УДК 504.5.06;676.08

ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛИГНИН-ШЛАМОВ ДЛЯ ЛЕСОХОЗЯЙСТВЕННОЙ РЕКУЛЬТИВАЦИИ НАРУШЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ

М.А.ПАШКЕВИЧ¹, Т.А.ПЕТРОВА¹, Э.РУДЗИШ²¹ Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия² ООО «ELPIS», Рига, Латвия

В статье сделан анализ образования отходов целлюлозно-бумажной отрасли на Северо-Западе Российской Федерации. Проведена оценка воздействия хранилищ отходов целлюлозно-бумажного комбината на компоненты природной среды, обоснована необходимость утилизации лигнин-шлама. На территории Северо-Запада РФ находятся 121 тыс га нарушенных территорий, представленных отработанными карьерными выработками, землями, отчуждаемыми для прокладки трубопроводов и дорожного строительства, нуждающихся в рекультивации. Оценена пригодность лигнин-шламов для приготовления искусственных плодородных грунтов для целей рекультивации. Для этого были проведены эксперименты по созданию искусственных грунтов с различным соотношением лигнин-шлама и почвогрунта, исследованию наличия нарушения роста различных видов растений, выращенных на различных композициях лигнин-шлама и почвогрунтов. Выявлено, что лигнин-шлам как органическая добавка к почвогрунтам не является токсичным для растительного покрова и живых организмов и позволяет улучшить показатели плодородия искусственных почв.

Ключевые слова: целлюлозно-бумажная промышленность; отходы производства; лигнин-шламы; утилизация отходов; нарушенные земли; рекультивация

Как цитировать эту статью: Пашкевич М.А. Оценка потенциальной возможности использования лигнин-шламов для лесохозяйственной рекультивации нарушенных земель / М.А.Пашкевич, Т.А.Петрова, Э.Рудзиш // Записки Горного института. 2019. Т. 235. С. 106-112. DOI: 10.31897/PMI.2019.1.106

Введение. Целлюлозно-бумажная промышленность является одной из наиболее значимых в Российской Федерации и выпускает около 2 % от объема промышленной продукции России. На территории России работают 270 объектов целлюлозно-бумажной промышленности, среди которых 20 крупных комбинатов по переработке целлюлозы с высокой мощностью производства (более 100 тыс. т в год), производящие 80 % продукции целлюлозно-бумажной промышленности РФ [1, 7].

Технологический процесс получения и обработки целлюлозы на территории России с 50-70-х годов практически не изменился. Оборудование, применяемое для производства целлюлозы, является низкопроизводительным, с физическим износом более 80 % и остро нуждается в замене или модернизации. Глубина переработки исходного сырья в 2-3 раза ниже, чем в развитых западных странах [1, 10, 11, 14].

Целлюлозно-бумажная промышленность отличается высокой материалоемкостью (для получения 1 т целлюлозы необходимо в среднем 5-6 м³ древесины) и водоемкостью (на 1 т целлюлозы расходуется в среднем 350 м³ воды), что предопределяет образование значительного количества отходов. Так, при изготовлении 1 т готовой продукции образуется около 50-80 кг осадка сточных вод биологической очистки.

Постановка проблемы. Наибольший объем не утилизируемых отходов образуется при очистке сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности, в результате чего появляется осадок сточных вод (лигнин-шлам), который после удаления из цеха биологической очистки складывается на специально отведенных территориях, изъятых из хозяйственного пользования. Лигнин-шлам представляет собой серую массу, состоящую в основном из избыточного активного ила с различными включениями (лигнинных веществ, глинозема, полиакриламида, целлюлозного волокна и др.), количество и наличие которых отличаются в зависимости от технологического процесса получения целлюлозы. Как правило, лигнин-шлам относят к четвертому классу опасности – к малоопасным веществам, которые имеют низкую степень вредного воздействия. Несмотря на низкую токсичность заскладированных отходов, шламохранища оказывают негативное воздействие на компоненты окружающей среды.

Воздействие шламохранилищ на атмосферный воздух заключается в выбросах соединений серы, диоксида, дигидролсульфида, аммиака, формирующихся вследствие разложения органической части осадков биологических очистных сооружений.

Воздействие шламохранилищ на подземные и поверхностные воды заключается в том, что аккумулируются атмосферные осадки (снег, дождь), которые разжижают лигнин-шлам, являющийся особо влажным отходом (~75-90 %), что приводит к необходимости удаления излишней воды. Удаление воды производится путем откачки и сброса сточных вод, в ряде случаев без очистки, в ближайшие водоемы. Большое содержание органических веществ, содержащихся в шламовых водах, повышает трофность водоема, что ведет к его зарастанию и заболачиванию. Кроме этого, без надлежащего экранирования шламохранилищ токсичные вещества вместе с водой путем инфильтрации поступают в грунтовые воды.

При воздействии шламохранилищ на почвы близлежащих территорий фиксируются повышенные концентрации тяжелых металлов (меди, цинка, свинца, кадмия и др.). Кроме негативного воздействия на компоненты окружающей среды, шламохранилища являются причиной отчуждения значительных территорий хозяйственных земель, что обуславливает необходимость проведения исследований в области утилизации и рекуперации осадков сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности.

Утилизация осадков промышленных сточных вод, таких как лигнин-шлам, позволяет снизить негативную нагрузку на окружающую среду, уменьшить плату за негативное воздействие от складирования отходов на территориях хранилищ и дает возможность получать товарную продукцию, подлежащую использованию в промышленных или непромышленных сферах [12, 13].

В мировой практике отсутствуют эффективные методы рекультивации лигнин-шламонакопителей и рациональные промышленные варианты утилизации осадков сточных вод. Это может быть объяснено недостатком информации о физико-химических свойствах осадков биологической очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности в связи со сложным дисперсным составом как лигнин-шлама, так и самого волокна – лигнина. Не имея достаточного представления о составе лигнин-шлама, нельзя в точности предугадать его поведение в ходе физико-химических и биологических процессов его взаимодействия с окружающей средой. Выбор метода утилизации лигнин-шлама усложняется высокой степенью увлажненности и гидрофильности осадка, что делает процесс переработки трудоемким, сложным и энергозатратным.

До настоящего времени разработка методов утилизации лигнин-шлама ведется, в основном, в направлении сжигания коллоидного осадка, хотя сжигание не является экологически эффективным по ряду причин:

- сжигание лишь уменьшает объем отхода – осадка, однако полностью его не удаляет, причем полученная зола от сжигания отправляется на те же территории складирования, которые продолжают негативно воздействовать на окружающую среду;
- при сжигании происходит выброс целого ряда загрязняющих веществ, увеличивается нагрузка на воздушный бассейн, стоимость утилизации при покупке и установке высокоэффективных систем газоочистки [2, 6, 7].

Рассматривались варианты вымораживания лигнин-шламов и их утилизации в качестве добавок в строительные материалы. Проводились исследования в области создания вермикультуры и вермикомпостов. Но исследования не имели практического промышленного применения и дальнейшего развития. В этой связи проблема утилизации и рекуперации коллоидных иловых осадков, образующихся от биологической очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности, до сих пор остается актуальной и требует дальнейших исследований [3, 4, 8].

Актуальна проблема разработки и внедрения экологически эффективного и экономически целесообразного способа утилизации отходов целлюлозно-бумажной промышленности на Северо-Западе РФ, где располагаются 6 из 10 наиболее крупных целлюлозно-бумажных комбинатов России. В качестве объекта исследований выбраны шламонакопители целлюлозно-бумажного комбината Северо-Западного федерального округа. Техногенные массивы, представленные картами-накопителями или шламохранилищами, занимают до 30 % территории промышленной площади рассматриваемого предприятия, более сотен гектаров.

Еще одной сложной экологической проблемой Северо-Запада РФ является наличие нарушенных территорий, представленных отработанными карьерными выработками, землями, отчуждаемыми для прокладки трубопроводов и дорожного строительства, общей площадью 121 тыс. га.

Таким образом, целью проводимых исследований является утилизация отходов целлюлозно-бумажной промышленности путем разработки эффективной композиции для рекультивации нарушенных земель на основе лигнин-шлама.

Методология. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- Определение усредненного состава лигнин-шламов, заскандированных в шламонакопителе.
- Оценка состава лигнин-шлама на токсичность и наличие достаточного количества питательных компонентов, необходимых для нормального развития и роста растений, возможности использования лигнин-шламов в качестве органической добавки для создания потенциально-плодородных грунтов.
- Создание оптимальной композиции лигнин-шлама с суглинистыми грунтами, применяемыми при рекультивации нарушенных земель для стабильных приживаемости и роста растений.

Для оценки усредненного состава отходов составлялась объединенная проба почвы, в которую входили 25 точечных проб, отобранных в шламонакопителе по диагонали щупом, погружаемым на всю глубину опробования. Точечные пробы характеризовали полное сечение объекта размещения отходов. Отобранные точечные пробы соединялись в объединенную пробу после индивидуальной подготовки до определенного этапа сокращения (квартования), а затем объединялись в необходимых пропорциях. При отборе проб отходов производилось краткое описание места расположения точечной пробы, а также извлекаемого материала (влажность, цвет, окраска, механический состав, структура, сложение, новообразования, включения).

Отобранные пробы лигнин-шлама представлены смесью сырого осадка и избыточного активного ила в соотношении ~1:4. Обезвоженный отход представлен творожистой крошкой серо-бурого цвета, содержит органическое вещество, волокно растительного происхождения (лигнин), имеет pH ~ 6.

При определении пригодности шлама для создания плодородных композиций, используемых для рекультивации нарушенных земель, определялись следующие показатели: влажность, зольность, концентрации тяжелых металлов, а также органогенные элементы – азот, фосфор, углерод, водород, кальций, необходимый для растений, особенно в кислых почвах. Исследования были проведены для сопоставления полученных результатов с имеющимися показателями, регламентированными в нормативных документах.

Влажность лигнин-шлама определялась с помощью экспресс-анализатора влажности – влагомера МХ-50. Исследования показали, что влажность объединенной пробы лигнин-шлама составляет 70-75 %, что сравнимо с влажностью среднесуглинистых и легкосуглинистых почв.

Для определения массовой доли минеральных примесей была определена зольность шлама путем прокаливании образцов лигнин-шламов в муфельной печи при температуре 750 °C [5]. Исследования показали, что зольность лигнин-шлама составляет 4 % в пересчете на воздушно-сухую пробу. Таким образом, органическая составляющая в отходах ЦБК имеет крайне высокие содержания – 96 %, превышая содержания органических веществ в большинстве типов торфа (80-85 %) и сапропеле (около 90 %), что объясняется наличием лигнин-волокна в осадке.

Содержание углерода, водорода и азота определялось в высушенной до воздушно-сухого состояния пробе лигнин-шлама на анализаторе LECO CHN628. Результаты измерений, %: углерод 47,057, водород 5,712, азот 0,310 (проба 1); углерод 47,359, водород 5,839, азот 0,410 (проба 2).

Качественный химический анализ лигнин-шлама проводился с помощью атомно-эмиссионного спектрометра ICPE 9000 для определения наличия тяжелых металлов. Проба золы лигнин-шлама растворялась в растворе азотной и соляной кислоты, далее выпаривалась при температуре 90 °C до полного растворения солей. Результаты измерений проб лигнин-шлама показали наличие следующих элементов: Cu, Zn, следы Mn, Fe, Al, B, Mg, Na.

Количественный анализ лигнин-шлама проводился с помощью атомно-абсорбционного спектрометра модели Shimadzu AA 7000. Анализировались пробы растворов, приготовленные

ранее для качественного анализа. Измерения показали, что средние содержания цинка составляют 430 мг/кг, меди – 210 мг/кг, кальция в пробе – 7,87 %.

Содержание фосфора было определено с помощью спектрофотометра DR 5000. Анализу подвергалась предварительно растворенная до образования ортофосфатов проба с добавлением аскорбиновой кислоты и раствора кислого молибдата. Анализы показали, что средние содержания фосфора в пробе лигнин-шлама составляют 0,155 % от общей массы шлама.

Обсуждение. При оценке пригодности лигнин-шлама для создания почвенно-плодородных смесей учитывались нормативные документы: ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 «Охрана природы (ССОП). Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений»; ГОСТ Р 54651-2011 «Удобрения органические на основе осадков сточных вод. Технические условия». Результаты сравнения нормативных показателей с показателями, полученными для лигнин-шламов, приведены в табл.1.

Таблица 1

Оценка показателей пригодности лигнин-шлама как мелиоранта при создании почвенно-плодородных смесей

Наименование показателя	ГОСТ Р 54651-2011		ГОСТ Р 17.4.3.07-2001		Лигнин-шлам
	I*	II**	I	II	
Массовая доля примесей токсичных элементов, мг /кг сухого вещества, не более:					
Свинец	130	250	250	500	Не обнаружен
Кадмий	2	15	15	30	Не обнаружен
Цинк	220	1750	1750	3500	430
Медь	132	750	750	1500	210
Никель	80	200	200	400	Не обнаружен
Хром	90	500	500	1000	Не обнаружен
Ртуть	2,1	7,5	7,5	15,0	Не обнаружен
Мышьяк	2	10	10	20	Не обнаружен
Массовая доля органического вещества на сухой продукт, %, не менее	70		20		96
Показатель активности водородных ионов солевой суспензии, ед. рН	6,0-8,0		5,5-8,5		6,0
Массовая доля питательных элементов, %, не менее:					
Азот общий	0,60		0,60		0,36
Фосфор общий	0,70		1,50		0,155
Калий общий	0,1		–		–

* Удобрения группы I на основе ОСВ, используемые для выращивания технических, кормовых, зерновых и сидеральных культур.

** Удобрения группы II на основе ОСВ, используемые при посадке лесохозяйственных культур вдоль дорог, в питомниках лесных и декоративных культур, цветоводстве, для окультуривания истощенных почв, рекультивации нарушенных земель и откосов автомобильных дорог, рекультивации свалок ТБО.

Результаты сравнительного анализа (табл.1) показали возможность применения лигнин-шламов для лесохозяйственной рекультивации благодаря практическому отсутствию в них токсичных элементов. Проведенные исследования показали, что в отходах, несмотря на высокие содержания органического углерода, имеется значительный дефицит азота (в два раза) и фосфора (в 10 раз) относительно стандартов для удобрений.

Для разработки оптимальной композиции плодородных смесей с лигнин-шламами были проведены эксперименты по созданию искусственных грунтов с разным соотношением лигнин-шлама и почвогрунта; по исследованию роста растений, выращенных на различных композициях лигнин-шлама и почвогрунтов.

Для эксперимента были выбраны 5 ящиков размером 130×270×120 мм, в которые вносились смеси почвогрунта и лигнин-шлама в различных пропорциях по массе. Выбранный почвогрунт представлял собой легкий суглинок с нейтральной реакцией, относящийся к очень бедной почве, обладающий следующим содержанием минеральных питательных веществ: азот – 50 мг/кг, фосфор – 150, калий – 250. Такая почва была подобрана для доказательства возможности использо-

Таблица 2

Соотношение вносимых масс почвогрунта и лигнин-шлама

Проба	Шлам, %	Масса шлама, г	Почва, %	Масса почвы, г
Контрольная	0	0	100	1200
1	15	180	85	1020
2	35	420	65	780
3	55	660	45	540
4	75	900	25	300

Совмещенный график темпа роста растений от времени

1 – контрольный образец; 2 – смесь с 15 % лигнин-шлама; 3 – с 30 %; 4 – с 50 %; 5 – с 75 %

вания лигнин-шлама в сочетании даже с бедными, малопитательными почвами, без негативного воздействия на флору рекультивируемых территорий. Соотношение вносимых масс почвогрунта и лигнин-шлама для нескольких исследованных моделей представлено в табл.2.

Все пять моделей искусственного почвогрунта находились в одинаковых условиях в хорошо проветриваемом помещении в течение 10 недель при постоянной температуре 25 °С и относительной влажности 70 %. Два раза в неделю в каждый ящик добавлялось по 50 мл воды (исходя из нормальных требований для выбранных травянистых растений). Каждый день с 9 до 17 ч над ними горели фитолампы, подвешенные на высоте 0,5 м.

В наблюдаемые искусственные грунты были внесены семена дикорастущих трав смешанных лесов в соответствии с нормами посева: клевер луговой (*Trifolium pratense*) – 10 г/ящик; смесь трав – 5 г/ящик: овсяница луговая (*Festuca pratensis*) – 34 %, тимopheевка луговая (*Phleum pratense*) – 30 %, райграс пастбищный (*Lolium perenne*) – 28 % и фестололиум (*Festulolium*) – 8 %; полевица обыкновенная (*Agrostis tenuis*) – 6 г/ящик.

Регулярно проводились замеры роста растений и проверка наличия внешних показателей угнетения. За время проведения эксперимента у растений не наблюдалось никаких внешних признаков нарушения развития, хлороза, некроза. В конце 10-й недели, по достижении всеми видами растений максимального роста, эксперимент был остановлен, все виды трав срезаны и взвешены для установления общей аэриальной части биомассы. Результаты исследований позволили определить аэриальную биомассу трав на 1 м² территории для различных моделей грунтосмесей: кон-

трольная модель – 500 г; первая модель (15 % лигнин-шлама) – 635 г; вторая (30 %) – 624 г; третья (50 %) – 621 г; четвертая (75 %) – 265 г.

Наименьшую массу трав удалось вырастить в четвертом ящике, содержащем 75 % лигнин-шлама, что объясняется высокой водоудерживающей способностью лигнин-шламов и, как следствие, переувлажнением искусственного грунта. В остальных ящиках наблюдался прирост биомассы по сравнению с контрольным на 25 %, что говорит о благоприятном влиянии лигнин-шлама на развитие растений.

Во время эксперимента еженедельно производились измерения среднего роста растений для подтверждения отсутствия нарушений развития растений. Расчеты проводились на основе логистической зависимости динамики роста растений во времени:

$$\frac{dl}{dt} = \mu l \left(1 - \frac{l}{l_{\max}} \right),$$

где t – время; l – текущая высота растений; $l_{\max}$ – максимальная высота; μ – константа (удельная скорость роста).

В результате проведенной обработки данных получена объединенная матрица данных темпа роста растений на всех моделях искусственных грунтов. На основе полученных данных построены графики темпа роста растений каждой модели с величинами достоверности выборок (см. рисунок).

Расчет средней удельной скорости роста растений методом наименьших квадратов показал, что отклонения от контрольного образца, превышающие 20 %, не наблюдаются ни в одном искусственном грунте, соответственно токсичного воздействия лигнин-шлам не имеет. Результаты определений коэффициентов роста (удельной скорости роста): контрольный образец – 0,787; искусственная смесь с 15 % лигнин-шлама – 0,747; с 30 % – 0,798; с 50 % – 0,846; с 75 % – 0,929.

Заключение. Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

1. Наиболее рациональным методом утилизации отходов целлюлозно-бумажной промышленности является создание искусственных грунтов на основе добавки лигнин-шлама в размере 15-30 %, который может быть использован как органическая добавка.
2. Лигнин-шлам как органическая добавка к почвогрунтам не является токсичным для растительного покрова и позволяет улучшить показатели плодородия искусственных почв.
3. Искусственные грунты, созданные на основе смеси легкого суглинка и 15-30 % лигнин-шлама, способствуют увеличению скорости роста растительного покрова на 15 % и аэриальной биомассы на 25 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданов А.В. Развитие научных и практических основ технологий комплексной переработки осадков карт-шламонакопителей / А.В.Богданов, К.В.Федотов, О.Л.Качор. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2009. 203 с.
2. Жужиков В.А. Фильтрация. Теория и практика разделения суспензий. М.: Химия, 1980. 398 с.
3. Кожеева Н.П. Состояние развития и концентрация производства целлюлозно-бумажной промышленности Российской Федерации // Лесной вестник. 2008. Вып № 4. С. 124-129.
4. Тимофеева С.С. Современное состояние поверхностных, подземных и сточных вод в зоне воздействия шламонакопителей Байкальского целлюлозно-бумажного комбината / С.С.Тимофеева, Н.В.Черемис, Б.М.Шенькман // Современные наукоемкие технологии. 2008. № 5. С. 13-19.
5. Удобрение из минерального и органического сырья и их агрохимическая эффективность / Л.Л.Убугунов, М.Г.Меркушева, Н.Е.Абашеева и др. Улан-Удэ: Изд-во БГСХА им. В.Р.Филипова, 2013. 353 с.
6. A novel lignin degradation bacterial consortium for efficient pulping / Y.Wang, Q.Liu, L.Yan, Y.Wang, W.Wang // Biore-source Technology. 2013. Vol. 139. P. 113-119.
7. Biodegradation of kraft-lignin by *Bacillus* sp. isolated from sludge of pulp and paper mill / A.Raj, M.M.K.Reddy, R.Chandra, H.J.Purohit, A.Kapley // Biodegradation. 2007. Vol. 18(6). P. 783-792.
8. Biodegradation of kraft-lignin by a newly isolated bacterial strain, *Aneurinibacillus aneurinilyticus* from the sludge of a pulp paper mill / A.Raj, R.Chandra, M.M.K.Reddy, H.J.Purohit, A.Kapley // World Journal of Microbiology and Biotechnology. 2007. Vol. 23(6). P. 793-799.
9. Characterisation and optimisation of three potential aerobic bacterial strains for kraft lignin degradation from pulp paper waste / R.Chandra, A.Raj, H.J.Purohit, A.Kapley // Chemosphere. 2007. Vol. 67(4). P. 839-846.

10. Fang R. Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater / R.Fang, X.Cheng, X.Xu // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101(19). P. 7323-7329.
11. Lamar R.T. Solid-Phase Treatment of a Pentachlorophenol-Contaminated Soil Using Lignin-Degrading Fungi / R.T.Lamar, J.W.Evans, J.A.Glaser // *Environmental Science and Technology*. 1993. Vol. 27(12). P. 2566-2571.
12. Pashkevich M.A. Assessment and control of environmental and economic risk in Novorossiysk industrial agglomeration / M.A.Pashkevich, A.V.Alekseenko, T.A.Petrova // *Proceedings of the Tula States University-Sciences of Earth*. 2018. Vol. 1. P. 23-35.
13. Production of lignin modifying enzymes on industrial waste material by solid-state cultivation of fungi / E.Winquist, U.Moilanen, A.Mettälä, M.Leisola, A.Hatakka // *Biochemical Engineering Journal*. 2008. Vol. 42(2). P. 128-132.
14. Screening of agro-industrial wastes to produce ligninolytic enzymes by *Phanerochaete chrysosporium* / F.Gassara, S.K.Brar, R.D.Tyagi, M.Verma, R.Y.Surampalli // *Biochemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 49(3). P. 388-394.

Авторы: **М.А.Пашкевич**, д-р техн. наук, профессор, *trash@spmi.ru* (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **Т.А.Петрова**, канд. техн. наук, доцент, *petrova9@yandex.ru* (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **Э.Рудзис**, инженер, *rudzisha@mail.ru* (ООО «ELPIS», Рига, Латвия).

Статья поступила в редакцию 26.09.2018.

Статья принята к публикации 15.11.2019.