

**УДК 628.337****О.О. МАМЕДОВА**, студент, **А.В. ШЕСТОПАЛОВ**, канд. техн. наук, доцент

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), г. Харьков

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОЛОГИЧЕСКОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД И ПОВЫШЕНИЕ ДЕСТРУКТИВНОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ

Рассмотрены динамика и условия роста численности углеводородоокисляющих микроорганизмов. Проведен анализ факторов, влияющих на эффективность и скорость деструкции нефти микроорганизмами. Предложена конструкция биофильтра для очистки нефтесодержащих сточных вод, применение которой обеспечивает удаление до 85 % органических соединений.

Ключевые слова: нефть, сточные воды, углеводородоокисляющие микроорганизмы, эффективность, скорость, деструкция, температура, аэрация, концентрация, биогенные элементы, иммобилизация, биофильтр.

Нефтяные отходы являются одними из наиболее опасных веществ, загрязняющих окружающую среду. Основными источниками ее загрязнения в настоящее время являются предприятия по добыче и переработке нефти, на долю которых приходится около 48 % выбросов вредных веществ в атмосферу, 27 % сброса загрязненных сточных вод и свыше 30 % твердых отходов. В связи с этим для предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности вопросы охраны окружающей среды становятся все более актуальными.

Огромная часть загрязненных сточных вод хранится на территориях предприятий нефтегазового комплекса в шламонакопителях, из-за негерметичности которых происходит вторичное загрязнение окружающей среды [1]. Утилизация целевых компонентов из нефтезагрязненных стоков различного происхождения не всегда экономически целесообразна и технологически возможна, так

как нефтепродукты могут содержаться в воде не только в эмульгированном, но и в растворенном виде, поэтому даже после очистки и утилизации нефти из загрязненных сточных вод (флоккоагуляционными методами, с помощью нефтеловушек и т.д.) требуется их доочистка (сорбционными, кавитационными или другими деструктивными методами) до достижения значений предельно допустимых концентраций растворенных в воде нефтепродуктов.

В последнее время в мировой практике становится приоритетным биологический метод очистки углеводородных загрязнений, основанный на применении микроорганизмов – деструкторов нефти и нефтепродуктов. Его используют при загрязнениях любых масштабов как наиболее дешевый (не требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат, реагентов, утилизации сорбентов или фильтрующего материала и т.д.),

эффективный (позволяет достигать высоких степеней очистки) и безвредный (в отличие от сорбционного метода, не приводит к образованию вторичных отходов) способ очистки.

Нефть и нефтепродукты относятся к числу веществ, трудно окисляемых микроорганизмами, поэтому при наличии технических и технологических решений по интенсификации работы очистных сооружений вопросы повышения эффективности биологической очистки от нефтепродуктов и продуктов их неполного разложения остаются недостаточно изученными.

Целью данной работы является оценка эффективности биологического метода очистки окружающей среды от нефтяных углеводородов с применением углеводородокисляющих микроорганизмов.

На эффективность и скорость деструкции нефти и нефтепродуктов влияют состав и виды микроорганизмов, с которыми они контактируют [2]. Степень окисления нефтепродуктов максимальна при участии большого количества смешанных видов нефтеокисляющих бактерий, относящихся к следующим родам: *Pseudomonas*, *Acetobacterium*, *Corinebacterium*, *Micrococcus*, *Rhodococcus*, *Brevibacterium*, *Bacillus*, *Nocardia*, *Sarcina*. В результате исследований выявлено, что в присутствии трех культур степень окисления увеличивается, а в среде с одной культурой она минимальна. Установлено, что при исходном количестве нефтепродуктов в исследуемой среде, равном 0,04 г/куб. дм, в среде с поликультурой окислилось 0,037 г/куб. дм, а в среде с одной культурой – всего 0,017 г/куб. дм нефтепродуктов (рис. 1). Более высокая эффективность применения консорциума культур объясняется плохой растворимостью и сложностью химического состава нефти.

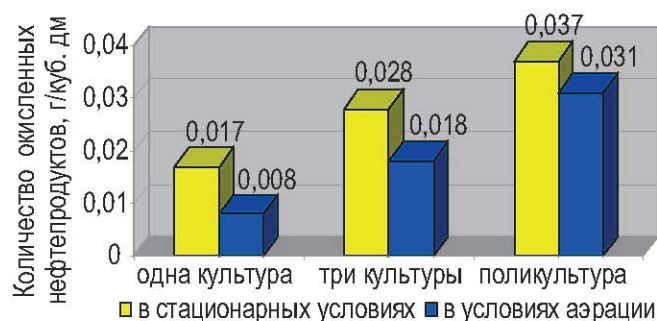


Рисунок 1 – Эффективность деструкции нефти сообществами нефтеокисляющих микроорганизмов

Скорость разложения углеводородов микроорганизмами зависит также от физических параметров окружающей среды. К таким параметрам в первую очередь относится температура среды, которая служит определяющим фактором в кинетике биохимического разложе-

ния органических веществ. Установлено, что оптимальная температура для роста и развития микроорганизмов составляет 23–32 °С (рис. 2). Отклонения от этих значений в ту или иную сторону замедляют процесс деструкции. Это связано, по-видимому, с тем, что данная группа углеводородокисляющих микроорганизмов является мезофильной, а указанные температурные условия наиболее оптимальны для них. Кроме того, при повышении температуры растворимость кислорода в воде снижается, что отрицательно сказывается на росте и развитии данной группы бактерий.

На основе анализа экспериментальных данных определена зависимость степени очистки от температуры процесса, которая представляет собой квадратное уравнение

$$\eta = -149,9828 + 17,191t - 0,3033t^2, \quad (1)$$

где η – степень очистки, %;

t – температура биохимической деструкции, °С.

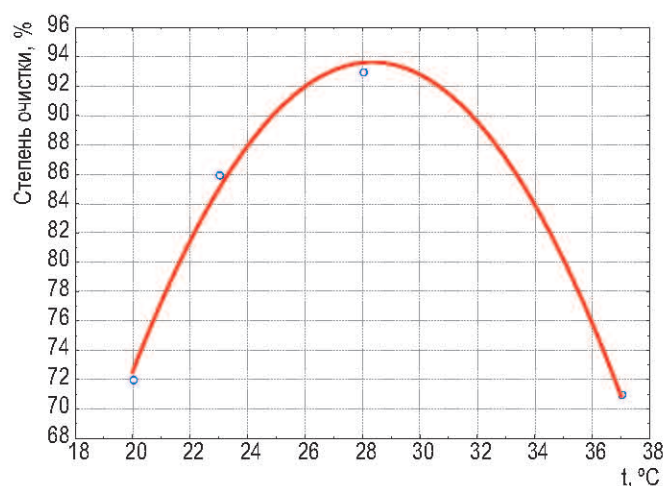


Рисунок 2 – Эффективность деструкции нефти сообществами нефтеокисляющих микроорганизмов в стационарных условиях при разных температурах

Необходимо отметить, что одним из ключевых факторов в процессах микробиологического разложения является также содержание кислорода. Полученные в ходе исследований данные свидетельствуют о том, что процесс аэрации ускоряет рост численности микроорганизмов, повышая эффективность деструкции нефтепродуктов (рис. 3), при этом степень окисления товарной нефти увеличивается до 91 %.

Еще одним фактором, влияющим на скорость разложения нефти, является соленость воды. Распад нефти и нефтепродуктов в менее соленых водах протекает более активно. С увеличением активной реакции среды

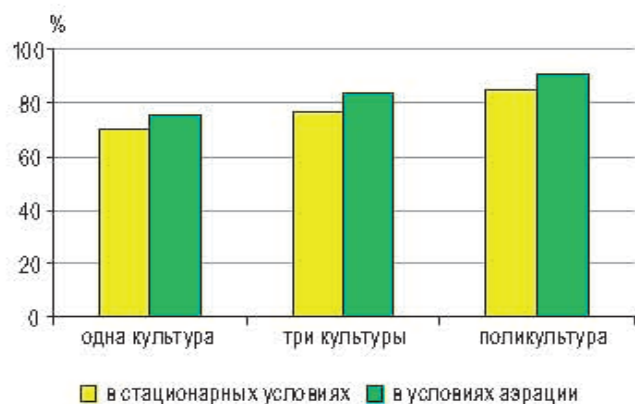


Рисунок 3 – Эффективность деструкции нефти сообществами нефтеокисляющих микроорганизмов в стационарных условиях и условиях периодической аэрации

скорость разрушения нефтепродуктов возрастает. Так как диапазон колебаний pH в море составляет около двух единиц, изменения периода полураспада нефти в море в зависимости от изменений pH в 25 раз меньше, чем при колебаниях температуры, и втрое меньше, чем при колебаниях солености [3].

Содержание органических веществ характеризуется величиной БПК_{полн} – чем больше значение этого показателя, тем выше концентрация органических веществ в воде, подвергаемых биохимическому окислению (т.е. тем грязнее стоки).

Важный фактор, определяющий интенсивность разложения нефти и нефтепродуктов, – обеспеченность сточной воды биогенными элементами. При его варьировании установлено, что оптимальное соотношение между полной биохимической потребностью в кислороде, азотом и фосфором для окисления углеводородов микроорганизмами составляет: БПК_{полн}:N:P = 100:5:1 (рис. 4). Величина БПК_{полн} равна 421 мг/дм³, что соответствует концентрации нефтепродуктов 3,5 мг/дм³.

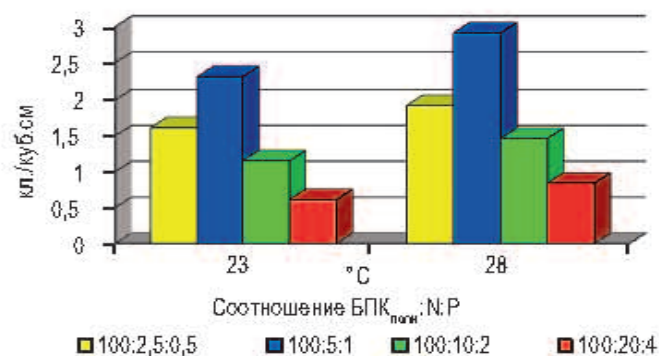


Рисунок 4 – Зависимость количества клеток микроорганизмов от температуры при концентрации нефти 20 мг/дм³

Эффективность биоокисления нефти и ее производных зависит от концентрации углеводородов в сточной воде, а также от количества индуцирующих соединений, необходимых для интенсификации биodeградации углеводородов, содержащихся в сточной жидкости. Экспериментальные данные показали, что максимальное биоокисление углеводородов стока составляет 86 % и достигается при их начальной концентрации 20 мг/дм³, количестве индуцирующих соединений $35 \cdot 10^{-6}$ М и температуре 28 °С.

Скорость разложения нефти находится в прямой зависимости от численности микроорганизмов. Экспериментально установлено, что максимальное количество микроорганизмов наблюдается через четыре часа после начала их культивирования, что соответствует оптической плотности 0,45 и численности бактерий $3,45 \cdot 10^8$ кл./см³ (рис. 5). Это связано с адаптацией микроорганизмов к субстрату и началом его разложения. Зависимость оптической плотности среды D от времени биodeградации t, установленная по экспериментальным данным, описывается квадратным уравнением

$$D = -0,1456 + 0,2138t - 0,0189t^2 \quad (2)$$

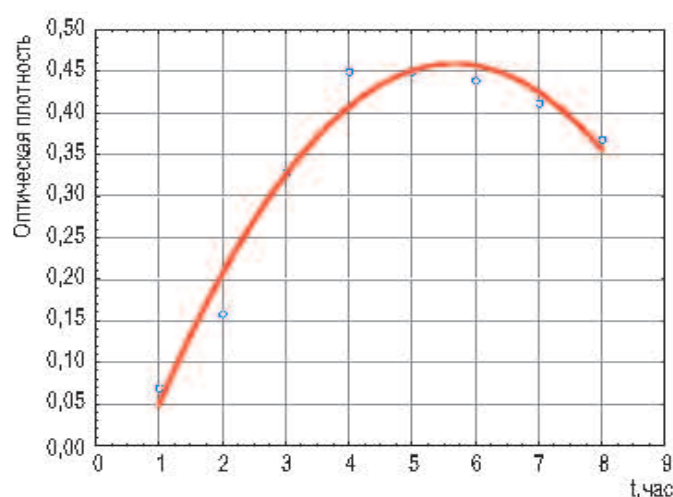


Рисунок 5 – Динамика роста численности микроорганизмов в зависимости от оптической плотности среды

В результате исследований выявлено, что эффективность биологической очистки повышается при иммобилизации (фиксации) микрофлоры на непористых инертных носителях (ее рост по БПК_{полн} составляет 38 %). Это объясняется тем, что фиксация клеточной массы микроорганизмов-деструкторов обуславливает лучшую защищенность клеток от воздействия отрицательных факторов и создает высокую концентрацию клеток в реакторе [4]. Кроме того, иммобилизованные микроорганизмы во многих случаях менее чувствительны к токсичным субстратам [5].

Зафиксированные клетки остаются в реакторе при непрерывном прохождении жидкой фазы, что позволяет не только контролировать скорость роста клеток вне зависимости от расхода, но и проводить непрерывный процесс даже с нерастущими клетками, что невозможно в случае свободно взвешенных клеток.

В качестве непористых носителей для иммобилизации микроорганизмов можно использовать отходы различных производств – гранулы пенополистирола, пенополипропилена, поливинилхлорида и полиэтилена. На эффективность адсорбции микроорганизмов на непористых носителях влияют краевой угол смачивания и шероховатость поверхности [6]. С увеличением коэффициента шероховатости и степени гидрофобности материала эффективность закрепления существенно возрастает. На основании обработки результатов исследований получена зависимость, позволяющая оценить эффективность адсорбции нефтеокисляющей микрофлоры на непористых носителях:

$$\Psi = 0,46 \cdot \ln k_{\text{шер}} + 0,2733 \cdot \ln \theta, \quad (3)$$

где Ψ – эффективность закрепления микрофлоры, мг/см²;

$k_{\text{шер}}$ – коэффициент шероховатости материала;

θ – краевой угол смачивания, градус.

Статистическая обработка результатов исследования позволила выявить корреляцию между эффективностью закрепления микрофлоры и степенью деструкции органических загрязняющих веществ (по БПК_{полн}):

$$\Delta \text{Эф} = C_1 \cdot \ln \Psi - C_2, \quad (4)$$

где $\Delta \text{Эф}$ – повышение эффективности очистки по БПК_{полн} относительно контрольной среды, %; C_1 и C_2 – эмпирические коэффициенты, зависящие от внешних условий, таких как температура жидкости, эффективность аэрации, степень перемешивания, наличие ингибиторов.

Одной из проблем при использовании биофильтров является их обрастание избыточной биомассой, в результате которого снижаются эффективность работы фильтров и срок их службы. Данную проблему можно решить путем использования в аппарате движущейся загрузки. Эксперимент на лабораторной установке с такой загрузкой в виде гранул размером 15–20 мм показал, что микрофлора достаточно эффективно закрепляется на гранулах и при этом не происходит образования избыточной биомассы, которая может забить биофильтр.

С учетом этого предложена конструкция биофильтра, представленная на рис. 6. В цилиндрическом барабане 1 расположены две опорно-распределительные ре-

шетки 2 с отверстиями круглой формы для насадочных тел в виде шара 3 (расстояние между центрами соседних отверстий больше двух радиусов элемента подвижной насадки). В качестве насадочных тел можно использовать гранулы из пенополистирола, пенополипропилена или полиэтилена, которыми биофильтр заполняется на 50–80 %. Вода, содержащая нефтяные загрязнения, поступает сверху через разбрызгивающее устройство 4. В воду с помощью дозирующего устройства 5 подаются биогены (азот в виде сульфата аммония и фосфор в виде суперфосфата), индуцирующие вещества в различных соотношениях, и расчетное количество суспензии нефтеокисляющих бактерий. В нижнюю часть биофильтра подается воздух со скоростью 4–5 м/с, что обеспечивает интенсивное перемешивание гранул, которые находятся в псевдооживленном состоянии. Постоянное перемешивание гранул загрузки в биофильтре обеспечивает его самоочищение от избыточной биомассы, которая уходит из фильтра с очищенной водой и направляется в отстойник, где происходит ее отделение от этой воды. Подача воздуха необходима также для поддержания жизнедеятельности аэробных микроорганизмов, которым в процессе окисления требуется определенное количество растворенного кислорода.

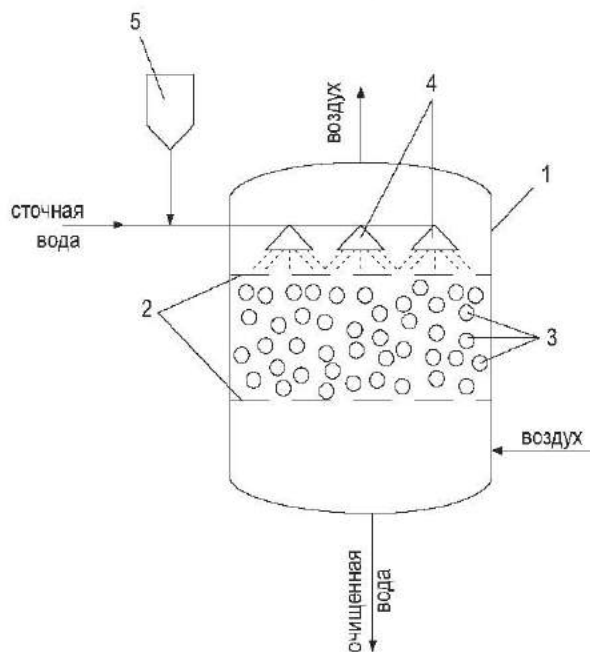


Рисунок 6 – Конструкция биофильтра для очистки нефтесодержащих сточных вод

Для эффективного биохимического окисления нефтепродуктов температура в биофильтре должна составлять около 25–28 °С. Пропускная способность биофильтра доходит до 1000 м³/сут при БПК ≤ 200 мг/л.



Применение разработанного биофильтра позволяет производить очистку сточных вод до получения безвредных продуктов – CO_2 и H_2O [2]. Эффективность очистки по органическим соединениям доходит в данном биофильтре до 85 %, что делает его перспективным для очистки или доочистки нефтесодержащих сточных вод.

К основным достоинствам биофильтра предложенной конструкции относятся достаточно высокая эффективность очистки, экономичность, простота и надежность его обслуживания, а также возможность использования в качестве насадочных тел отходов производства.

Таким образом, анализ данных экспериментальных исследований эффективности биологической очистки нефтесодержащих стоков, а также предварительные расчеты конструкции аппарата свидетельствуют о перспективности и экономической целесообразности промышленного применения предложенного биофильтра.

Разработка опытного образца биофильтра с движущейся загрузкой и его испытание в промышленных условиях при различных режимах является целью наших дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

1. Биологический метод очистки сточных вод от нефтепродуктов предполагает использование биопрепаратов на основе различных консорциумов микроорганизмов и может применяться в комплексных установках, что значительно повышает эффективность очистки и свидетельствует о перспективности данного метода.

2. В результате экспериментальных исследований определены параметры и условия развития углеводородокисляющих микроорганизмов, при которых достигается их максимальная численность и высокая эффективность деструкции нефти и нефтепродуктов.

3. Установлено, что температура среды, в которой культивируются микроорганизмы, оказывает значительное влияние на процесс биоремедиации нефти и нефтепродуктов. Оптимальная температура среды для роста и развития микроорганизмов составляет 23–32 °С. Отклонения от нее как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения замедляют процесс деструкции.

4. Зафиксировано увеличение степени окисления товарной нефти до 91 % за счет процесса аэрации, который ускоряет рост численности микроорганизмов, повышая тем самым эффективность деструкции углеводородов.

5. Высокая эффективность окисления достигалась при регулировании концентрации биогенов с исходной нагрузкой нефтяных загрязнений, выраженной БПК, в соотношении 100:5:1 и индуцирующими соединениями в количестве $35 \cdot 10^{-6}$ М.

6. Максимальное число микроорганизмов наблюдалось через четыре часа после начала культивирования, что соответствует оптической плотности среды 0,45 и численности бактерий $3,45 \cdot 10^8$ кл./см³.

7. Выяснено, что при целенаправленном применении углеводородокисляющих микроорганизмов для очистки сточных вод, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, изучении условий развития, регулировании концентрации биогенных элементов, поддержании реакции среды и температуры в нужном диапазоне можно управлять процессом бактериального самоочищения водной среды от нефтепродуктов с переводом их в безвредные продукты окисления – CO_2 и H_2O .

8. Предложен биофильтр для очистки нефтесодержащих сточных вод, эффективность которой повышается в результате фиксации микроорганизмов на непористых насадочных элементах. Это объясняется тем, что прикрепленные организмы более устойчивы к действию токсикантов, размножаются быстрее, чем во взвешенном состоянии, и характеризуются повышенной метаболической активностью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Федоров А. С. Экологический мониторинг и контроль объектов нефтегазового комплекса / А. С. Федоров // Академия Энергетики. – 2009. – № 5 (31). – С. 46–49.
2. Сидоров А. В. Биодegradация углеводородов нефти и нефтепродуктов отселектированными углеводородокисляющими микроорганизмами / А. В. Сидоров, Н. В. Морозов // Фундаментальные исследования. – 2007. – № 11. – С. 74–75.
3. Исследование процессов при сбросе отходов в море / И. А. Шлыгин [и др.]. – Л.: Гидрометеоздат, 1983. – 451 с.
4. Интенсификация процессов биологической очистки в азротенках // В. Т. Фомичев, Э. П. Доскина, Н. В. Воронович [и др.] // Поволжский экологический вестник. – 2001. – № 8. – С. 88–92.
5. Использование иммобилизованных на керамзите клеток нефтеокисляющих микроорганизмов для очистки воды от нефти / Т. П. Пирог, Т. А. Шевчук, И. Н. Волошина [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. – 2005. – № 1. – С. 58–63.
6. Анфимова Ю. В. Повышение эффективности биотехнологических процессов методом иммобилизованных культур / Ю. В. Анфимова // Охрана окружающей среды: материалы 3-й Всерос. науч.-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов. – Пермь, 2005. – С. 175–179.

Поступила в редакцию 31.03.2014

Розглянуто динаміку і умови зростання чисельності окиснюючих вуглеводень мікроорганізмів. Проведено аналіз факторів, що впливають на ефективність і швидкість деструкції нафти мікроорганізмами. Запропоновано конструкцію біофільтра для очистки нафтовмісних стічних вод, застосування якої забезпечує видалення до 85 % органічних сполук.

Growth of dynamics and conditions of population of hydrocarbon-oxidizing microorganisms were considered. Analysis of factors affecting the efficiency and speed of oil degradation by microorganisms was conducted. One be proposed construction of biofilter for treatment of oil-containing waste water, use of which allows achieving removal of organic substances up to 85 %.