

Дао Линь Тхи Тху, Нго Куен Куи, О. Н. Ильинская

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ ПОДАЧИ БИОГЕННЫХ ДОБАВОК

*Ключевые слова:* нефтехимические сточные воды, предварительная биоочистка, биогенные элементы.

*В работе проанализированы параметры установки предварительной биологической очистки нефтехимических сточных вод производства стирола и окиси пропилена. Показано, что оптимальными условиями для жизнедеятельности микроорганизмов в биореакторе являются недопущение присутствия в необработанной сточной воде токсичных соединений в количестве, превышающем порог толерантности микробного сообщества; pH поступающей сточной воды в биореакторе варьируется от 7.0 до 8.0; концентрация растворенного кислорода составляет не менее 2 мг/л; температура сточных вод в биореакторе варьируется от 25 до 32 °С и присутствие биогенных элементов в количестве строго адекватном потребностям микроорганизмов. Анализировано оптимальное соотношение ХПК: NH<sub>3</sub>: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> для микроорганизмов в биореакторе данной установки. Определено количество биогенных элементов для подачи в биореакторе.*

*Keywords:* petrochemical wastewater, biological pre-treatment, biogenic elements.

*This paper analyzed parameters of biological pre-treatment process of petrochemical wastewater from styrene and propylene oxide production. It was shown that the optimal conditions for the activity of microorganisms in the bioreactor are avoiding presence toxic compounds in the influent wastewater with an amount exceeding the threshold of microbial community tolerance; incoming wastewater pH in the bioreactor ranges from 7.0 to 8.0; dissolved oxygen concentration is not less than 2 mg/l; wastewater temperature in the bioreactor ranges from 25 to 32 °C and the presence of biogenic elements in an amount strictly adequate to the needs of microorganisms. The optimal ratio of COD : NH<sub>3</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for the microorganisms in the bioreactor of the studied apparatus was analyzed. The quantity of biogenic elements that were added into the bioreactor was determined.*

### Введение

Рост населения ведет к увеличению объемов муниципальных сточных вод, а также промышленных отходов, сбрасываемых в водоемы. В настоящее время от недостатка чистой воды страдает около 40 % населения Земли. Кроме того, повышенный уровень урбанизации создает дисбаланс между потребностью в чистой воде и близостью ее источников, в результате чего страдают реки, озера и прибрежные воды [1].

Основными источниками загрязнений нефтью и нефтепродуктами являются добывающие предприятия, системы перекачки и транспортировки, нефтяные терминалы и нефтебазы, хранилища нефтепродуктов, железнодорожный транспорт, речные и морские нефтеналивные танкеры, автозаправочные комплексы и станции [2]. Объемы отходов нефтепродуктов и нефтезагрязнений, скопившиеся на отдельных объектах, составляют десятки и сотни тысяч кубометров. Значительное число хранилищ нефтешламов и отходов, построенных с начала 50-х годов, превратилось из средства предотвращения нефтезагрязнений в постоянно действующий источник таких загрязнений.

Основное количество работ, посвященных очистке широко распространенных муниципальных и промышленных сточных вод, посвящено жидким отходам с невысоким содержанием загрязнений, среди них концентрированные стоки встречаются реже и связаны, как правило, с пищевой промышленностью. Сточные воды нефтехимических и нефтеперерабатывающих комплексов, кроме высокой концентрации органики, имеют в своем составе токсичные и высокотоксичные соединения, что сильно

затрудняет использование биологической очистки. Научные работы в этой области часто направлены на поиск альтернативных методов (физических и химических). Однако биологические методы давно используются и отличаются рядом преимуществ, поэтому существенные усилия направлены в сторону совершенствования традиционных биотехнологий, что и определило цель данной работы: охарактеризовать локальную биологическую очистку сточных вод производства стирола и окиси пропилена как пример предварительной обработки высококонцентрированных нефтехимических жидких отходов.

Микрофлора данной установки представляет интерес в плане обнаружения для биотехнологии новых штаммов бактерий [3], способных утилизировать различного рода ксенобиотики. Понимание функционирования микробного сообщества очистного сооружения позволит модифицировать установку и повысить ее эффективность [4]. Как и в случае шламов, данная сточная вода характеризуется резким дисбалансом в соотношении С : N : P [5], так как в ней полностью отсутствует азот. Поэтому в данной работе рассматривается возможность добавки биогенных элементов для создания благоприятных условий для жизнедеятельности микроорганизмов в биореакторе.

### Материалы и методы исследования

Объектом исследования служили сточные воды совместного производства стирола с окисью пропилена (СОП) предприятия «Нижекамскнефтехим» (ОАО «НКНХ»).

Пробы отбирали при поступлении сточной воды в биореактор, в биореакторе и на выходе из

него, доставляли на кафедру микробиологии Казанского федерального университета и хранили при 4°C. Анализ проводили в течение 24 ч после доставки.

Химическое потребление кислорода (ХПК) анализировали методом, основанным на окислении органических веществ до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O бихроматом калия в присутствии сульфата серебра в качестве катализатора и 50% (по объему) серной кислоты [6, 7].

Содержание фосфат-ионов по методу основанному на взаимодействии фосфат-ионов с молибдатом аммония в кислой среде с образованием желтого фосфорномолибденового комплекса, последующего восстановления его хлоридом олова (II), в результате чего образуется синий фосфорномолибденовый комплекс. Интенсивность окраски, пропорциональную концентрации фосфатов в растворе, определяют на фотоколориметре при красном светофильтре [6].

### Результаты и обсуждение

В ОАО «НКНХ» разработана и внедрена в промышленном масштабе биотехнология очистки концентрированных сточных вод производства стирола (ХПК 20000 мг/л), содержащих фенол, стирол, АЦФ и другие компоненты. Для реализации технологии разработана установка для биологической очистки концентрированных сточных вод, содержащих летучие органические загрязнения, которая была изготовлена путем реконструкции существующего резервного оборудования [8, 9].

Установка очистки производственных концентрированных сточных вод включает блок подготовки воды к биологической очистке и блок биологической очистки. Блок подготовки воды к биологической очистке состоит из последовательно расположенных по направлению движения обрабатываемой жидкости теплообменника, узла нейтрализации и узла подачи биогенных веществ. Блок биологической очистки включает ферментер для наращивания специализированной биомассы, биореактор и узел очистки воздушных выбросов, включающий биофильтр, соединенный с биореактором. Биореактор содержит кольцевую перегородку, снабженную окнами для впуска жидкости, которая делит его внутреннее пространство на зону флотации и зону аэрации, в которой закреплена насадка с иммобилизующим материалом для микроорганизмов [10].

На установке биологической очистки в настоящее время обрабатывается 13-17 м<sup>3</sup>/ч стоков процесса СОП. Для очистки стоков используется специализированное микробное сообщество специально селекционированное для задачи очистки концентрированного стока производства СОП.

Эффективность биологической очистки сточных вод в определяющей степени зависит от того, насколько соблюдаются в системе условия поддержания жизнедеятельности микроорганизмов. Важнейшими параметрами условий жизнедеятельности являются следующие:

- недопущение присутствия в необработанной сточной воде токсичных соединений в количестве, превышающем порог толерантности микробного сообщества, осуществляющего очистку

данного стока. В случае установки предварительной биоочистки сточных вод этому требованию ориентировочно отвечает норма по ХПК для поступающей сточной воды – не более 20000 мг/л;

- рН сточных вод в биореакторе варьируется от 7.0 до 8.0 [11, 12];
- концентрация растворенного кислорода составляет не менее 2 мг/л;
- температура сточных вод в биореакторе варьируется от 25 до 32 °С;
- присутствие биогенных элементов в количестве строго адекватном потребностям микроорганизмов.

Известно, что в биологических процессах важны не только абсолютные количества биогенных элементов, в первую очередь азота и фосфора, но и их соотношения. В технологическом регламенте установки БХО заложено соотношение ХПК : NH<sub>3</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 100 : 1.25 : 0.5 при норме по ХПК для поступающего в установку стока не более 20000 мг/л. Многолетний опыт эксплуатации установки демонстрирует частое превышение установленного в регламенте норматива загрязненности поступающего в установку стока, что в свою очередь систематически создает стрессовые условия для микроорганизмов, осуществляющих процесс очистки. Известно, что повышенный стресс приводит к разобщению метаболических путей бактериальных деструкторов, что в условиях установки предварительной биоочистки приводит к недостаточному приросту биомассы и, соответственно, меньшей эффективности очистки. В этих условиях целесообразным является корректировка норм подачи биогенных добавок в биореактор, кроме того, поскольку потребность в биогенных элементах зависит от характеристик обработанного стока, необходима удобная форма для определения требуемого расхода биогенных добавок. С целью снижения затрат на очистку сточных вод и достижения эффективности очистки по ХПК в биореакторе в районе 50 % было рекомендовано использование соотношения биогенных элементов по следующему соотношению ХПК : N : P = 100 : 2,5 : 0,5.

Исходя из этого, ниже приводится таблица рекомендуемых расходов биогенных добавок на 1 л обработанных сточных вод в зависимости от ХПК данного стока.

**Таблица 1 – Рекомендуемый расход добавки азота на 1 л обработанных сточных вод**

ХПК, мг/л	N, мг/л	Рекомендуемая подача 25 %-ого раствора аммиака, г/л сточных вод
100	2.5	0.025
1000	25	0.25
10000	250	2.5
15000	375	3.75
20000	500	5.0
25000	625	6.25
30000	750	7.5

Следует отметить, что подача в биореактор раствора аммиака повышает рН содержимого реактора. Количество 92 %-ой серной кислоты, необхо-

димое по расчету для нейтрализации подаваемого аммиака также приведено в таблице 2.

**Таблица 2 – Рекомендуемый расход добавки серной кислоты для нейтрализации аммиака на 1 л обрабатываемых сточных вод**

ХПК, мг/л	Количество серной 92 %-ой кислоты для нейтрализации аммиака, г/л сточных вод
100	0.009
1000	0.09
10000	0.9
15000	1.35
20000	1.70
25000	2.12
30000	2.6

Из таблицы 2 видно, что количество 92 %-ой кислоты для нейтрализации аммиака составляло от 0.009 – 2.6 г/л обработанных сточных вод. Кроме азота, в биореактор также добавляли фосфор в количестве, приведенном в таблице 3.

**Таблица 3 – Рекомендуемый расход добавки фосфора на 1 л обработанных сточных вод**

ХПК, мг/л	P, мг/л	Расчет на P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , г/л сточных вод	Расчетная потребность в сухом суперфос-фате двойном (ГОСТ 16306-80), г/л сточных вод	Рекомендуемая подача 5 %-ого раствора суперфосфата, г/л сточных вод
100	0.5	0.0023	0.005	0.046
1000	5.0	0.023	0.05	0.46
10000	50	0.23	0.5	4.6
15000	75	0.345	0.75	6.9
20000	100	0.46	1.0	9.2
25000	125	0.575	1.25	11.5
30000	150	0.69	1.5	13.8

Из таблиц 1, 2, 3, видно, что количество 25 %-ого раствора аммиака составляло от 0.025 – 7.5 г/л обработанных сточных вод, тогда как количество 5 %-ого раствора суперфосфата составляло от 0.046 – 13.8 г/л обработанных сточных вод.

### Заключение

Для эффективного использования биодеструкторов необходимо создание максимально благоприятных условий для микроорганизмов, ведущих процесс. При неблагоприятных условиях биохими-

ческие процессы замедляются или прекращаются совсем.

Для нормального развития микрофлоры, кроме присутствия доступной органики, требуется наличие азота и фосфора. Важными факторами также являются кислотность среды, температура и отсутствие токсичных веществ в высоких концентрациях.

Стадии процесса очистки сточных вод производства СОП включают следующее: корректировка температуры химзагрязненной воды, введение в сточную воду биогенных добавок, корректировка pH в биореакторе подачей серной кислоты в сточную воду, биоочистка стоков в биореакторе при непрерывной аэрации воздухом и циркуляции бактериальной суспензии, отделении бактериальной суспензии во флотаторе, расположенном в центре биореактора; отведение очищенной воды из биореактора с нижней части флотатора; удаление отработанного воздуха и подача его на обезвреживание в биофильтры.

### Литература

1. T. Asano, F. L. Burton, H. L. Leverenz, R. Tsuchihashi, G. Tchobanoglous, *Water Reuse*. McGraw-Hill Science Engineering, New York, USA, 2006, С. 16-19;
2. А.В. Артёмов, А.В. Брыкин, М.Н. Иванов, О.В. Шеляков, В.А. Шумаев, *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, **52**, 4, 4-14 (2008);
3. M. Bramucci, V. Nagarajan, *Ecology and industrial microbiology*, **9**, 3, 275-278 (2006);
4. X. Wang, X. Wen, H. Yan, K. Ding, F. Zhao, M. Hu, *Bioresour. Technology*, **102**, 3, 2352-2357 (2011);
5. I. Lazar, S. Dobrota, A. Voicu, M. Stefanescu, L. Sandulescu, I.G. Petrisor, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **22**, 1-3, 151-160 (1999);
6. Ю.Ю. Лурье, *Аналитическая химия промышленных сточных вод*. Химия, Москва, 1984, 448 с;
7. ГОСТ Р 52708-2007. Вода. Метод определения химического потребления кислорода. Стандартиформ, Москва. 2007. 12 с;
8. Линь Дао Тхи Тху, Т.В. Григорьева, О.И. Якушева, В.Н. Никонорова, О.Н. Ильинская, *Ученые Записки Казанского университета*, **155**, 2, 138-146 (2013);
9. Дао Линь Тхи Тху, Т. В. Григорьева, Р. М. Девятяров, Нго Куен Куи, О. И. Якушева, В. Н. Никонорова, О. Н. Ильинская, *Вестник КТУ*, **16**, 7, 158-160 (2013);
10. L. Dao, T. Grigoryeva, L. Alexander, R. Devjatjarov, O. Ilinskaya, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.07.012> (2014);
11. Дао Линь Тхи Тху, Нго Куен Куи, О.Н. Ильинская, *Вестник КТУ*, **17**, 1, 178-180 (2014);
12. Дао Линь Тхи Тху, Т. В. Григорьева, Нго Куен Куи, О. И. Якушева, В. Н. Никонорова, О. Н. Ильинская, *Вестник КТУ*, **16**, 10, 182-185 (2013).

© Дао Линь Тхи Тху – асп. каф. микробиологии К(П)ФУ, [linhdao.kpfu@gmail.com](mailto:linhdao.kpfu@gmail.com); Нго Куен Куи – асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, [quyenkazan@gmail.com](mailto:quyenkazan@gmail.com); О. Н. Ильинская – д-р биол. наук, проф., зав. каф. микробиологии К(П)ФУ, [ilinskaya\\_kfu@mail.ru](mailto:ilinskaya_kfu@mail.ru).

© Dao Thi Thuy Linh – PhD student, Department of Microbiology, Kazan (Volga Region) Federal University, [linhdao.kpfu@gmail.com](mailto:linhdao.kpfu@gmail.com); Ngo Quy Quyen – PhD student, Department of Technology of synthetic rubber KNRTU, [quyenkazan@gmail.com](mailto:quyenkazan@gmail.com); O. N. Ilinskaya – Doctor Sci., Professor, Head of the Department of Microbiology, Kazan (Volga Region) Federal University, [ilinskaya\\_kfu@mail.ru](mailto:ilinskaya_kfu@mail.ru).