

УДК 628.33/36+579.6

Гвоздяк П. І., д.б.н., професор, Сапура О. В., інженер I кат.,  
аспірант, Чехівська Т. П., к.т.н., ст. науковий співробітник  
(Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН  
України, м. Київ)

## БІОТЕХНОЛОГІЧНЕ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ГЕКСАМЕТИЛЕНДІАМІНВІСНИХ ПРОМИСЛОВИХ ТОКСИЧНИХ ВІДХОДІВ У СТАВКУ-НАКОПИЧУВАЧІ

У статті наведено багаторічний досвід авторів дослідження процесу біологічного очищення стічних вод, що містять гексаметилендіамін (ГМД) та інші органічні забруднення, а також приведена модифікація процесу знешкодження ГМД та інших ксенобіотиків в природних умовах відкритого ставка-накопичувача із застосуванням біоконвеєрної технології.

**Ключові слова:** гексаметилендіамін, стічні води, біодеструкція, ставок-накопичувач.

**Вступ.** У спадок від бувшого Радянського Союзу нашій державі дісталася велика кількість ставків – накопичувачів рідких токсичних відходів. Дані споруди будували підприємства хімічної, лісотехнічної, нафтопереробної, коксохімічної промисловості, виробництва барвників, хімічних полімерів і т.п. Ці об'єкти становлять неабияку екологічну небезпеку і несуть загрозу життю і здоров'ю населення. Раніше вважалося, що воду, забруднену високотоксичними речовинами, не можна очистити жодними способами, і їх утилізували термічно.

На території колишнього ВО «Хімволокно» в м Чернігові розташований штучний ставок, в якому більше 25 років зберігається близько 1600 м<sup>3</sup> промислових стічних вод виробництва полімеру «анід» («найлон 66»), що містять гексаметилендіамін (ГМД).

Гексаметилендіамін –  $H_2N(CH_2)_6NH_2$  (ГМД) – токсичний аліфатичний амін, синтетичний аналог, «рідний штучний брат» відомих природних «трупних ядів» путресцину (тетраметилендіаміну  $H_2N(CH_2)_4NH_2$ ) і кадаверину (пентаметилендіаміну  $H_2N(CH_2)_5NH_2$ ). Концентрація ГМД у стічних водах цього виробництва сягає дуже високих як для стоків значень – 2500÷4000 мг/л. Ці промислові стічні води дістали промовисту назву «мертва вода».

Справді, традиційні біологічні методи очищення стічних вод біоплівкою (в біофільтрах), чи активованим мулом (в аеротенках) не зда-

тні звільняти промстоки від ГМД в наведених вище концентраціях. Намагання суттєво (в сотні раз) розбавити ці промстоки побутовими міськими водами не увінчались успіхом: флокули традиційного активованого мулу розпадаються, переважна більшість вищих форм гідробіонтів, що складають активований мул і забезпечують його флокуляцію, гине під впливом ГМД, мул спливає, не осідає у вторинних відстійниках, і біологічні очисні споруди перестають виконувати свою функцію.

**Аналіз останніх досліджень.** Численні спроби очищати ГМД-вмісні стічні води Чернігівського ВО «Хімволокно» фізичними (електророзряди), фізико-хімічними (адсорбція, зворотний осмос, іонний обмін), деякими біологічними (за допомогою водоростей) і т.п. методами виявилися безрезультатними. Тому промислові стічні води виробництва «Анід» Чернігівського ВО «Хімволокно» протягом тривалого часу знешкоджувалися термічно – «спалюванням» у спеціальних газових печах, причому на 1 м<sup>3</sup> стічної води витрачалось близько 250 м<sup>3</sup> природного газу метану [1].

На початку 70-тих років минулого століття вчені Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського Академії наук України вперше в світі виділили зі стічних вод виробництва аніду бактерій, здатних розкладати ГМД і використовувати його як єдине джерело вуглецю, азоту і енергії для свого розвитку. Такими мікроорганізмами виявилися спорові бактерії роду *Bacillus* [2]. Штам *Bacillus subtilis* 21/3 ріс на мінеральному середовищі з ГМД в концентрації до 10 г/л, мінералізував цей синтетичний ксенобіотик, досягаючи ГДК ГМД у воді (менше 0,01 мг/л). Згодом виявилось, що ГМД можуть розкладати й інші види мікроорганізмів, зокрема роду *Arthrobacter* [3], більше того ГМД здатні асимілювати деякі еукаріоти, зокрема дріжджі [4]. Назріли цілком реальні умови для створення новітньої, екологічно дружньої біотехнології очищення ГМД-вмісних промислових стічних вод та заміни нею складної, дорогої, неприродної технології термічного знешкодження цих стоків у газових печах.

Після багаторічних копітких досліджень і виробничих випробувань у хімічному цеху «Анід» в пілотній (об'ємом 1,5 м<sup>3</sup>), потім у напівпромисловій (діаметром 1 м і висотою 6 м) установках зусиллями проектувальників і монтажників Чернігівського ВО «Хімволокно» було створено промислову очисну споруду, ядром якої були три послідовно з'єднані біореактори діаметром 2,2 м та висотою 6 м кожна, і в склад якої входили ємності для ортофосфорної кислоти, автоматичні нейтралізатори, біологічний доочищувач стоків біоконверсного типу з

застосуванням коловороток *Notommata ansata*, що виїдали бактерій – деструкторів ГМД [5]. Промислова установка успішно працювала протягом багатьох років.

Після того, як хімічний цех «Анід» перестав функціонувати, у віданні чергового власника Чернігівського ВО «Хімволокно» ТОВ «Монофіламент» залишилися ставки – накопичувач ГМД-вмісних стічних вод, в якому виявилось біля 1600 м<sup>3</sup> стоків «мертвої води» з ГМД. Огляд і обстеження ставка-накопичувача показав, що ця бетонна споруда, на відміну від двох сусідніх аналогічних ставків, що містять звичайну природну воду і пишуться буйною, розкішною, розмаїтою водною рослинністю, водоростями, ряскою тощо, цілковито позбавлена рослинного життя, фактично не має вищих форм гідробіонтів, а поодинокі жаби та водяні жуки, яких можна помітити тут, справляють враження тварин, що випадково і тимчасово завітали у цю водойму.

**Постановка завдання.** Тому перед нами постало завдання розробити біотехнологію знешкодження промислових стічних вод виробництва аніду і застосовувати її безпосередньо в ставку-накопичувачі.

**Методика досліджень.** Всі дослідження проводили з реальною стічною водою зі ставка-накопичувача, що містила ГМД у доволі значній концентрації (понад 800 мг/л), поверхнево-активні речовини (ПАР) невідомого походження, з суттєвим ХСК (понад 1500 мг О<sub>2</sub>/л), дивно низького, не характерного для стічних вод анідного виробництва рН (біля 6,5 замість 9,5–10,0) та доволі високої мутності, на жаль, як виявилось, не біологічного походження.

Таким чином, потрібно було шукати не просто бактерій – деструкторів ГМД, а саме таких мікроорганізмів, які розкладають ГМД, і разом з тим здатні жити в умовах додаткових хімічних забруднень нествановленої природи. Крім того, в складі мікробіоценозу повинні бути бактерії, спроможні розкладати ті органічні речовини (зокрема, ПАР), що невідомо звідки з'явився у ставку-накопичувачі. Пошук мікроорганізмів, спроможних очищати реальні ГМД-вмісні стічні води ставка-накопичувача, здійснювали серед чистих культур бактерій – деструкторів ГМД, на які ІКХХВ АН України одержав Авторські свідоцтва СРСР, у біоплівках, що висохли на волокнистих носіях у першому біореакторі в хімічному цеху «Анід» (Чернігів), в реальній воді та осаді ставка-накопичувача, в активованих мулах Чернігівської станції аерації та Бортницької станції біологічного очищення води (Київ), а також серед бактерій вітчизняних пробіотичних лікарських препаратів «Біоспорин» (Дніпропетровськ) та «Біоспорин-Біофарма» (Київ).

Відбір найбільш сталого, активного і технологічно придатного консорціуму мікроорганізмів, що очищатимуть стічну воду ставка-

накопичувача, проводили у проточному двохсекційному лабораторному культиваторі при інтенсивній аерації стиснутим повітрям в присутності волокнистого носія ВІЯ [6–7], виготовленого із капронового текстурованого джгутового волокна, для іммобілізації на ньому мікроорганізмів–деструкторів. Здійснювали таким чином «подвійну селекцію» мікроорганізмів: 1) за їх деструктивними властивостями та 2) за адгезійною здатністю [8]. Селекцію проводили при кімнатній температурі, з додаванням у реальну стічну воду одно- та двозаміщених ортофосфатів калію, впродовж 70 діб з регулярним спостереженням під мікроскопом та висівом на загальноприйнятні поживні середовища (МПА, СА, ПА) та на агаризовану стічну воду. Два рази на тиждень визначали ХСК і раз на тиждень ГМД в кожній секції культиватора.



Рис. 1. Лабораторна установка для очищення стічних вод, що містять ГМД

Одержаний стабільний мікробний консорціум іммобілізованих на носіях ВІЯ 3–4 культур мікроорганізмів–деструкторів перенесено в 40-літровий відкритий реактор з вмонтованим на його днищі циліндричним резиновим диспергатором повітря, яке подається за допомогою повітродувки продуктивністю 33 дм<sup>3</sup>/хвилину (рис. 2).



Рис. 2. 40-літровий реактор відкритого типу

В реальну стічну воду зі ставка-накопичувача вносили джерело фосфору і поміщали виготовлений з текстурованого хімічного волокна носій ВІА для іммобілізації на ньому консорціуму мікроорганізмів, що розвиваються за рахунок ГМД та інших органічних сполук, які містяться у стічній воді ТОВ «Монофіламент». Після 4-5 діб інкубації носій виймали з води, що очищається, і підвішували на жердині із нержавіючої сталі для підсушування. Окремі ворсини носія поміщали на агаризовані поживні середовища (у тому числі агаризовану стічну воду) і спостерігали за ростом мікроорганізмів, що утворили біоплівку на волокнах (рис. 3).



Рис. 3. Біоплівка, що виросла на волокнистому носіїв ВІА

**Результати досліджень.** Виходячи з вказаного вище, ми запропонували комплексну біотехнологію оздоровлення водного середовища, що містить ГМД та інші ксенобіотики.

Суть запропонованої новітньої біотехнології полягає у залученні до процесу очищення стічних вод якнайширшого кола гідробіонтів, починаючи з бактерій – деструкторів найбільш небезпечних, токсичних синтетичних хімічних речовин (ксенобіотиків) – і закінчуючи високоорганізованими фільтраторами, хижаками, вищими водними рослинами і навіть рибами.

У відповідності з розробленою принциповою технологічною схемою, що діє за принципом біоконвеєра [9–10] (рис. 1), промислові стічні води, що містять гексаметилендіамін (ГМД), із ставка-накопичувача 1 зануреним насосом 2 подаються в чотирьохсекційний біореактор 5. Кількість стоків, що поступають у біореактор 5, регулюється за допомогою байпасу 4. Стічні води в біореакторі контактують з волокнистим носієм ВІА 6, на якому розвиваються мікроорганізми – деструктори ГМД, а також наявними, на жаль, у даних стічних водах поверхнево-активними речовинами (ПАР) та іншими ксенобіотиками невизначеної природи. Стоки в усіх чотирьох секціях біореактора 5 інтенсивно перемішуються і насичуються киснем повітря, яке подається в біореактор повітродувкою 7 і розпилюється дисковими диспергаторами 15. Для попередження викидів у повітря аерозолів, у верхній частині секцій біореактора розміщується волокнистий носій ВІА 6. Після

попереднього чотирьохступеневого очищення стічних вод по патрубку 8 перегідають у піддон 9, в якому розміщено біофільтр «Вежа» 12 з загрузкою 13 з супертонкого хімічного волокна. Занурений насос 10, розміщений у піддоні 9, в період запуску установки з очищення стічних вод в експлуатацію подає стоки на рециркуляцію в першу секцію біореактора 5. Після достатнього нарощування біомаси мікроорганізмів-деструкторів на носіях ВІА 6 насос 10 подає попередньо очищену воду на біофільтр 12 через розбризкувач 11. Загрузку 13 біофільтра 12 попередньо заселяють активованим мулом Чернігівської станції аерації.

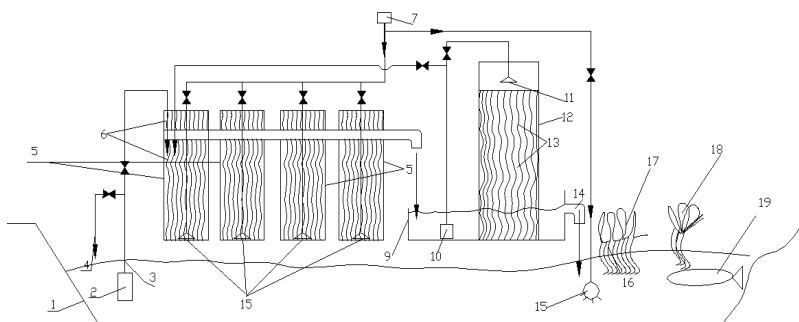


Рис. 4. Принципова технологічна схема очищення ГМД-вмісних стічних вод

Вода після інтенсивного індустріального біологічного очищення відводиться по трубі 14 у ставок-накопичувач, який додатково обладнано спеціальними плаваючими плотиками ППГ 16 з розміщеними на них пристроями для відновлення якості води, зокрема за допомогою відомої лікарської рослини лепеха (аір) 17, та прискороного вивітрювання води, а також заселено плаваючою водною рослиною гіацинт 18, яка відома як потужний природний засіб очищення води при температурі повітря вище 0°C.

Для забезпечення інтенсифікації самоочищення води у ставок-накопичувачі у ньому необхідно розмістити диспергатори повітря 15 будь-якої конструкції (дискові, трубні тощо), через які повітрорудка 7 цілодобово подаватиме повітря, що забезпечить потрібний масообмін води з гідробіонтами, які розвиватимуться на носіях ВІА плотиків ППГ 16, а також на дуже розвинутій кореневій системі гіацинтів, аїру та інших водних рослин.

**Висновки.** Таким чином, в результаті проведеного дослідження

розроблено біотехнологію, яка повністю відтворює природні процеси трофічних ланцюгів і сіток та не створює жодних небезпечних відходів і може бути широко застосована для очищення стічних вод не лише від ГМД, але й від будь-яких інших токсичних забруднень.

1. Gvozdyak P. I., Roy A. A., Datsenko I. N., Denis A. D., Lyaskovskij A. S., Nikonenko V. U., Verenya N. P. Pilot plant test of microbial method of removing hexamethylen diamine from wastewater // *Soviet Journal of Water Chemistry and Technology (Khimiya i Tekhnologiya Vody)*. – 1982. – 4, № 1. – P. 68–70.
2. А. С. 529210 СССР, МКИ 52 ОС 12К 1/04. Штамм *Bacillus subtilis* 121/3 для очистки сточных вод от гексаметилендиаминна / М. Н. Ротмистров, А. А. Рой, П. И. Гвоздяк – Оpubл. БИ, 1976, N 35. – С. 67.
3. А. С. 1244942 СССР, МКИ 53 0 С 12 N 15/00, С 02 F 3/34. Штамм бактерий *Arthrobacter species* 125, используемый для очистки сточных вод от гексаметилендиаминна / П. И. Гвоздяк, Т. П. Чеховская, И. Н. Даценко, В. У. Никоненко, А. Д. Денис, А. С. Ляковский – Оpubл. БИ, 15.03.1986, N 26. – С. 256.
4. А. С. 725477 СССР МКИ 52 ОС 12 В 3/00. Питательная среда для выращивания дрожжей / П. И. Гвоздяк, А. Д. Денис, И. Н. Даценко, А. А. Рой – 1980.
5. А. С. № 1549220 СССР. Способ очистки сточных вод от гексаметилендиаминна // П. И. Гвоздяк, Н. Б. Загорная, Т. П. Чеховская, В. У. Никоненко – 03.03.1988.
6. А. С. 1566675 СССР. Способ очистки воды / П. И. Гвоздяк, Н. Ф. Могилевич, А. Д. Денис – Оpubл. БИ, 22.01.1990, бюл. № 19. – С. 283.
7. Журба М. Г., Вдовин Ю. И., Говорова Ж. М., Лушкин И. А. Водозаборно-очистные сооружения и устройства. Учебное пособие для студентов вузов. – Москва. : Астрель, АСТ. – 2003. – 569 с.
8. Dmitrenko G. N., Gvozdyak P. I., Udov V. M. Selection of microorganism – destructors of heterocyclic xenobiotics // *Soviet Journal of Water Chemistry and Technology (Khimiya i Tekhnologiya Vody)*. – 1987 – т. 9, № 5. – P. 442–445.
9. Гвоздяк П. І. Біоконвеєр: «українська модифікація» технології активованого мулу // *Водопостачання та водовідведення*. – 2014. – № 1. – С. 29–32.
10. Gvozdyak P. I., Udilova O. F., Manko N., Moltshaniwskij G. Biological and physical intensification of waste water detoxification in lagoons // 5–th International IWA specialist Group Conference on Waste Stabilization Ponds «Pond Technology for the New Millennium». Auckland, 2–5 April 2002. – IWA Publishing House. – P. 651–656.

Рецензент: д.б.н., професор Удов В. М. (КНУБА)

---

**Gvozdyak P. I., Doctor of Biol. Sc., Professor, Sapura O. V., Engineer, Post-graduate Student, Chekhivska T. P., Candidate of Engineering, Senior Research Fellow (A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv)**

**BIOTECHNOLOGICAL DISPOSAL OF TOXIC WASTE LIQUID**



## **CONTAINING HEXAMETHYLENEDIAMINE IN STORAGE PONDS**

The process of biological treatment of wastewater containing hexamethylenediamine (GMD) and other organic contaminants is elaborated. The modification of neutralization process of GMD and other xenobiotics under natural conditions of open-air storage pond with bioconveyor technology is used.

**Keywords:** hexamethylenediamine, wastewater, biodegradation, wastewater reservoir.

---

Гвоздяк П. И., д.б.н., профессор, Сапура Е. В., инженер I кат., аспирант, Чеховская Т. П., к.т.н., ст. научный сотрудник (Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев)

## **БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ В ПРУДУ-НАКОПИТЕЛЕ**

В статье приведен многолетний опыт авторов исследования процесса биологической очистки сточных вод, содержащих гексаметилендиамин (ГМД) и другие органические загрязнения, а также описана модификация процесса обезвреживания ГМД и других ксенобiotиков в природных условиях открытого пруда-накопителя с применением биоконвейерной технологии.

**Ключевые слова:** гексаметилендиамин, сточные воды, биодеструкция, пруд-накопитель.

---