

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 стоков 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 микробиоты, 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 деградации компонентов сточных вод и позволяющее снижать ХПК обрабатываемой сточной воды. Выделены изоляты аэробных гетеротрофных бактерий, а также несколько изолятов дрожжей, микромицетов 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 осмоотолерантных изолята на среде МПА + 5% NaCl. Посев на среду Гаузе не выявил актинобактерий. Рис. 3 – Доля микроорганизмов в сообществе биореактора ($KOE = 475 \cdot 10^6$) Из рис.3 видно, что среди микробного сообщества в биореакторе подавляющее большинство составляют аэробные гетеротрофы, а потенциальные азотфиксаторы значительно меньше по численности. Дрожжи и микромицеты 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 предпочистки 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.