



УДК 628.163:579.63:665.7

## Вермикулитовый сорбент для очистки воды от нефтяных углеводородов

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

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

Поступила 30.10.2008 г.

### Аннотация

Исследован процесс извлечения додекана из водной эмульсии вермикулитом с иммобилизованными клетками нефтеокисляющих микроорганизмов. Показана высокая эффективность процесса и возможность многократного использования биосистемы за счет саморегенерации сорбента. По экспериментальным данным получены уравнения, позволяющие прогнозировать время достижения величины предельно допустимой концентрации (ПДК) нефтепродуктов в природных водах.

**Ключевые слова:** саморегенерация, нефтяные углеводороды, очистка воды, вермикулит с иммобилизованными клетками

It has been studied the process of dodecane extraction from water emulsion by vermiculite immobilized with the oil oxidizing microorganisms. It has been demonstrated the high efficiency of the process and the reusability of a bio-system due to sorbent autoregeneration. Basing on the experimental data the equations predicting oil-chemicals action levels have been derived.

**Key words:** autoregeneration, water cleaning, oil hydrocarbons, vermiculite immobilized with the oil oxidizing microorganisms.

### Введение

Анализ методов ликвидации нефтяных поверхностных загрязнений вод показывает, что качественное удаление нефтяных загрязнений не обходится без применения различных сорбентов.

В настоящее время уделяется много внимания новым, высокоэффективным технологиям, которые базируются на применении биосорбентов, объединяющих между собой достоинства сорбционного и биодеструктивного методов ликвидации нефтяных загрязнений. Биодеструктивные сорбенты локализуют нефтяные загрязнения и разрушают адсорбированные нефтепродукты биологическим методом. При таком сочетании методов можно достичь весьма высокой эффективности очищения загрязнений при оптимальных условиях [1,2].

Одним из важных преимуществ иммобилизованных клеток микроорганизмов является сохранение ими в течение длительного времени окислительной способности после многократного использования. Применение биоактивированного сорбента значительно ускоряет деструкцию нефти в водоемах. Внесение

биосорбента уменьшает содержание нефтепродуктов во всех формах нахождения – в пленке, в воде, в донных отложениях, что соответствует современным взглядам на проблему по использованию недорогих простых методов очистки сред от нефти, активизирующих природные процессы самоочищения [3].

### Теоретическая часть

В качестве твердофазной подложки для иммобилизации клеток микроорганизмов нами был выбран вермикулитовый сорбент марки «Версойл», который производится на основе природного минерала, образующегося в результате выветривания магнезиально-железистых слюд. Минерал относится к классу слоистых силикатов, обладает 100%-ой плавучестью, его состав –  $Mg_x(Mg,Fe)_{3-x}[AlSi_3O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$ .

Характер поверхности Версойла обуславливает его способность адсорбировать значительное количество нефтепродуктов (нефтеемкость Версойла составляет 6-12 г/г сорбента в зависимости от вязкости нефтепродукта).

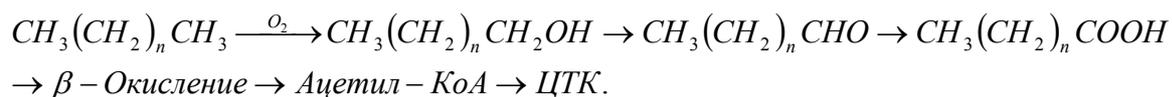
Версойл особенно эффективен в качестве носителя нефтеокисляющей микрофлоры. Он обеспечивает активную микробную колонизацию, быстрое образование биопленки и ее адаптацию к различным видам загрязнений и природным условиям, активизирует местную углеродоокисляющую микрофлору [4].

Значительная удельная поверхность биопленки на сорбенте на несколько порядков снижает нагрузку по органическим веществам на единицу площади поверхности прикрепленных микроорганизмов. Это приводит к образованию специфической, качественно иной микрофлоры в составе биопленки, способной к более полному окислению загрязняющих веществ. Следствием этого является интенсификация процессов биохимического окисления углеводородов в воде и донных отложениях.

В данном варианте иммобилизации микроорганизмов используется естественная способность многих микроорганизмов закрепляться на разнообразных твердых или гелеобразных носителях и продолжать свою жизнедеятельность в таком обездвиженном состоянии. Нерастворимые материалы, которые служат основой матриц подобных носителей, могут быть как органическими веществами, так и неорганическими соединениями (типа силикагелей), как синтетическими производными, так и природными продуктами [3].

В природе среди бактерий углеродоокисляющая микрофлора в основном представлена следующими родами: *Rhodococcus*, *Corynebacterium*, *Nocardia*, *Arthrobacter*, *Acinetobacter*, *Micrococcus*, *Pseudomonas* [5]. Нами были выбраны три вида, два из которых принадлежат роду *Pseudomonas* и один – *Rhodococcus*. Так, углеродоокисляющие бактерии рода *Rhodococcus* развиваются на контакте нефти с водой при ее концентрации в среде выше 0,1%, в то время как бактерии *Pseudomonas* используют лишь растворенные в воде компоненты нефти.

Процесс деструкции НУ на сорбентах с иммобилизованными консорциумами микроорганизмов, обладающими способностью окислять НУ практически до воды ( $H_2O$ ) и углекислого газа ( $CO_2$ ), являются достаточно сложным процессом. Первая стадия – наиболее медленная, она заключается в первичном окислении одного из атомов углеводорода и образовании спирта, последующие стадии образования альдегида, кислоты, или карбоксилированной кислоты, являются более быстрыми.



Скорость реакций и их последовательность зависят от вида и содержания ферментов, которые выполняют роль катализаторов. Ферменты ускоряют только те реакции, которые протекают самопроизвольно, но с очень малой скоростью. Активность ферментов зависит от температуры, рН и присутствия в сточной воде различных веществ [6-9].

## Эксперимент

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

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

Иммобилизацию нативных клеток микроорганизмов, два вида из которых являлись представителями рода *Pseudomonas* (К-5-25, К-2) и один - рода *Rhodococcus* (EriA.2-4M), проводили одновременно с их активацией. Клетки микроорганизмов по 1 г каждого вида помещали в 1 л буфера с питательной средой ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NH_4^+$ ) и перемешивали. Далее навеску твердофазного носителя (вермикулита), равную  $0,4 \pm 0,002$  г, помещали в 100 мл приготовленной суспензии клеток и выдерживали в течение 48 часов в термостате при температуре 29-30 °С. Готовый биоматериал отделяли от жидкой фазы, промывали тремя порциями по 10 мл калий-фосфатного буфера и направляли на биодеструкцию ДД. Процесс осуществляли в статических условиях при постоянном перемешивании на перемешивающем устройстве «ЭКРОС» (модель 6410) при температуре 20-22 °С. Изменение концентрации ДД наблюдали во времени, определяя ее до и после контакта с материалом гравиметрическим методом анализа содержания нефтепродуктов в воде [10].

Сорбционные свойства вермикулита изучали на модельной эмульсии ДД с исходной концентрацией 100 мг/л и 643 мг/л. Время контакта - 24 часа. Вклад биодеструкции в процесс удаления ДД из его водной эмульсии изучали при различных исходных концентрациях ДД: 50, 100 и 200 мг/л. Причем были проведены последовательные исследования трех одинаковых эмульсий с исходной концентрацией 100 мг/л на одном и том же биосорбенте с целью оценки возможности многократного использования иммобилизованной системы. Навеска вермикулита и вермикулитового биосорбента во всех экспериментах составляла  $0,4 \pm 0,002$  г, объем эмульсии - 100 мл.

## Обсуждение результатов

### 1. Исследование сорбционных свойств вермикулита марки «Версойл»

До начала процесса иммобилизации клеток на вермикулите предварительно были изучены сорбционные свойства данного материала на модельной эмульсии ДД с исходной концентрацией 100 мг/л и 643 мг/л. По полученным результатам была

определена эффективность извлечения ДД из эмульсии  $F_t$  (%) по формуле:  $F_t = (C_0 - C_t) \cdot 100 / C_0$ , где  $C_0$  – исходная концентрация ДД (мг/л),  $C_t$  – концентрация ДД в эмульсии после контакта с сорбентом через 24 часа (мг/л). В таблице 1 приведены результаты сорбции на вермикулите.

Таблица 1. Параметры процесса сорбции ДД на вермикулите при различных исходных концентрациях ДД за 24 часа

$C_0$ , мг/л	$C_t$ , мг/л	F, %
643	3,2	99,5
100	6,5	93,5
100	4,0	96,0
100	4,0	96,0
100	4,0	96,0

Проведенные исследования процесса сорбции ДД на вермикулите показали хорошую воспроизводимость результатов и весьма высокую эффективность извлечения ДД (93,5 – 99,5 %). Однако остаточная концентрация ДД после 24 часов контакта эмульсии с сорбентом не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к качеству природных вод рыбохозяйственного значения с ПДК<sub>р.х.</sub>=0,05 мг/л. Кроме того, основными недостатками вермикулита, используемого в качестве сорбента, являются сравнительно небольшая емкость поглощения, плохие кинетические и фильтрационные свойства, неустойчивость в кислых средах. После полного насыщения сорбента потребуется его регенерация, что влечет за собой дополнительные материальные и временные затраты, а так же образование вторичных отходов, которые требуют утилизации.

Для интенсификации процесса извлечения ДД из водной эмульсии была проведена иммобилизация клеток микроорганизмов на вермикулите марки «Версойл» с целью получения саморегенерирующегося сорбента и исследованы его свойства.

## 2. Результаты эксперимента по многократному использованию биосорбента

Таблица 2. Основные параметры процесса биодеструкции ДД в трех последовательных циклах при  $C_0=100$  мг/л

Время t, час	(I цикл)			(II цикл)			(III цикл)		
	$C_t$ , мг/л	$F_t$	$\ln(1-F_t)$	$C_t$ , мг/л	$F_t$	$\ln(1-F_t)$	$C_t$ , мг/л	$F_t$	$\ln(1-F_t)$
0	100	0	-	100	0	-	100	0	-
24	10,0	0,900	-2,303	12,0	0,880	-2,120	14,0	0,860	-1,966
48	6,3	0,937	-2,765	6,8	0,932	-2,688	7,2	0,928	-2,631
72	4,0	0,960	-3,219	5,3	0,947	-2,937	6,0	0,94	-2,813
96	2,5	0,975	-3,689	2,5	0,975	-3,689	3,4	0,966	-3,381
120	1,6	0,984	-4,135	1,4	0,986	-4,269	2,0	0,980	-3,912

В таблице 2 приведены остаточные концентрации ДД в эмульсии ( $C_t$ ) за время контакта ( $t$ ) с иммобилизованным сорбентом. На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны степени извлечения ДД ( $F_t$ ) из приготовленной водной эмульсии с исходной концентрацией  $C_0 = 100$  мг/л по формуле:  $F_t = (C_0 - C_t)/C_0$ .

На рисунке 1 представлены зависимости  $\ln(1-F_t)=f(t)$  по I, II и III циклам.

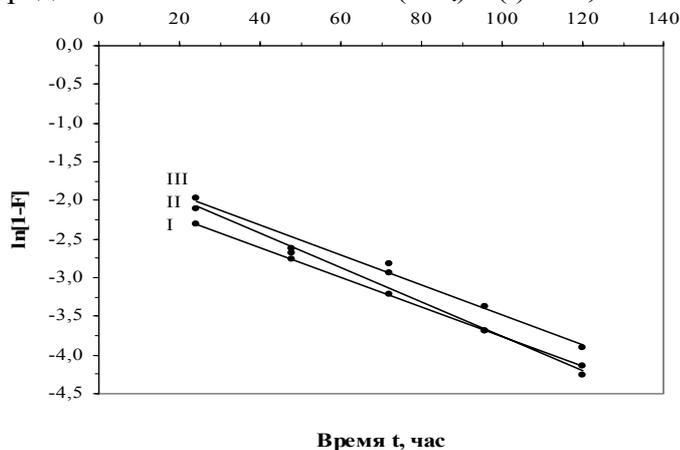


Рис. 1. Зависимости  $\ln(1-F_t)$  от времени  $t$  для I, II, III циклов ( $C_0=100$  мг/л)

В первых трех циклах процесс подчиняется линейному уравнению в координатах логарифмической скорости  $\ln(1-F_t) = A - B \cdot t$ . Полученные уравнения для циклов I, II и III, соответственно, имеют вид:

$$\ln(1-F_t) = -0,01912 \cdot t - 1,84520 \quad (1)$$

$$\ln(1-F_t) = -0,02207 \cdot t - 1,55146 \quad (2)$$

$$\ln(1-F_t) = -0,01934 \cdot t - 1,54817 \quad (3)$$

В таблице 3 приведены основные параметры кинетических уравнений, полученных для данного блока.

Таблица 3. Основные параметры кинетических уравнений  $\ln(1-F_t) = A - B \cdot t$  для 3-х последовательных циклов с  $C_0=100$  мг/л

Параметры	I цикл	II цикл	III цикл	$X_{\text{средн.}}$	Ст. откл.	Отн.%
Константа А	-1,8452	-1,5515	-1,5482	-1,6483	0,171	10,3
Константа В	0,01912	0,02207	0,01934	0,02018	0,002	8,1
Величина достоверности аппроксимации $r^2$	0,9999	0,9812	0,9797	0,9869	0,011	1,1
Коэффициент корреляции, $r$	1,000	0,991	0,990	0,9934	0,006	0,6

Как видно, константа В является величиной достаточно постоянной, с относительной погрешностью 8,1%; константа А имеет большую погрешность – 10,3%. Все уравнения показали высокие коэффициенты корреляции, больше, чем 0,98. В результате полученного блока данных можно было оценить описательную возможность данного подхода к остаточной концентрации ДД.

Общее уравнение, полученное для средних параметров А и В (табл. 3), имеет следующий вид:

$$\ln(1-F_t) = A - B \cdot t = -1,6483 - 0,02018 \cdot t \quad (4)$$

В таблице 4 приведены экспериментальные величины  $C_t$ , а также величины  $C_t$ , рассчитанные по индивидуальным уравнениям (1, 2, 3) для каждого цикла и по общему уравнению (4).

Таблица 4. Величины концентраций ДД, полученные экспериментально и рассчитанные по индивидуальным и общему уравнению

Время t, час	Цикл	$C_t^{\text{эксп.}}$ , мг/л	$C_t^{\text{расч.}}$ , мг/л (уравнения 1,2,3)	$C_t^{\text{расч.}}$ , мг/л (уравнение 4)
24	I	10,0	9,3	11,9
48		6,3	5,5	7,3
72		4,0	3,2	4,5
96		2,5	1,9	2,8
120		1,6	1,1	1,7
24	II	12,0	12,5	11,9
48		6,8	7,3	7,3
72		5,3	4,3	4,5
96		2,5	2,5	2,8
120		1,4	1,5	1,7
24	III	14,0	13,4	11,9
48		7,2	8,4	7,3
72		6,0	5,3	4,5
96		3,4	3,3	2,8
120		2,0	2,1	1,7

На рисунке 2 представлены кривые адекватности для зависимости  $C_t^{\text{расч.}}$  от  $C_t^{\text{эксп.}}$ : 1 – концентрации рассчитаны по индивидуальному уравнению для каждого цикла; 2 – по общему уравнению. Уравнения зависимостей имеют следующий вид: для №1  $C_t^{\text{расч.}} = 1,0059 \cdot C_t^{\text{эксп.}} - 0,2547$  ( $r=0,987$ ); для №2  $C_t^{\text{расч.}} = 0,9452 \cdot C_t^{\text{эксп.}} + 0,2721$  ( $r=0,968$ )

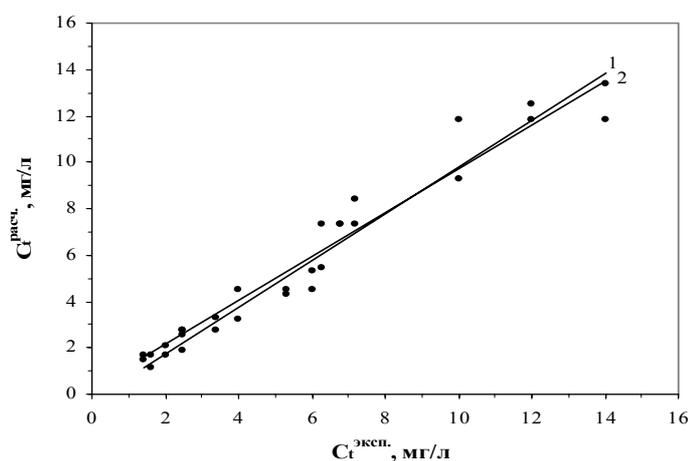


Рис. 2. Зависимость  $C_t^{\text{расч.}}$  от  $C_t^{\text{эксп.}}$

Таким образом показано, что зависимость  $C_t^{\text{расч.}}$  по индивидуальным уравнениям от  $C_t^{\text{эксп.}}$  имеет несколько больший коэффициент корреляции, чем зависимость, полученная по средним величинам А и В. Столь высокий коэффициент корреляции позволяет утверждать, что данный подход обладает определенной прогнозирующей способностью, и, кроме того, идентичность полученных данных позволяет утверждать, что в пределах  $\pm 10\%$  (что вполне допустимо для константы)

эти величины – идентичны, т.е. не наблюдается существенного различия эффективности удаления ДД, вносимой процессом биодеструкции в I – III циклах. Время, необходимое для удаления ДД из водной среды до достижения требуемых концентраций ДД, можно рассчитать по уравнению, полученному на основе зависимостей  $\ln(1-F_t) = A - B \cdot t$  и  $(1-F_t) = C_t/C_0$ :

$$t_{\text{ПДК}} = \left[ A - \ln \frac{C_{\text{ПДК}}}{C_{\text{исх}}} \right] / B \quad (5)$$

В таблице 5 приведены рассчитанные по уравнению 5 величины времени извлечения ДД, необходимые для достижения заданных концентраций ДД в эмульсии: 10; 1,0; 0,05 и 0,01 мг/л. Расчеты проведены для каждого цикла в отдельности (по индивидуальному уравнению) и по общему уравнению.

Таблица 5. Время достижения заданных концентраций ДД в процессе его удаления из водной эмульсии на вермикулитовом биосорбенте

№ расчетного уравнения	А	В	Время удаления ДД (часы) из эмульсий до заданной концентрации ДД, мг/л:				Время удаления ДД (сутки) из эмульсий до заданной концентрации ДД, мг/л:			
			10,0	1,0	0,05	0,01	10,0	1,0	0,05	0,01
1	-1,8452	0,01912	24	144	301	385	1,0	6,0	12,5	16,0
2	-1,5515	0,02207	34	138	274	347	1,4	5,8	11,4	14,5
3	-1,5482	0,01934	39	158	313	396	1,6	6,6	13,0	16,5
4 (общее)	-1,6483	0,02018	32	147	295	375	1,3	6,1	12,3	15,6
						$X_{\text{средн}}$	1,3	6,1	12,3	15,7
						ст.откл.	0,3	0,3	0,3	0,7
						отн. %	19,4	5,6	5,5	5,6

Как видно, рассчитанные величины времени удаления ДД составляют от 1,3 до 16 суток в зависимости от требуемой конечной концентрации ДД, причем для разных уравнений величины среднего времени деструкции не превышают 5,6 отн.%, что вполне пригодно для практических результатов.

### 3. Эффективность удаления ДД при различных его исходных концентрациях

Параллельно с исследованиями эффективности извлечения ДД биосорбентом из эмульсии с концентрацией ДД 100 мг/л были исследованы эмульсии с исходной концентрацией 50 и 200 мг/л. В таблице 6 представлены экспериментальные результаты при изменяющейся исходной концентрации. Для  $C_0=100$  мг/л приведены данные по первому циклу. На основе полученных результатов были рассчитаны степени извлечения ДД из эмульсии  $F_t$ .

По полученным экспериментальным и расчетным данным были построены зависимости  $\ln(1-F_t)=f(t)$  (рис. 3, 4, 5).

Как видно из рисунков, в координатах логарифмической зависимости для всех 3-х концентраций имеем прямую линию. Наибольшие проблемы возникают с концентрацией 50 мг/л. Первая точка значительно отклоняется от последующих. Это, по-видимому, связано с тем, что при более малых концентрациях НУ наблюдается дефицит биогенного продукта, и в этом случае скорость его извлечения

несколько уменьшается. На рисунке 5 приведены две зависимости, одна из которых построена без учета первой точки.

Таблица 6. Основные параметры удаления ДД вермикулитовым биосорбентом при различной исходной концентрации ДД в эмульсии

Время t, час	C <sub>0</sub> =200 мг/л			C <sub>0</sub> =100 мг/л (I)			C <sub>0</sub> =50 мг/л		
	C <sub>t</sub> , мг/л	F <sub>t</sub>	ln(1-F <sub>t</sub> )	C <sub>t</sub> , мг/л	F <sub>t</sub>	ln(1-F <sub>t</sub> )	C <sub>t</sub> , мг/л	F <sub>t</sub>	ln(1-F <sub>t</sub> )
0	200	0	-	100	0	-	50	0	-
24	6,0	0,970	-3,507	10,0	0,900	-2,303	6,8	0,864	-1,995
48	4,0	0,980	-3,912	6,3	0,937	-2,765	5,9	0,882	-2,137
72	2,6	0,987	-4,343	4,0	0,960	-3,219	3,5	0,930	-2,659
96	1,9	0,991	-4,656	2,5	0,975	-3,689	2,0	0,960	-3,219
120	0,9	0,996	-5,404	1,6	0,984	-4,135	1,3	0,974	-3,650

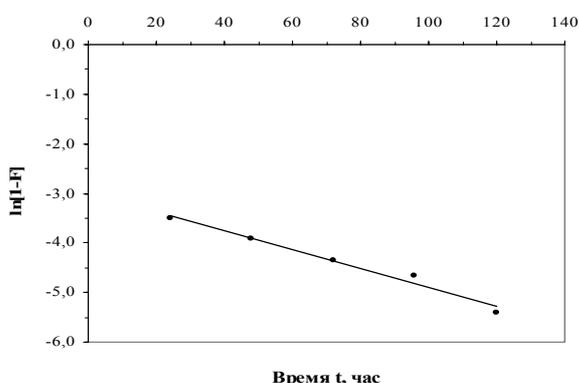


Рис. 3. Зависимость  $\ln(1-F_t)$  от времени t (C<sub>0</sub>=200 мг/л)

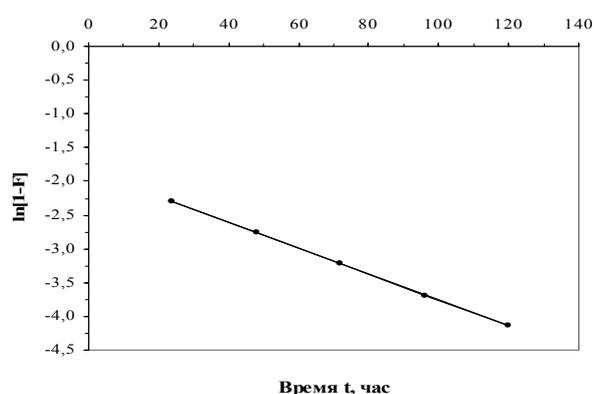


Рис. 4. Зависимость  $\ln(1-F_t)$  от времени t (C<sub>0</sub>=100 мг/л – I цикл)

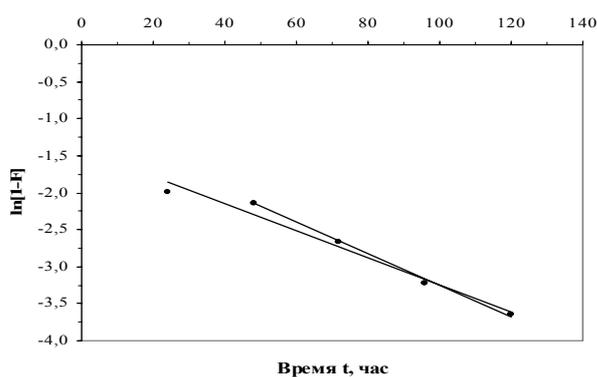


Рис. 5. Зависимость  $\ln(1-F_t)$  от времени t (C<sub>0</sub>=50 мг/л)

Для каждой зависимости были получены уравнения вида:  $\ln(1-F_t) = A - B \cdot t$ . В таблице 7 представлены параметры этих уравнений.

Из таблицы 7 видно, что константа A в уравнениях существенно меняется, в то время как константа B, равная  $0,0188 \pm 0,0004$ , практически остается постоянной. Таким образом, можно использовать данную зависимость для изменяющейся концентрации НУ.

Таблица 7. Основные параметры кинетических уравнений  $\ln(1-F_t) = A - B \cdot t$  при изменяющейся исходной концентрации ДД

$C_0$ , мг/л	200	100 (I)	50*	$X_{\text{средн.}}$	Ст.откл.	Отн.%
$\ln C_0$	5,298	4,605	3,912	4,605	0,7	15,1
Константа А	-3,0027	-1,8452	-1,4147	-2,0875	0,8	-39,3
Константа В	0,01891	0,01912	0,01830	0,0188	0,0004	2,3
Величина достоверности аппроксимации, $r^2$	0,97795	0,99995	0,97306	0,9837	0,01	1,5
Коэффициент корреляции, $r$	0,989	0,999	0,986	0,991	0,01	0,7

\*для  $C_0=50$  мг/л - с учетом первой точки

В дальнейшем нами были рассмотрены две зависимости: первая – это зависимость параметра А от логарифма исходной концентрации  $A=f(\ln C_0)$  и вторая – линейная зависимость  $A=f(C_0)$ .

Уравнение прямой, представленной на рисунке 6, имеет вид:  $A = -1,1455 \cdot \ln C_0 + 3,1877$  с коэффициентом корреляции порядка 0,97.

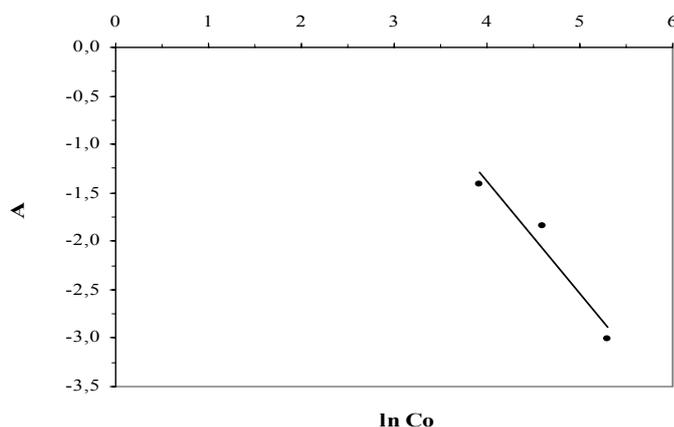


Рис. 6. Зависимость параметра А от логарифма изменяющейся исходной концентрации (для  $C_0=50$  мг/л с учетом первой точки)

В таблице 8 приведены те же параметры, что в таблице 7, но для концентрации  $C_0=50$  мг/л без учета первой точки.

Таблица 8. Основные параметры кинетических уравнений  $\ln(1-F_t) = A - B \cdot t$  при изменяющейся исходной концентрации ДД

$C_0$ , мг/л	200	100	50*	$X_{\text{средн.}}$	Ст.откл.	Отн.%
$\ln C_0$	5,298	4,605	3,912	4,605	0,7	15,1
Константа А	-3,0027	-1,8452	-1,1321	-1,9933	0,9	-47,4
Константа В	0,01891	0,01912	0,02124	0,01976	0,001	6,5
Величина достоверности аппроксимации, $r^2$	0,97795	0,99995	0,99734	0,992	0,01	1,2
Коэффициент корреляции, $r$	0,989	0,999	0,999	0,996	0,01	0,6

\*для  $C_0=50$  мг/л - без учета первой точки

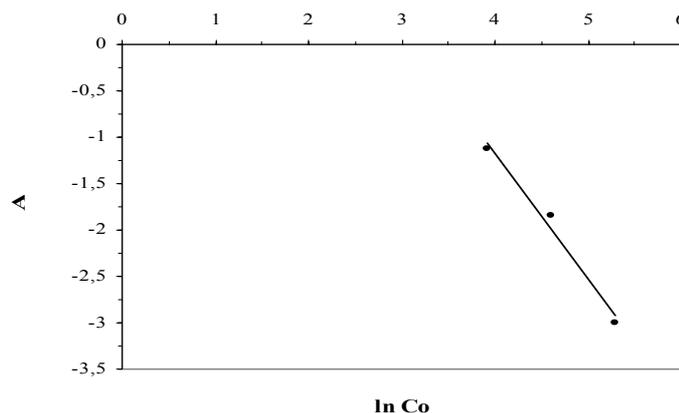


Рис. 6а. Зависимость параметра А от логарифма изменяющейся исходной концентрации (для  $C_0=50$  мг/л без учета первой точки)

Уравнение прямой, представленной на рисунке 6а, имеет вид:  $A = -1,3493 \cdot \ln C_0 + 4,2203$  с коэффициентом корреляции  $r=0,99$ .

Коэффициенты уравнений, полученных на рисунках 6 и 6а, следующие:

Рис.	a	b	г
6	3,1877	-1,1455	0,967
6а	4,2203	-1,3493	0,991

Как видно, в этом случае удается достаточно просто, заменив величину А на полученное аппроксимационное уравнение, достигнуть достаточно высокой точности.

Подставляя значения, получим уравнение:

$$\ln(1-F_t) = A - B \cdot t = [4,2203 - 1,3493 \cdot \ln C_0] - B \cdot t$$

В таблице 9 представлены данные по прогнозу расчетной концентрации по индивидуальным уравнениям из таблицы 8 и общему уравнению, имеющему вид:

$$C_t = C_0 \cdot \exp[(4,2203 - 1,3493 \cdot \ln C_0) - B_{\text{средн.}} \cdot t]$$

Таблица 9. Величины концентраций ДД, полученные экспериментально и рассчитанные по индивидуальным и общему уравнению логарифмической зависимости

$C_0$ , мг/л	Время $t$ , час	$C_t^{\text{эксп.}}$ , мг/л	$C_t^{\text{расч.}}$ , мг/л (по индивидуальным уравнениям)	$C_t^{\text{расч.}}$ , мг/л (по общему уравнению)
200	24	6,0	6,3	6,7
	48	4,0	4,0	4,1
	72	2,6	2,5	2,6
	96	1,9	1,6	1,6
	120	0,9	1,0	1,0
100	24	10	10,0	8,5
	48	6,3	6,3	5,3
	72	4,0	4,0	3,3
	96	2,5	2,5	2,0
	120	1,6	1,6	1,6
50	48	5,9	5,8	5,3
	72	3,5	3,5	3,3
	96	2,0	2,1	2,0
	120	1,3	1,3	1,3

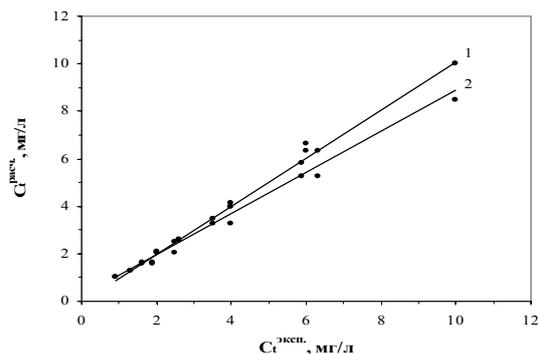


Рис. 7. Зависимость  $C_t^{\text{расч.}}$  от  $C_t^{\text{эксп.}}$  (1 – по индивидуальным уравнениям, 2 – по общему уравнению логарифмической зависимости)

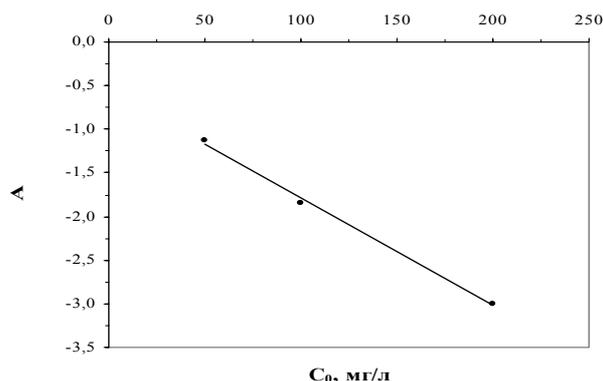


Рис. 8. Линейная зависимость параметра А от исходной концентрации

Уравнения имеют вид: 1 -  $C_t^{\text{расч.}} = 1,00701 \cdot C_t^{\text{эксп.}} - 0,02170$  ( $r=0,999$ ), 2 -  $C_t^{\text{расч.}} = 0,8654 \cdot C_t^{\text{эксп.}} + 0,2254$  ( $r=0,981$ )

Как видно, обе зависимости показывают достаточно высокие коэффициенты корреляции ( $>0,98$ ) по всем экспериментальным данным.

Однако, наилучшие результаты были получены в линейной форме, когда величина А заменялась на величину  $(a + b \cdot C_0)$ . Зависимость построена по данным таблицы 8 и приведена на рисунке 8. Полученное уравнение имеет вид:  $A = -0,01234 \cdot C_0 - 0,5534$  с коэффициентом корреляции  $r=0,999$ .

В таблице 10 приведены экспериментальные и расчетные данные по индивидуальным уравнениям и по общему уравнению линейной зависимости, имеющему вид:

$$C_t^{\text{расч.}} = C_0 \cdot \exp(a - b \cdot C_0 - V_{\text{средн.}} \cdot t) = C_0 \cdot \exp(-0,5534 - 0,01234 \cdot C_0 - V_{\text{средн.}} \cdot t)$$

Таблица 10. Величины концентраций НУ, полученные экспериментально и рассчитанные по индивидуальным и общему уравнению линейной зависимости

$C_0$ , мг/л	Время t, час	$C_t^{\text{эксп.}}$ , мг/л	$C_t^{\text{расч.}}$ , мг/л (по индивидуальным уравнениям)	$C_t^{\text{расч.}}$ , мг/л (по общему уравнению)
200	24	6,0	6,3	6,1
	48	4,0	4,0	3,8
	72	2,6	2,5	2,3
	96	1,9	1,6	1,5
	120	0,9	1,0	0,9
100	24	10	10,0	10,4
	48	6,3	6,3	6,5
	72	4,0	4,0	4,0
	96	2,5	2,5	2,5
	120	1,6	1,6	1,6
50	48	5,9	5,8	6,0
	72	3,5	3,5	3,7
	96	2	2,1	2,3
	120	1,3	1,3	1,4

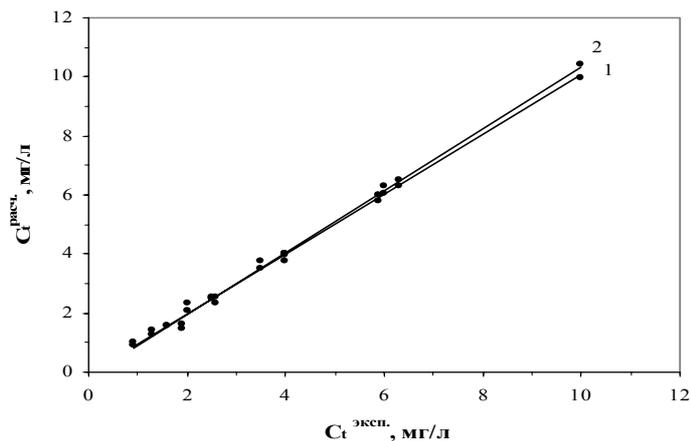


Рис. 9. Зависимость  $C_t^{\text{расч.}}$  от  $C_t^{\text{эксп.}}$ . (1 – по индивидуальным уравнениям, 2 – по общему уравнению линейной зависимости)

Уравнения имеют следующий вид: 1 -  $C_t^{\text{расч.}} = 1,00701 \cdot C_t^{\text{эксп.}} - 0,02170$  ( $r=0,999$ ),  
2 -  $C_t^{\text{расч.}} = 1,0423 \cdot C_t^{\text{эксп.}} - 0,1164$  ( $r=0,997$ )

В следующих таблицах (11, 12) представлены данные прогноза по времени достижения заданных концентраций ДД по всем сделанным исследованиям:

$$t_{\text{ДДК}} = \left[ A - \ln \frac{C_{\text{ДДК}}}{C_{\text{исх}}} \right] / B$$

Таблица 11. Время достижения заданных концентраций в процессе удаления ДД из эмульсии на вермикулитовом биосорбенте при изменяющейся исходной концентрации ДД (по индивидуальным уравнениям)

$C_0$ , мг/л	A	B	r	Время удаления ДД (часы) из эмульсий до заданной концентрации ДД, мг/л:				Время удаления ДД (сутки) из эмульсий до заданной концентрации ДД, мг/л:			
				10	1,0	0,05	0,01	10	1,0	0,05	0,01
100	-1,8452	0,01912	1,000	24	144	301	385	1,0	6,0	12,5	16,1
100	-1,5515	0,02207	0,991	34	138	274	347	1,4	5,8	11,4	14,5
100	-1,5482	0,01934	0,990	39	158	313	396	1,6	6,6	13,0	16,5
200	-3,0027	0,01891	0,989	-	121	280	365	-	5,1	11,7	15,2
50	-1,1321	0,02124	0,999	22	131	272	348	0,9	5,5	11,3	14,5
X <sub>средн</sub>								1,2	5,8	12,1	15,8
ст.откл.								0,3	0,6	0,8	0,9
отн. %								27,8	9,9	6,2	6,0

С учетом линейной зависимости коэффициента A от исходной концентрации:  $A=(a + b \cdot C_0)$ , получаем уравнение:

$$t_{\text{ДДК}} = \left[ A_{\text{расч.}} - \ln \frac{C_{\text{ДДК}}}{C_0} \right] / B_{\text{средн.}} = \left[ (a + b \cdot C_0) - \ln \frac{C_{\text{ДДК}}}{C_0} \right] / B_{\text{средн.}}$$

где:  $a = -0,5534$ ,  $b = -0,01234$ ,  $B_{\text{средн.}} = 0,01976$

Таблица 12. Время достижения заданных концентраций ДД в процессе удаления из эмульсии на вермикулитовом биосорбенте при изменяющейся исходной концентрации ДД (с учетом линейной зависимости  $A=f(C_0)$ )

Исходная концентрация НУ, мг/л	А	В	г	А <sub>расч.</sub>	Время удаления ДД (часы) из эмульсий до заданной концентрации ДД, мг/л:				Время удаления ДД (сутки) из эмульсий до заданной концентрации ДД, мг/л:				
					10	1,0	0,05	0,01	10	1,0	0,05	0,01	
$C_0=200$ мг/л	-3,0027	0,01891	0,989	-3,021	-	115	267	348	-	4,8	11,1	14,5	
$C_0=100$ мг/л	-1,8452	0,01912	1,000	-1,787	26	143	294	376	1,1	5,9	12,3	15,7	
$C_0=50$ мг/л	-1,1321	0,02124	0,999	-1,170	22	139	290	372	0,9	5,8	12,1	15,5	
									Х <sub>ср.</sub>	1,0	5,5	11,8	15,2
									ст.откл.	0,1	0,6	0,6	0,6
									отн. %	11,3	11,2	5,2	4,1

Как видно из табл. 12, величины времени извлечения ДД до заданных концентраций достаточно близки между собой при различных исходных концентрациях. Погрешности времени деструкции в сутках показывают, что разница наблюдается лишь для больших концентраций (10 мг/л), потом падает для малых концентраций до 5-6 отн.%. В результате подобного подхода были обработаны данные по различной концентрации НУ. Как видно, в этом случае подобный подход позволяет успешно описать процесс удаления НУ из водной среды в указанных пределах.

## Заключение

Проведенные исследования процесса удаления НУ на примере ДД вермикулитом «Версойл» с иммобилизованными клетками *Pseudomonas* и *Rhodococcus* подтвердили целесообразность и перспективность использования биологического способа очистки воды, загрязненной нефтепродуктами. Кроме того, полученный биосорбент полностью отвечает одному из основных требований, предъявляемым 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 саморегенерирующую 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 дальнейший вывоз и утилизацию отходов.

В результате обработки экспериментальных данных сделан прогноз по времени достижения предельно допустимой концентрации нефтепродуктов в природных водах  $ПДК_{р.х.}=0,05$  мг/л: для трех различных исходных концентраций, превышающих норматив в тысячи раз, время достижения величины ПДК составляет в среднем 12 суток, что значительно меньше примеров 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. Бельков В.В. Биоремедиация: принципы, проблемы, подходы // Биотехнология. 1995. № 3 - 4. с. 20 – 27.
3. Кузубова Л. И., Морозов С. В. Очистка нефтесодержащих сточных вод. Новосибирск: Химия, 1992. - 72 с.
4. Месяц С.П., Кириллова Л.А., Едигарева Л.Н. Технология очистки водоемов от нефтяного загрязнения с использованием биоактивированного Версойла // Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых и освоения подземного пространства Северо-Запада России. Материалы Международной научной конференции, посв. 275-летию образования РАН, 23-25 марта 1999г., Апатиты. Ч.3. – Апатиты: ИЗД. КНЦ РАН, 2001. – С.155-162.
5. Дермичева С.Г., Шигаева М.Х. Углекислородфиксирующие микроорганизмы – Деп. рукопись в КазГосИНТИ 23.09.94. №5346-Ка94-Алматы. 1994. с. 25.
6. Квасников Е.И., Ключникова Т.М. Микроорганизмы – деструкторы нефти в водных бассейнах. – К.: Наукова думка, 1981. стр. 131.
7. Кобзев Е.Н., Петрикевич С.Б., Шкидченко А.Н. Исследование устойчивости ассоциации микроорганизмов – нефтедеструкторов в открытой системе. // Прикладная биохимия и микробиология, 2001, Т. 37, №4, стр. 413-417
8. Миронов О.Г. Взаимодействие морских организмов с нефтяными углеводородами. – Л.: Гидрометиздат, 1985, стр. 128
9. Atlas R.M., Bartha R., Biodegradation of Petroleum in Sea Water at Low Temperatures. // Canadian Journal of Microbiology. 1972. V.18. N 2. P.1851-1855.
10. 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.

**Лейкин Юрий Алексеевич** – д.х.н., профессор кафедры «Проблем устойчивого развития» (ПУР) Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева, Москва

**Черкасова Татьяна Александровна** – к.х.н., ведущий научный сотрудник Центра экотоксикометрии при ИПУР Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева, Москва

**Смагина Надежда Александровна** – аспирант кафедры «Проблем устойчивого развития» (ПУР) Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева, Москва

**Leykin Yuriy A.** – Doctor of Chemistry Science, professor of Department Institute of Chemistry and the Problems of Sustainable Development of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: [leykinya@umail.ru](mailto:leykinya@umail.ru)

**Cherkasova Tatjana A.** - candidate of Chemistry Science, leading scientist of Centre ecotoxicometry of Institute of Chemistry and the Problems Sustainable Development of D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: [tacherPUR@yandex.ru](mailto:tacherPUR@yandex.ru)

**Smagina Nadezhda A.** – postgraduate of the Problems Sustainable Development Department of D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: [oopsna@kiae.ru](mailto:oopsna@kiae.ru)