



УДК 628.163:579.63:665.7

Саморегенерирующиеся сорбенты для очистки воды от нефтяных углеводородов

Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Смагина Н.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Аннотация

Исследована очистка воды от нефтяных углеводородов (на водной эмульсии додекана) на биосорбентах с иммобилизованными клетками микроорганизмов. Показано, что такие биосорбенты являются эффективными и саморегенерирующимися системами, пригодными к многократному использованию и обеспечивают очистку воды от нефтяных углеводородов до уровня ПДК_{рх} (0,05 мг/л). Саморегенерирующиеся сорбенты были опробованы на реальной сточной воде автомойки и показано, что величина ПДК_{рх} по нефтяным углеводородам может быть достигнута для процесса сорбции из сточной воды за 48 часов и для биодеструкции – за 18 часов

Введение

Несмотря на широкое применение в настоящее время природных материалов (сажи, угля, торфа, целлюлозы, древесной стружки) для очистки воды от нефтепродуктов [1-2], наиболее перспективными методами являются биотехнологические, основанные на способности микроорганизмов использовать нефтяные углеводороды (НУ) в качестве биогенных веществ [3-4]. Процесс биодеструкции НУ обусловлен способностью отдельных микроорганизмов ассимилировать углерод углеводородов путем биохимической трансформации токсичных углеводородов в экологически безвредные соединения, не представляющие опасности для здоровья человека и окружающей среды. Причем показано, что оксидазная активность иммобилизованных на твердофазной подложке микроорганизмов стабилизируется лучше, чем в обычной суспензии клеток, и для них шире оптимумы диапазона рН и температуры [5]. Процесс биодеструкции в случае использования биосорбента происходит как при контакте материала с эмульсией, так и в самом материале, адсорбировавшем нефтепродукты, что является важным и после разделения фаз. Сведений о дальнейшем использовании отработанных материалов, об их регенерации немного, а о повторном или многократном использовании таких систем данные отсутствуют. Поэтому представляло интерес провести исследования на сорбентах с иммобилизованными штаммами нефтеокисляющих микроорганизмов. Чтобы более полно оценить эффективность процесса очистки воды от нефтепродуктов, обеспечиваемую как процессами сорбции твердофазной подложкой, так и процессами биодеструкции

иммобилизованными микроорганизмами, в данной работе сделана попытка оценить вклад каждого из этих процессов и выявить возможность саморегенерации исследуемых материалов и многоразового их использования.

Эксперимент

1. Сорбция и биодеструкция додекана из водной эмульсии

Исследования проведены на модельных растворах водной эмульсии додекана (ДД) с добавлением изопропилового спирта в качестве стабилизатора эмульсии. ДД выбран потому, что имеет достаточно длинную углеводородную цепочку ($C_{12}H_{26}$), сам получается из керосиновых фракций нефти, не растворяется в воде, $t_{кип} = 216\text{ }^{\circ}C$, $\rho_{20} = 0,749\text{ г/см}^3$.

При приготовлении эмульсии был использован цилиндрический круглодонный реактор с мешалкой роторного типа, что позволило добиться однородности капель (размер капель 0,06-0,07 мм) и стабильного сохранения и размера по крайней мере в течение 24 ч.

Изучение сорбции ДД из его водной эмульсии проводили с использованием нетканого материала на основе полипропиленового волокна и углей марок СКТ и ФАС. Изучение биосорбции проводили на нетканых материалах, имеющих схожие сорбционные свойства, на основе полипропиленового волокна и сополимера акрилонитрила и стирола. Процессы осуществляли в статических условиях при постоянном перемешивании на перемешивающем устройстве «ЭКРОС» (модель 6410) при температуре 20-22 $^{\circ}C$. Изменение концентрации ДД наблюдали во времени, определяя ее до и после контакта с материалом гравиметрическим методом, описанным ниже.

Иммобилизацию нативных клеток микроорганизмов рода *Pseudomonas* (K-5-25, K-2) и *Rhodococcus* (EtIA. 2-4M) проводили одновременно с их активацией. Для приготовления суспензии клеток микроорганизмов по 1 г каждого вида клеток помещали в 1 л буфера с питательной средой (K^+ , Na^+ , PO_4^{3-} , Cl^- , NH_4^+) и перемешивали. Далее 0,4 г твердофазного носителя (сорбента) помещали в 100 мл суспензии клеток и, поместив реакционную колбу в термостат, выдерживали в течение 48 часов при температуре 29-30 $^{\circ}C$. Готовый биоматериал отделяли от жидкой фазы, промывали тремя порциями по 10 мл калий-фосфатного буфера и направляли на деструкцию ДД.

2. Модификация и уточнение метода определения нефтепродуктов в воде

В качестве объекта исследования для создания эмульсии типа "вода – НУ" был выбран ДД, хорошо моделирующий нелетучие нефтяные углеводороды (НУ). Для определения концентрации ДД в эмульсии до и после контакта с сорбентом или биосорбентом за основу был выбран модифицированный гравиметрический метод определения нефтепродуктов. Поскольку гравиметрический метод, описанный в [6], не учитывает испаряющихся легколетучих фракций нефтепродуктов, были исследованы скорости испарения летучих нефтепродуктов на специально разработанном приборе, снабженном термостатируемой камерой и вентилятором, при температуре порядка 18-20 $^{\circ}C$ в течение 5 - 60 мин, в зависимости от исследуемого вещества. Взвешивание остатка проводили на электронных весах серии Adventurer фирмы Ohaus (Switzerland). Таким образом были проведены исследования по уточнению скорости испарения реагентов, моделирующих в нашем случае эмульсию нефтепродуктов (додекан - класс опасности IV, ПДК_{р.х.} = 0,05 мг/л;

изопропиловый спирт - класс опасности III, ПДК_{р.х.} = 0,01 мг/л) и экстрагента - хлороформа (класс опасности I, ПДК_{р.х.} = 0,005 мг/л).

Обсуждение результатов

1. Модификация методики определения нефтепродуктов

Для гравиметрического метода определения нефтепродуктов [6] в отличие от колоночной хроматографии с аппаратным окончанием или определением на ИК-спектрометре представляются более широкие возможности в выборе растворителя и в модификации метода с целью повышения точности определения и сокращения времени проведения анализа. Следует отметить, что в обычных условиях легколетучие фракции быстро удаляются из водной эмульсии и, особенно, из поверхностной пленки, что делает эксперимент на легколетучих НУ весьма проблемным из-за изменяющейся концентрации в водной фазе и затрудненного пробоотбора.

Гравиметрический метод позволяет довольно точно определить в малом объеме экстракта, полученного из водной эмульсии НУ или после экстракции нефтепродукта с сорбента, содержание нелетучих НУ и основан именно на различии скоростей испарения легко- и труднолетучих растворителей.

После определенного времени масса пробы становится постоянной и это позволяет определить труднолетучие нефтяные углеводороды, поскольку легколетучие углеводороды удаляются вместе с растворителем. В связи с этим были исследованы скорости испарения ряда органических веществ и смесей, представляющих интерес для использования в данном методе.

Исследование скорости испарения веществ из смеси, состоящей из ДД, изопропилового спирта и хлороформа, позволило обнаружить заметную разницу между скоростями испарения труднолетучего ДД и легколетучих хлороформа и изопропилового спирта и определить необходимое время испарения легколетучих компонентов (рис.1).

Кривая испарения представляет собой линию второго порядка, четко распадающуюся на две линии, одна из которых принадлежит легколетучим растворителям, а вторая принадлежит труднолетучему – ДД.

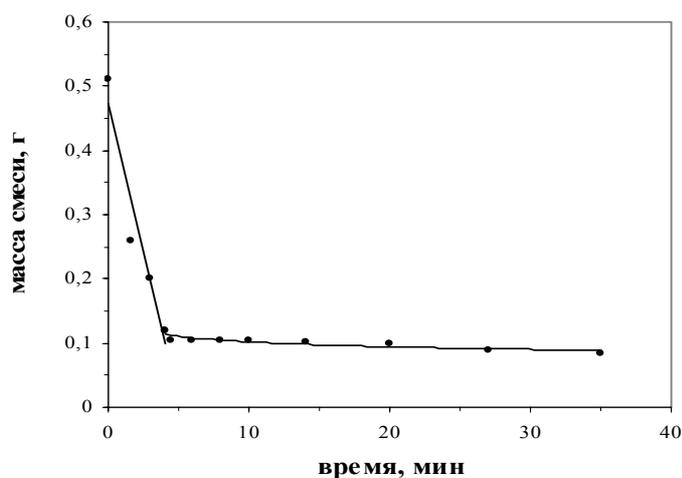


Рис. 1. Зависимость массы смеси "додекан-изопропанол-хлороформ" от времени испарения при 20 °С

Результаты расчетов, проведенных по линейному и по квадратичному уравнениям, приведены в обобщающей таблице 1.

Таблица 1. Данные для линейной и квадратичной экстраполяции смесей

Исследуемый образец	Введенное кол-во ДД, г	Линейная экстраполяция		Квадратичная экстраполяция	
		найденное кол-во ДД, г	точность, отн. %	найденное кол-во ДД, г	точность, отн. %
Додекан	0,203	0,203	0,1	0,203	0,1
Додекан	0,106	0,109	-2,4	0,106	0,6
Додекан	0,301	0,300	0,2	0,300	0,2
Додекан : изопропанол (7 : 3)	0,105	0,106	-0,6	0,108	-2,6
Додекан : изопропанол (5 : 5)	0,102	0,103	-1,0	0,103	-1,5
Додекан в смеси на фоне хлороформа	0,113	0,115	-1,3	0,115	-1,3

Квадратичная экстраполяция дает несколько меньшую погрешность, которая смещена в минусовую область, и составляет -0,75 %, для линейной экстраполяции она равна -0,83 %. Во всех случаях отклонение не выше, чем $\pm 2,6$ %. Предложенный способ позволяет использовать для экстракции хлороформ (для извлечения из водной среды) и изопропиловый спирт (для извлечения с сорбента), т.к. для смесей наблюдается четкое соответствие между экспериментально введенными и определенными расчетным путем количествами ДД.

В таблице 2 приведены скорости испарения исследуемых веществ, полученные экспериментальным путем ($V_{\text{дд}}$, г/мин), из которых видно, что скорость испарения ДД на несколько порядков ниже скорости испарения используемых растворителей.

Таблица 2. Скорости испарения исследуемых веществ

Вещество	Скорость испарения $V_{\text{дд}}$, г/мин
Додекан	$5,02 \cdot 10^{-4}$
Изопропиловый спирт	$4,84 \cdot 10^{-2}$
Четыреххлористый углерод	$7,03 \cdot 10^{-2}$
Хлороформ	$1,21 \cdot 10^{-1}$

Таким образом, согласно уточненной методике общее количество нефтепродукта $m_{\text{дд}}$ (включая легколетучую фракцию) можно рассчитать по формуле:

$$m_{\text{дд}} = m'_{\text{дд}} + \tau \cdot V_{\text{дд}}$$

где $m_{\text{дд}}$ - масса общего количества нефтепродукта, г;

$m'_{\text{дд}}$ - масса нефтепродукта после выветривания (труднолетучая фракция) в течение времени τ , г; τ - поправка на время испарения растворителя, мин; $V_{\text{дд}}$ - скорость испарения легколетучих фракций, г/мин.

2. Исследование сорбции и биодеструкции додекана из эмульсии

Вначале были проведены сравнительные исследования сорбции ДД из водной эмульсии на различных материалах: на углях марок СКТ-3, ФАС и на нетканом материале на основе полипропиленового волокна (ПП). Исходная концентрация ДД

($C_{исх}$) составляла 643 мг/л, время контакта t – 24 часа. В таблице 3 приведены результаты определения концентрации ДД после контакта с сорбентом (C_t) и рассчитанная эффективность извлечения F_t по формуле:

$$F_t = (C_{исх} - C_t) / C_{исх} \quad (1)$$

Таблица 3. Эффективность сорбции додекана различными материалами

Сорбент	Концентрация ДД в эмульсии после контакта C_t , мг/л	Эффективность извлечения F_t
Уголь СКТ-3	44,5	0,925
Уголь ФАС	23,6	0,964
НМ на основе ПП	106,9	0,834

Эффективность извлечения ДД из эмульсии исследованными сорбентами весьма высока и составляет 0,834 – 0,925 долей (или 83,4 – 96,4 %), однако, при высоких исходных концентрациях ($C_{исх}$) остаточная концентрация (C_t) додекана после 24 часов контакта эмульсии с сорбентами остается на уровне, значительно превышающем уровень ПДК_{р.х.}, который равен 0,05 мг/л.

Для интенсификации процесса извлечения ДД из водной эмульсии была проведена иммобилизация клеток микроорганизмов на выборочных сорбентах.

Угли обеих марок были исключены из дальнейшего исследования, т.к. при использовании угля марки СКТ-3 происходило вымывание мелкой фракции сорбента, что привело к осложнению дальнейшего разделения жидкой и твердой фазы; при использовании угля марки ФАС, представленного в виде гладких зерен, таких затруднений не возникло, однако, этот сорбент не имеет достаточно развитой макропористости, необходимой для иммобилизации клеток и их надежного удерживания. Кроме того, угли не обладают биологической устойчивостью, в то время как, нетканые материалы обладают высокой удельной поверхностью (на два порядка выше удельной поверхности гранулированных хемосорбентов) и экономически и технологически более выгодны в использовании. Исходя из этих соображений, иммобилизация клеток микроорганизмов была проведена на нетканых материалах двух видов: на основе полипропиленового волокна (ПП), не имеющего в своей структуре активных групп (нейтральный материал), и на основе волокон из сополимера акрилонитрила и стирола (АН-3), содержащего в ароматическом ядре группы первичного и вторичного амина ($-NH_2$, $=NH$). Процесс иммобилизации клеток на полипропилене вероятнее всего носит адсорбционный характер, а на АН-3 происходит дополнительное ионное связывание.

В таблицах 4, 5 представлены параметры сорбции ДД на ПП и биодеструкции ДД на ПП с иммобилизованными микроорганизмами, а также рассчитаны степени извлечения его из эмульсии за определенный отрезок времени. Количество адсорбированного ДД (мг ДД на 1 г сорбента) оценивали по величине статической обменной емкости (СОЕ), расчет которой проводили по формуле:

$$СОЕ = [(C_{исх} - C_t) \cdot V] / g \quad (2)$$

где: $C_{исх}$ - исходная концентрация ДД в эмульсии, мг/л ($C_{исх}=89$ мг/л); C_t - концентрация ДД в воде (мг/л) после времени контакта t ; V – объем пробы, взятый для анализа, л ($V=0,1$ л); g – навеска нетканого материала, г ($g(ПП)=0,4$ г).

Степень извлечения ДД из водной эмульсии рассчитывали по выше приведенной формуле 1.

Таблица 4. Параметры извлечения ДД из эмульсии нетканым материалом на основе ПП в статических условиях

Время сорбции t, ч	$C_t^{\text{сорб}}$, мг/л	СОЕ, мг/г	$F_t^{\text{сорб}}$
0,5	59	7,500	0,337
1	48	10,25	0,461
2	46	10,75	0,483
4	45	11,00	0,494
6	40	12,25	0,551
24	34	13,75	0,618

Вклад биодеструкции (мг/л и %) в процесс извлечения ДД сорбентом с иммобилизованными клетками микроорганизмов оценивали по разнице концентраций:

$C_t^{\text{дестр}} = C_t^{\text{общ}} - C_t^{\text{сорб}}$, мг/л; $\Delta_{\text{дестр.}} = C_t^{\text{дестр.}} / C_t^{\text{сорб}}$, %, где:
 $C_t^{\text{общ}}$ – концентрация ДД в воде (мг/л) после извлечения его сорбентом с иммобилизованными клетками за время t; $C_t^{\text{сорб}}$ – концентрация ДД в воде (мг/л) после процесса сорбции за время t; $\Delta_{\text{дестр.}}$ – вклад биодеструкции в %.

Таблица 5. Параметры извлечения ДД из эмульсии нетканым материалом на основе ПП с иммобилизованными клетками ($\text{pH}_{\text{исх}}=9$)

Время контакта t, ч	$C_t^{\text{общ}}$, мг/л	Вклад биодеструкции		СОЕ, мг/г	$F_t^{\text{общ}}$	рН
		$C_t^{\text{дестр.}}$, мг/л	$\Delta_{\text{дестр.}}$, %			
0,5	34	25	42	13,75	0,618	8,93
1	31	17	35	14,50	0,652	8,82
2	27	19	70	15,50	0,697	8,75
4	16	29	64	18,25	0,820	8,55
6	15	25	62	18,50	0,831	8,15
24	10	24	70	19,75	0,888	8,02

Как видно, иммобилизация клеток микроорганизмов значительно увеличивает степень извлечения ДД из водной эмульсии. Вклад биодеструкции в процесс извлечения ДД составляет в среднем 57%.

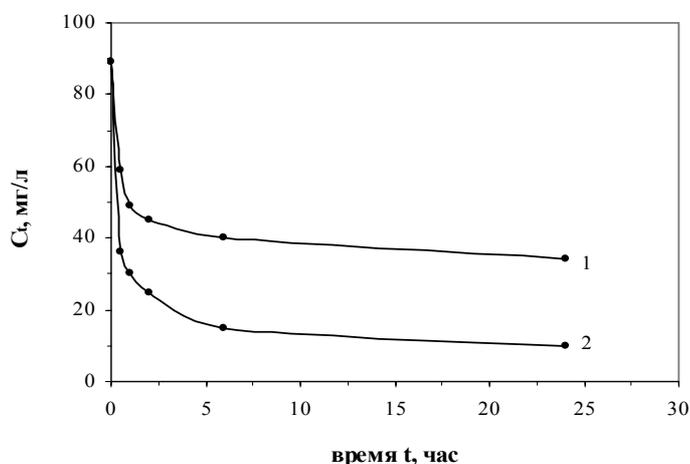


Рис. 2. Зависимость концентрации ДД в эмульсии от времени контакта с ПП (1) и с ПП с иммобилизованными клетками (2)

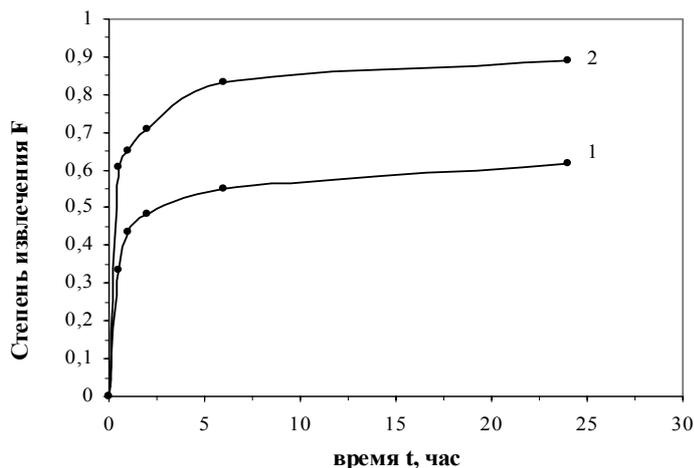


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ДД от времени контакта с ПП (1) и с ПП с иммобилизованными клетками (2)

На ри. 2 и 3 представлены зависимости изменения концентраций и степеней извлечения ДД из водной эмульсии от времени контакта с сорбентом и биосорбентом на основе ПП.

Аналогичный эксперимент проведен и на нетканом материале АН-3, который использовался как простой сорбент, так и с иммобилизованными микроорганизмами. В отличие от полипропилена АН-3 содержит в своей структуре активные группы, которые позволяют лучше удерживать клетки на поверхности носителя.

В таблицах 6, 7 приведены параметры процесса сорбции и биосорбции ДД для материала АН-3. Исходные данные для изучаемых процессов следующие: $C_{исх}=91$ мг/л, $V=100$ мл, $g(АН-3)=0,4$ г.

Таблица 6. Параметры извлечения ДД из водной эмульсии нетканым материалом АН-3

Время сорбции t, ч	$C_t^{сорб}$, мг/л	СОЕ, мг/г	$F_t^{сорб}$
0,5	58	8,25	0,363
1	48	10,75	0,473
2	37	13,50	0,593
4	34	14,25	0,626
6	27	16,00	0,703
24	25	16,50	0,725

В этом случае также, как и в случае с ПП, количество извлеченного ДД на материале с иммобилизованными клетками превышает количество ДД, извлеченное при сорбции. Однако следует отметить, что вклад биодеструкции ДД ниже, чем на ПП (табл.7), и в среднем составляет 42%, тогда как сорбционное извлечение несколько эффективнее.

На рисунках 4-5 представлены зависимости концентрации ДД и степени его извлечения из водной эмульсии от времени контакта с нетканым материалом АН-3 и АН-3 с иммобилизованными клетками.

Таблица 7. Параметры извлечения ДД из водной эмульсии нетканым материалом АН-3 с иммобилизованными клетками ($pH_{исх}=9$)

Время контакта t , ч	$C_t^{общ}$, мг/л	Вклад деструкции		СОЕ, мг/г	$F_t^{общ}$	рН
		$C_t^{дестр}$, мг/л	$\Delta_{дестр.}$, %			
0,5	44	14	24	11,75	0,516	8,57
1	38	10	21	13,25	0,582	8,24
2	21	16	43	17,50	0,769	8,01
4	16	18	53	18,75	0,824	7,90
6	15	12	44	19,00	0,835	7,88
24	8	17	68	20,75	0,912	7,83

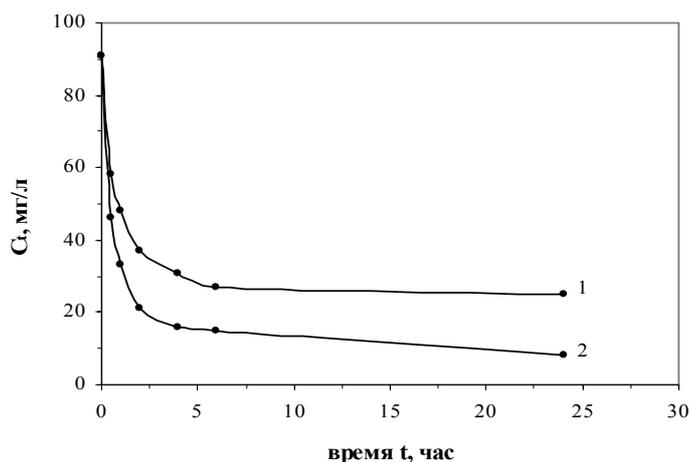


Рис. 4. Зависимость концентрации ДД от времени контакта с АН-3 (1) и АН-3 с иммобилизованными клетками (2)

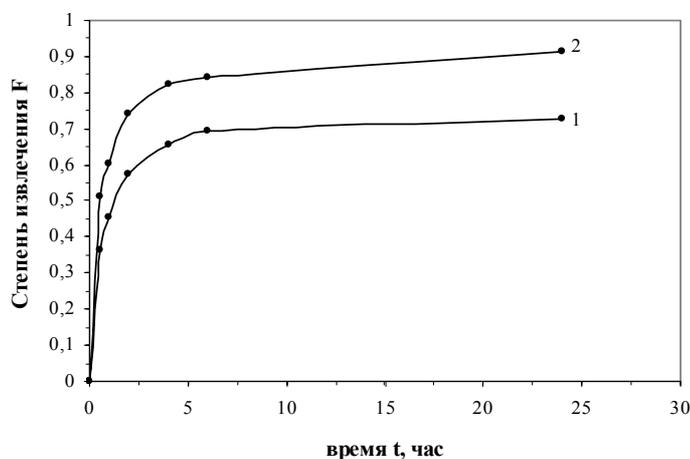


Рис. 5. Зависимость степени извлечения ДД от времени контакта с АН-3 (1) и АН-3 с иммобилизованными клетками (2)

При сравнении двух видов нетканых материалов с иммобилизованными клетками показано, что степень извлечения ДД при использовании АН-3 выше, чем при использовании ПП. Это можно объяснить лучшим удерживанием клеток на поверхности АН-3 и наличием в его структуре аминогрупп, которые являются дополнительным источником в азотно-фосфорно-калиевом питании микроорганизмов, а также более эффективной сорбцией на АН-3.

Логарифмические зависимости концентрации ДД от времени извлечения $\ln C_{дд} = f(t)$ для исследуемых материалов с иммобилизованными клетками,

представленные на рис. 6, являются линейными зависимостями и описываются уравнениями, позволяющие прогнозировать достижения ПДК_{р.х.} по ДД. Для ПП с иммобилизованными клетками уравнение логарифмической зависимости имеет вид: $\ln C_{\text{ДД}} = 3,66 - 0,216 \cdot t$ с коэффициентом корреляции $r = 0,99$, для АН-3 с иммобилизованными клетками: $\ln C_{\text{ДД}} = 3,86 - 0,294 \cdot t$ с коэффициентом корреляции $r = 0,95$.

Согласно полученным уравнениям, уровень ПДК по ДД можно достигнуть через 1,3 суток для ПП с иммобилизованными клетками, и через 1 сутки для АН-3 с иммобилизованными клетками.

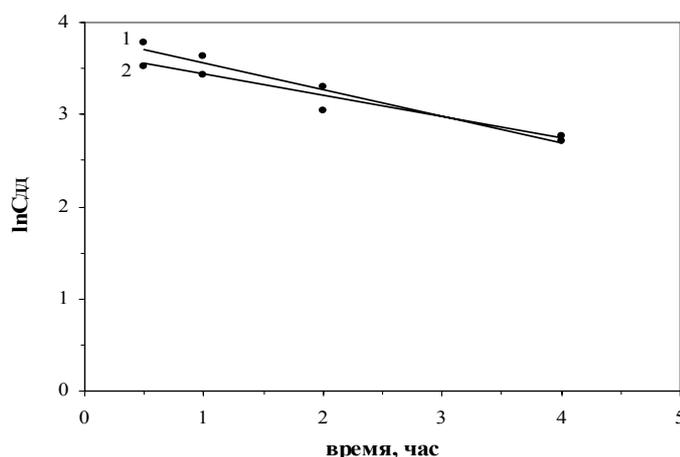


Рис. 6. Логарифмические зависимости концентрации ДД от времени контакта с биосорбентами АН-3 (1) и ПП (2)

Зависимости $\ln C_{\text{ДД}} = f(t)$ были рассмотрены для периода наиболее эффективной биодеструкции (0 – 5 часа), когда снижение концентрации происходит достаточно интенсивно. По истечении примерно 5 часов биодеструкции количество ДД практически не изменяется, это может свидетельствовать о приостановке процесса за счет изменения рН среды. На рис. 7 показано изменение рН в процессе очистки водной эмульсии ДД с использованием иммобилизованных на ПП и АН-3 клетках.

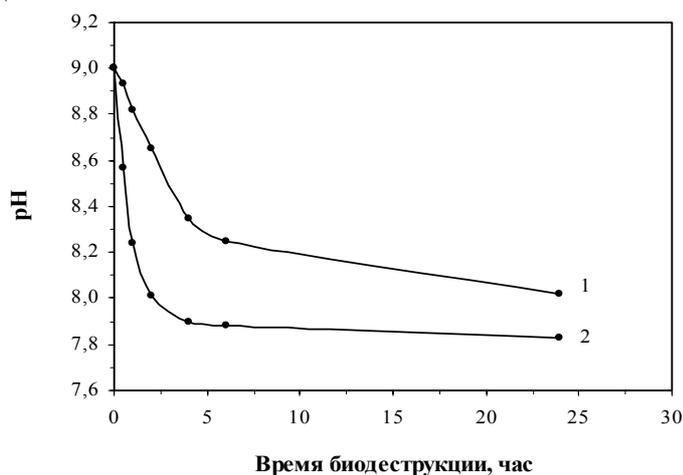


Рис. 7. Зависимость рН эмульсии от времени биодеструкции на ПП (1) и АН-3 (2)

Изменение значений рН происходит в течение первых 5 часов, а затем оно снижается незначительно, причем оптимальные значения рН для биодеструкции, как показывают результаты, лежат в области значений $8 \div 9$, в то время как при рН менее

8, процессы биодеструкции практически прекращаются. Процесс биодеструкции связан с определенным механизмом, в этом случае нефтепродукт подвергается ферментативному окислению с образованием гидроксильных групп, которые затем окисляются достаточно быстро до альдегидных и кислотных групп, наблюдается снижение массы углеводорода с последующей деструкцией по концевым группам, изменяется рН среды. Обычно для процессов биодеструкции необходимо поддерживать определенное значение рН и обеспечить оптимальный уровень азотно-фосфорно-калиевого питания микроорганизмов. Экспериментально показано, что снижение деструкции после 5 часов наблюдается на анионите АН-3 даже больше, чем на полипропилене, это может быть связано с большим количеством НУ, деструктирующих до жирных кислот, которые удерживаются ионитом. В этом случае для реализации процесса необходимо вводить определенное количество реагента для связывания кислот, выделяющихся в процессе деструкции, т.е. необходимо рН-статирование.

На материале АН-3 с иммобилизованными клетками были проведены последовательные исследования трех эмульсий с исходной концентрацией ДД 100 мг/л. Результаты экспериментов показали практически постоянную скорость деструкции ДД (количество деструктированного ДД одним граммом сорбента с иммобилизованными клетками за время t) во всех трех циклах, которая составила 1.06, 1.05 и 1.04 мг/г·ч. Это свидетельствует о том, что жизнеспособность клеток микроорганизмов была стабильной во всех трех эмульсиях, что позволяет многократно использовать подобные биосорбенты.

3. Практическое использование саморегенерирующихся сорбентов

Объектом практического исследования была выбрана сточная вода автомойки, суммарное содержание нефтепродуктов (НУ) в которой было определено уточненным гравиметрическим методом и составило 74 мг/л. Стандартное отклонение составило 0,0016 и относительная квадратичная ошибка 2%.

Исследование сорбции и биодеструкции НУ сточной воды автомойки проводили на нетканом материале АН-3, исходном и с иммобилизованными клетками, который помещали в сточную воду и вводили стандартное количество питательных веществ. В дальнейшем условия жизнедеятельности микроорганизмов оптимизировали, контролируя содержание неорганического азота, фосфора и рН среды в очищаемом объекте с целью интенсификации биодеградации НУ. Степень очистки сточной воды автомойки от НУ контролировали через 0,5; 1; 2; 4; 6 часов и за сутки. Методика расчета параметров обоих процессов аналогична исследованиям, описанным выше на модельной эмульсии ДД.

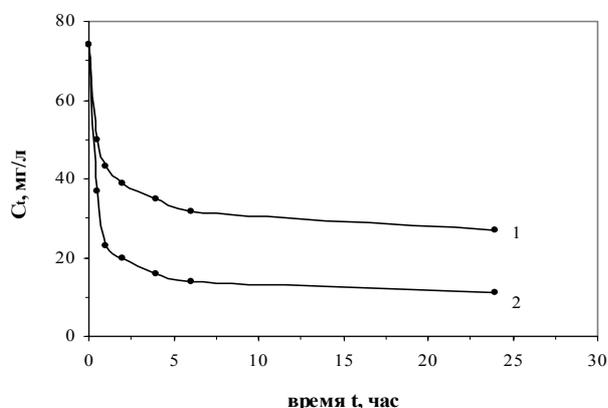


Рис. 8. Зависимость концентрации НУ сточной воды автомойки от времени контакта с АН-3 (1) и АН-3 с иммобилизованными клетками (2)

В табл.10, 11 приведены параметры процесса адсорбции и биосорбции НУ из сточной воды автомойки без коррекции рН и подпитки биогенными элементами. На основании полученных данных были построены зависимости концентрации НУ из сточной воды автомойки от времени контакта с материалом (рис. 8). На рисунке 9 представлено изменение рН воды от времени контакта сточной воды автомойки с биодеструктором АН-3.

Таблица 10. Параметры извлечения НУ из сточной воды автомойки нетканым материалом АН-3

Время контакта, ч	$C_t^{\text{сорб}}$, мг/л	СОЕ, мг/г	$F_t^{\text{сорб}}$
0,5	50	6,00	0,324
1	43	7,75	0,419
2	39	8,75	0,473
4	36	9,50	0,514
6	31	10,75	0,581
24	27	11,75	0,635

Таблица 11. Параметры извлечения НУ из сточной воды автомойки нетканым материалом АН-3 с иммобилизованными клетками (без коррекции рН)

Время контакта, ч	$C_t^{\text{общ}}$, мг/л	СОЕ _{сум} , мг/г	рН	Вклад деструкции		$F_t^{\text{общ}}$
				$C_t^{\text{дестр}}$, мг/л	$\Delta_{\text{дестр.}}$ %	
0,5	37	9,25	8,67	13	26,0	0,500
1,0	23	12,75	8,60	20	46,5	0,689
2,0	20	13,5	8,52	19	48,7	0,730
4,0	16	14,5	8,35	20	55,5	0,784
6,0	14	15,0	8,27	17	54,8	0,811
24	11	15,75	7,85	16	59,3	0,851

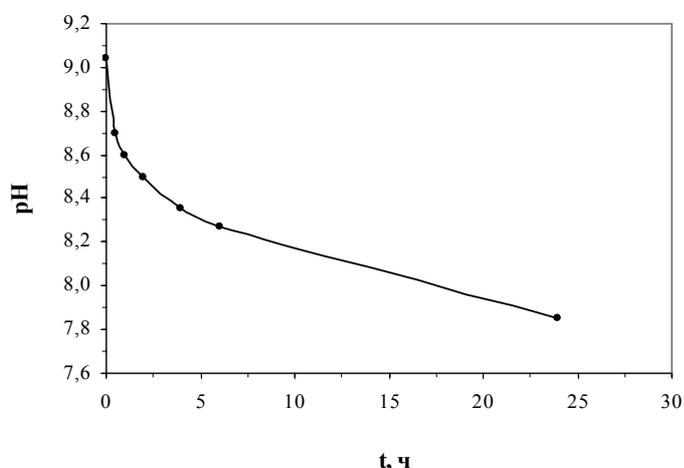


Рис. 9. Зависимость рН сточной воды автомойки от времени контакта с иммобилизованными клетками микроорганизмов на АН-3

Как видно из полученных экспериментальных данных, снижение величины рН сточной воды в зависимости от времени контакта с иммобилизованными клетками отрицательно сказывается на эффективности процесса биодеструкции. Степень очистки $F_t^{общ}$ составляет 0,851 за 24 часа.

Анализируя изменение равновесной концентрации НУ в сточной воде во времени, было отмечено, что на последней стадии процесса, по истечении суток значение рН системы стало ниже 8, при этом содержание НУ в сточной воде уменьшилось незначительно. Далее, с целью повышения эффективности процесса биодеструкции НУ в изучаемом объекте был проведен эксперимент с коррекцией рН (таблица 12). Поддержание рН в пределах значений 8÷9 должно способствовать более результативному процессу биодеструкции НУ.

Таблица 12. Параметры извлечения НУ из сточной воды автомойки нетканым материалом АН-3 с иммобилизованными клетками (с коррекцией рН в пределах 8÷9)

Время контакта, ч	$C_t^{общ}$, мг/л	СОЕ _{сум} , мг/г	рН	Вклад деструкции		$F_t^{общ}$
				$C_t^{дестр}$, мг/л	$\Delta_{дестр.}$, %	
0,5	35	9,75	8,61	15	30	0,527
1	23	12,75	8,43	20	46,5	0,689
2	19	13,75	8,30	20	51,3	0,743
4	17	14,25	8,21	19	52,7	0,770
6	16	14,50	8,19	15	48,4	0,784
24	9	16,25	8,00	18	66,7	0,878

Для наглядного сравнения на рис. 10 приведены зависимости изменения степени извлечения НУ для процесса биосорбции с коррекцией рН и без коррекции и для чисто сорбционного процесса.

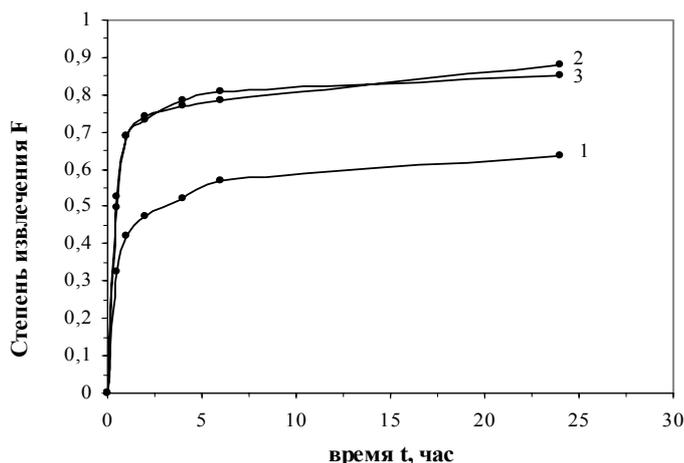


Рис. 10. Зависимость степени извлечения НУ сорбентом АН-3 (1) и АН-3 с иммобилизованными клетками с коррекцией рН (2) и без коррекции рН (3)

Эффект удаления ДД из сточной воды автомойки биосорбентом в сравнении с процессом сорбции очевиден (рис. 8, 10). Коррекция же рН не дала заметного улучшения по степени извлечения НУ из сточной воды автомойки. Остаточная

концентрация НУ значительно превышала ПДК_{р.х.} = 0,05 мг/л и составляла 9,0 мг/л (без коррекции рН – 11,0 мг/л).

На графике адекватности степеней удаления НУ из сточной воды автомойки и из модельной водной эмульсии ДД показано, что коэффициенты корреляции для процесса с коррекцией рН и без коррекции (рис. 11) очень высоки, прямые практически совпадают. Уравнения зависимости $F_t^{\text{общ}}$ сточной воды автомойки от $F_t^{\text{общ}}$ эмульсии ДД на материале АН-3 имеют следующий вид:

- для процесса биосорбции с коррекцией рН: $y = 0,9431x + 0,0109$; $r = 0,998$
- для процесса биосорбции без коррекции рН: $y = 0,9469x + 0,0041$; $r = 0,999$.

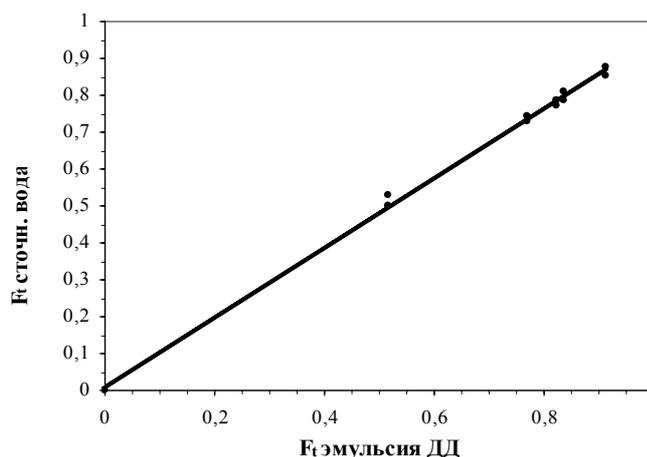


Рис. 11. Зависимость степеней удаления НУ из сточной воды автомойки и из водной эмульсии ДД биосорбентом на основе АН-3

Таким образом, существенного влияния рН среды на процесс биодеструкции практически не выявлено и поэтому в следующих экспериментах было интересно изучить влияние добавления питательных веществ на интенсификацию процесса биодеструкции. В таблице 13 приведены результаты эксперимента по биодеструкции НУ за 24 часа для трех проб, отличающихся количеством вводимых питательных веществ.

Таблица 13. Параметры извлечения НУ из сточной воды автомойки нетканым материалом АН-3 с иммобилизованными клетками за 24 часа

№ опыта	C _т , мг/л	рН		СОЕ _{сум} , мг/г	F _t	Количество питательных веществ
		рН _{исх}	рН _{кон}			
1	12	9,17	7,90	15,50	0,838	Уменьшенное в 2 раза
2	9	9,25	8,10	16,25	0,878	Рекомендуемое
3	5	9,45	8,64	17,25	0,932	Увеличенное в 2 раза

Данные, приведенные в таблице 13, показывают то, что равновесная концентрация НУ в опыте 3, где использовалась добавка из двойного количества питательных веществ, уменьшилась до значения 5 мг/л, тогда как при варианте биодеструкции с коррекцией рН она составляла 9 мг/л, а без коррекции - 11 мг/л. При этом конечное значение рН оказалось равным 8,64, следовательно, можно сказать, что оптимальные значения рН лежат в области 8 ÷ 9, в то время как при рН меньше 8 процесс биодеструкции практически прекращается.

В таблицу 14 сведены все данные, полученные в экспериментах по интенсификации процесса биодеструкции, в т.ч. без добавления питательных веществ и без коррекции рН.

Таблица 14. Параметры извлечения НУ из сточной воды автомойки нетканым материалом АН-3 с иммобилизованными клетками за 24 часа

C _t мг/л	рН		СОЕ _{сумь} , мг/г	F	Примечание
	рН _{исх}	рН _{кон}			
15	9,00	7,89	14,75	0,797	Без добавления пит. веществ
11	9,04	7,85	15,75	0,851	Без коррекции рН
9	9,02	8,00	16,25	0,878	С коррекцией рН
5	9,45	8,64	17,25	0,932	С двойной дозой пит. веществ

Полученные экспериментальные данные позволили получить логарифмические зависимости равновесной концентрации НУ от времени контакта с нетканым материалом АН-3 с иммобилизованными клетками в процессе сорбции и биодеструкции:

$\ln C_t = -0,1559 \cdot t + 3,9608$ ($r=0,95$) для процесса сорбции;

$\ln C_t = -0,3715 \cdot t + 3,6808$ ($r=0,88$) для процесса биосорбции без коррекции рН;

$\ln C_t = -0,3764 \cdot t + 3,6509$ ($r=0,92$) для процесса биосорбции с коррекцией рН;

По этим уравнениям можно составить прогноз достижения предельно допустимой концентрации нефтяных углеводородов в сточной воде. Зависимости построены для периодов наиболее интенсивной сорбции и биодеструкции. Решив уравнения, можно сделать вывод о времени, необходимом для достижения уровня ПДК. Так для процесса сорбции оно составляет почти 48 часов, а для процесса биодеструкции с коррекцией рН - 18 часов.

Заключение

В результате работы был модифицирован и уточнен гравиметрический метод определения концентрации нефтяных углеводородов на примере эмульсии додекана. Метод позволяет учесть количество легколетучих фракций нефтяных углеводородов, потери которых происходят при испарении растворителей.

Проведенные исследования сорбции и биодеструкции неткаными материалами на основе полипропиленового (ПП) и акрилонитрильного волокна (АН-3) с иммобилизованными клетками *Pseudomonas* и *Rhodococcus* подтвердили целесообразность и перспективность использования биологического способа очистки загрязненной нефтепродуктами воды. Кроме того, полученные биосорбенты полностью отвечают одному из основных требований, предъявляемому к иммобилизованным системам в биотехнологических процессах, - многократному использованию (оксидазная активность клеток микроорганизмов сохраняется в течение длительного времени, т.е. клетки не теряют своей жизнеспособности), что подтверждено экспериментально. При использовании материала с иммобилизованными клетками мы имеем саморегенерирующуюся систему для удаления нефтепродуктов, где не происходит накопления сорбированного вещества, т.к. микроорганизмы деструктируют углеводороды как при контакте материала с эмульсией, так и в самом материале, адсорбировавшем НУ, после разделения фаз,

что в дальнейшем исключает необходимость регенерации сорбента (отделение нефтепродуктов) и последующий вывоз и утилизацию отходов. Исследование деструктирующей способности иммобилизованных клеток показало, что степень биоремедиации и удельная скорость биодеструкции зависят от количества субстрата, наличия минеральных элементов и рН среды.

Сделан прогноз по времени достижения ПДК_{р.х.} по ДД на примере модели водной эмульсии: при условии коррекции рН время составило бы 1,3 суток для ПП с иммобилизованными клетками, 1 сутки для АН-3 с иммобилизованными клетками. Для реальной пробы сточной воды автомойки, загрязненной НУ, время достижения ПДК_{р.х.} по прогнозу составит для сорбции 48 часов, для биодеструкции – 18 часов, что значительно меньше, чем в примерах биоремедиации, описанных в литературе.

Список литературы

1. Аренс В.Ж. Нефтяные загрязнения: как решить проблему? / В.Ж. Аренс, О.М. Гридин, А.Л. Яншин // Экология и промышленность России. – 1999, №9. – с. 33 – 36.
2. Пономорев В. Г., Иокимис Э. Г., Монгайт И. Л. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М.: Химия, 1985. - 256 с.
3. Namoda M.F. Treatment of phenolic wastes in an aerated submerged fixed-film (ASFF) bioreactor/M.F. Namoda, A.H. Al-Haddat, M.f. Abl-El-Bary//J. Biotechnology – 1987. – V.5, N 4. – P. 279-292.
4. Фостер К.Ф. Экологическая биотехнология//К.Ф. Фостер, Д.А. Вейз. – Л.: Химия, 1990. – 282 с.
5. Кузубова Л. И., Морозов С. В. Очистка нефтесодержащих сточных вод. Новосибирск: Химия, 1992. - 72 с.
6. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных и очищенных сточных вод методом колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием. ПНД Ф 14.1:2.116-97. М.; 1997.
7. Бельков В.В. Биоремедиация: принципы, проблемы, подходы // Биотехнология. 1995. № 3 - 4. с. 20 – 27.

Self-regenerating sorbents for water cleaning from oil hydrocabons

Leykin Y.A., Cherkasova T.A., Smagina N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow

Cleaning of water from oil hydrocarbons by bio-sorbents with immobilized cells of microorganisms has been studied. The results of experiments with the water emulsion of dodecane have demonstrated that bio-sorbents are effective self-regenerating systems for long use. These sorbents provide water cleaning to standard LAC of oil (0.05 mg/l). Self-regeneration sorbents has been tested on real foul water after car wash and it has been shown that LAC value of oil can be achieved after 48 hours for sorption process and after 18 hours for biosorption process.

Keywords: sorption, self-regeneration, water cleaning, oil hydrocarbons, immobilized cells, biological degradation.