

Дао Линь Тхи Тху, Т. В. Григорьева, Р. М. Девятяров, Нго Куен Куи,
О. И. Якушева, В. Н. Никонорова, О. Н. Ильинская

ХАРАКТЕРИСТИКА ПАРАМЕТРОВ ПРЕДОЧИСТКИ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ СТОЧНЫХ ВОД В БИОРЕАКТОРЕ

Ключевые слова: нефтехимические сточные воды, биологическая предочистка, иммобилизованные микроорганизмы.

В работе проанализированы параметры установки предварительной биологической очистки нефтехимических сточных вод производства стирола и окиси пропилена. Определены величины нагрузки по органическим загрязнениям и рассчитана эффективность очистки. Изучен состав микробного сообщества, участвующего в процессе биологической очистки сточных вод в биореакторе.

Keywords: petrochemical wastewater, biological pre-treatment, immobilized microorganisms.

This paper analyzed parameters of biological pre-treatment process of petrochemical wastewater collected after styrene and propylene oxide production. The values of organic pollution load are determined and the cleaning efficiency is calculated. The composition of the microbial community that participated in the pre-treatment process in the bioreactor is studied.

Введение

В развитии экономики каждого государства важнейшую роль играет нефтехимическое производство, его продукция находит применение практически во всех отраслях промышленности. Россия производит около 1% мирового объема нефтехимической продукции и занимает 20-е место в мире, лидирующие позиции твердо удерживают США, Китай и Евросоюз [1]. Производство нефтехимических продуктов неизбежно сопряжено с образованием сточных вод, которые характеризуются высокой нагрузкой по органическим загрязнениям и широким спектром токсикантов [2]. Очистка окружающей среды от химических соединений, опасных для здоровья человека, является актуальной задачей [3]. Сточная вода нефтехимических производств должна быть обработана перед сбросом в окружающую среду, иначе поллютанты могут попасть в реки, почву и атмосферу [4,5].

Как правило, биологическая очистка чаще используется и более распространена, чем физико-химические методы, так как последние уступают биологическим методам по стоимости, технологической сложности и энергозатратам [6,7]. Высококонцентрированные нефтехимические стоки не пригодны для очистки традиционными биологическими методами в аэротенках, поскольку содержащиеся в них токсиканты оказывают негативное воздействие на сообщество микроорганизмов активного ила, осуществляющего биологическую очистку стоков [8]. Такие стоки должны подвергаться предварительной очистке в биореакторе. Для удержания микрофлоры в реакторе обычно используют ее иммобилизацию на носителе. Иммобилизация позволяет снизить чувствительность биомассы к неблагоприятным факторам, таким как pH, температура, дефицит кислорода и поддерживает высокую концентрацию микроорганизмов, защищая их от вымывания при стрессовых условиях [4,9].

Данная работа была посвящена исследованию параметров предочистки сточных вод производства стирола с окисью пропилена (СОП) в ходе эксплуатации установки биообработки стоков, а также характеристике структуры микробного сообщества в биореакторе.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования служили сточные воды совместного производства СОП предприятия «Нижнекамскнефтехим».

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 24ч после доставки.

Химическое потребление кислорода (ХПК) анализировали методом, основанным на окислении органических веществ до CO₂ и H₂O бихроматом калия в присутствии сульфата серебра в качестве катализатора и 50% (по объему) серной кислоты.

Показатель pH водных растворов определяли потенциометрическим способом с помощью иономера универсального ЭВ-74 с использованием стеклянного электрода [10].

Для прямого микроскопического учета колоний и описания их морфологии пробы сточных вод предварительно гомогенизировали в стерильном физиологическом растворе (0.85% NaCl). Учет проводили в разведениях от 10⁻³ до 10⁻⁶ по количеству колоний, выросших в чашках Петри при посеве исследуемых проб на агаризованные питательные среды (МПА, МПА+5% NaCl, Кинга Б, Гаузе, Эшби, Сабуро и Чапека) и термостатировании при 28-30°C в течение 4-5 суток.

Тип окраски по Граму и подвижность

определяли для суточных культур. Выделенные микроорганизмы сообщества хранили традиционным способом под вазелиновым маслом при 4°C [11].

Результаты и обсуждение

Предварительная очистка высококонцентрированных сточных вод производства СОП осуществляется в локальных очистных сооружениях комбинированным химико-биологическим способом при участии свободно взвешенной и иммобилизованной микрофлоры (рис.1). Поступающая сточная вода характеризуется высокой щелочностью: ее pH варьирует от 10.55 до 11.80.

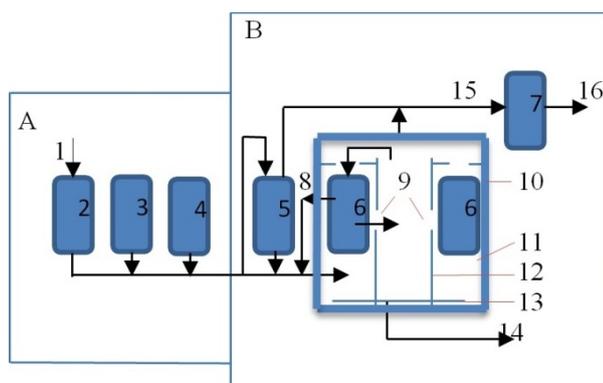


Рис. 1 – Схема установки биоочистки сточных вод производства СОП. (А) блок подготовки воды к биологической очистке; (Б) блок биологической очистки; 1 – поступающая вода; 2 – теплообменник; 3 – узел нейтрализации; 4 – узел подачи биогенных веществ; 5 – ферментер; 6 – иммобилизующий материал; 7 – биофильтр; 8 – рециркуляция биомассы; 9 – окна; 10 – биореактор; 11 – зона флотации; 12 – кольцевая перегородка; 13 – система аэрации; 14 – очищенная вода; 15 – газ на очистку; 16 – очищенный воздух

Система работает при скорости подачи сточной воды 13-17 м³/ч. Проходя теплообменник, поступающая сточная вода охлаждается, температура снижается до 25-35°C. При необходимости, перед поступлением в биореактор щелочные сточные воды нейтрализуют до pH 7-8 серной кислотой для создания благоприятных условий жизнедеятельности микрофлоры и добавляют биогенные вещества – суперфосфат и сульфат аммония.

В системе очистки имеется ферментер, который предназначен для наращивания биомассы в пусковой период. В биореакторе кольцевая перегородка отделяет зону флотации от зоны аэрации, при этом в зоне аэрации определенным образом закреплена насадка с иммобилизующим материалом для микроорганизмов и присутствует взвешенная микрофлора, а в зоне флотации происходит отделение обработанной воды от унесенной биомассы и возврат биомассы в зону аэрации. Обработанная вода после биореактора

направляется на общезаводские очистные сооружения.

ХПК необработанных стоков в период исследования изменялось в интервале от 6600 до 15700 мг O₂/л (рис.2). По данным литературы, к мало, средне и высококонцентрированным сточным водам относят те, у которых загрязненность по ХПК находится на уровне 250, 1000 и 10000 мг/л, соответственно. Следовательно, нефтехимическая сточная вода производства СОП характеризуется высокой загрязненностью.

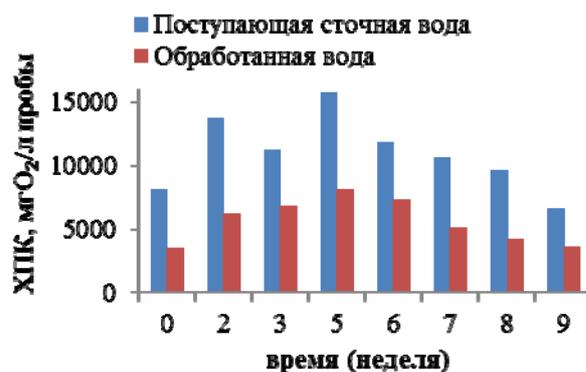


Рис. 2 – Динамика уровня органической нагрузки на входе и выходе из сооружений

Несмотря на высокую загрязненность исследуемых сточных вод, мониторинг за работой биореактора локальной предобработки показал, что эффективность очистки по ХПК варьирует от 38% до 58%, в зависимости от исходной органической нагрузки, а также зависит от состояния микрофлоры, участвующей в процессе предобработки в биореакторе.

Микрофлора данной установки является основой ее функционирования, поэтому характеристика состава сообщества и понимание его роли создает условия для повышения эффективности очистки обрабатываемых сточных вод. Нами исследован состав микробного сообщества на последовательных стадиях локальной биологической предочистки. В поступающей на очистное сооружение сточной воде микроорганизмы практически не присутствовали.

Посев на различные твердые питательные среды проб сточных вод с суспендированной и иммобилизованной микрофлорой из биореактора дал нам возможность создать коллекцию, содержащую 60 изолятов микроорганизмов, которые могут служить перспективной базой для дальнейших исследований в области экологической биотехнологии и молекулярной биологии.

В процессе изучения потенциальных возможностей биоты очистных сооружений производства СОП показано, что суспензия из биореактора содержит микробное сообщество, способное к деструкции компонентов сточных вод и позволяющее снижать ХПК обрабатываемой сточной воды. Выделены изоляты аэробных гетеротрофных бактерий, а также несколько изолятов дрожжей, микромикетов и потенциальных азотфиксаторов с капсульными

экзополисахаридами. Распределение в биореакторе микроорганизмов по группам представлено на рис.3. В качестве минорных изолятов получены 2 изолята на среде Кинга В, выделяющие зеленый пигмент, и 3 осмолоерантных изолята на среде МПА + 5% NaCl. Посев на среду Гаузе не выявил актинобактерий.

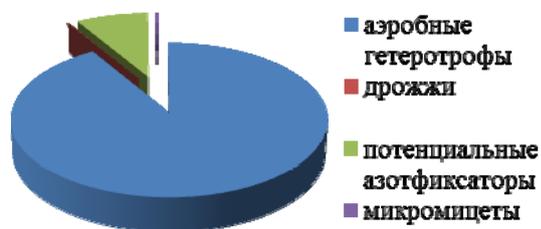


Рис. 3 – Доля микроорганизмов в сообществе биореактора (КОЕ = $475 \cdot 10^6$)

Из рис.3 видно, что среди микробного сообщества в биореакторе подавляющее большинство составляют аэробные гетеротрофы, а потенциальные азотфиксаторы значительно меньше по численности. Дрожжи и микровицеты встречались в очень незначительном количестве.

Каждый представитель аэробных гетеротрофов был охарактеризован нами по морфологическим признакам колоний и клеток. Типичными были колонии круглой формы, каплевидные, блестящие, слизистые, мутные, с гладким краем, бежевые, Ø 2-10 мм. Окраска аэробных гетеротрофов по Граму показала, что в сточной воде преобладают грамотрицательные бактерии (84%). Около 70% выделенных гетеротрофов обладали жгутиками и были подвижны. Часто встречаются грамотрицательные мелкие палочки, не образующие цепочек, одиночные и в парах, реже – грамположительные бациллярные формы, образующие цепочки.

Заключение

Внедренная в ОАО «Нижнекамскнефтехим» технология предобработки промышленных стоков производства СОП обеспечивает двукратное

снижение суммарной нагрузки по органике, что дает возможность поступления стоков после предобработки в общезаводскую классическую очистительную систему в аэротенках. Микрофлора биореактора является основой биологической очистки, она играет основную роль в устранении загрязнений, токсичности сточных вод и преодолении ряда факторов, определяющих неудовлетворительное состояние предобработки. Нами установлено, что в системе биореактора для предочистки преобладает группа грамотрицательных подвижных аэробных гетеротрофов, около 10% составляют бактерии, потенциально способные к азотфиксации, что особенно важно для сбалансированного функционирования сообщества. Расшифровка структуры микробного сообщества – это ключ к созданию рациональной и функционально стабильной системы очистки, регулирование которой может осуществляться интродукцией целевых групп бактерий – компонентов сообщества.

Литература

1. 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);
2. S.Yu. Selivabovskaya, V.Z. Latypova, *Russian Journal of Ecology*, **35**, 1, 21-25 (2004);
3. O. Ivanchenko, O. Ilinskaya, I. Skipina, Z. Kruglova, A. Petrov, *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 511-516 (2000);
4. X. Zhao, Y. Wang, Z. Ye, G.L.B. Alistair, J. Ni, *Process Biochemistry*, **41**, 1475-1483 (2006);
5. В.В. Ульянова, Н.А. Собгайда, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 23, 120-122 (2012);
6. I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, *Science of the Total Environment*, **409**, 4141-4166 (2011);
7. С.В. Свергузова, В.С. Севостьянов, И.Г. Шайхиев, Ж.А. Сапронова, М.Н. Спириин, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 4, 199-202 (2013);
8. S. Ren, *Environment International*, **30**, 1151-1164 (2004);
9. Н.В. Кобызева, А.Г. Гатауллин, Н.Н. Силищев, О.Н. Логинов, *Вестник ОГУ*, 1 (2009);
10. Ю.Ю. Лурье, *Аналитическая химия промышленных сточных вод*. Химия, Москва, 1984, 448 с;
11. Е.З. Теппер, В.К. Шильникова, Г.И. Переверзева, *Практикум по микробиологии*. Колос, Москва, 1993, 175 с;

© Дао Линь Тхи Тху – асп. каф. микробиологии К(П)ФУ, linhdao.kpfu@gmail.com; Т. В. Григорьева – канд. биол. наук, асс. той же кафедры; Р. М. Девятиргов – студ. К(П)ФУ; Нго Куен Куи – асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, quyenkazan@gmail.com; О. И. Якушева – канд. биол. наук, нач. исследовательской лаборатории сточных вод НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим», yakushevaoi@nknh.ru; В. Н. Никонорова – инженер-технолог I категории ОАО «Нижнекамскнефтехим»; О. Н. Ильинская – д-р биол. наук, проф., зав. каф. микробиологии К(П)ФУ, olga.ilinskaya@ksu.ru.