herzog B., Drewes J.E., Koch K., Müller E. Characterization of sulfur oxidizing bacteria related to biogenic sulfuric acid corrosion in sludge digesters // *BMC Microbiology*. 2016. V. 16. Article No. 153. doi: 10.1186/s12866-016-0767-7
13. Wainwright M. Microbial sulphur oxidation in soil // *Science Progress*. 1978. V. 65. No. 260. P. 459–475.
14. Mudrak A.V. Intensity of microbiological processes of oxidation and dissolution apatite soil sod medium depending on the method of their joint use as fertilizers, without chemical processing // *Foundations of spiritual and molecular-genetic improvement of human health and environmental protection: collective monograph*. London: IASHE, 2016. P. 83–87 (in Russian).
15. Germida J.J., Janzen H.H. Factors affecting the oxidation of elemental sulfur in soils // *Fertilizer research*. 1993. V. 35. P. 101–114. doi: 10.1007/BF00750224
16. Yang Z., Haneklaus S., Ram Singh B., Schnug E. Effect of repeated applications of elemental sulfur on microbial population, sulfate concentration, and pH in soils // *Communications in soil science and plant analysis*. 2007. V. 39. No. 1–2. P. 124–140. doi: 10.1080/00103620701759079
17. Zhi-Hui Y., Stöven K., Haneklaus S., Singh B.R., Schnug E. Elemental sulfur oxidation by *Thiobacillus* spp. and aerobic heterotrophic sulfur-oxidizing bacteria // *Pedosphere*. 2010. V. 20. No. 1. P. 71–79. doi: 10.1016/S1002-0160(09)60284-8
18. Kondakova L.V., Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya. The effect of enrichment tailings of phosphorites as fertilizers on soil alga-cyanobacterial communities // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 174–180 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-174-180
19. Yakimenko V.N. Potassium forms in soil and methods of determination // *The Journal of Soils and Environment*. V. 1. No. 1. P. 25–31 (in Russian). doi: 10.31251/pos.v1i1.5